



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD**

**“ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE MICROENCAPSULADOS CON DIFERENTES  
BIOPOLÍMEROS OBTENIDOS POR SECADO POR ASPERSIÓN PARA  
ESTABLECER LAS CONDICIONES DE MÁXIMA ESTABILIDAD DURANTE SU  
ALMACENAMIENTO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN BIOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**

**M. EN C. ENRIQUE BONILLA ZAVALA**

**COMITÉ TUTORIAL:**

**DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER (DIRECTOR)**

**DR. CÉSAR IGNACIO BERISTAIN GUEVARA (CO-DIRECTOR)**

**DR. EBNER AZUARA NIETO (ASESOR)**

**MÉXICO, D.F. ABRIL DE 2010**

**El Doctorado en Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana está incluido en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACYT y además cuenta con apoyo del mismo Consejo.**

México D.F. a 22 de Abril de 2010

El jurado designado por la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la Unidad  
Iztapalapa aprobó la tesis

“ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE MICROENCAPSULADOS CON DIFERENTES  
BIOPOLÍMEROS OBTENIDOS POR SECADO POR ASPERSIÓN PARA  
ESTABLECER LAS CONDICIONES DE MÁXIMA ESTABILIDAD DURANTE SU  
ALMACENAMIENTO”

Que presentó

**Enrique Bonilla Zavaleta**

**Comité Tutorial:**

Director: Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter

Co-Director: Dr. César Ignacio Beristain Guevara

Asesor: Dr. Ebner Azuara Nieto

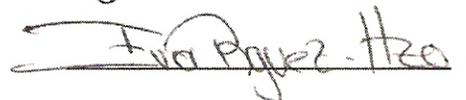
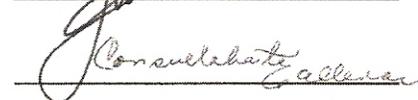
**Jurado:**

Presidente: Dr. Francisco Cruz Sosa

Secretario: Dr. Jorge Soriano Santos

Vocal: Dra. Consuelo Silvia Olivia Lobato Calleros

Vocal: Dra. María Eva Rodríguez Huevo



## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter: muchas gracias por todo el apoyo incondicional y comprensión para llevar a cabo este proyecto, por sus invaluable consejos, enseñanzas y sobre todo, su amistad.**

**Al Dr. César Ignacio Beristain Guevara: muchas gracias por el apoyo incondicional y sus enseñanzas en el área de termodinámica. Muchas gracias por su amistad y ayudarme a no desviar el camino.**

**Al Dr. Ebner Azuara Nieto: muchas gracias por sus consejos y enseñanzas de termodinámica para llevar a cabo este proyecto.**

**Al comité evaluador, por su interés en la revisión del documento, valiosas aportaciones y acertadas correcciones en el documento final.**

**Muchas gracias a mis amigos y conocidos que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo (Pao, Enrique Flores, Luz Alicia en Xalapa; Angie, Rubén, Eristeo, Ofelia, Juan Gabriel y demás en la UAM).**

**Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de los estudios de doctorado y por la beca otorgada para la conclusión de esta tesis, a través del proyecto U-81157-Z de nombre “Acomplejamiento-desacomplejamiento intermolecular de compuestos fenólicos lipo e hidrofílicos incorporados en emulsiones dobles estabilizadas con biopolímeros para minimizar su degradación y maximizar sus propiedades funcionales”.**

## ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
1.1. Secado por aspersión: resumen de algunas consideraciones técnicas	8
1.1.2. Atomización	8
1.1.3. Contacto gota-aire caliente	9
1.1.4. Evaporación del agua de la gota	9
1.1.5. Separación producto seco-aire húmedo	11
1.1.6. Secado por aspersión como un proceso para microencapsular	11
1.1.7. Fases del proceso de microencapsulación	12
1.1.8. Condiciones de operación	13
1.2. Materiales de pared	15
1.2.1. Propiedades requeridas del material de pared	16
1.2.2. Selección del material de pared	17
1.3. Emulsiones alimenticias	19
1.4. Ácidos grasos poli-insaturados	21
1.5. Estabilidad oxidativa	22
1.6. Influencia del agua en la velocidad de reacción de los alimentos	25
1.6.1. Principios fundamentales de la velocidad de reacción	26
1.6.2. Dos teorías polarizantes para la estabilidad de los alimentos	28
1.7. Actividad de agua ( $a_w$ )	33
1.8. Propiedades termodinámicas	33
Justificación	37
Hipótesis	38
Objetivos	39
Objetivo general	39
Objetivos particulares	39
2. Materiales y métodos	40
2.1. Materias primas	40
2.2. Preparación de las soluciones para secado isotérmico	40
2.3. Cálculo de la difusividad y la energía de activación ( $E_a$ ) a partir de las curvas de velocidad de secado	41
2.4. Preparación de la emulsión y secado por aspersión	42
2.5. Análisis realizados a los materiales de pared para su discriminación	43
2.5.1. Curvas de velocidad de secado	43
2.6. Estudio de las emulsiones	44

---

2.7.	Construcción de isothermas de adsorción	44
2.8.	Análisis termodinámico de las microcápsulas de aceite de canola	46
2.8.1.	Determinación de los parámetros termodinámicos	46
2.8.2.	Propiedades diferenciales	46
2.8.3.	Propiedades integrales	47
2.8.4.	Teoría de la compensación	48
2.8.5.	Contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos	49
2.8.6.	Teoría cinética del bloqueo de poro	50
3.	Resultados y Discusión	51
3.1.	Secado isotérmico y evaluación de la energía de activación ( $E_a$ )	51
3.2.	Estabilidad de la emulsión	55
3.3.	Tamaño de partícula de la emulsión	56
3.4.	Análisis termodinámico de las microcápsulas de aceite de canola	57
3.4.1.	Isotermas de adsorción	57
3.4.2.	Entalpía diferencial e integral	60
3.4.3.	Entropía diferencial e integral (Mínima entropía)	62
3.4.4.	Energía libre de Gibbs	67
3.4.5.	Compensación entalpía-entropía integral	69
3.4.6.	Contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos	72
3.4.7.	Teoría cinética del bloqueo de poro	73
4.	Conclusiones	76
5.	Referencias	78
	Anexo	90

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema característico de las curvas de secado isotérmico de varios materiales de pared	19
Figura 1.2. Distribución heterogénea de las moléculas de agua en una cadena polimérica	26
Figura 3.1. Secado isotérmico de solución de APS 12.5% (p/v)	51
Figura 3.2. Secado isotérmico de solución de CPS 30% (p/v)	52
Figura 3.3. Secado isotérmico de solución de GM 30% (p/v)	52
Figura 3.4. Isoterma de adsorción de microcápsulas de APS a 15, 25 y 35 °C	58
Figura 3.5. Isoterma de adsorción de microcápsulas de CPS a 15, 25 y 35 °C	59
Figura 3.6. Isoterma de adsorción de microcápsulas de GM a 15, 25 y 35 °C	59
Figura 3.7. Entalpía de adsorción integral y diferencial como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 25 °C	62
Figura 3.8. Variaciones en la entropía integral y diferencial como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 25 °C	64
Figura 3.9. Variación en la energía libre de Gibbs como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 15 °C	68

- Figura 3.10. Variación en la energía libre de Gibbs como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 25 °C 68
- Figura 3.11 Variación en la energía libre de Gibbs como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 35 °C 69
- Figura 3.12. Compensación entalpía integral-entropía integral para la adsorción de vapor de agua por las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros a 15, 25 y 35 °C 70
- Figura 3.13. Gráfico de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de vapor de agua en aceite de canola microencapsulado en diferentes biopolímeros 72
- Figura 3.14. Cinéticas de adsorción de vapor de agua en aceite de canola microencapsulado en diferentes biopolímeros a diferentes  $a_w$  a 25 °C 74

---

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 2.1. Formulación de las emulsiones utilizadas para microencapsular ácidos grasos poli-insaturados	43
Tabla 3.1. Evaluación de la energía de activación durante el secado isotérmico para diferentes materiales de pared	54
Tabla 3.2. Evaluación del índice de inestabilidad de diferentes emulsiones	55
Tabla 3.3. Valores estimados de los parámetros de la ecuación de GAB para las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros	60
Tabla 3.4. Predicción de las condiciones de máxima estabilidad para las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros	66
Tabla 3.5. Parámetros de Dubinin-Radushkevich para las isothermas de adsorción de las microcápsulas y contenido de humedad en la mínima entropía integral a 25 °C	73

---

## RESUMEN

Una forma efectiva de proteger los alimentos contra los mecanismos de deterioro es reducir su contenido de agua durante su procesamiento. Por lo tanto, los productores de alimentos deshidratados están continuamente tratando de establecer las condiciones más adecuadas bajo las cuales estos productos pueden ser distribuidos, manipulados y/o almacenados para evitar o minimizar cambios físicos y/o químicos nocivos. El secado por aspersión es una técnica para llevar a cabo la encapsulación de compuestos activos sensibles, tales como volátiles y sabores, en acarreadores sólidos para incrementar su protección, reducir la evaporación, promover un manejo más fácil, y controlar su liberación durante el almacenamiento y aplicación.

La actividad de agua ( $a_w$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se han utilizado extensamente para predecir la vida de anaquel de los alimentos, sin embargo, estas teorías presentan limitaciones. Por lo tanto, el problema de la estabilidad de los alimentos puede ser abordado a partir de un nuevo punto de vista. La termodinámica de la adsorción de vapor de agua podría proponer un confiable criterio científico para predecir la estabilidad en el almacenamiento y la vida de anaquel de los alimentos deshidratados. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue microencapsular aceite de canola en diferentes materiales de pared (concentrado de proteína de suero de leche (CPS), aislado de proteína de soya (APS) y goma de mezquite(GM)) usando la técnica de secado por aspersión para evaluar el proceso de adsorción de las microcápsulas de aceite de canola usando propiedades diferenciales e integrales y así predecir las condiciones de almacenamiento más adecuadas (actividad de agua y temperatura) calculando el valor de la mínima entropía integral de las moléculas de vapor de agua adsorbidas sobre la superficie de las microcápsulas.

Inicialmente, se llevó a cabo un análisis térmico de los biopolímeros puros a 40, 60 y 80 °C, con la finalidad de obtener y evaluar el coeficiente de difusión de humedad y la energía de activación requerida para cada uno de los biopolímeros durante el proceso de secado isotérmico, como un criterio para seleccionar los materiales de pared más adecuados para llevar a cabo el proceso de microencapsulación. Los resultados

mostraron que el APS presentó las mayores energías, seguido por la GM y el CPS, respectivamente; por lo que el APS puede ser considerado como el más conveniente de los materiales de pared para proveer protección contra la oxidación a los lípidos encapsulados por secado por aspersión.

Posteriormente, se prepararon emulsiones con estos biopolímeros y se sometieron a secado por aspersión. Las microcápsulas de aceite de canola fueron almacenadas en soluciones saturadas de diferentes sales que proveyeron microclimas en el intervalo de  $a_w$  de 0.12 a 0.89 y mantenidas a 15, 25 y 35 °C hasta su equilibrio. A partir de las isothermas de adsorción se realizó un análisis termodinámico calculando propiedades termodinámicas (entalpía y entropía) diferenciales e integrales, así como la energía libre de Gibbs, con las cuales fueron analizados los cambios que sufren estos materiales durante el proceso de adsorción. El punto o zona de máxima estabilidad obtenida con esta metodología fue comparada con los valores de humedad en la monocapa obtenidos a través de la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). El punto de mínima entropía integral de las microcápsulas mantenidas a 25 °C ocurrió a 10.40 g agua por 100 g de sólidos secos ( $a_w$  de 0.55) para GM, 10.59 g agua por 100 g de sólidos secos ( $a_w$  de 0.68) para APS, y 6.38 g agua por 100 g de sólidos secos ( $a_w$  de 0.46) para CPS. La compensación entalpía-entropía integral indicó que la adsorción de vapor de agua fue controlada por mecanismos entrópicos a bajas  $a_w$ , pero por mecanismos entálpicos a altas  $a_w$ .

Asimismo, se realizó la adsorción dinámica de vapor de agua sobre las microcápsulas a 25 °C con el objetivo de evaluar las constantes de adsorción de vapor de agua y determinar la  $a_w$  o humedad relativa en donde se presenta el bloqueo de poro. Este bloqueo ocurrió cuando la adsorción de vapor de agua se realizó en un ambiente con humedades relativas de 64.3, 52.9 y 43.2 % ( $a_w = 0.643$ , 0.529 y 0.432 para APS, GM y CPS, respectivamente), confirmando los resultados termodinámicos obtenidos con la mínima entropía integral, la compensación entalpía-entropía y el volumen de microporos.

---

**ABSTRACT**

An effective way for protecting foods against spoilage mechanisms is to reduce their water content during processing. Thus, the food manufacturers of dried foods are continually trying to establish the most suitable conditions under which these products can be distributed, handled and/or stored, in order to minimize deleterious physical and/or chemical changes. Spray drying is a technique employed for encapsulating active compounds such as flavorings and volatiles in biopolymeric matrices, in order to protect them, reduce their evaporation, provide an easier handling, and control their release during storage and upon application.

Water activity ( $a_w$ ) and glass transition temperature ( $T_g$ ) have been extensively used for predicting the shelf-life of foods, but lately have been attributed with a limited prediction capability. Thus, a new point of view has been proposed for viewing the problem of dried foods stability. The thermodynamics of water vapor adsorption may constitute a reliable scientific criterion for predicting the stability under storage conditions and shelf-life of dry foods. The objective of this work was to encapsulate canola oil in three different biopolymer matrices (whey protein concentrate (WPC), soybean protein isolate (SPI), and mesquite gum (MG)) using the spray drying technique, and to evaluate the water vapor sorption process of the microcapsules by determining the differential and integral thermodynamic properties, and using them for predicting the most suitable storage conditions (water activity and temperature), by calculating the minimum integral entropy of the water vapor molecules adsorbed on the microcapsules surfaces.

Initially, a thermal analysis of the biopolymers was conducted at 40, 60, and 80 °C, in order to obtain and evaluate the moisture diffusion coefficient and the activation energy (AE) required by each one of the biopolymers during an isothermal drying process. AE was used as a criterion for selecting the most suitable biopolymers as wall materials for microencapsulation. The results showed that SPI exhibited the highest AE, followed by MG, and by WPC, respectively. Thus, SPI was considered as the best material for microencapsulating lipids by spray drying and protecting them against oxidation.

Afterwards, canola oil-in-water emulsions were prepared with these biopolymers and spray dried. The microcapsules were exposed to saturated solutions of different salts at 15, 25, and 35 °C until they achieved constant  $a_w$  in the interval of 0.12-0.89. The adsorption isotherms were subjected to a thermodynamic analysis calculating the differential and integral enthalpy and entropy, as well as Gibbs free energy. The changes undergone by the microcapsules were analyzed using these parameters. The point or zone of maximum stability determined using this methodology was compared with the moisture values of the monolayer obtained using the Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) equation. The minimum integral entropy of the microcapsules maintained at 25 °C occurred at 10.40 g of water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.55) for MG, 10.59 g of water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.68) for SPI, and 6.38 g of water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.46) for WPC. The integral enthalpy-entropy compensation indicated that the water vapor adsorption was controlled by entropic mechanisms at low  $a_w$  values, but by enthalpic mechanisms at high  $a_w$  values.

Likewise, the microcapsules were subjected to a dynamic water vapor adsorption at 25 °C, in order to evaluate the water vapor adsorption constants, and for determining the  $a_w$  value or relative humidity where pore blockage occurs. This blockage occurred when the water vapor adsorption took place at relative humidities of 64.3, 52.9, and 43.2 % ( $a_w$  values of 0.643, 0.529, and 0.432), for SPI, MG, and WPC, respectively. These results confirmed the results obtained with the minimum integral entropy, the enthalpy-entropy compensation, and the micropores volume.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una gran demanda de productos alimenticios que presenten mayor funcionalidad, y en consecuencia aporten más beneficios para la salud. Así, diversos ingredientes naturales son adicionados a los alimentos en formas diversas. Una de las estrategias utilizadas es la microencapsulación, la cual incrementa la efectividad y el intervalo de aplicación de diversos ingredientes naturales, formando una cápsula o recubrimiento que le confiere propiedades de mayor utilidad a las del ingrediente original (Shahidi y Han, 1993).

En un amplio sentido, la microencapsulación es un proceso que permite a los ingredientes sensibles ser envueltos como un material de núcleo dentro de una matriz o pared de polímeros. Los materiales encapsulados son, por consiguiente, protegidos contra reacciones adversas tales como oxidación lipídica o deterioro nutrimental (Versic, 1988; Reineccius, 1989). La composición del material de pared influye en las propiedades funcionales de las microcápsulas.

Las microcápsulas ofrecen un medio para proteger componentes alimentarios sensibles, evitar pérdida nutrimental, utilizar otros ingredientes sensibles, incorporar mecanismos de liberación con respecto al tiempo, enmascarar o preservar sabores y aromas, así como transformar ingredientes líquidos en sólidos que sean fáciles de manipular. Varias propiedades de las microcápsulas pueden ser cambiadas de acuerdo al tipo de ingrediente a encapsular. Éstas incluyen su composición, mecanismo de liberación, tamaño de partícula, forma final y el costo (Shahidi y Han, 1993).

La optimización de las propiedades de las microcápsulas en las aplicaciones anteriormente mencionadas está en función de sus características de liberación, generalmente representada por la permeabilidad, así como la estabilidad mecánica y la durabilidad, incluyendo los módulos de elasticidad y compresibilidad, así como el

contenido de agua (Rosinski et al., 2002). Éste último es crítico en la formación de la microestructura y en la conservación de los alimentos.

La microencapsulación consiste de dos pasos: uno es la emulsificación del material del núcleo con una solución de un material de pared, y otra es el secado de las emulsiones. Por consiguiente, las propiedades de las emulsiones tales como estabilidad y tamaño de la gota podrían afectar las características de las microcápsulas preparadas por aspersión (Minemoto et al., 2002).

Gracias a los ingredientes microencapsulados, muchos productos que fueron considerados como técnicamente imprácticos, ahora son posibles. La microencapsulación es definida como un proceso en el cual partículas o gotas muy pequeñas son rodeadas por un recubrimiento o embebidas en una matriz homogénea o heterogénea para proporcionar cápsulas pequeñas con muchas propiedades útiles. La microencapsulación puede proveer una barrera física entre el material de centro y los otros componentes del producto. Más específicamente, en el campo de los alimentos, la microencapsulación es una técnica por la cual compuestos líquidos, partículas sólidas o gaseosas son atrapadas en películas delgadas de una agente microencapsulante grado alimenticio. El centro puede estar compuesto por solo uno o varios ingredientes y el material de pared puede ser de una o dos capas. La retención de estos centros está gobernada por su funcionalidad química, solubilidad, polaridad y volatilidad. Shahidi y Han (1993) propusieron seis razones para aplicar la microencapsulación en la industria de alimentos: para reducir la reactividad del centro con los factores ambientales; para disminuir la velocidad de transferencia del material de centro hacia el ambiente externo; para proporcionar una mejor manipulación; para controlar la liberación del material de centro; para enmascarar el sabor del centro y finalmente, para diluir el material de centro cuando deba ser utilizado en pequeñas cantidades.

En su forma más simple, una microcápsula es una esfera pequeña con una pared uniforme rodeándola. El material dentro de la cápsula es referido como el centro, fase interna o relleno, mientras que la pared es a veces llamado escudo, recubrimiento, material de pared o membrana. Prácticamente, el centro puede ser un material

cristalino, una partícula adsorbente dentada, una emulsión, una suspensión de sólidos, o una suspensión de microcápsulas más pequeñas. La microcápsula puede tener aún múltiples paredes. La mayoría de microcápsulas son pequeñas esferas con diámetros que van de micrómetros a milímetros. Sin embargo, muchas de estas microcápsulas presentan poca similitud a estas esferas simples. De hecho, tanto el tamaño y la forma de las microcápsulas formadas depende de los materiales y métodos utilizados para prepararlas. Diferentes tipos de microcápsulas y micro esferas son producidas a partir de una amplia variedad de materiales de pared (monómeros y/o polímeros) y por los diferentes procesos de microencapsulación tales como: secado por aspersión, extrusión, extrusión centrífuga, liofilizado, coacervación, co-cristalización, entrapamiento en liposoma, polimerización interfacial, inclusión molecular, etc. (Desai y Park, 2005; Gibbs, Kermasha, Alli, y Mulligan, 1999; Gouin, 2004; King, 1995; Shahidi y Han, 1993).

Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del material de centro, la composición del material de pared y la técnica de microencapsulación utilizada, pueden ser obtenidos diferentes tipos de partículas (esferas simples rodeadas por un recubrimiento de grosor uniforme; partículas conteniendo un centro de forma irregular; varias partículas de centro embebidas en una matriz continua de material de pared; varios núcleos diferentes en la misma cápsula y microcápsulas con múltiples paredes. Aunque es más a menudo considerado como un proceso de deshidratación, el secado por aspersión puede ser usado para encapsular materiales activos en una matriz protectora formada a partir de un polímero (Dziezak, 1988). Aunque muchas técnicas han sido desarrolladas para microencapsular ingredientes alimenticios, el secado por aspersión es la tecnología más común usada en la industria de los alimentos debido a su bajo costo y disponibilidad de equipo. La microencapsulación por secado por aspersión ha sido usada exitosamente en la industria de los alimentos por varias décadas (Gouin, 2004), y este proceso es uno de los métodos de encapsulación más antiguos usados desde 1930 para preparar los primeros sabores encapsulados usando goma acacia como material de pared (Shahidi y Han, 1993).

### **1.1. Secado por aspersion: resumen de algunas consideraciones técnicas**

El secado por aspersion es una operación unitaria por la cual un producto líquido es atomizado en una corriente de aire caliente para obtener de forma instantánea un polvo. El gas generalmente usado es aire o menos común un gas inerte como el nitrógeno. La alimentación inicial líquida al aspersor puede ser una solución, una emulsión o una suspensión. El secado por aspersion produce, dependiendo del material de alimentación inicial y las condiciones de operación, un polvo muy fino (10–50  $\mu\text{m}$ ) o partículas de mayor tamaño (2–3 mm). La eliminación de agua de soluciones asperjadas es una práctica común en ingeniería. Al disminuir el contenido de agua y la actividad de agua, el secado por aspersion es usado generalmente en la industria de alimentos para asegurar una estabilidad microbiológica de los productos, evitar el riesgo de degradaciones químicas y/o biológicas, reducir los costos de almacenamiento y transporte, y finalmente, obtener un producto con propiedades específicas como por ejemplo, solubilidad instantánea. El proceso de secado por aspersion ha sido desarrollado en conjunto con la producción de leche en polvo. Sin embargo, cuando la leche es secada por aspersion, el proceso puede ser considerado como una microencapsulación; la grasa de la leche llega a ser el material de centro que está protegido contra la oxidación por un material de pared consistente de una mezcla de lactosa y proteínas de la leche. En esta mezcla, los carbohidratos proveen la formación de una estructura vidriosa mientras que las proteínas proveen emulsificación y propiedades formadoras de películas (Gharsallaoui, Roudaut, Chambin, Voilley y Saurel, 2007).

#### **1.1.2. Atomización**

La atomización líquida en gotas pequeñas puede ser llevada a cabo por la presión o energía centrífuga. Los atomizadores utilizados incluyen atomizadores neumáticos, tobera de presión, discos rotatorios y recientemente, tobera de dos fluidos y tobera sónica (Masters, 1990). El objetivo de esta fase es crear una superficie de máxima transferencia de calor entre el aire seco y el líquido para optimizar la transferencia de calor y masa. La elección en base a la configuración del atomizador

depende de la naturaleza y viscosidad de la alimentación y las características deseadas del producto seco. A mayor energía provista, más finas son las partículas formadas. Para la misma cantidad de energía, el tamaño de las partículas formadas se incrementa con un aumento en la velocidad de alimentación. Sin embargo, el tamaño de las partículas se incrementa cuando la viscosidad y la tensión superficial del líquido inicial son altas.

### **1.1.3. Contacto gota – aire caliente**

Este contacto toma lugar durante la atomización e inicia la fase de secado. De acuerdo a la localización del atomizador comparado a la fuente de aire caliente, uno puede distinguir del secado a co-corriente y el llevado a contracorriente. En el proceso a co-corriente el líquido es asperjado en la misma dirección que el flujo de aire caliente a través del aparato, la temperatura de entrada del aire caliente típicamente está entre 150 - 220 °C, por lo que la evaporación ocurre de manera instantánea (Fleming, 1921) y por lo cual los polvos secos serán expuestos a temperaturas moderadas (típicamente 50 - 80 °C) lo cual limita las degradaciones térmicas. Mientras que en el secado a contra corriente el líquido es asperjado en la dirección opuesta al flujo de aire caliente y por lo cual, el producto seco es expuesto a temperaturas altas lo cual limita las aplicaciones de este proceso a productos termo sensibles. Sin embargo, la principal ventaja del proceso a contra corriente es que es considerado como más económico en términos de consumo de energía.

### **1.1.4. Evaporación del agua de la gota**

Al momento del contacto gota - aire caliente, se establecen balances de temperatura y presión de vapor parcial entre la fase líquida y gaseosa. Así, la transferencia de calor es llevada a cabo del aire hacia el producto como un resultado de la diferencia de temperatura mientras que la transferencia de agua es llevada a cabo en la dirección opuesta debido a la diferencia de presión de vapor. Basados en la teoría fundamental del secado, tres pasos consecutivos pueden ser distinguidos. Justo después del contacto aire caliente - líquido, la transferencia de calor causa

principalmente el incremento de la temperatura de las gotas hasta un valor constante. Este valor es definido como la temperatura de bulbo húmedo; después de esto, la evaporación de las gotas de agua es llevada a cabo a una temperatura y presión de vapor de agua constante. La velocidad de la difusión de agua del centro de la gota a su superficie es usualmente considerada constante e igual a la velocidad de evaporación en la superficie. Finalmente, cuando el contenido de humedad de la gota alcanza un valor crítico, una costra seca es formada en la superficie de la costra y la velocidad de secado disminuye rápidamente con el progreso del secado y llega a ser dependiente de la velocidad de difusión de humedad a través de esta costra. El secado es, teóricamente, terminado cuando la temperatura de la partícula llega a ser igual a la del aire (Gharsallaoui et al., 2007).

Estos tres pasos tienen diferentes duraciones dependiendo de la naturaleza del producto y la temperatura de entrada del aire. De hecho, si la temperatura de entrada del aire es alta, la costra seca se forma rápidamente debido a la alta velocidad de evaporación del agua. Debido a la gran proporción superficie a volumen de las gotas atomizadas, el secado de las gotas formadas en la atmósfera caliente es un proceso muy rápido. En una primera fase, el aire caliente causa un incremento de temperatura en la gota, la cual promueve la evaporación del líquido de la superficie de la gota y un correspondiente encogimiento de la gota. La migración rápida del agua a la superficie de la gota mantiene una velocidad de evaporación constante (Gharsallaoui et al., 2007). En algún punto, las partículas suspendidas forman una red continua.

Originalmente el uso del secado por aspersión fue defendido como un método rápido para el secado de compuestos los cuales mostraron niveles inaceptables de degradación cuando fueron secados con los clásicos procesos de secado más lentos. Normalmente, los tiempos de secado son del orden de 5 - 100 s (Corrigan, 1995). Sin embargo, en un sistema bien diseñado de 15 - 30 s es un tiempo aceptable para el paso de las partículas asperjadas a través de la zona de secado (Fogler y Kleinschmidt, 1938). El mecanismo general del proceso de secado por aspersión propuesto por Fleming (1921) es válido aún. De hecho al momento del mezclado del aire con el líquido

atomizado, el secado toma lugar casi de forma instantánea y una evaporación intensa tiene lugar en la superficie de cada gota. La evaporación es tan rápida que la gota permanece prácticamente fría hasta que el estado seco se alcanza; esto es debido a la absorción del calor de vaporización del líquido. Después de que la evaporación ha terminado, la temperatura de la partícula aumenta a la temperatura general de la cámara de secado (Papadakis y King, 1988).

#### **1.1.5. Separación producto seco-aire húmedo**

Esta separación a menudo es hecha a través de un ciclón colocado afuera del secador el cual reduce las pérdidas de producto en la atmósfera: las partículas más densas son recuperadas en la base de la cámara de secado mientras que las partículas más finas pasan a través del ciclón para ser separadas del aire húmedo. El polvo obtenido está compuesto de partículas las cuales se originan de las gotas esféricas después del encogimiento. Dependiendo de la composición y el contenido de humedad y gas de la gota, estas partículas pueden ser compactas o huecas (Bimbenet, Bonazzi y Dumoulin, 2002).

#### **1.1.6. Secado por aspersión como un proceso para microencapsular**

El secado por aspersión es la técnica más común y económica para producir materiales alimenticios microencapsulados. El equipo está fácilmente disponible y los costos de producción son menores que la mayoría de los demás métodos. Comparado con la liofilización, el costo del método por secado por aspersión es 30 – 50 veces más económico (Desobry, Netto y Labuza, 1997). El secado por aspersión ha sido considerado como una solución para los problemas convencionales de secado debido a que el proceso no sólo provee eficiencia, sino también economía (Masters, 1990). Sin embargo, el secado por aspersión es considerado como una operación consumidora de energía debido a que es imposible utilizar todo el calor de operación a través de la cámara de secado.

### 1.1.7. Fases del proceso de microencapsulación

La aplicación del proceso de secado por aspersión en la microencapsulación involucra tres pasos básicos (Dziezak, 1988): preparación de la dispersión o emulsión a ser procesada; homogenización de la dispersión y atomización de la masa en la cámara de secado. Sin embargo, Shahidi y Han (1993) sugirieron que la microencapsulación por secado por aspersión involucra cuatro etapas: preparación de la dispersión o emulsión, homogenización de la dispersión, atomización de la emulsión de entrada y deshidratación de las partículas atomizadas.

La primera etapa es la formación de una emulsión fina y estable del material de centro en la solución del material de pared. La mezcla a ser atomizada es preparada al dispersar el material de centro, el cual normalmente es de naturaleza hidrofóbica, en una solución de agente encapsulante con el cual es inmiscible. La dispersión debe ser calentada y homogenizada, con o sin la adición de un emulsificante dependiendo de las propiedades emulsificantes de los materiales de pared debido a que algunos de ellos presentan actividad interfacial. En el proceso de secado por aspersión, el tamaño de las gotas de la emulsión son del orden de 1 - 100  $\mu\text{m}$  de diámetro. Antes del paso del secado por aspersión, la emulsión formada debe ser estable en un cierto periodo de tiempo (Liu et al., 2001), las gotas de aceite deben ser preferentemente pequeñas y la viscosidad debe ser lo suficientemente baja para prevenir la inclusión de aire en la partícula (Drusch, 2006).

La viscosidad de la emulsión y la distribución del tamaño de partícula tienen efectos significativos sobre la microencapsulación por secado por aspersión. Viscosidades altas interfieren con el proceso de atomización y conducen a la formación de gotas grandes y alargadas que afectan de manera adversa la velocidad de secado (Rosenberg, Kopelman y Talmon, 1990). La retención del material de centro durante la microencapsulación por secado por aspersión es afectada por la composición y las propiedades de la emulsión y por las condiciones del secado. La emulsión aceite-en-agua obtenida es entonces atomizada en una corriente de aire caliente proporcionada por la cámara de secado y la evaporación del disolvente, normalmente agua, conduce

por consiguiente a la formación de las microcápsulas. Conforme las partículas asperjadas caen a través del medio gaseoso, ellas asumen una forma esférica con el aceite atrapado en la fase acuosa (Dziezak, 1988). El corto tiempo de exposición y la rápida evaporación del agua mantiene la temperatura del centro a 40 °C, a pesar de las temperaturas altas que son generalmente usadas en el proceso (Dubernet y Benoit, 1986).

#### **1.1.8. Condiciones de operación**

Para obtener una buena eficiencia de microencapsulación y aún si el material de pared es adecuado, deben ser usadas condiciones óptimas para el secado por aspersión. Los principales factores en el secado por aspersión que deben ser optimizados son la temperatura de alimentación, la temperatura del aire de entrada y la temperatura de salida (Liu, Zhou, Zeng y Ouyang, 2004). De hecho, la temperatura de alimentación modifica la viscosidad de la emulsión, su fluidez y, por consiguiente, su capacidad para ser asperjada homogéneamente. Cuando la temperatura de alimentación se incrementa, la viscosidad y el tamaño de la gota debería disminuir pero temperaturas altas pueden causar la volatilización o degradación de algunos ingredientes termosensibles. La velocidad de alimentación hacia el atomizador es ajustada para asegurar que cada gota asperjada alcance el nivel de secado deseado antes de que entre en contacto con la superficie de la cámara de secado.

Por otra parte, el apropiado ajuste de la temperatura del aire de entrada y la velocidad del flujo es importante (Zbicinski, Delag, Strumillo y Adamiec, 2002). De hecho, la temperatura del aire de entrada es directamente proporcional a la velocidad de secado de las microcápsulas y al contenido de humedad final. Cuando la temperatura del aire de entrada es baja, la baja velocidad de evaporación causa la formación de microcápsulas con membranas de alta densidad, alto contenido de humedad, poca fluidez y facilidad para aglomerarse. Sin embargo, una temperatura de entrada alta causa una evaporación excesiva y resulta en fracturas en la membrana induciendo una prematura liberación y una degradación del ingrediente encapsulado o también pérdida de volátiles (Zakarian y King, 1982). La temperatura del aire de entrada se determina

normalmente por dos factores: la temperatura a la cual puede ser usada con toda seguridad sin dañar el producto o crear operaciones riesgosas y el comparativo costo de fuentes de energía (Fogler y Kleinschmidt, 1938).

La temperatura al final de la zona de secado, también llamada en la literatura como temperatura del aire de salida, obtenida bajo condiciones determinadas, puede ser considerada como el índice de control del secador. Es muy difícil predecir esta temperatura de salida por adelantado para un producto determinado, debido a que depende de las características de secado del material. Contrario a la temperatura del aire de entrada, la temperatura del aire de salida no puede ser controlado directamente debido a que depende de la temperatura del aire de entrada y la temperatura ideal del aire de salida para la microencapsulación de ingredientes alimenticios tales como sabores ha sido reportado ser de 50- 80 °C. Las mejores condiciones de secado por aspersión son un compromiso entre una temperatura alta del aire, una alta concentración de sólidos en la solución y una pulverización fácil y secado sin expansión y fracturas de las partículas finales (Bimbenet et al., 2002). Reineccius (1988) reportó que las mayores pérdidas de volátiles durante la microencapsulación por secado por aspersión tienen lugar en las etapas iniciales del secado, previo a la formación de una costra seca en la superficie de las partículas secas. Sin embargo, el uso de algunos compuestos específicos pueden modificar las propiedades de secado de las microcápsulas. Ciertamente, la adición de lactosa a un sistema basado en proteína de suero de leche pareció mejorar la formación de la costra al mejorar las propiedades de secado del material de pared. Este efecto positivo de la lactosa ha sido atribuido a la formación de una fase vítrea continua de lactosa en la cual las cadenas de proteínas están dispersas (Rosenberg y Sheu, 1996). Adicionalmente, la fase vítrea de lactosa incrementa la naturaleza hidrofílica del material de pared y limita la difusión del disolvente a través de la pared (Moreau y Rosenberg, 1996). También fue esperado que la desnaturalización por calor de las proteínas de suero de leche influyen las características de emulsificación y por consiguiente las propiedades de microencapsulación (Rosenberg y Sheu, 1996).

## 1.2. Materiales de pared

El material de encapsulación ha sido referido en la literatura como un “escudo” o material de pared, agente encapsulante ó acarreador. Las sustancias de recubrimiento, básicamente son materiales formadores de películas seleccionados de una variedad amplia de polímeros naturales o sintéticos, dependiendo del material a ser recubierto y las características deseadas en las microcápsulas finales. La composición del recubrimiento es la principal determinante de las propiedades funcionales de la microcápsula y del método a ser utilizado para mejorar el desempeño de un ingrediente particular. La elección del material de pared es crítica ya que tendrá influencia en el secado y estabilidad del producto.

Los materiales de pared más comúnmente usados para microencapsular por aspersión son carbohidratos de bajo peso molecular, tales como maltodextrinas o sacarosa, almidones modificados, proteínas de la leche y de la soya, gelatina e hidrocoloides como goma arábica o goma de mezquite (Beristain y Vernon-Carter, 1994; Beristain et al., 2001; Drusch et al., 2006; Fäldt y Bergenståhl, 1995; Hogan et al., 2001a, 2001b, 2001c; Keogh et al., 2001; Kim y Morr, 1996; Lin et al., 1995; Rodríguez-Huezo et al., 2004). La goma arábica ha sido el agente encapsulante utilizado por excelencia durante años, debido a sus muy buenas propiedades emulsificantes y buena retención de volátiles.

La elección de un material de pared para microencapsular por secado por aspersión es muy importante para la eficiencia de la encapsulación y la estabilidad de la microcápsula. Los criterios para seleccionar un material de pared están basados principalmente en las propiedades fisicoquímicas tales como solubilidad, peso molecular, cristalinidad, difusibilidad propiedades emulsificantes y formadoras de películas. Además, los costos deben ser considerados. Así, la adecuada elección del material encapsulante de acuerdo a la aplicación deseada es una tarea importante.

### 1.2.1. Propiedades requeridas del material de pared

El sistema de barrera está diseñado para proteger al centro de factores que pueden causar su deterioro, para prevenir una interacción prematura entre el material de centro y los demás ingredientes, para limitar la pérdida de volátiles y también para permitir la liberación sostenida o controlada bajo condiciones deseadas (Shahidi y Han, 1993).

Dependiendo del material de centro y las características deseadas en el producto final, los materiales de pared pueden ser seleccionados de una amplia variedad de polímeros naturales o sintéticos. Debido a que la mayoría de procesos de secado por aspersión son llevados a cabo a partir de la alimentación de formulaciones acuosas, el material de pared debe ser soluble en agua en un nivel aceptable (Gouin, 2004). Adicionalmente a su alta solubilidad, un material de pared para microencapsulación por secado por aspersión debe poseer buenas propiedades de emulsificación, formadoras de películas y secado y las soluciones concentradas de material de pared deben tener baja viscosidad (Reineccius, 1988). Muchos materiales de pared poseen estas propiedades pero el número de materiales aprobados para uso en alimentos está limitado (Dziezak, 1988).

Muchos biopolímeros han sido usados en la microencapsulación de varios ingredientes alimenticios por secado por aspersión. La microencapsulación de estos ingredientes se logra a menudo con biopolímeros de varias fuentes, tales como gomas naturales (goma arábica, alginatos, carrageninas, etc.), proteínas (proteínas de leche o del suero de la leche, gelatina, etc.), maltodextrinas con diferentes equivalentes de dextrosa, ceras y sus mezclas. Sin embargo, los típicos materiales de pared para microencapsular por aspersión son carbohidratos de bajo peso molecular, proteínas de leche o soya, gelatina e hidrocoloides como la goma acacia (Reineccius, Ward, Whorten y Andon, 1995; Thevenet, 1995) y más recientemente de materiales locales, tales como la goma de mezquite (Beristain y Vernon-Carter, 1994; Beristain, García y Vernon-Carter, 2001) han sido usados para superar el alto costo de algunos materiales comúnmente usados.

### 1.2.2. Selección del material de pared

Un paso importante en la elaboración de microcápsulas es la selección de un material de pared que reúna los criterios requeridos (fuerza mecánica, compatibilidad con el producto alimenticio, liberación apropiada, tamaño de partícula apropiado, etc. (Brazel, 1999). La selección de los materiales de pared para microencapsular por secado por aspersión tradicionalmente ha involucrado procedimientos de prueba y error en los cuales las microcápsulas son formadas. Estas microcápsulas son entonces evaluadas para ver su eficiencia de encapsulación, estabilidad bajo diferentes condiciones de almacenamiento, grado de protección provisto al material de centro, observación de la superficie mediante microscopía de barrido, entre otras evaluaciones (Pérez-Alonso, Báez-González, Beristain, Vernon-Carter y Vizcarra-Mendoza, 2003). Un método importante que puede ser útil para determinar la composición adecuada de una mezcla de materiales de pared para la encapsulación de lípidos ha sido propuesto por Matsuno y Adachi (1993). Un material adecuado que puede ser usado en este método debe poseer una actividad alta de emulsificación, una alta estabilidad, una tendencia para formar una fina y densa red durante el secado y no debe permitir la separación la separación de lípidos de la emulsión durante la deshidratación. Este método está basado en la medida de la velocidad de secado de una emulsión como una función del contenido de humedad. Debido a que la velocidad de secado isotérmico está gobernada por la velocidad de difusión del agua durante el secado, la velocidad de secado puede reflejar las características de la matriz: entre más fina y densa sea la matriz, menor será la velocidad de secado (Imagi, Yamanouchi, Okada, Tanimoto y Matsuno, 1992).

Una curva de secado característica ha sido presentada como una función del contenido de humedad para cuatro grupos de materiales de pared (Figura 1.1) (Matsuno y Adachi, 1993). Esta figura ha sido interpretada en términos de la capacidad del material de pared para formar una densa red. De hecho, la velocidad de secado de los materiales que tienen curvas de secado tipo 1 disminuyen rápidamente conforme el contenido de humedad disminuye, lo que significa una rápida formación de una capa densa y buena protección del material de centro contra la transferencia de oxígeno y su

posible deterioro. Tal curva corresponde a la maltodextrina, pululan, goma arábica y gelatina. Estos materiales fueron considerados como los más adecuados para microencapsular usando un proceso de secado. Los materiales tipo 2 característicos son sustancias de alto peso molecular y con una estructura tridimensional tales como el caseinato de sodio y la albúmina, los materiales tipo 3 son sacáridos de bajo peso molecular como la glucosa y los materiales tipo 4 son aquéllos que cristalizan con facilidad bajo la deshidratación tal como el manitol (Matsuno y Adachi, 1993). De acuerdo a esta interpretación, los materiales tipo 2, 3, y 4 no pueden proteger eficientemente los lípidos encapsulados debido a que no forman una densa capa en una temprana etapa del secado, y consecuentemente, no son adecuados para este propósito. Este método ha sido criticado por su falta de precisión y la no discriminación entre los materiales que muestran similares formas en la curva de secado (Pérez-Alonso et al., 2003). Además, para seleccionar el material de pared más adecuado para la encapsulación de lípidos, estos autores propusieron un método cuantitativo basado en la estimación de la energía de activación de mezclas de polímeros de carbohidratos secados isotérmicamente. Este método provee un parámetro de discriminación cuantitativo y requiere el conocimiento de del volumen de encogimiento de la gota de cada mezcla concebida.

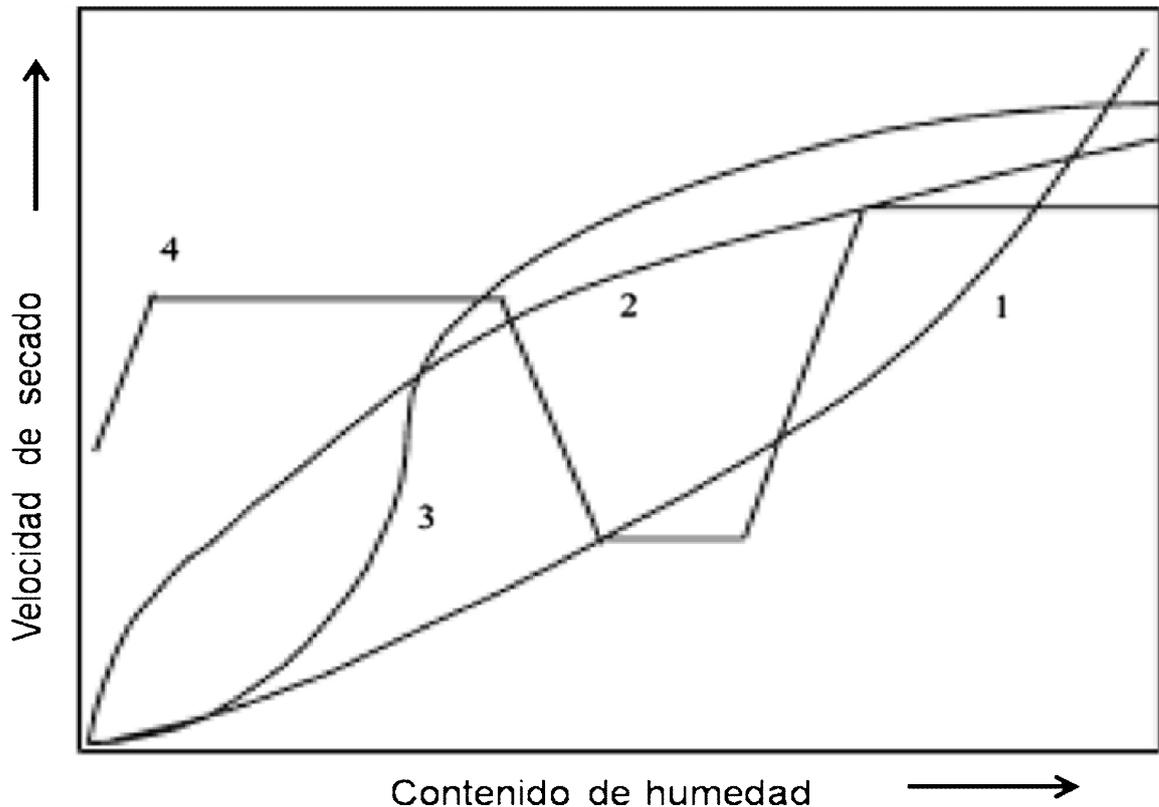


Figura 1.1. Esquema característico de las curvas de secado isotérmico de varios materiales de pared (Matsuno y Adachi, 1993).

### 1.3. Emulsiones alimenticias

Una emulsión consiste de dos líquidos inmiscibles (normalmente aceite y agua), con uno dispersándose en el otro en forma de pequeñas gotas esféricas. La mayoría de los alimentos contienen gotas clasificadas en diferente tamaño, con un diámetro promedio entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$  (Dickinson y Stainsby, 1982; Dickinson, 1992). Las emulsiones están normalmente categorizadas en términos de la relativa localización de las fases aceitosa y acuosa dentro del sistema.

Un sistema que consiste en gotas de aceite dispersas en una fase acuosa es llamado emulsión "aceite en agua" (O/W) mientras que un sistema que consiste de gotas de agua dispersas en una fase de aceite es llamada una emulsión "agua en

aceite" (W/O). Se ha sugerido que la oxidación lipídica en emulsiones (W/O) ocurrirá en una proporción similar a la del aceite solo, porque la superficie de la fase lipídica está directamente expuesta al aire (Fritsch, 1994). No obstante, es posible que los pro-oxidantes o los antioxidantes localizados dentro de las gotas de agua o en la interfase agua-aceite puedan influir en la oxidación lipídica en emulsiones (W/O).

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a la energía libre positiva necesaria para incrementar el área superficial entre la fase aceitosa y la fase acuosa, y porque el aceite y el agua tienen diferentes densidades (Dickinson, 1992; McClements, 1999). Por esta razón, las emulsiones tienden a separar en un sistema que consiste de una capa de aceite (menor densidad) por encima de una capa de agua (mayor densidad) para minimizar el área de contacto entre el aceite y el agua. Para formar emulsiones que sean cinéticamente estables un periodo de tiempo razonable (semanas, meses o años), deben agregarse sustancias químicas conocidas como emulsificantes previo a la homogenización.

Los emulsificantes son moléculas con superficies activas que se adsorben a la superficie de gotas recientemente formadas durante la homogenización. Una vez presente en la superficie de la gota, éstos facilitan la posterior ruptura de las gotas y forman una membrana protectora que impide a las gotas su agregación (Dickinson, 1992; McClements, 1999). Los emulsificantes más comúnmente usados en la industria alimenticia son proteínas amfifílicas, fosfolípidos y pequeñas moléculas surfactantes. La naturaleza de la membrana interfacial formada por estos emulsificantes puede tener un gran impacto en la velocidad de la oxidación lipídica en las emulsiones.

Se han realizado diversos estudios relacionados con la preparación de emulsiones y el estudio de la microencapsulación de aceite de pescado y algas, ácido linoleico, aceite de girasol, limón y naranja utilizando goma arábiga y maltodextrina, así como mezclas de proteínas del suero de la leche-goma arábiga (Frankel et al., 2002; Minemoto et al., 2002; Weinbreck et al., 2004).

#### 1.4. Ácidos grasos poli-insaturados

Los efectos benéficos asociados con un incremento en el consumo de aceites de pescado están ampliamente reconocidos (Connor, 2000). Los aceites de pescado proveen la principal fuente dietaria de ácidos grasos poli-insaturados de cadena larga omega-3 (PUFA) tales como el ácido eicosapentaenoico (EPA, 20:5n-3) y ácido docosahexaenoico (DHA, 22:6n-3), los cuales es conocido que ejercen un efecto positivo en la salud humana, incluyendo un efecto que ayuda en la prevención de enfermedades cardiovasculares y ciertos tipos de cáncer (Lauritzen, 1994). Asimismo, también tienen efectos benéficos sobre padecimientos tales como artritis, asma, resequedad en la piel, colitis, eczema, inflamación celular, puede aumentar los niveles de HDL (colesterol bueno) y reducir los niveles de LDL (colesterol malo) y la presión sanguínea, así como ayudar a incrementar los niveles de calcio en el cuerpo y mejorar la resistencia ósea y su densidad ([www.albatuna.com](http://www.albatuna.com)).

En general, un antioxidante debe ser un excelente donador de electrones o hidrógenos; el radical libre intermediario de un antioxidante debe ser relativamente estable y no debe iniciar un nuevo radical libre o no dar lugar a una rápida reacción en cadena. El intermediario tiene la característica de ser inestable y está sujeto a futura degradación oxidativa (Chen et al., 1997).

Se han realizado estudios sobre la velocidad de oxidación relativa de los siguientes ácidos en aire a 90 °C (Zhang y Chen, 1997): linoleico conjugado (CLA), linoleico (LA), linolénico (LNA), araquidónico (AA) y docosahexaenoico (DHA). Se encontró que la velocidad de oxidación fue mayor en el CLA con respecto a los demás ácidos. Esto fue debido a que el doble enlace conjugado de un ácido libre ha mostrado ser más susceptible al ataque de radicales libres que un sistema de enlaces dobles no conjugados (Chin et al., 1992).

Hay tres posibles vías o rutas conocidas de la oxidación de dienos conjugados. Estas incluyen: la formación de hidroperóxidos a través de una *n*-reacción, la formación de aldehídos a partir de dioxatanos como resultado de una reacción de adición 1,2 y la formación de cicloperóxidos resultado de la adición 1,4. Maring y Foote (1983) propusieron la formación inicial de un pre-epóxido, el cual puede formar hidroperóxidos siguiendo una reacción típica para enlaces dobles conjugados. Por otro lado, los aldehídos y los esteres de aldehídos se forman probablemente a partir de dioxatanos. Por último, la presencia de ácidos grasos de furanos sugiere la existencia de cicloperóxidos, los cuales en una foto-oxidación fueron convertidos a ácidos grasos de furanos (Yurawecz et al., 1995). Por lo tanto, la oxidación de dienos conjugados debería ser considerado un recurso de ácidos grasos de furano en sistemas biológicos (Ideses et al., 1982).

Sin embargo, la susceptibilidad del EPA/DHA al deterioro oxidativo, resulta en la formación de productos de oxidación potencialmente peligrosos para la salud además de problemas organolépticos que han presentado obstáculos para un mayor uso de los aceites de pescado en la industria alimentaria. Mientras la incorporación de aceite de pescado en una variedad de productos comestibles ha sido intentada, las desventajas previamente mencionadas limitan su uso a bajos niveles y requieren el uso de regímenes particulares de procesamiento y almacenamiento para tales alimentos fortificados (Kolanowski et al., 1999).

Los efectos benéficos para la salud de los ácidos grasos poli-insaturados y el hecho de que su consumo está disminuyendo, ha aumentado el interés de incorporar estos lípidos bioactivos en los alimentos (Kolanowski et al., 1999; Simopoulos, 1999). Sin embargo, existen numerosos desafíos en la producción, transporte y almacenamiento de éstos productos funcionales fortificados con ácidos grasos, porque los aceites con alto contenido de éstos son sumamente susceptibles al deterioro oxidativo (Kolanowski et al., 1999).

### **1.5. Estabilidad oxidativa**

La microencapsulación de un lípido como material central con un material de pared le puede proveer nuevas funciones (Matsuno y Adachi, 1993) y es una tecnología prometedora en alimentos y otras industrias (Gibbs et al., 1999). Una de las funciones es suprimir o retardar la oxidación de un ácido graso poli-insaturado encapsulado (Imagi et al., 1992; Minemoto et al., 1999; Minemoto et al., 2002). Un área de investigación de mucho interés es el desarrollo de un polímero económico y alternativo o mezclas de polímeros, que puedan encapsular diversos ingredientes con la misma o mayor eficiencia que la goma arábiga. La goma arábiga en combinación con maltodextrina y almidón modificado tiene mejor eficiencia de encapsulación y estabilidad, que la goma arábiga sola (Anandaraman y Reineccius, 1987; Bangs y Reineccius, 1988, 1990; Kenyon y Anderson, 1988).

La microencapsulación ayuda a estabilizar a los ácidos grasos poli-insaturados al prevenirlos contra la oxidación lipídica. Estudios previos han reportado la microencapsulación de aceite de pescado con mezclas de almidón modificado-trealosa/glucosa encontrando que a humedades relativas de 54% se presenta una rápida oxidación del aceite microencapsulado (Drusch et al., 2006). Asimismo, la microencapsulación de aceite de pescado utilizando mezclas de caseinato de sodio-carbohidratos de diversos equivalentes de dextrosa (DE) muestran una eficiencia mayor al 90% (Hogan et al., 2003). Utilizando mezclas de celulosa modificada-maltodextrina como agentes encapsulantes se logra una alta retención del aceite microencapsulado (98.5%) mejorando la estabilidad y la concentración de aceite de pescado en el polvo (Kolanowski et al., 2004).

Otros estudios adicionales han evaluado diversos materiales de pared incluyendo gelatina, caseinato, proteínas del suero de la leche, proteínas de leche descremada, maltodextrina, sacarosa, lactosa y almidones de maíz, los cuales han sido reportados para proteger los aceites de pescado contra la oxidación, con varios grados de efectividad (Lin et al., 1995; Ní Neill y Younger, 1998; Heinzelmann y Franke 1999; Keogh et al., 2001). Hogan et al. (2001a) mostró que las combinaciones de caseinato de

sodio y maltodextrinas con altos equivalentes de dextrosa sirven de materiales de pared efectivos para la encapsulación de aceite de soya.

Estudios previos utilizando goma arábica (GA) como agente encapsulante de aceite esencial de naranja han demostrado que la protección en contra de la oxidación del saborizante es limitada (Inglett et al., 1988). En desacuerdo con esto, Thevenet (1995) reportó que la estabilidad oxidativa de microcápsulas de aceite esencial de naranja en goma arábica fue mayor que cuando utilizaron como material de pared una mezcla de goma arábica y maltodextrina.

El concentrado de proteínas de suero (CPS) es la proteína obtenida de la leche coagulada en el procesamiento del queso. Típicamente el CPS contiene  $\beta$ -lactoglobulina,  $\alpha$ -lactoalbúmina, inmunoglobulinas y residuos de grasa de leche, lactosa, minerales y agua. En éste tipo de productos el contenido de proteína varía de 30 a 80%.

Pauletti y Amestoy (1999), investigaron el efecto de la composición del material de pared sobre la grasa butírica microencapsulada encontrando que los materiales de pared constituidos por concentrado de proteína de suero (CPS) y maltodextrina (MD) tuvieron mayor rendimiento y eficiencia en la microencapsulación de grasa butírica comercial.

Moreau y Rosenberg (1996) estudiaron la estabilidad oxidativa de la grasa de leche anhidra microencapsulada en proteína de suero, encontrando que en todos los casos la oxidación fue limitada, sugiriendo que el CPS es un buen agente microencapsulante. Asimismo, Jiménez et al. (2006) sugieren que el CPS confiere una mejor protección contra la oxidación del ácido linoleico conjugado que las mezclas CPS-MD y GA, además de que las microcápsulas presentaron una mejor morfología y la eficiencia en la encapsulación fue mejor.

Sheu y Rosenberg (1995) mostraron que la combinación de proteína de suero con maltodextrinas de alto DE son materiales de pared efectivos en la

microencapsulación de materiales volátiles. Bhandari et al. (1992) reportaron una buena retención de volátiles utilizando como materiales de pared GA y MD en diferentes proporciones. Algunas mezclas de materiales de pared como la goma arábica y goma de mezquite (GM) (Beristain et al., 1999) presentaron propiedades sinérgicas en la retención de volátiles del aceite esencial de naranja reflejando una mayor retención de aceite y una reducción de los costos.

La distribución del tamaño de partícula influencia de manera directa las características de las microcápsulas (Ré, 1998). El efecto de la distribución de tamaño de partícula sobre la retención de aceite esencial de naranja fue investigado por Risch y Reineccius (1988) usando goma arábica como material de pared, encontrando que un valor pequeño en la distribución del tamaño de partícula produjo un incremento en el porcentaje de aceite esencial de naranja retenido en el polvo seco.

#### **1.6. Influencia del agua en la velocidad de reacción de los alimentos**

El contenido de humedad es muy importante en los alimentos como una variable ambiental y un ingrediente. Los cambios en el contenido de humedad de los alimentos pueden ser acompañados por cambios drásticos en la naturaleza de la textura del alimento, crecimiento microbiano, sabor, color y otras propiedades. Esta naturaleza dinámica de los sistemas alimenticios puede ser modelada solo como una reacción química por los principios de la termodinámica y las cinéticas de reacción. Los fisicoquímicos en alimentos alguna vez pensaron que el simple concepto de actividad de agua ( $a_w$ ) podría proveer todo el poder de predicción necesario para asegurar la calidad de los alimentos. Sin embargo, la deficiencia de las predicciones de vida de anaquel basadas en la  $a_w$  encontradas en laboratorio reveló las limitantes de esta teoría (Labuza et al., 1977; Saltmarch y Labuza, 1980). Relaciones elegantes y empíricas aparecidas al principio, no mostraron un enlace teórico entre la medición termodinámica de la  $a_w$  y las cinéticas de reacción química. Cuando se reconoció la existencia de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en polímeros alimenticios, las razones para las limitaciones cinéticas llegaron a ser más completas y proveyeron un mecanismo molecular del papel de la humedad. Sin embargo, muy pocos experimentos fueron llevados a cabo para

cuestionar el mecanismo y aislar los efectos competitivos de la humedad. Observando el papel del contenido de humedad para gobernar la estabilidad de los alimentos, los científicos en alimentos se encuentran en el dilema de “entre más aprendemos, más descubrimos lo mucho que no sabemos”.

### **1.6.1 Principios fundamentales de la velocidad de reacción**

Es un hecho bien documentado que los cambios en la velocidad de reacción correlacionan bien con cambios en la  $a_w$ . Debido a que las reacciones alteran su comportamiento como una función de la  $a_w$ , los investigadores a menudo redefinen la  $a_w$  de manera errónea como: (1) una medida de la capacidad del agua para participar en reacciones, (2) una proporción de la cantidad de agua que participa en reacciones químicas y crecimiento microbiano a la proporción de agua que no puede participar, o (3) una proporción del agua “libre” o “ligada”. El papel actual de la  $a_w$  en reacciones en alimentos, crecimiento microbiano y transferencia de humedad ha sido extensamente documentado y revisado pero no entendido por completo (Labuza, 1980; Rockland y Nishi, 1980; Chirife y Buera, 1994). Para propósitos de discusión, es importante estar de acuerdo en una descripción de la distribución del agua en un alimento semi-húmedo (Figura 1.2).

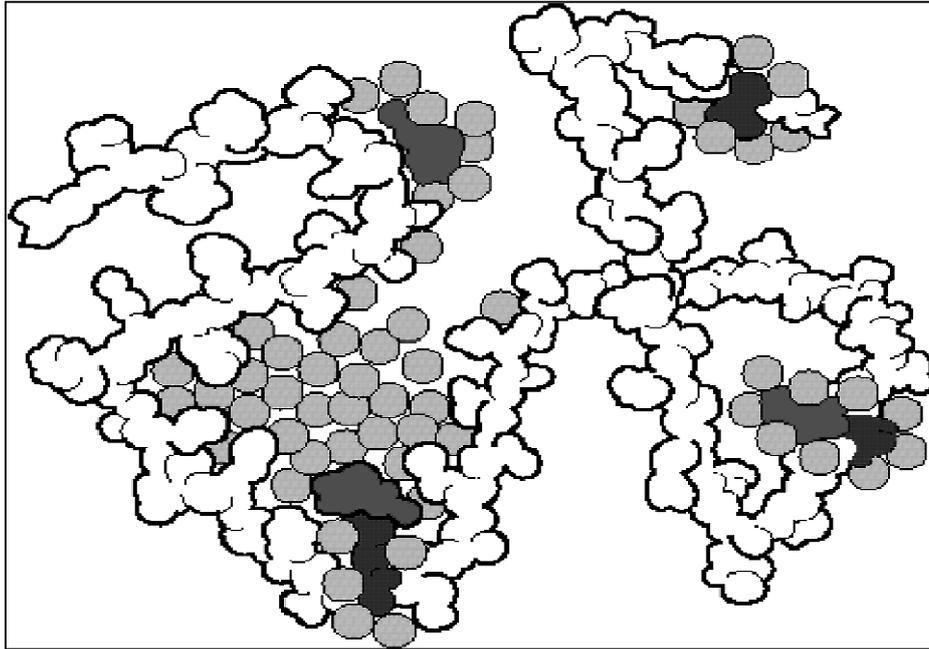


Figura 1.2. Distribución heterogénea de las moléculas de agua en una cadena polimérica. Las especies reactivas están sombreadas como una ilustración del estado de hidratación de los reactantes químicos. (Ilustración tomada de Sherwin y Labuza, 2006).

Considere los estados de hidratación de un alimento ideal completamente seco expuesto a la humedad. El agua más energéticamente restringida teóricamente interaccionará con las regiones hidrofílicas y polares de los biopolímeros y solutos hasta que una molécula de agua ha sido enlazada a cada grupo hidrofílico. Este contenido de humedad es conocido como el contenido de humedad en la monocapa ( $M_0$ ). En realidad, tal fase acuosa continua que cubre toda la superficie molecular no existe en el alimento, pero está compuesta heterogéneamente de agregados de agua sobre sitios polares. Sin embargo, el comportamiento del sistema en este contenido de humedad imita lo que podría ocurrir si tal monocapa homogénea existiera. Debido a que el concepto fue inicialmente desarrollado para gases súper enfriados y no para humedad a temperatura ambiente (Brunauer et al., 1938), los puristas cuestionan su aplicabilidad. No obstante, la investigación ha demostrado que la monocapa puede tener gran relevancia para predecir la adsorción de humedad en alimentos y su estabilidad (Labuza et al., 1969; Labuza, 1980), aún y cuando no exista una descripción totalmente exacta

de la distribución molecular del agua. Continuando con el proceso de adsorción, una posterior hidratación resulta en capas de moléculas de agua altamente ordenadas unidas por hidrógeno a cada molécula de agua. El siguiente nivel de hidratación es una fase líquida más desordenada unida por hidrógeno a estas capas ordenadas. En un nivel más alto, el agua puede existir en una fase condensada en los espacios capilares (Labuza et al., 1969; Zografi, 1988).

Otro concepto utilizado para evaluar la estabilidad de los alimentos es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual es un cambio de estado físico que ocurre conforme la temperatura aumenta y las cadenas de un polímero amorfo sufren un incremento significativo en su movilidad o espacio molecular vibracional como un cambio en el contenido de humedad a temperatura constante. El mecanismo por el cual la  $T_g$  cambia con respecto al contenido de humedad es la plastificación. El agua asociada vía puente de hidrógeno con las regiones moleculares hidrofílicas en los polímeros alimenticios, causa una estructura más fluida alrededor de las regiones locales de la molécula del biopolímero. En este estado plastificado donde los polímeros presentan mayor fluidez, la energía requerida para la movilidad de la cadena del biopolímero es muy reducida y la  $T_g$  disminuye. Así, a una determinada temperatura de almacenamiento, la  $T_g$  puede ser disminuida lo suficiente con la adsorción de humedad tal que el alimento se transformará en un material altamente viscoelástico, algunas veces llamado material gomoso cuando es referido a un producto de panadería o artículos de confitería. El agua es una sustancia omnipresente en los alimentos y, por lo tanto, es considerada ser la primera causa de plastificación en matrices alimenticias. Sin embargo, cualquier molécula de soluto u otro componente adicionado que no demuestre una separación de fases con otros componentes puede proveer cambios significativos en el volumen libre del biopolímero y por consiguiente podría afectar la  $T_g$  (Slade y Levine, 1991).

### **1.6.2. Dos teorías polarizantes para la estabilidad de los alimentos**

La teoría molecular original para la estabilidad de los alimentos se centró en el valor de humedad de la monocapa ( $M_0$ ), el cual puede ser entendido como un punto que

define la movilidad. La teoría predice que un umbral para la movilidad molecular es observado en o ligeramente arriba de la monocapa y se incrementa a mayores contenidos de humedad. Debido a que la disolución de los reactantes es un requerimiento para la reactividad, las reacciones solo podrían comenzar a ocurrir en o cerca de la monocapa donde la fase de disolventes es suficiente para disolver los reactantes. La movilidad se podría incrementar con  $a_w$  más altas de acuerdo a algunos mecanismos de movilidad. La relación entre la  $a_w$  y  $M_0$  vía modelos de BET y GAB sugirieron una aplicabilidad de la  $a_w$  hacia la predicción de las velocidades de reacción química. Aún y con la amplia aceptación y éxito de esta aplicación de la  $a_w$  hacia la mejora de la estabilidad de los alimentos, el papel del contenido de humedad en los alimentos desde un punto de vista fisicoquímico nunca ha sido claro. La definición del contenido de humedad en la monocapa y la posterior investigación interrelacionó un contenido de humedad mínimo a una  $a_w$  en la cual había suficiente movilidad para que las reacciones pudieran empezar (Labuza, 1968), por ejemplo, tanto las reacciones químicas como el oscurecimiento no enzimático o cambios físicos de estado tales como el colapso y la cristalización de la sacarosa en dulces de algodón (Labuza y Labuza, 2004). Debido a que el contenido de humedad indica un punto de movilidad de los reactantes (Duckworth, 1962), el incremento de la velocidad de las reacciones a contenidos de humedad más altos fue asumido por algunos investigadores ser el resultado de un incremento en la disolución de los reactantes. Sin embargo, la velocidad de reacción y la movilidad como tal, nunca han sido correlacionadas en un estudio integral.

En la década de 1980s, una segunda teoría había evolucionado señalando un nuevo punto para el umbral del contenido de humedad que marca el inicio de la reacción así como un mecanismo nuevo para la alta reactividad conforme el contenido de humedad se incrementa (Slade y Levine, 1988; 1991). De acuerdo a la forma original de esta teoría, solo a contenidos de humedad en o por arriba de la  $T_g$  cualquier reacción podría empezar a ocurrir. La velocidad fue señalada ser dependiente de  $T - T_g$  a humedad constante (o plastificante), aunque experimentos posteriores consideraron constante la  $T$  y variable el contenido de humedad ( $T_g$  variable). Por lo tanto, esta

segunda teoría para la estabilidad de los alimentos afirmaba que la  $T_g$  de la matriz polimérica (o más precisamente, el contenido de humedad correspondiente a la  $T_g$  que equivale a la temperatura de almacenamiento) es el punto clave en el cual los reactantes pueden presentar suficiente movilidad para que las reacciones ocurran. Esta teoría fue rápidamente aceptada debido a diferencias en la predicción del valor de monocapa, que proveyó una explicación molecular clara en cuanto al porqué a contenidos de humedad más altos hay un incremento en la velocidad de la reacción química. De acuerdo a la teoría de la transición vítrea, es el incremento en el volumen libre o espacio para la reacción el que gobierna la velocidad de la reacción en correspondencia con una disminución en la viscosidad y un incremento en la movilidad de los reactantes (Slade y Levine, 1991). El incremento de humedad provee un aumento de volumen, una disminución de viscosidad y un incremento en la velocidad de reacción. Este mecanismo para los cambios en la velocidad de reacción con cambios en la temperatura está descrito por la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF) o variaciones de la misma tal como la ecuación VLF (Vogel-Tammann-Fulcher), cuyo uso ha sido previamente revisado (Peleg, 1992; Nelson y Labuza, 1994; Shriraldi, 2002).

De esta manera, los requerimientos básicos para una reacción química en la cual el agua podría jugar un papel para la estabilidad de los alimentos son cuatro (la oxidación lipídica es una excepción notable a estos requerimientos). Primero, debe estar presente suficiente disolvente para permitir a los reactantes movilidad suficiente para interaccionar uno con otro. Segundo, los reactantes disueltos en agua necesitan suficiente movilidad para difundir y encontrarse con el otro. Tercero, debe haber suficiente movilidad provista por el sistema circundante del polímero para permitir que toda la fase en solución del reactante se mueva en la fase amorfa sólida. De forma similar, la reacción estará limitada cuando no haya movilidad para que los productos difundan del sitio de reacción, y por consiguiente, la reacción esté limitada por un equilibrio "local". La difusión es dependiente tanto de las propiedades de poro del polímero así como del tamaño de la molécula difundida. Finalmente, muchas reacciones en alimentos requieren de agua como parte de la ecuación química, como es el caso de las reacciones de hidrólisis.

En diversos estudios se ha demostrado que las reacciones ocurren a contenidos de humedad mayores a la monocapa, pero por debajo de la transición vítrea. Por consiguiente, no está claro que las reacciones cesen por debajo de la  $T_g$ , como inicialmente fue formulada la teoría. Recientemente, la teoría de la  $T_g$  ha sido reestructurada para permitir que la  $T_g$  sirva como un punto de inflexión sobre la cual las reacciones ocurran de manera más significativa. Aún esta aproximación conlleva ciertas dificultades con mira a la aplicación de modelos cinéticos.

Aunque existen diversos estudios que reportan una coincidencia de la  $T_g$  con la velocidad de reacción o una velocidad que cambia con cambios en la  $T_g$ , se cree que es una correlación inequívoca que aún tiene que ser mostrada. Esto es debido a las explicaciones alternativas de que los cambios no han sido controlados, y en algunos estudios no hay una dependencia de la  $T_g$  totalmente demostrada. Combinado con la falta de suficientes valores sobre los ingredientes alimenticios actuales en un amplio intervalo de contenidos de humedad y temperaturas permanece algún escepticismo sobre el significado de la  $T_g$  como una combinación universal crítica de humedad-temperatura para la estabilidad de los alimentos. Independientemente del mecanismo, los resultados muestran con claridad que la  $a_w$  sola no provee un mecanismo adecuado para explicar el papel de la humedad gobernante de la estabilidad de los alimentos. Con base en los principios básicos de la química y la termodinámica, una velocidad de reacción observada debería ser afectada de alguna forma por el proceso químico de la reacción, las propiedades del medio circundante al polímero (es decir, almidones, gomas y proteínas) y las propiedades de la fase del disolvente adsorbido.

Al final, es altamente improbable y ha sido un intento inútil apuntalar que la temperatura de transición vítrea, el contenido de humedad en la monocapa y la teoría de la  $a_w$  o cualquier otro parámetro como el principal indicador de la estabilidad de los alimentos a través de todo el espectro de alimentos y condiciones (Sherwin y Labuza, 2006). Para que las moléculas reaccionen deben colisionar y estar propiamente orientadas. Sin embargo, los sistemas alimenticios son muy complejos y variables para descontar cualquiera de las miles de interacciones, reacciones y cambios físicos que

ocurren en el sistema durante su almacenamiento. Por consiguiente, se requiere una aproximación del problema de la estabilidad de los alimentos desde un nuevo punto de vista. Tomando en cuenta las limitaciones de la  $a_w$ , la  $T_g$  y el valor de monocapa, la termodinámica del proceso de adsorción de vapor de agua podría proponer un criterio científico confiable para estudiar la estabilidad de los alimentos deshidratados, especialmente en la predicción de las condiciones de almacenamiento que garanticen una mayor estabilidad y vida de anaquel a través de un análisis termodinámico del agua adsorbida en diferentes condiciones.

Durante la deshidratación, ocurren cambios físicos que pueden tener un efecto profundo sobre las propiedades físicas y la calidad de los materiales. Estos cambios están relacionados a la movilidad molecular y la temperatura de transición vítrea durante y después de la deshidratación. La temperatura de transición vítrea es afectada por varios factores de los cuales la composición del material, el peso molecular y los plastificantes son los más importantes. Estos efectos han sido extensamente discutidos en la literatura por Levine y Slade (1986; 1988), Simatos y Karel (1988), Hopfenberg y Stannett (1973) y Tant y Wilkes (1981). Los plastificantes disminuyen la temperatura de transición vítrea, y por consiguiente (por ejemplo el agua en azúcares secos) afectan también las propiedades de difusión.

Resulta evidente que las propiedades de las películas encapsulantes formadas dependen en gran medida de la naturaleza del polímero. Una propiedad importante a considerar en un polímero, es su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) ya que determinará la cohesividad que puede lograrse al formar la película. Calentando por encima de la  $T_g$ , las capas de la película se vuelven más cohesivas debido a una mayor movilidad molecular por efecto de la temperatura, lo cual ayuda a la adhesión de la película en el material a cubrir (Deasy, 1983). Debajo de esta temperatura el polímero tiene un comportamiento como de un cristal. La  $T_g$  puede disminuirse con la adición de un plastificante, que además reducirá la fragilidad de la película y modificará su permeabilidad.

Estas transiciones térmicas son de importancia debido a que proporcionan información de la temperatura, contenido de humedad y los cambios dependientes del tiempo en materiales amorfos durante el secado, la sorción de agua y la estabilidad durante el almacenamiento (Roos y Karel, 1990).

En la microencapsulación los problemas asociados con el uso de carbohidratos de bajo peso molecular son el apelmazamiento y el colapso estructural, así como la recristalización de la matriz amorfa del carbohidrato durante el almacenamiento. Le Meste et al. (2002) concluyeron que el apelmazamiento puede ser explicado por la formación de puentes entre partículas adyacentes cuando la viscosidad de la superficie alcanza un valor crítico. El apelmazamiento y el colapso estructural a humedades relativamente altas se ha descrito para aceite esencial de naranja microencapsulado y ácido linoleico (Beristain et al., 2002; Partanen et al., 2005; Ponginebbi et al., 1999) y para polvos lácteos (Roos, 2002). La cristalización es un proceso de dos pasos con una fase de nucleación inicial y el subsecuente crecimiento del cristal. Aparte del impacto negativo en las propiedades de manipulación, el apelmazamiento o colapso y la cristalización pueden conducir a una liberación de la sustancia encapsulada en la matriz.

### **1.7. Actividad de agua ( $a_w$ )**

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 y Beristain, 2006).

La actividad de agua ha sido ampliamente considerada ser uno de los parámetros de calidad más importantes, especialmente en términos de almacenamiento por largos periodos de tiempo. Las transiciones de fase (disolución, cristalización) en alimentos con alto contenido de azúcares también están relacionadas con cambios en la  $a_w$  (Labuza, 1984). Por consiguiente, la determinación de la  $a_w$  y la relación con el

contenido de humedad es significativo y está descrita por las isothermas de sorción de humedad. La pérdida de calidad de los alimentos secos puede ser debida al oscurecimiento, principalmente no enzimático, oxidación, pérdida de nutrimentos, pérdida de las propiedades de flujo llamada falla en el flujo o apelmazamiento, y por supuesto, la contaminación microbiana. Todas estas reacciones de deterioro están directamente afectadas con cambios en la  $a_w$ . Varias ecuaciones empíricas y semi-empíricas han sido propuestas para correlacionar el contenido de humedad en equilibrio, la temperatura y la  $a_w$  (Chirife e Iglesias, 1978).

### 1.8. Propiedades termodinámicas

La estabilidad está mayormente influenciada por las características de sorción del producto. La termodinámica de sorción del agua en alimentos secos ha demostrado que puede dar una mejor interpretación del fenómeno de sorción isotérmica y ayuda a comprender mejor el mecanismo de sorción. Ha sido usada para explicar el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de los alimentos (Beristain et al., 1994; Beristain et al., 2002; Rizvi y Benado, 1984). 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. Asimismo, también pueden ser usadas para investigar las características estructurales del producto (área superficial específica, distribución de la microestructura y cristalinidad). 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 et al., 2002; Diosady et al., 1996; Gabas et al., 2000).

El calor isostérico de sorción ( $q_{st}$ ), la entropía diferencial ( $\Delta S_d$ ), la entalpía integral ( $\Delta H_{in}$ ) y la entropía integral ( $\Delta S_{in}$ ) son funciones termodinámicas usadas para el análisis de las isothermas de sorción. Los parámetros termodinámicos establecen las condiciones óptimas de almacenamiento y estabilidad (Apostolopoulos y Gilbert, 1990). Por ejemplo, un cambio en la energía libre ( $\Delta G$ ) 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 ( $\Delta H$ ) 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 ( $\Delta S$ ) pueden definir los grados de orden o desorden existentes en el sistema material de pared-agua (Apostolopoulos y Gilbert, 1990).

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 et al., 1951; Rizvi y Benado, 1984). De acuerdo con Hill et al. (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 y 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 y Azuara, 1990; Beristain et al., 2002).

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 (Beristain et al., 1996; Aguerre et al., 1986; Guerrero et al., 1999) sugirieron la existencia de una relación lineal entre la entalpía y la entropía para la sorción de agua en algunos alimentos. Además, las interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas entre el agua y otras moléculas pueden ser explicadas a partir de los

mecanismos entrópicos y entálpicos (Beristain et al., 1996; Lum et al., 1999; Chandler, 2002) y por la interacción agua-microestructura (Sansom y Biggin, 2001). Gabas et al. (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 ( $\Delta H$ ) y ( $\Delta S$ ) correlacionó bien para la desorción del agua, la cual ocurrió por mecanismos controlados por la entalpía.

Beristain et al. (2002) encontraron que la velocidad de oxidación del aceite esencial de naranja, contenido en una matriz encapsulante de goma de mezquite, ocurrió rápidamente en el estado vítreo. Las microcápsulas de goma de mezquite almacenadas a  $a_w$  (s) correspondientes a la zona de mínima entropía integral proveyeron la mejor estabilidad contra la oxidación. La compensación entalpía-entropía ha sido un fenómeno ampliamente observado en procesos físicos, biológicos, químicos y bioquímicos (Beristain et al., 1996; Moyano y Zúñiga, 2004). Los cambios en algunas propiedades termodinámicas con respecto al contenido de humedad pueden proveer una buena descripción de los mecanismos de sorción y pueden ser usadas para estimar puntos de transición entre mecanismos (Rizvi y Benado, 1984).

## JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la evaluación de la estabilidad de las microcápsulas preparadas por el proceso de secado por aspersión se hace *a posteriori*; es decir, cuando el producto está terminado. Esto involucra cálculos de eficiencia y rendimiento de encapsulación que resultan muy tediosos y consumidores de tiempo, así como el establecimiento de las condiciones de estabilidad de forma experimental y la solución de anomalías observadas en las microcápsulas se llevan a cabo mediante procedimientos de prueba y error.

La actividad de agua ( $a_w$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se han utilizado de forma extensa para predecir la vida de anaquel de los alimentos, sin embargo, se han reportado limitaciones en la aplicación de éstas teorías. Por lo tanto, el problema de la estabilidad de los alimentos debe ser abordado desde un nuevo punto de vista. La termodinámica de adsorción de vapor de agua sobre las microcápsulas podría proponerse como un criterio científico confiable para predecir la estabilidad durante el almacenamiento y la vida de anaquel de alimentos deshidratados.

Por lo anterior, es conveniente establecer una nueva metodología que permita, no solo obtener microcápsulas con propiedades funcionales de procesamiento deseadas, sino que además, a través de la utilización de funciones termodinámicas, se puedan establecer las condiciones de máxima estabilidad de los microencapsulados con base en las características de adsorción de vapor de agua utilizando microclimas que simulen diferentes contenidos de humedad relativa.

Con lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se hace la predicción de las condiciones de máxima estabilidad utilizando una metodología teórica-experimental que *a priori* garantice que se van a obtener cápsulas de aceite de canola funcionales (estables durante su procesamiento, uso, que no se apelmacen, fácilmente mezclables con otros ingredientes), así como también prolongar su vida de anaquel recomendando las condiciones de almacenamiento más adecuadas.

## HIPÓTESIS

La selección adecuada de biopolímeros y de las condiciones de procesamiento permite la estructuración de películas interfaciales “hechas a la medida” que proporcionarán emulsiones y microencapsulados de aceite de canola físicamente estables a procesos oxidativos y altamente funcionales.

---

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones de máxima estabilidad de microcápsulas de aislado de proteína de soya (APS), concentrado de proteínas de suero de leche (CPS) y goma de mezquite (GM) obtenidas por secado por aspersión utilizando un método termodinámico que permita comprender los mecanismos de adsorción de vapor de agua durante el almacenamiento a diferentes temperaturas y actividades de agua.

### OBJETIVOS PARTICULARES

1. Evaluar la estabilidad física de las emulsiones preparadas con diferentes biopolímeros y enriquecidas con aceite de canola.
2. Determinar la energía de activación de los biopolímeros en solución acuosa, para determinar cuáles materiales forman una red fina y densa que limita la difusión de agua a través de la matriz polimérica formada durante el secado.
3. Obtener las isotermas de adsorción de vapor de agua para establecer la estabilidad termodinámica de las microcápsulas.
4. Evaluar el efecto de la temperatura de almacenamiento y la actividad de agua sobre el apelmazamiento y la pegajosidad de las microcápsulas.
5. Estudiar las propiedades termodinámicas de adsorción de las microcápsulas almacenadas a diferentes  $a_w$  (s) e interpretar los mecanismos del proceso de adsorción.
6. Evaluar el mecanismo que controla la adsorción de vapor de agua en microencapsulados con diferentes materiales de pared y su relación con el volumen de microporos de las microcápsulas.
7. Estudiar la relación que existe entre el estado de equilibrio termodinámico del proceso de adsorción de vapor de agua y la forma en que se alcanza respecto al tiempo.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. Materias primas

La goma de mezquite (GM), colectada en forma de exudados en el Estado de San Luis Potosí, fue pulverizada en un molino (Glen Mills Inc., Clifton, NJ, E.U.A.). Para detener la actividad enzimática, el polvo fue disuelto en agua a 77 °C por 1 h en un baño de acero inoxidable (Polinox, México, D.F., México) equipado con un agitador de tipo propulsor, filtrado a presión (EIMCO Process Equipment, Houston, Texas, E.U.A.), y secado en un secador por aspersión en planta piloto Bowen BLSA (Somerville, NJ, E.U.A.) con una temperatura en el aire de entrada de  $175 \pm 5$  °C y una temperatura en el aire de salida de  $87 \pm 5$  °C. El aislado de proteína de soya (APS) con 90% de proteínas fue obtenido de Productos Zave S.A de C. V. (Xalapa, Ver., México) mientras que el concentrado de proteína de suero de leche (CPS) con 80% de proteínas fue obtenido de Vilher (Guadalajara, Jal., México). El aceite de canola fue obtenido de Proteínas y Oleicos S.A de C.V. (Mérida, Yuc., México). Todos los reactivos usados en los experimentos fueron grado analítico (comprados a Sigma Aldrich Quimica, S.A. de C.V., Toluca, Estado de México, México), y el agua fue doble destilada y deionizada.

#### 2.2. Preparación de las soluciones para secado isotérmico

Las soluciones acuosas de GM (30 g 100 ml<sup>-1</sup>), CPS (30 g 100 ml<sup>-1</sup>), y APS (12.5 g 100 ml<sup>-1</sup>), el cual debido a su alta viscosidad resultó impráctico prepararlo al 30% (p/v), fueron preparadas con la ayuda de un homogenizador Silverson modelo L4R (Silverson Machines, Ltd, Waterside, Chesham, Bucks., England) operado a 5000 rpm durante 10 min. Las mezclas fueron almacenadas a 4 °C por 24 h para asegurar una completa hidratación de los biopolímeros y minimizar el crecimiento microbiano (Pérez-Alonso et al., 2003).

Muestras de 2-3 g de estas soluciones acuosas fueron sometidas a un secado isotérmico a 40, 60 y 80 °C en una termobalanza Ohaus MB200 (Florham NJ, E.U.A.). Se realizó un registro de la pérdida de humedad periódicamente y los valores obtenidos se utilizaron para evaluar la difusividad de la humedad y los cambios en la energía de activación.

### 2.3. Cálculo de la difusividad y la energía de activación ( $E_a$ ) a partir de las curvas de velocidad de secado.

La transferencia de humedad en sistemas heterogéneos puede ser analizada de manera conveniente al usar la primera ley de Fick para materiales homogéneos, en los cuales la heterogeneidad del material es tomada en cuenta por el uso de una difusividad efectiva. La predicción de difusividades efectivas de humedad es esencial para el análisis de varios procesos alimentarios, tales como el secado y la extrusión (Vagenas y Karathanos, 1991), por lo cual se procedió a calcular la difusividad efectiva en soluciones de diferentes biopolímeros, preparadas con un homogenizador de alta presión APV modelo APV 1000 (Albertslund, Dinamarca) a 300 Ba. Todas las mediciones fueron hechas por triplicado.

La difusividad fue calculada por el método de las pendientes a tres temperaturas diferentes (40, 60 y 80 °C). La solución de estas ecuaciones para una placa, en el caso de una difusividad constante,  $D_{ef}$ , está dada por Crank (1975):

$$M = \frac{x - x_0}{x_e - x_0} = \frac{8}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp - \frac{(2n+1) \pi D t}{L^2} \quad (1)$$

Donde  $x$  es el contenido de humedad al tiempo  $t$  (kg de agua/kg de sólido seco),  $x_0$  es el contenido de humedad inicial (kg de agua/kg de sólido seco),  $x_e$  es el contenido de humedad en equilibrio (kg de agua/kg de sólido seco),  $t$  es el tiempo (s),  $L$  el espesor de la placa (m), y  $D_{ef}$  es la difusividad ( $m^2/s$ ).

Esta ecuación describe la evolución temporal de la humedad media de un cuerpo sometido a secado y se obtiene por integración en el espacio de la solución de la segunda ley de Fick con las siguientes consideraciones: geometría de placa plana infinita, transferencia unidireccional de masa, la resistencia externa convectiva es mucho menor que la resistencia difusional interna, lo que permite suponer un contenido de agua en la interfase constante e igual al valor de equilibrio con el aire circundante, el coeficiente efectivo de difusión constante, distribución inicial de humedad uniforme, condiciones externas (velocidad, temperatura y humedad relativa del aire) constantes, no se considera retracción del sólido debido al cambio de volumen durante el secado y difusión de un solo componente a través del sólido.

Una simplificación usual es utilizar una solución asintótica de la ecuación (1), que consiste en reducir la serie infinita al primer término, debido a que los términos superiores se hacen muy pequeños para tiempos largos (Dandamrongrak et al., 2002):

$$M = \frac{x - x}{x - x} = \frac{8}{\pi} \exp - \frac{\pi D t}{L} \quad (2)$$

A partir de la forma lineal de la ecuación 2, se obtiene la ecuación 3:

$$\ln M = \ln \frac{8}{\pi} - \frac{\pi D t}{L} \quad (3)$$

De esta propuesta metodológica se obtuvieron los siguientes resultados para las soluciones preparadas con un homogenizador de alta presión APV.

#### 2.4. Preparación de la emulsión y secado por aspersión

Las soluciones acuosas de GM (30 g 100 ml<sup>-1</sup>), CPS (30 g 100 ml<sup>-1</sup>), y APS (12.5 g 100 ml<sup>-1</sup>) fueron preparadas como lo reportado en la sección 2.2. Posteriormente, las emulsiones se prepararon al adicionar la cantidad requerida de aceite de canola en las soluciones acuosas de GM, CPS y APS para obtener una proporción de 25 g de aceite/100 g de sólidos de material de pared, utilizando un homogenizador de alta

presión modelo APV 1000 (Albertslund, Dinamarca) a 300 Bars de presión con la finalidad de evaluar el tamaño de partícula inmediatamente y después de almacenamiento a 50 °C por 16 h. A las emulsiones recién preparadas se les determinó su diámetro promedio de la fracción volumétrica ( $d_{4,3}$ ) usando un analizador de tamaño de partícula de difracción laser (Beckman-Coulter modelo LS 230, Bedford Hills, N.Y., E.U.A.) equipado con un módulo para volúmenes pequeños para muestras líquidas en un intervalo de medición de 0.04  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

Posteriormente, las emulsiones obtenidas fueron secadas en un aspersor a escala laboratorio Büchi Mini Spray Dryer modelo B-290 (Büchi Laboratoriums Technik AG, Flawil, Switzerland), usando una temperatura de entrada de  $200 \pm 5$  °C y una temperatura de salida de  $110 \pm 5$  °C. En la siguiente Tabla se muestra la proporción de biopolímeros a utilizar para llevar a cabo la microencapsulación de los ácidos grasos poli-insaturados.

Tabla 2.1. Formulación de las emulsiones utilizadas para microencapsular ácidos grasos poli-insaturados.

Biopolímero	Proporción	Sólidos (%)	Aceite (g aceite/g sólidos)
APS	100	12.5	1 : 4
CPS	100	30	1 : 4
GM	100	30	1 : 4

## 2.5. Análisis realizados a los materiales de pared para su discriminación

**2.5.1. Curvas de velocidad de secado:** se realizaron al preparar una solución acuosa al 12.5, 30 y 40% (p/v) de cada material encapsulante. Posteriormente fueron secadas en una termobalanza Ohaus modelo MB200 (Florham PK, N.J., E.U.A.) a tres temperaturas diferentes (40, 60 y 80 °C) hasta humedad constante. Se realizó un registro de la pérdida de humedad periódicamente y los valores obtenidos se utilizaron para calcular la difusión de la humedad y la energía de activación de los biopolímeros.

## 2.6. Estudio de las emulsiones

**2.6.1. Estabilidad de la emulsión:** se almacenaron las emulsiones en una estufa Shel Lab Modelo 1410 (Cornelius, OR, E.U.A.) a 50 °C por 16 h para examinar visualmente si hubo separación de fases (Beristain et al., 1999).

**2.6.2. Estabilidad física de la emulsión:** se monitoreó observando los cambios en la distribución del tamaño de partícula de las emulsiones preparadas inmediatamente para su secado por aspersión.

**2.6.3. Índice de inestabilidad de la emulsión:** se colocaron 10 mL de emulsión en una probeta y se almacenaron en estufa a una temperatura de 45 °C durante 24 horas (Elizalde et al., 1991). Al término del tiempo se removieron 5 mL del fondo de la probeta y se le determinó el contenido de humedad (AOAC, 1995).

El índice de inestabilidad está dado por la siguiente ecuación:

$$EI = \frac{q^{24h} - q_0}{q_0} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $q^{24h}$  se refiere al porcentaje de humedad después de 24 horas y representa el equilibrio límite de la ruptura de la emulsión;  $q_0$  se refiere al porcentaje de humedad de las emulsiones recién preparadas.

## 2.7. Construcción de isotermas de adsorción

Muestras de aceite de canola encapsulado por secado por aspersión fueron colocadas en desecadores a vacío conteniendo  $P_2O_5$  por 1 semana a temperatura ambiente hasta peso constante. Los valores de sorción de humedad fueron obtenidos usando el método gravimétrico descrito por Lang et al. (1981). Muestras de 1 a 2 gramos fueron pesadas por triplicado en charolas de aluminio y colocadas sobre discos de papel filtro Whatman No.1 en el fondo, el cual fue utilizado como soporte de la muestra y al mismo tiempo permitir la transmisión de humedad. El papel filtro fue puesto al inicio para permitir su equilibrio con las diferentes soluciones salinas.

Las muestras fueron colocadas en desecadores por separado para obtener la verdadera ganancia de humedad. Cada desecador contenía sales saturadas (LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaCl y KCl) las cuales proveyeron actividades de agua ( $a_w$ ) en el intervalo de 0.121–0.892 (Labuza, Kaanane y Chen, 1985). Las muestras fueron mantenidas a 15, 25 y 35 °C hasta que el equilibrio fue alcanzado. Los valores de  $a_w$  fueron generados usando las ecuaciones reportadas por Labuza (1985). Se asumió el equilibrio cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas fue menor que 1 mg/g de sólidos. El tiempo para alcanzar el equilibrio varió desde 10 hasta 20 días. El contenido de humedad de los sistemas humidificados fue determinado por la diferencia en peso después del equilibrio. La ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) fue usada para realizar el modelamiento de la sorción de humedad (Weisser, 1985):

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)} \quad (5)$$

Donde:  $a_w$  es la actividad de agua; M es el contenido de agua de la muestra (g H<sub>2</sub>O/100 g s.s.);  $M_0$  es el contenido de agua en la monocapa (g H<sub>2</sub>O/100 g s.s.); C es la constante de Guggenheim =  $C' \exp (h_m - h_n)/RT$ ;  $h_m$  es el calor de sorción de la primera capa (J/mol),  $h_n$  es el calor de sorción de la multicapa (J/mol), K es la constante de corrección de las propiedades de las moléculas en la multicapa con respecto al agua libre =  $k' \exp (h_1 - h_n)/RT$ ;  $h_1$  es el calor de condensación del agua pura (J/mol); T es la temperatura absoluta (K); y R es la constante de los gases (J/molK).

Se utilizó un análisis de regresión no lineal para calcular los valores de las constantes ( $M_0$ , C y K). El nivel de confianza del ajuste fue evaluado usando el porcentaje de la desviación media relativa entre los valores experimentales y los calculados definidos por la siguiente ecuación:

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_i - M_{pi}|}{M_i} \quad (6)$$

Donde:  $M_i$  y  $M_{Pi}$  son el contenido de humedad experimental y calculado, respectivamente, y  $N$  es el número de datos experimentales. Un modelo es considerado aceptable si el valor de  $P$  está por debajo del 10% (Lomauro et al., 1985).

## 2.8. Análisis termodinámico de las microcápsulas de aceite de canola

Los valores experimentales de las isothermas de adsorción de humedad de las microcápsulas fueron reproducidos usando la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) descrita con anterioridad.

### 2.8.1. Determinación de los parámetros termodinámicos

Las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales fueron calculadas de acuerdo a lo reportado por Beristain et al. (1994), Azuara y Beristain (2006) y Domínguez et al. (2007). El calor isostérico de sorción es una cantidad diferencial molar derivada de la dependencia de la temperatura de la isoterma, y representa la energía de las moléculas de agua por unirse en un nivel de hidratación específico, en contraste al calor integral, el cual es la energía promedio de todas las moléculas ya ligadas o unidas en ese nivel. Las entropías diferencial e integral son obtenidas a partir de sus calores diferencial e integral, respectivamente.

La entropía usualmente discutida cualitativamente y cuantitativamente en términos de orden-desorden de las moléculas adsorbidas, es la entropía integral y no la entropía diferencial (Hill et al., 1951; Rizvi y Benado, 1984).

### 2.8.2. Propiedades diferenciales

Los cambios en la entalpía diferencial en la interfase agua-sólido en diferentes fases del proceso de adsorción fueron determinados utilizando la ecuación de Othmer (Othmer, 1940):

$$\ln P_v = \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \ln P_v^0 + C_1 \quad (7)$$

Donde:  $P_v$  = presión de vapor del agua en el alimento,  $P_v^o$  = presión de vapor del agua pura a la misma temperatura,  $H_v(T)$  = calor isostérico para la adsorción de agua,  $H_v^o(T)$  = calor de condensación del agua pura,  $M$  = humedad y  $C1$  = constante de adsorción.

Un gráfico de  $\ln P_v$  vs  $\ln P_v^o$ , da una línea recta si la proporción  $H_v(T)/H_v^o(T)$  es mantenida constante en el intervalo de temperaturas estudiadas.

El calor isostérico neto de adsorción o entalpía diferencial está definido por la ecuación 8:

$$(\Delta H_{dif})_T = \frac{H_v(T)}{H_v^o(T)} - 1 \quad H_v^o(T) \quad (8)$$

Calculando  $H_v(T)/H_v^o(T)$  con la ecuación 7 y sustituyendo en la ecuación 8, es posible estimar el calor isostérico neto de adsorción a diferentes temperaturas.

Con los valores obtenidos para los cambios de entalpía, la variación en la entropía molar diferencial  $(\Delta S_{dif})_T$  puede ser estimada usando la ecuación 9:

$$(\Delta S_{dif})_T = S_1 - S_L = \frac{-(\Delta H_{dif})_T - R T \ln a_w}{T} \quad (9)$$

Donde:  $S_1 = (\partial S / \partial N_1)_{T,P}$  es la entropía molar diferencial del agua adsorbida en el alimento,  $S_L$  es la entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor,  $S$  es la entropía total del agua adsorbida en el alimento,  $N_1$  es el número de moles de agua adsorbida en el alimento,  $R$  es la constante universal de los gases,  $a_w$  es la actividad de agua y  $T$  es la temperatura absoluta (K).

### 2.8.3. Propiedades integrales

La entalpía molar integral es calculada usando una expresión similar a la de la entalpía diferencial, manteniendo constante la presión de difusión o potencial de superficie.

$$(\Delta H_{\text{int}})_T = \frac{H_{vi}(T)}{H_v^o(T)} - \frac{1}{\phi} H_v^o(T) \quad (10)$$

Donde  $H_{vi}(T)$  es el calor molar integral del agua adsorbida en el alimento y  $\phi$  puede ser encontrada por (Nunes y Rotstein, 1991):

$$\phi = \mu_{ap} - \mu_a = R T \int_{a_w}^{a_w} \frac{W_{ap}}{w_v} M \, d \ln a_w \quad (11)$$

$$\phi = \int_{a_w}^{a_w} T M \, d \ln a_w \quad (12)$$

Donde  $\phi$  es la presión de difusión o potencial de superficie en el alimento,  $\mu_a$  es el potencial químico del adsorbente en la fase condensada,  $\mu_{ap}$  es el potencial químico del adsorbente puro,  $W_{ap}$  es el peso molecular del adsorbente,  $w_v$  es el peso molecular del agua;  $\phi/T$  es similar al proceso a  $\phi$  constante. Cuando los valores para  $(\Delta H_{\text{int}})$  son obtenidos, los cambios en la entropía molar integral pueden ser calculados usando la ecuación 13:

$$(\Delta S_{\text{int}})_T = S_s - S_L = \frac{-(\Delta H_{\text{int}})_T - R T \ln a_w}{T} \quad (13)$$

Donde  $S_s = \int$  es la entropía integral del agua adsorbida en el alimento.

#### 2.8.4. Teoría de la compensación

Los valores de  $(\Delta H)$  y  $(\Delta S)$  fueron correlacionados con la ley de compensación (Beristain et al., 1996):

$$(\Delta H) = T (\Delta S) + \Delta G \quad (14)$$

Donde:  $T_B$  (K) es la temperatura isocinética y  $\Delta G_B$  (J/mol) es el valor de la energía libre de Gibbs a la  $T_B$ . La temperatura media armónica ( $T_{hm}$ ) fue definida como (Krug et al., 1976):

$$T = \frac{N}{\sum (1/T)} \quad (15)$$

Donde: N es el número total de isotermas utilizadas. El intervalo de confianza para T puede ser calculado a partir de:

$$T = T \pm t_{\alpha/2} \sqrt{V(T)} \quad (16)$$

Donde:

$$T = \frac{\sum[(\Delta H_i) - (\Delta H_j)] [(\Delta S_i) - (\Delta S_j)]}{\sum[(\Delta S_i) - (\Delta S_j)]} \quad (17)$$

$$V(T) = \frac{\sum[(\Delta H_i) - \Delta G - T(\Delta S_i)]}{(m-2)\sum[(\Delta S_i) - (\Delta S_j)]} \quad (18)$$

y m es el número de pares de datos  $[(\Delta H_i), (\Delta S_i)]$ ,  $(\Delta H_i)$  es la entalpía integral promedio, y  $(\Delta S_i)$  es la entropía integral promedio.

### 2.8.5. Contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos

El modelo de Dubinin-Radushkevich sigue siendo el más ampliamente utilizado para estudiar el llenado de los poros en la región de los microporos (Sonwane y Bhatia, 2000). Por consiguiente, el contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos ( $n_o$ ) fue obtenido usando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Fletcher y Thomas, 2000):

$$\log n = \log n_o - B \log \frac{P}{P_0} \quad (19)$$

Donde: n (g agua/100 g s.s.) es la cantidad de humedad adsorbida a humedad relativa constante;  $n_o$  (g agua/100 g s.s.) es la cantidad de humedad adsorbida correspondiente

al volumen de microporos; y B es una constante relacionada a la estructura microporosa del adsorbente.

### 2.8.6. Teoría cinética del bloqueo de poro

Bhatia et al., (2000) estudiaron el efecto del bloqueo de poro en la dinámica de la adsorción anómala de yodo sobre carbón activado. Ellos utilizaron en sus experimentos carbón activado de microestructura formada por microporos (diámetro < 2 nm) y mesoporos (2 nm < diámetro < 50 nm). Sus resultados sugieren que la cinética de sorción está fuertemente influenciada por la formación de una resistencia en la boca de los poros.

La ecuación integrada para el proceso de adsorción de vapor de agua en alimentos es:

$$-\ln(1 - M^*) = K_a(\text{H. R.})(t) \quad (20)$$

Donde:  $M^* = M_t/M_{eq}$ ,  $M_t$  es la humedad que el alimento ha adsorbido al tiempo  $t$ ,  $M_{eq}$  es la humedad de equilibrio correspondiente a la humedad relativa (R.H.) a la que se realiza el experimento,  $K_a$  es la constante cinética de adsorción y  $t$  es el tiempo de adsorción.

Graficando  $-\ln(1-M^*)$  vs  $t$ , el bloqueo de poro se observa cuando aparece un descenso brusco en  $K_a$ .

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Secado isotérmico y evaluación de la energía de activación ( $E_a$ )

Las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 muestran la variación de la humedad con respecto al tiempo para las soluciones acuosas de APS, CPS y GM sometidas a un secado isotérmico a 40, 60 y 80 °C, con la finalidad de obtener y evaluar el coeficiente de difusión de humedad y la energía de activación requerida para cada uno de los biopolímeros, como un criterio para seleccionar los materiales de pared más adecuados para llevar a cabo el proceso de microencapsulación.

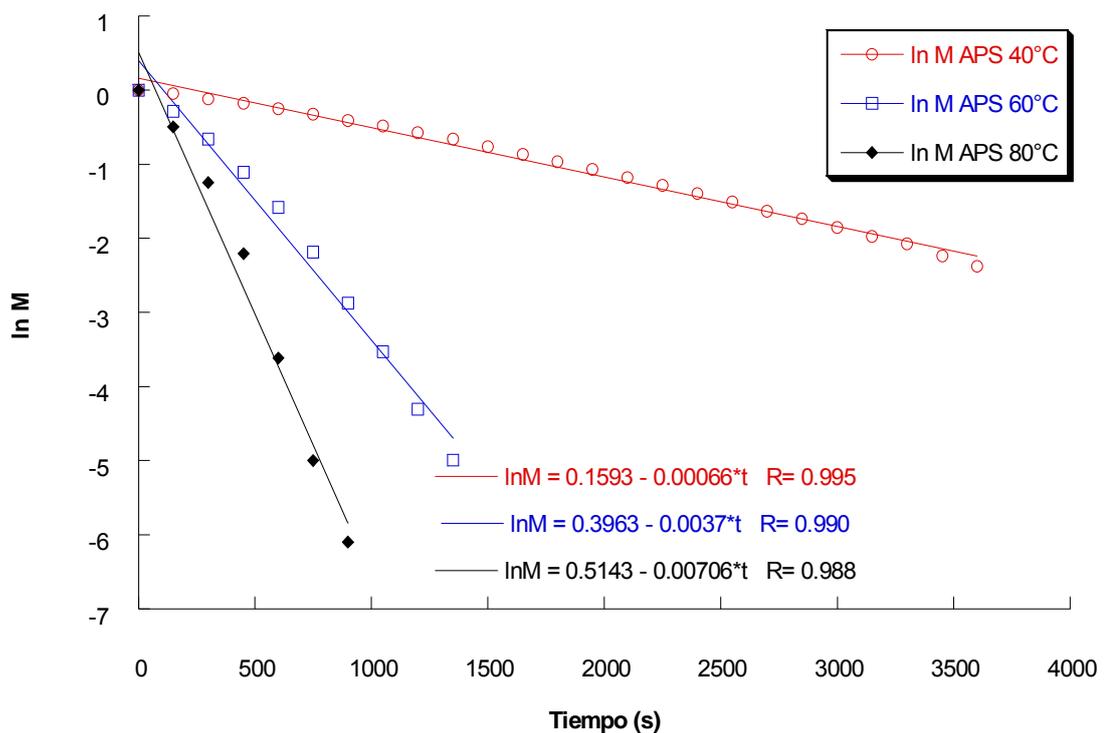


Figura 3.1. Secado isotérmico de solución de APS 12.5% (p/v)

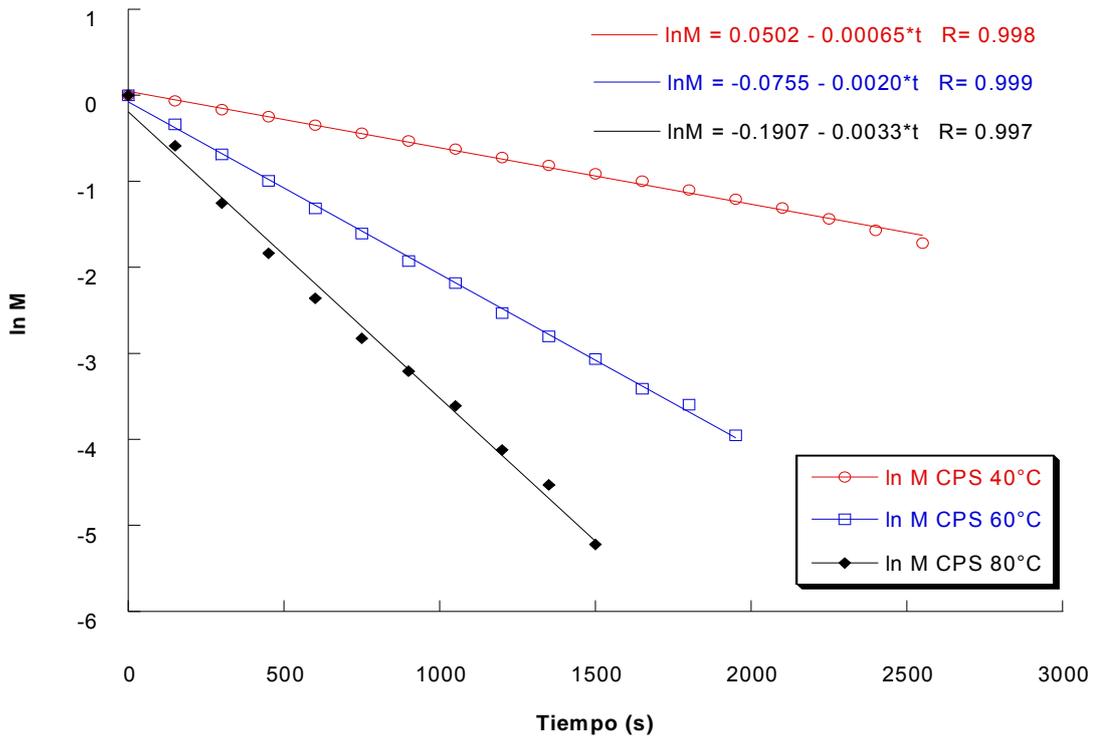


Figura 3.2. Secado isotérmico de solución de CPS 30% (p/v)

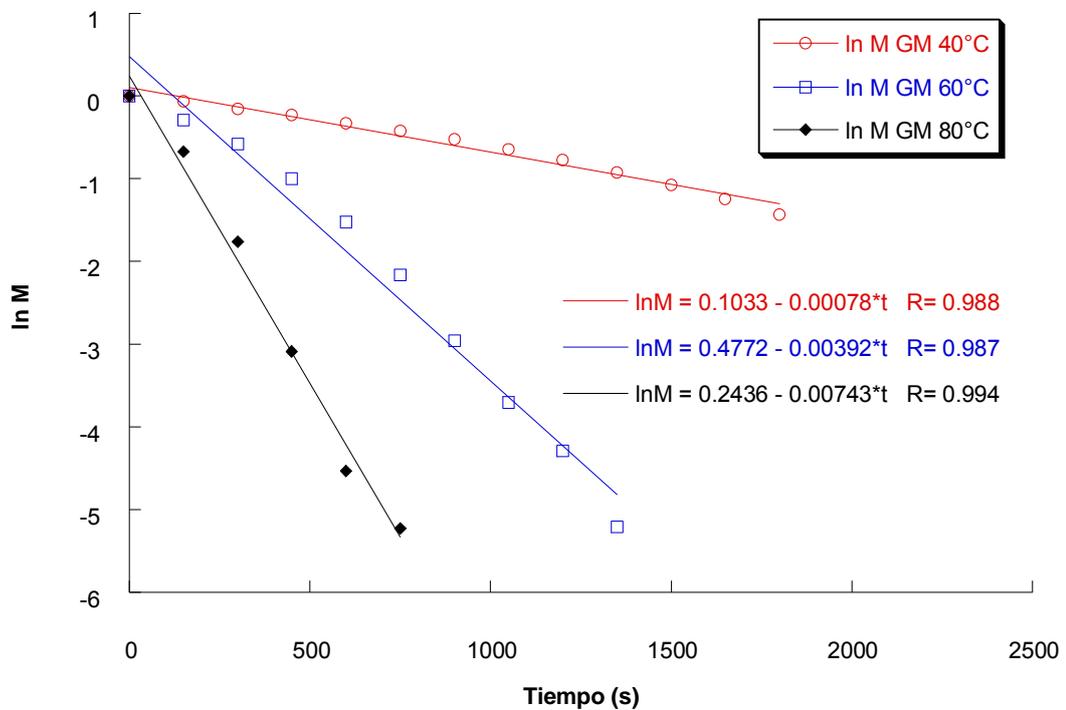


Figura 3.3. Secado isotérmico de solución de GM 30% (p/v)

Diversos autores observaron que el efecto de la temperatura sobre la difusividad en sistemas heterogéneos también puede ser descrito por la ecuación de Arrhenius, que corresponde a un sistema molecular activado. Según Iguaz et al. (2003), el coeficiente de difusión en función del inverso de la temperatura obedece a una relación exponencial. Este hecho fue constatado por Doymaz (2004), quien obtuvo una tendencia lineal del  $\ln D_{ef}$  en función de  $1/T$  para cubos de zanahoria. La difusión de la humedad sorbida se asume que es activada por la temperatura, y una relación de tipo Arrhenius es usada:

$$D = D_0 \exp -\frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

A partir de la forma lineal de la ecuación 21, es posible obtener la energía de activación:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Donde  $D_{ef}$  es el coeficiente de difusión ( $m^2/s$ ),  $D_0$  es el factor de Arrhenius ( $m^2/s$ ),  $E_a$  es la energía de activación (KJ/mol),  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  KJ/mol K) y  $T$  es la temperatura absoluta (K).

A partir del ajuste lineal del gráfico de  $\ln D_{ef}$  contra  $1/T$ , es posible obtener la energía de activación para cada uno de los biopolímeros estudiados. A medida de comparación en cuanto a  $E_a$  se refiere, se observa que el APS presenta las mayores energías, independientemente de la concentración, seguido por la GM y el CPS, respectivamente. La estimación de la energía de activación de estos biopolímeros provee un parámetro de discriminación cuantitativo y apunta a que el APS puede ser considerado como el más conveniente de los materiales de pared para proveer protección contra la oxidación a los lípidos encapsulados por secado por aspersión.

Los resultados obtenidos del secado isotérmico de soluciones acuosas preparadas con diferentes materiales de pared se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Evaluación de la energía de activación durante el secado isotérmico para diferentes materiales de pared.

<b>Energía de Activación (KJ/mol)</b>	<b>12.5% S.T.</b>	<b>30% S.T.</b>	<b>40% S.T.</b>
<b>APS</b>	54.906	49.739	44.522
<b>CPS</b>	45.296	37.481	26.909
<b>GM</b>	48.333	45.926	28.255

Ré (1998) señaló que materiales de pared adecuados, deben tener propiedades térmicas eficientes (difusividad efectiva baja y energía de activación alta) con la finalidad de proteger el material de centro durante el secado. La difusividad es una propiedad de transporte que permite el diseño y optimización del proceso de secado, y provee una medición de hasta cuando procede la velocidad de secado (Zogzas et al., 1994). De acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a la difusividad efectiva se observó que el orden de la difusión se incrementa con un aumento de la temperatura de secado pasando de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s.

Asimismo, la energía de activación provee una medida de la energía necesaria requerida para evaporar una masa de agua del material a ser secado, por lo que puede ser usada como un parámetro de discriminación para seleccionar el material de pared más adecuado para obtener microcápsulas por secado por aspersion (Pérez-Alonso et al., 2003). El efecto de la temperatura sobre la difusividad efectiva fue ajustado adecuadamente a una correlación de tipo Arrhenius con valores de r mayores a 0.90 para todos los materiales de pared analizados.

### 3.2. Estabilidad de la emulsión

La estabilidad de la emulsión fue analizada mediante almacenamiento en un horno a 50 °C por 16 h para examinar visualmente si hubo separación de fases (Beristain et al., 1999). La emulsión preparada con APS no presentó separación de fases y tampoco se aprecia aceite superficial, mientras que en la emulsión preparada con CPS si existe una ligera separación de fases y la presencia de aceite superficial. La emulsión de goma de mezquite presenta una ligera separación de fases pero en menor grado que el CPS; no se observa alguna capa aceitosa en la superficie.

Para corroborar estos resultados subjetivos de una forma cuantitativa, se procedió a determinar el índice de inestabilidad de la emulsión de acuerdo a la metodología propuesta por Elizalde et al. (1991) donde el índice de inestabilidad está dado por la ecuación (4).

Tabla 3.2. Evaluación del índice de inestabilidad de diferentes emulsiones.

<b>Biopolímero</b>	<b>Índice de inestabilidad (%)</b>
<b>APS</b>	0.1627
<b>CPS</b>	1.9042
<b>GM</b>	2.2325

De los valores obtenidos en la Tabla 3.2 para medir el índice de inestabilidad de las emulsiones, se puede observar que se presenta poca inestabilidad cuando las emulsiones son sometidas a presiones altas. Asimismo, de los materiales de pared estudiados, el APS presenta los valores más bajos en cuanto a inestabilidad se refiere, ya que los valores no llegan a la unidad, lo cual indica que presenta muy buena capacidad de absorción de agua.

### 3.3. Tamaño de partícula de la emulsión

El tamaño de partícula inicial de las emulsiones ( $d_{4,3}$ ) dependió en mayor medida del biopolímero usado como material de pared, aunque en todos los casos el tamaño de partícula fue menor a 1  $\mu\text{m}$ . La emulsión estabilizada con APS exhibió el más pequeño  $d_{4,3}$  ( $0.271 \pm 0.007 \mu\text{m}$ ), seguido por la emulsión preparada con GM ( $0.392 \pm 0.032 \mu\text{m}$ ), mientras que el tamaño de partícula más grande fue mostrado por la emulsión de CPS ( $0.403 \pm 0.020 \mu\text{m}$ ). El tamaño de partícula de todas las emulsiones permaneció prácticamente constante después de la homogenización hasta que fueron secadas por aspersion para obtener las microcápsulas. Por consiguiente, todas las emulsiones fueron consideradas ser altamente estables. Esto es importante debido a que ha sido implicado que las microcápsulas con mayores propiedades funcionales son aquellas obtenidas a partir de emulsiones estables (Ré, 1998).

Una primera ventaja de producir una emulsión más fina es que la emulsión es más estable. Una emulsión estable con material de centro en solución con material de pared es crítica en la microencapsulación. Para obtener una emulsión con gotas finas ( $< 2 \mu\text{m}$ ), se debe utilizar un agente encapsulante con buenas propiedades emulsificantes. El agente emulsificante disminuye la tensión superficial de las gotas y forma una barrera la cual ayuda a prevenir la coalescencia de las gotas. El tamaño de partícula de la emulsión puede ser un parámetro importante para determinar la estabilidad de la emulsión previa al secado, pero también puede afectar las características del polvo microencapsulado (Ré, 1998).

El efecto del tamaño de partícula de la emulsión sobre la retención y vida de anaquel de aceites cítricos secados por aspersion fue investigado por Risch y Reineccius (1988), usando goma arábica como material encapsulante. Se observó que tamaños de partícula más pequeños en la emulsión rindieron un mayor porcentaje en la retención total de aceite de naranja en los polvos secos. Resultados similares sugieren que la retención de volátiles durante la microencapsulación puede ser aumentada al reducir el tamaño de la emulsión (Reineccius, 1991; Ré y Liu, 1996; Sheu y Rosenberg, 1995).

Además de esto, otra ventaja señalada por Risch y Reineccius (1988), fue que emulsiones de partículas más pequeñas también rindieron polvos secos los cuales tuvieron menor aceite no encapsulado o superficial, debido a que el aceite en la superficie de las microcápsulas secas no tiene protección contra la oxidación. Por consiguiente, emulsiones más finas pueden contribuir a mantener el centro del producto en niveles aceptables por un periodo de tiempo largo, aunque esto no corresponde a una mayor vida de anaquel o a una mayor resistencia a la oxidación en el producto, ya que una mayor área superficial de las gotas atrapadas en la matriz encapsulante provee una posibilidad mayor para la oxidación una vez que el oxígeno ha permeado las partículas secadas por aspersion. Mientras que el tamaño de las partículas de la emulsión es sólo un factor que puede influenciar las características de las microcápsulas secadas por aspersion, es posible usar esta propiedad en conjunción con otros datos para obtener mejor estabilidad de la emulsión y una mayor carga en el centro de la matriz.

### **3.4. Análisis termodinámico de las microcápsulas de aceite de canola**

#### **3.4.1. Isotermas de adsorción**

En las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran las isotermas de adsorción de aceite de canola microencapsulado, las cuales fueron obtenidas a partir de los valores de adsorción de vapor de agua a diferentes  $a_w$  y temperatura. En general, el contenido de humedad en equilibrio se incrementa con un incremento en la actividad de agua, siendo mayor la ganancia de humedad a menor temperatura debido a que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma exotérmica. Los resultados revelan la dependencia de temperatura durante la adsorción de vapor de agua, ya que con un incremento en la temperatura la capacidad para adsorber moléculas de agua disminuye. Las constantes ( $M_0$ ,  $C$  y  $K$ ) fueron obtenidas a partir del ajuste de los valores experimentales de la isoterma con la ecuación de GAB para cada tipo de microcápsula bajo estudio (Tabla 3.3). El valor del módulo de la desviación media relativa ( $E$ ) fue menor al 5% para todos los casos, lo cual indica un buen ajuste de los datos experimentales. El contenido de humedad en la monocapa predicho con GAB fue de 5.557, 4.884 y 4.371 (g agua 100 g

s.s.<sup>-1</sup>) (correspondientes a  $a_w$  de 0.247, 0.290 y 0.262) para CPS, APS y GM, respectivamente, a 25°C. Se ha asumido que el valor de monocapa es un método para estimar la cantidad de agua ligada a sitios polares específicos en alimentos deshidratados y en ese valor de monocapa un producto debería ser estable contra el deterioro microbiano (Rahman y Labuza, 1999; Beristain et al., 2002; Azuara y Beristain, 2006).

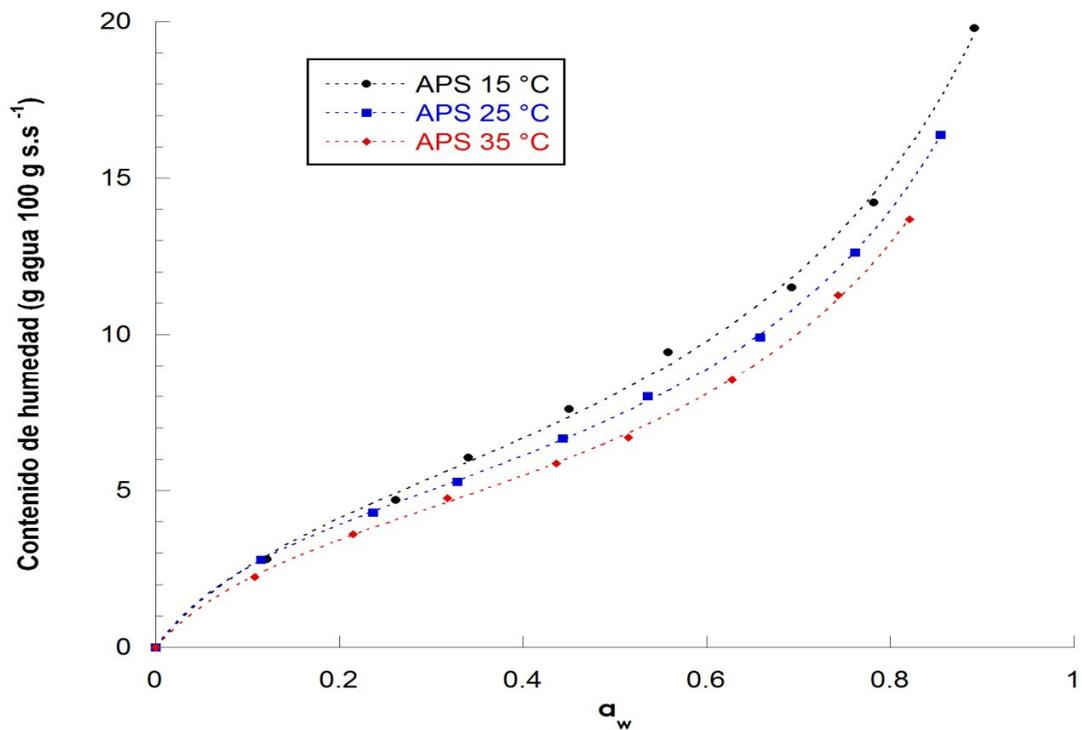


Figura 3.4. Isotherma de adsorción de microcápsulas de APS a 15, 25 y 35 °C.

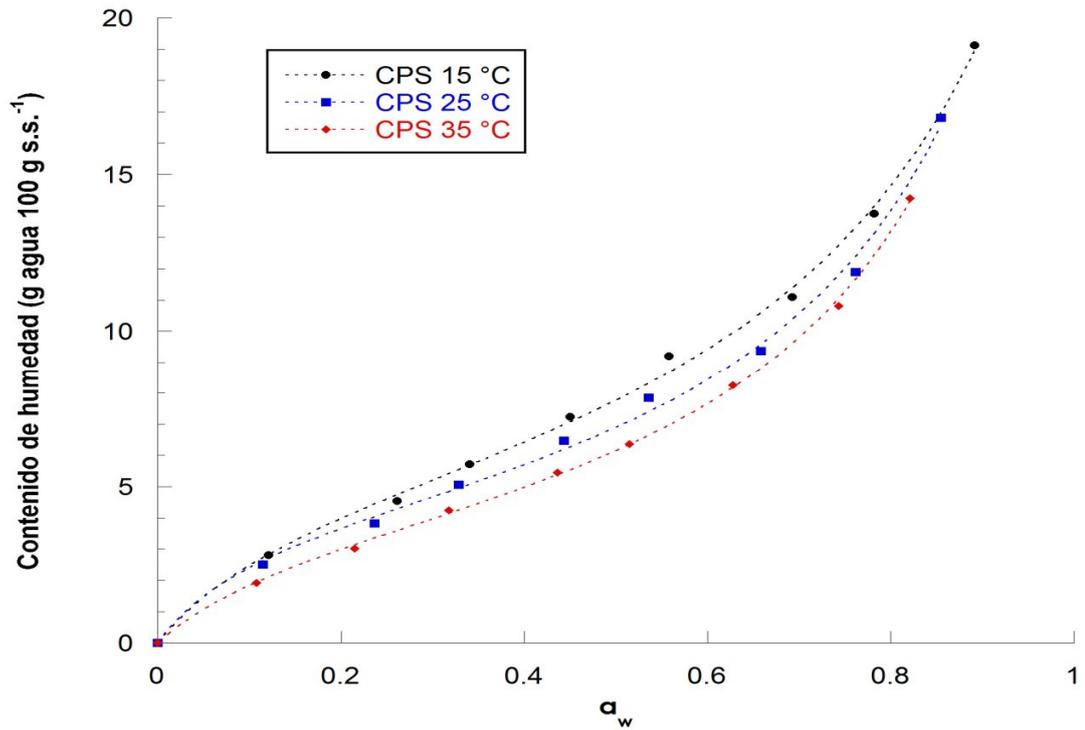


Figura 3.5. Isotherma de adsorción de microcápsulas de CPS a 15, 25 y 35 °C.

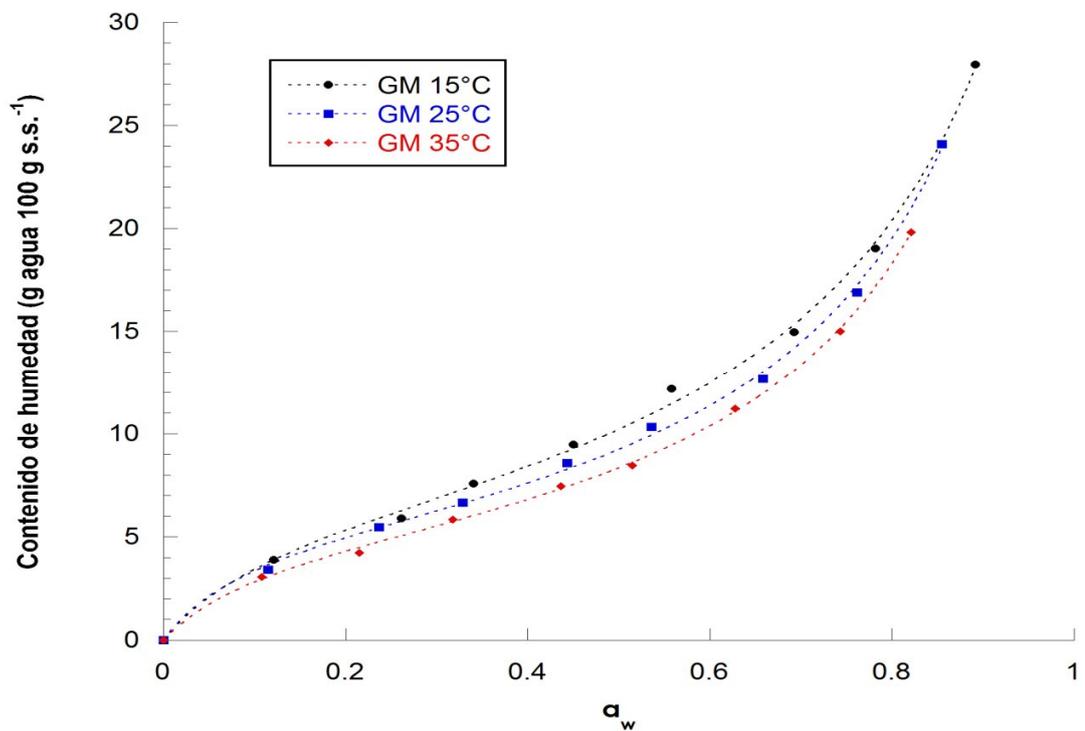


Figura 3.6. Isotherma de adsorción de microcápsulas de GM a 15, 25 y 35 °C.

Tabla 3.3. Valores estimados de los parámetros de la ecuación de GAB para las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros.

$T$ (°C)	$M_0$ (g agua 100 g s.s. <sup>-1</sup> )	$C$	$K$	$r^2$	$E$ (%)
<i>APS</i>					
15	5.677	7.991	0.811	0.998	3.007
25	4.884	10.018	0.834	0.999	0.730
35	4.432	8.861	0.843	0.999	1.262
<i>CPS</i>					
15	5.439	8.098	0.814	0.998	2.398
25	4.371	10.594	0.871	0.996	3.758
35	3.983	7.399	0.891	0.999	1.655
<i>GM</i>					
15	6.607	9.572	0.863	0.998	2.531
25	5.557	12.263	0.904	0.998	2.537
35	5.039	10.225	0.917	0.999	2.165

### 3.4.2. Entalpía diferencial e integral

Los materiales de pared pueden exhibir sitios activos con diferentes energías de interacción sobre su superficie (Rizvi y Benado, 1984). Todas las microcápsulas de aceite de canola mostraron una tendencia similar en la variación de su entalpía integral, independientemente de la naturaleza de la matriz de biopolímeros (Figura 3.7). La variación de la entalpía integral del aceite de canola microencapsulado fue incrementando y alcanzó un máximo a 10865, 6640 y 5068 J mol<sup>-1</sup> correspondiente a 4.038, 7.292 y 6.777 g agua 100 g s.s.<sup>-1</sup> para CPS, GM y APS, respectivamente. El

contenido de humedad donde fue detectada la máxima entalpía integral fue similar al contenido de humedad en la monocapa para CPS y ligeramente mayor para APS y GM (Tabla 4). Esto puede estar relacionado con la interacción del agua a los materiales alimenticios. Alrededor del contenido de humedad en la monocapa, el agua está más estrechamente ligada que el agua presente en las regiones de condensación de la isoterma. Al incrementarse el contenido de humedad, posiblemente causó hinchamiento de la matriz alimenticia propiciando la apertura de nuevos sitios de sorción de alta energía para la unión del agua. Este evento explica el incremento de la entalpía integral a bajos contenidos de humedad. Es importante notar que el cruce de la entalpía integral y diferencial corresponde a un contenido de humedad el cual es prácticamente similar al encontrado en la mínima entropía integral para las microcápsulas elaboradas con APS, GM y CPS. Asimismo, este cruce se presenta por arriba del calor latente de vaporización del agua, lo cual sugiere que las moléculas de vapor de agua interactúan con una energía alta siendo mayor la interacción con las microcápsulas de CPS, seguido de las de GM y por último las de APS, respectivamente.

Posteriormente, se observa una caída gradual en la entalpía integral a mayores contenidos de humedad. Esto es debido a que inicialmente, la adsorción ocurre en los sitios más activos disponibles y conforme estos sitios llegan a ser ocupados ocurre una interacción de las moléculas de vapor de agua con los sitios activos menos favorables y la formación de multicapas de vapor de agua adsorbida fueron las principales razones de la disminución de la entalpía integral conforme el contenido de humedad se incrementa. A bajos contenidos de humedad, los valores en la entalpía integral fueron mayores que el calor latente de vaporización del agua, indicando que la energía de interacción entre las moléculas de agua y los sitios de sorción fue mayor que la energía que mantiene unidas a las moléculas de agua en la fase líquida (Al-Muhtaseb, McMinn y Magee, 2004). Las microcápsulas preparadas con CPS son las que presentan la más alta entalpía integral (mayor interacción energética a bajos contenidos de humedad y, por consiguiente, mayor energía para la eliminación de agua), seguido por las microcápsulas de GM y de APS, respectivamente. La misma tendencia ha sido reportada para nuez de macadamia, yuca, proteínas alimenticias, papas y diversos

biopolímeros (Beristain et al., 1996; Aviara y Ajibola, 2002; Das y Das, 2002; McMinn y Magee, 2003; Pérez-Alonso et al., 2006).

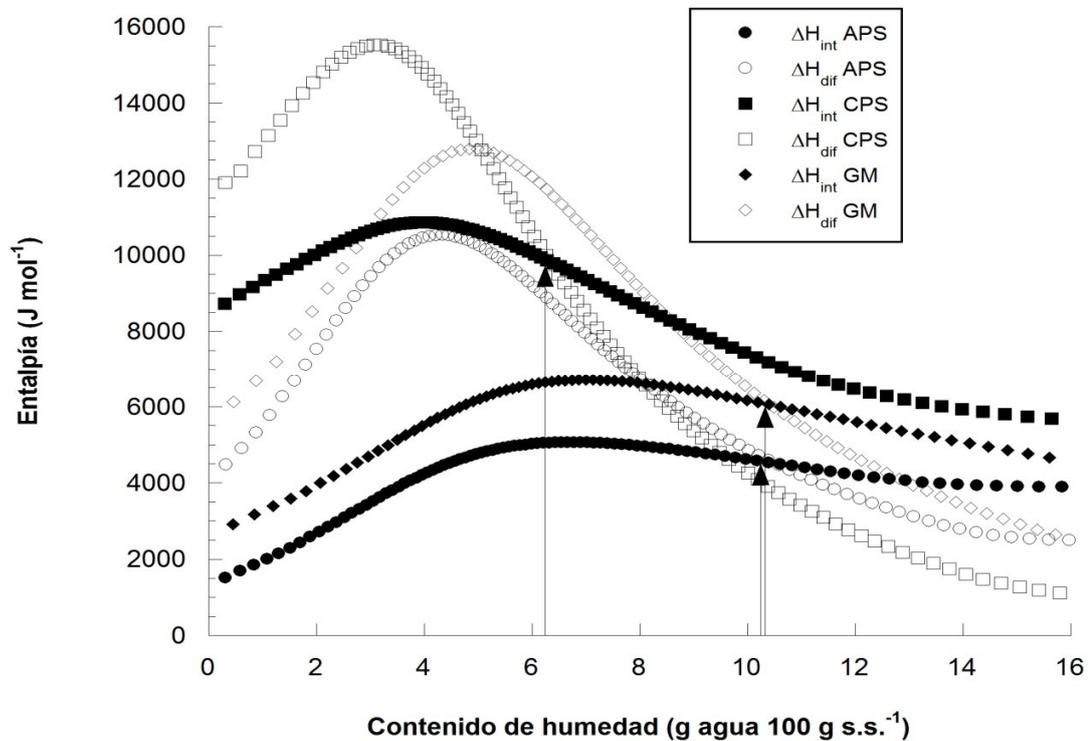


Figura 3.7. Entalpía de adsorción integral y diferencial como una función del contenido de humedad de aceite de canola microencapsulado con diferentes biopolímeros a 25 °C.

### 3.4.3. Entropía diferencial e integral (Mínima entropía)

Las variaciones en la entropía diferencial e integral con respecto al contenido de humedad para el aceite de canola microencapsulado con diferentes materiales de pared están representadas en la Figura 3.8. La intersección de las curvas es encontrada en la mínima entropía integral, y puede ser observado que, conforme las microcápsulas adsorben humedad, su entropía integral cae a un mínimo. Es en este punto que la estabilidad máxima puede ser asumida, debido a que las moléculas de agua están más ordenadas en el material microencapsulante (Beristain et al., 2002). En nuestros experimentos, el punto de máxima estabilidad a 25 °C se encontró en 9.426, 9.587 y

6.377 g agua 100 g s.s<sup>-1</sup>, (correspondientes a  $a_w$  de 0.510, 0.637 y 0.460) para GM, APS y CPS, respectivamente. Es importante notar que pese a que la mínima entropía integral ocurre en una determinada  $a_w$ , característica para cada microcápsula, los cambios en la entropía en la vecindad de este punto son tan pequeños que es conveniente establecer una zona de mínima entropía la cual resultó mayor para las microcápsulas de GM y APS que para aquellas preparadas con CPS a 15, 25 y 35 °C. A partir de un análisis visual, todas las microcápsulas de aceite de canola expuestas a la  $a_w$  correspondiente a la zona de la mínima entropía integral mostraron muy buenas propiedades de flujo. Sin embargo, a una  $a_w$  mayor a 0.762 las microcápsulas hechas con GM mostraron evidente apelmazamiento y pegajosidad, mientras que las microcápsulas de CPS mostraron incipiente apelmazamiento a una  $a_w$  de 0.855. Solamente las microcápsulas de APS permanecieron intactas a través de todo el intervalo de  $a_w$  experimental.

Posteriormente, se observa un ligero incremento conforme el agua ha cubierto la superficie del material y forma multicapas. Valores de mínima entropía pueden ser esperados donde enlaces fuertes entre el adsorbato y el adsorbente ocurren (Nunes y Rotstein, 1991), y por lo tanto, el agua está menos disponible para participar en reacciones de deterioro. Asimismo, una disminución en el valor de la mínima entropía integral es causado posiblemente por la localización del agua (pérdida de libertad rotacional y grado de aleatoriedad) debido a la gran fuerza de interacción de las moléculas de agua con el sólido (McMinn y Magee, 2003; Kaya y Kahyaoglu, 2007). Los valores de la entropía integral fueron negativos en magnitud. Tendencias similares han sido reportadas en la literatura para legumbres tropicales (Fasina et al., 1999), yuca (Aviara y Ajibola, 2002), soya (Aviara et al., 2002), chiles molidos (Arslan y Toğrul, 2005), cáscara de uva, pétalos de cártamo y condimentos (Kaya y Kahyaoglu, 2005; 2007) y nuez de macadamia (Domínguez et al., 2007).

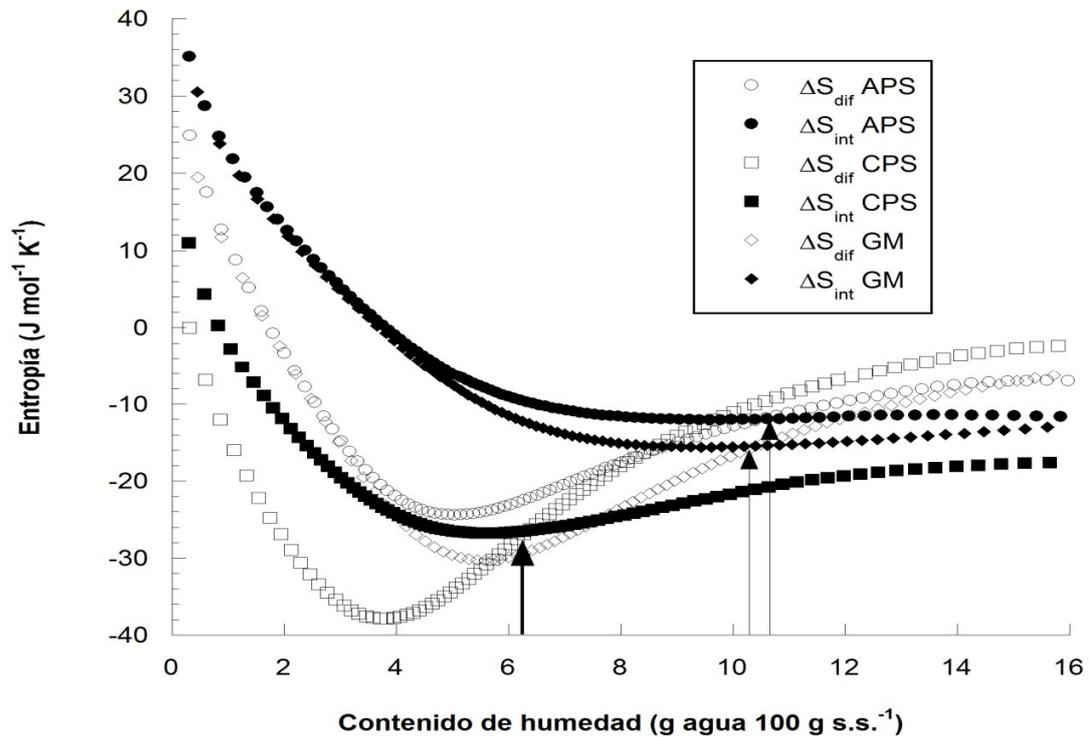


Figura 3.8. Variaciones en la entropía integral y diferencial a 25 °C como una función del contenido de humedad, para microcápsulas de aceite de canola elaboradas con diferentes biopolímeros.

El punto de mínima entropía integral, y teóricamente de máxima estabilidad, es diferente que los valores de monocapa calculados con la ecuación de GAB (Tabla 4). La entropía diferencial tuvo un mínimo en 5.580, 5.032 y 3.831  $\text{g agua} \cdot 100 \text{ g s.s.}^{-1}$  para las microcápsulas de GM, APS y CPS, respectivamente; estos valores fueron similares a los valores de monocapa de GAB debido a que el cambio máximo en la entropía fue provocado por la adsorción de agua sobre los sitios más activos. Sin embargo, este parámetro no significa orden o desorden total del sistema. La entropía diferencial representa la suma algebraica de la entropía integral en un nivel de hidratación en particular, más el cambio de orden o desorden después de que nuevas moléculas fueron adsorbidas por el sistema en el mismo nivel de hidratación. Si los valores del contenido de humedad correspondientes a la mínima entropía integral y la mínima entropía diferencial son diferentes, este nivel de hidratación en particular en la mínima

entropía diferencial no puede ser considerado como el punto de máxima estabilidad, debido a que no todos los sitios activos disponibles han sido ocupados en ese contenido de humedad en particular, y por consiguiente, es posible obtener después de este punto menores cambios diferenciales que provean un mejor ordenamiento de las moléculas de agua adsorbidas sobre el alimento (Beristain et al., 2002). El contenido de humedad en la mínima entropía diferencial en este caso fue similar al valor de monocapa de GAB debido a que el máximo cambio en la entropía fue provocado por la adsorción de agua sobre los sitios más activos. El valor de monocapa es la saturación de los grupos polares correspondientes al agua adsorbida en los sitios más activos. Todas las microcápsulas mostraron una disminución en la entropía diferencial a bajos contenidos de humedad, alcanzando un mínimo y posteriormente fueron incrementando conforme el contenido de agua aumentó. Esta tendencia ha sido observada en manzanas, aceite esencial de naranja encapsulado con goma de mezquite, goma arábica y de mezquite, mezcla de gomas-carbohidratos y nuez de macadamia (Nunes y Rotstein, 1991; Beristain et al., 2002; Pérez-Alonso et al., 2006; Domínguez et al., 2007).

Las condiciones para la máxima estabilidad de las microcápsulas de aceite de canola obtenidas a partir del análisis termodinámico son mostradas en la Tabla 3.4. Como se puede apreciar, es posible que la estructura de las microcápsulas preparadas con GM y APS sea capaz de ligar de forma ordenada un mayor contenido de humedad sin que provoque desestabilización del sistema. Asimismo, se observa que conforme la temperatura aumenta, la actividad de agua también se incrementa pero esta condición no afecta de manera significativa el contenido de humedad adsorbido por las microcápsulas.

Tabla 3.4. Predicción de las condiciones de máxima estabilidad para las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros.

		M <sup>1</sup>		M <sup>2</sup>	
		(g agua por 100 g de sólido seco)	a <sub>w</sub> <sup>1</sup>	(g agua por 100 g de sólido seco)	a <sub>w</sub> <sup>2</sup>
	15 °C	10.21	0.62	8.28 - 15.97	0.51 - 0.88
APS	25 °C	10.59	0.68	8.00 - 16.37	0.53 - 0.85
	35 °C	10.24	0.71	7.92 - 16.20	0.59 - 0.82
	15 °C	6.07	0.37	5.49 - 6.61	0.32 - 0.41
CPS	25 °C	6.38	0.46	5.10 - 6.52	0.34 - 0.47
	35 °C	6.10	0.49	5.36 - 7.14	0.43 - 0.57
	15 °C	10.13	0.49	8.66 - 12.58	0.41 - 0.60
GM	25 °C	10.40	0.55	8.57 - 12.68	0.44 - 0.66
	35 °C	10.16	0.59	8.31 - 13.23	0.50 - 0.69

M<sup>1</sup> and a<sub>w</sub><sup>1</sup> = Contenido de humedad y actividad de agua en la mínima entropía integral, respectivamente.

M<sup>2</sup> and a<sub>w</sub><sup>2</sup> = Intervalo de humedad y actividad de agua donde la mínima entropía integral permanece prácticamente constante, respectivamente.

#### 3.4.4. Energía libre de Gibbs

En las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 se muestran la variación en la energía libre de Gibbs para la adsorción de vapor de agua con respecto al contenido de humedad para cada una de las microcápsulas. La energía libre necesaria para transferir una molécula de agua del estado vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad alimento seco-agua e indica el grado de espontaneidad del proceso de adsorción, donde valores más negativos reflejan un proceso de adsorción más favorable energéticamente (Bhattacharya, Naiya, Mandal y Das, 2008). Se observa que las microcápsulas con GM son las que necesitan menor energía para llevar una molécula de agua en estado de vapor al estado adsorbido, seguido de las microcápsulas preparadas con APS y CPS, respectivamente. Lo anterior demuestra que las microcápsulas de GM son más higroscópicas (en virtud de que las moléculas se adsorben con menos energía) y que el proceso de adsorción se lleva a cabo de forma espontánea. De los análisis para observar la variación de  $\Delta G$  vs contenido de humedad a diferentes temperaturas, se aprecia que se necesita más energía libre para que se adsorba una molécula de agua al aumentar la temperatura para cada tipo de microcápsulas.

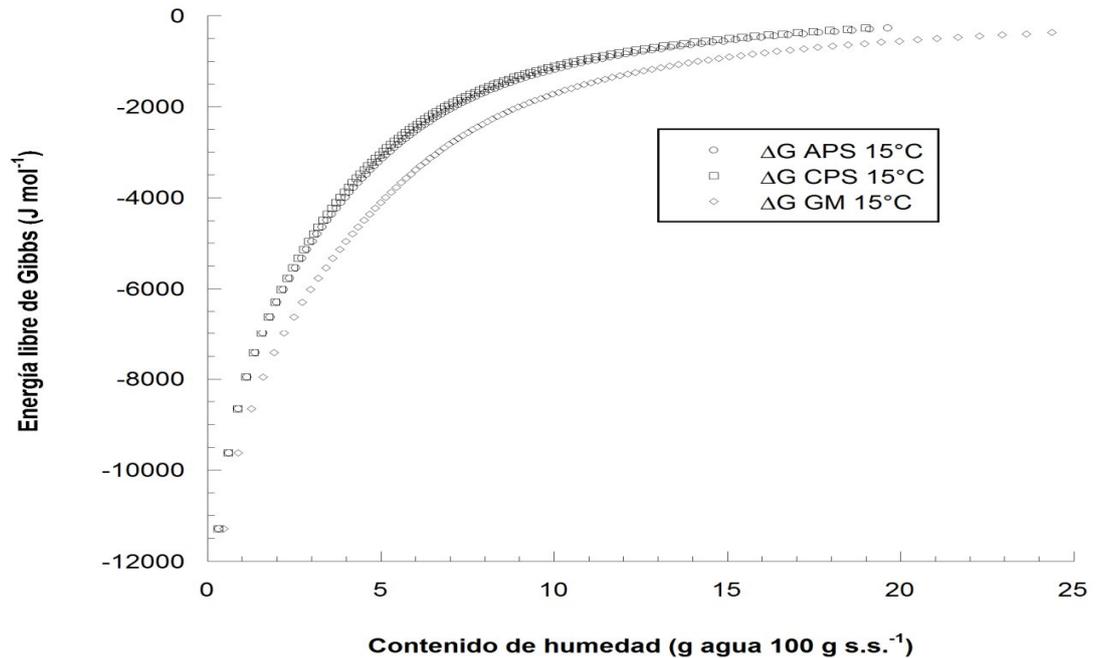


Figura 3.9. Variación en la energía libre de Gibbs a 15 °C como una función del contenido de humedad, para microcápsulas de aceite de canola elaboradas con diferentes biopolímeros.

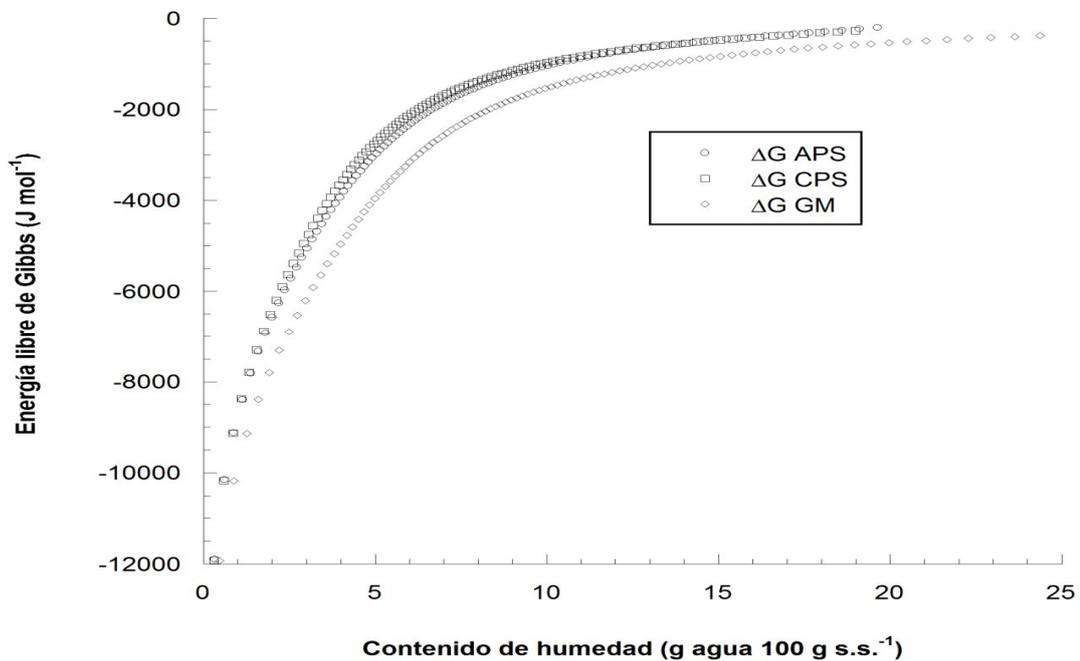


Figura 3.10. Variación en la energía libre de Gibbs a 25 °C como una función del contenido de humedad, para microcápsulas de aceite de canola elaboradas con diferentes biopolímeros.

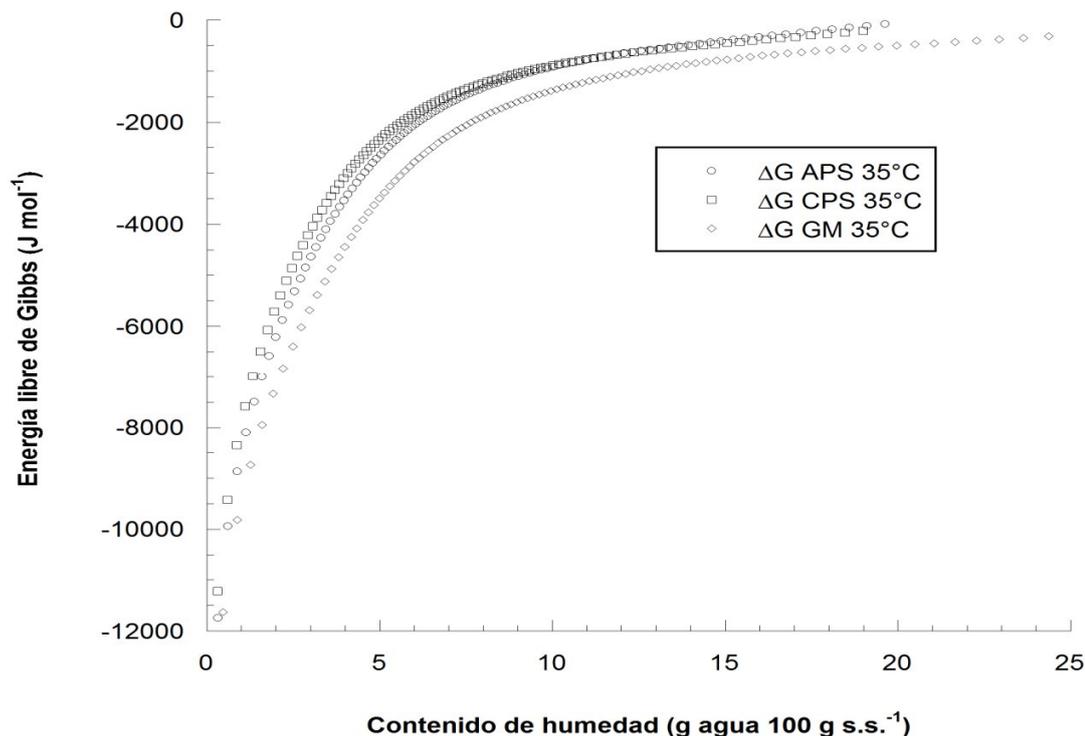


Figura 3.11 Variación en la energía libre de Gibbs a  $35^\circ\text{C}$  como una función del contenido de humedad, para microcápsulas de aceite de canola elaboradas con diferentes biopolímeros a  $35^\circ\text{C}$ .

### 3.4.5. Compensación entalpía-entropía integral

En la Figura 3.12 se muestra la compensación entalpía integral-entropía integral para la adsorción de vapor de agua en las microcápsulas estudiadas. Dos líneas rectas correspondientes a dos zonas de adsorción ( $T_{B1}$  y  $T_{B2}$  relacionadas a baja  $a_w$  y alta  $a_w$ , respectivamente) son identificadas de forma clara para las microcápsulas hechas con diferentes matrices de biopolímeros a) la primera en un intervalo de  $a_w$  de 0 a 0.68, 0.55 y 0.46 controlada por la entropía ( $T_{B1} = 99.84 \pm 16.21 < T_{hm} = 297.93 \text{ K}$ ;  $T_{B1} = 106.08 \pm 20.05 < T_{hm} = 297.93 \text{ K}$  y  $T_{B1} = 69.08 \pm 15.69 < T_{hm} = 297.93 \text{ K}$ ) para APS, GM y CPS, respectivamente. Asimismo, la segunda b) la cual es controlada por la entalpía, se presenta en un intervalo de  $a_w$  de 0.46, 0.55 y 0.68 a 0.892 ( $T_{B2} = 451.06 \pm 68.61 > T_{hm} = 297.93 \text{ K}$ ;  $T_{B2} = 492.49 \pm 98.36 > T_{hm} = 297.93 \text{ K}$  y  $T_{B2} = 556.96 \pm 193.99 > T_{hm} =$

297.93 K) para CPS, GM y APS, respectivamente. Los valores de entalpía y entropía integral donde se presentó el cambio de pendiente y el cruce fueron interrelacionados a la correspondiente  $a_w$ , la cual fue obtenida de los datos experimentales.

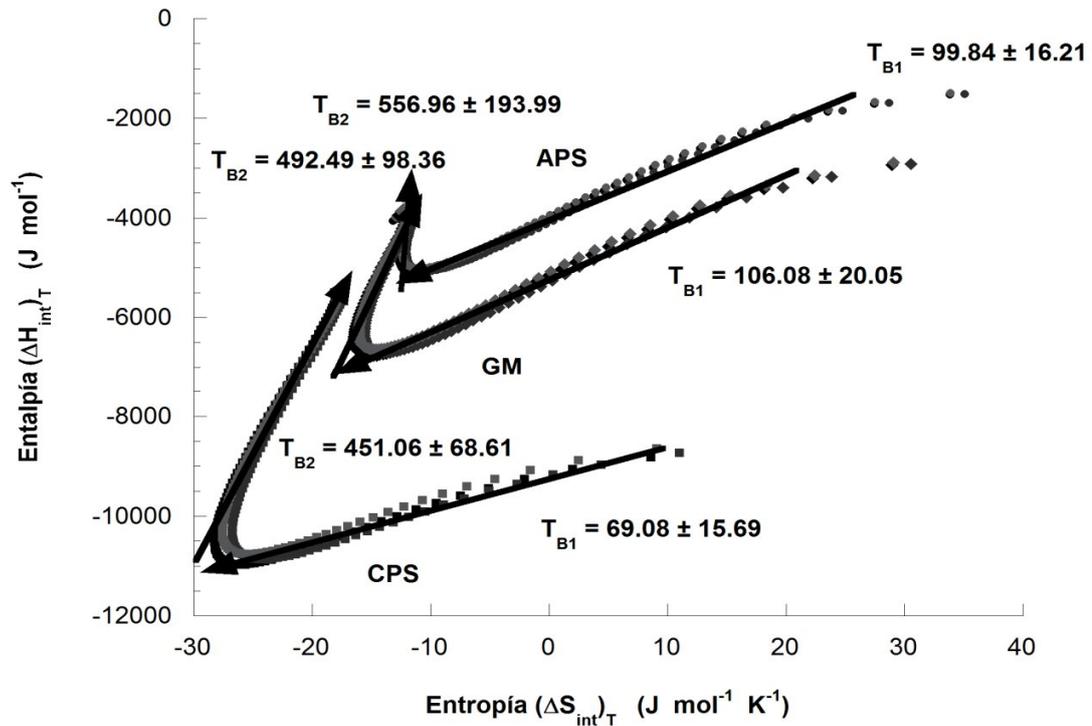


Figura 3.12. Compensación entalpía integral-entropía integral para la adsorción de vapor de agua por las microcápsulas de aceite de canola hechas con diferentes biopolímeros a 15, 25 y 35 °C.

La compensación entalpía-entropía ha mostrado que durante la adsorción de vapor de agua en alimentos, a humedades relativas bajas el proceso es controlado por la entropía, mientras que a humedades relativas intermedias y altas el proceso es controlado por la entalpía (Beristain et al., 1996; Azuara y Beristain, 2006). Es decir, a humedades bajas los mecanismos de adsorción de vapor de agua son función de la microestructura del alimento, en cambio a humedades altas el proceso es controlado por interacciones energéticas relacionadas con la composición química del alimento. De

acuerdo a Leffler (1955), si  $T_B > T_{hm}$ , el proceso es controlado por la entalpía; y si por el contrario  $T_B < T_{hm}$ , entonces el proceso es controlado por la entropía.

En el gráfico se puede observar que las microcápsulas elaboradas con APS y GM, mostraron una mayor zona de adsorción controlada por la entropía a bajas  $a_w$ , mientras que las microcápsulas de CPS mostraron una zona de adsorción entrópica y otra entálpica de similar magnitud. Asimismo, puede ser observado que las microcápsulas de CPS mostraron mayor adsorción en la zona controlada por la entalpía con respecto a las de GM y APS. Estos resultados concuerdan con los valores de entalpía integral en donde se encontró que la mayor interacción adsorbato-adsorbente se presenta en las microcápsulas de CPS, seguida por las microcápsulas de GM y APS. Es importante notar que el control entrópico termina en el punto de mínima entropía integral e inmediatamente después inicia el control entálpico. Esto fue comprobado al realizar la intersección en donde ocurre el cambio en las zonas de adsorción, encontrando que para APS, GM y CPS el cambio se presenta prácticamente en la  $a_w$  correspondiente a la mínima entropía. Este comportamiento también fue observado por Azuara y Beristain (2007) al estudiar la adsorción de agua en proteína de suero de leche.

Los fenómenos físicos, tales como la adsorción, a menudo son evaluados en base a la teoría isocinética o compensación entalpía-entropía (McMinn y Magee, 2003). Ésta afirma que la compensación surge debido a cambios en la interacción adsorbato-adsorbente, y que existe una relación lineal entre la entalpía y la entropía de la reacción. La temperatura isocinética, evaluada a partir de la pendiente de la gráfica, representa la temperatura a la cual todas las reacciones en serie proceden a la misma velocidad. Para comprobar la existencia de barreras entrópicas en la zona de humedades bajas, conviene calcular el volumen de microporos de las microcápsulas, utilizando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Azuara y Beristain, 2007).

### 3.4.6. Contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos

Los gráficos de Dubinin-Radushkevich de los valores de adsorción para todas las microcápsulas mostraron linealidad en la región de baja  $a_w$ , pero se desviaron de la linealidad a  $a_w(s)$  más altas como se muestra en la Figura 3.13. La desviación posterior de la gráficas de Dubinin-Radushkevich de la linealidad sugiere el llenado completo del volumen de microporos disponibles (Fletcher y Thomas, 2000). Este comportamiento también fue observado en el análisis termodinámico de diversos productos de yogurt (Azua y Beristain, 2006). Los contenidos de humedad adsorbida correspondiente al volumen de microporos ( $n_o$ ) y a la mínima entropía integral están dados en la Tabla 6. Como puede ser observado, el valor de ( $n_o$ ) es diferente para cada una de las microcápsulas analizadas debido a diferencias en la estructura microporosa inherentes a cada material de pared e inducida por una homogenización a presión elevada y al método de secado.

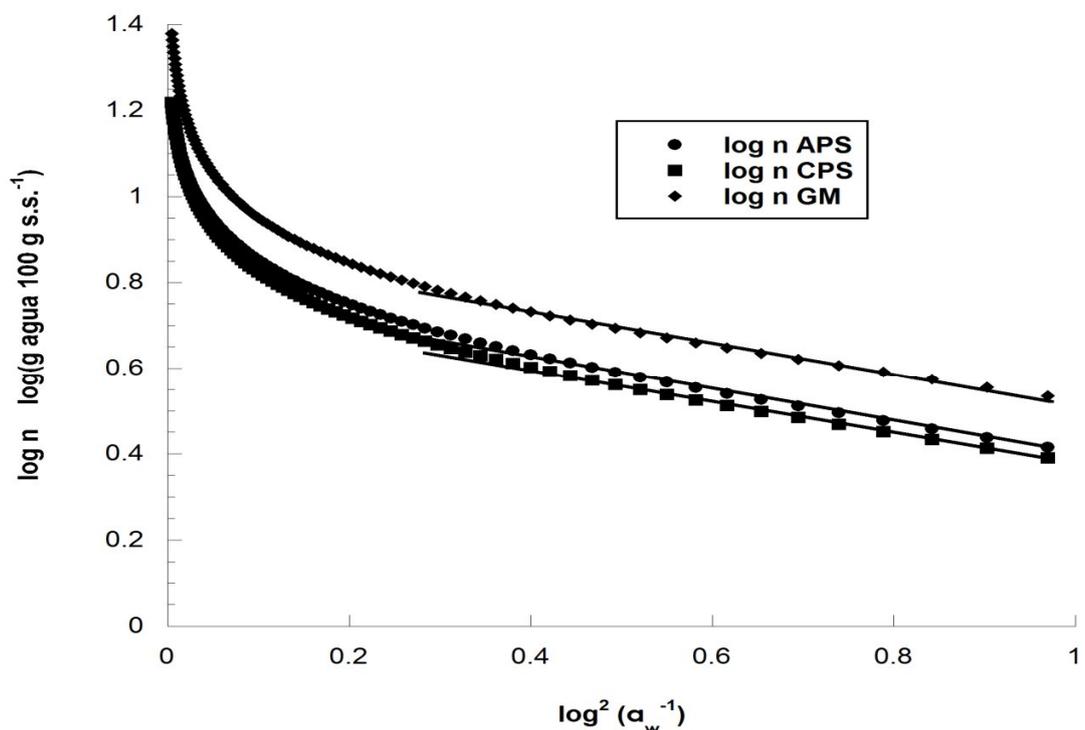


Figura 3.13. Gráfico de Dubinin-Radushkevich para la adsorción de vapor de agua en aceite de canola microencapsulado en diferentes biopolímeros.

Debe hacerse notar que para cada biopolímero el contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos y a la mínima entropía integral fue similar para las microcápsulas de GM y CPS, pero diferentes para APS. Lo anterior demuestra que la mínima entropía integral ocurre cuando se llenan los microporos del alimento (diámetro del poro < 2 nm); por lo tanto, en estos pequeños poros los efectos estéricos y otros asociados con la proximidad de las paredes del poro (efectos entrópicos) son predominantes y la difusión es controlada por interacciones entre las moléculas del agua y las paredes del poro (Fletcher y Thomas, 2000). En la Tabla 3.5 se muestran los valores de la constante  $B$  (valores más pequeños indican mayor homogeneidad), y se observa que fue menor para CPS el cual presenta menor volumen de microporos seguido por las microcápsulas de GM y APS las cuales mostraron valores más grandes que les proporcionaron un mayor volumen de microporos.

Tabla 3.5. Parámetros de Dubinin-Radushkevich para las isotermas de adsorción de las microcápsulas y contenido de humedad en la mínima entropía integral a 25 °C.

Biopolímero	$n_o$ (g H <sub>2</sub> O/100 g d.s.)	$B$	$r^2$	Humedad en la mínima ( $\Delta S_{int}$ ) <sub>T</sub> (g H <sub>2</sub> O/100 g d.s.)
GM	9.117 ( $a_w=0.490$ )	0.496	0.969	9.426 ( $a_w=0.510$ )
CPS	6.262 ( $a_w=0.450$ )	0.447	0.990	6.377 ( $a_w=0.460$ )
APS	7.054 ( $a_w=0.477$ )	0.470	0.967	9.587 ( $a_w=0.637$ )

### 3.4.7. Teoría cinética del bloqueo de poro

En la Figura 3.14 se aprecia la  $a_w$  a la que se presenta el bloqueo de poro el cual ocurrió cuando la adsorción de vapor de agua se realizó en un ambiente con humedades relativas de 64.3, 52.9 y 43.2 % ( $a_w = 0.643, 0.529$  y  $0.432$  para APS, GM y CPS, respectivamente), confirmando los resultados termodinámicos obtenidos con la mínima entropía integral, la compensación entalpía-entropía y el volumen de microporos. Después de llenar los microporos, las moléculas de agua interaccionan con otras moléculas de agua en la boca de los poros y comienzan a llenar los mesoporos (2 nm < diámetro < 50 nm), donde las fuerzas de superficie y capilaridad controlan la

difusión y los macroporos (diámetro > 50 nm) donde las características del poro afectan muy poco la adsorción. En esta zona, la entropía integral comienza a aumentar y el proceso es controlado por mecanismos entálpicos.

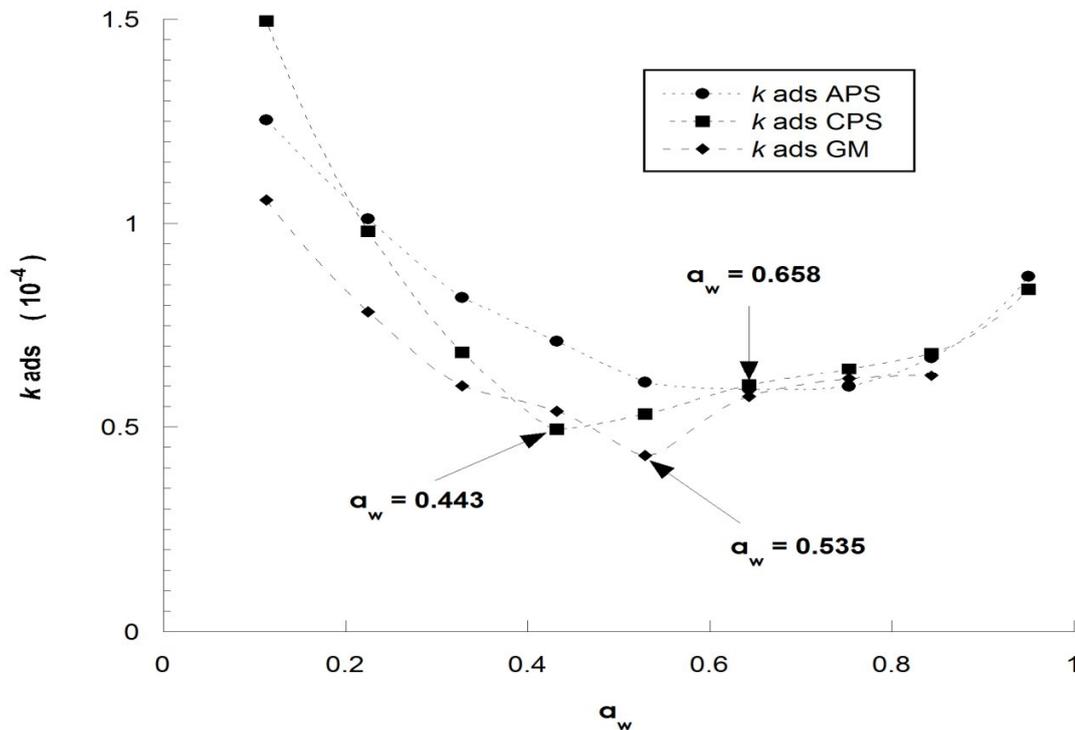


Figura 3.14. Cinéticas de adsorción de vapor de agua en aceite de canola microencapsulado en diferentes biopolímeros a diferentes  $a_w$  a 25 °C.

El tamaño de los poros del alimento influye en la cinética de adsorción, porque determina la humedad relativa en la que se forma una resistencia en la boca de los poros. El efecto de bloqueo de poro posiblemente permita explicar cómo se relaciona la cinética de adsorción a diferentes humedades relativas con los estados de equilibrio y la estabilidad de los alimentos. Los microporos del alimento terminan de llenarse a una actividad de agua determinada, y en ese momento se crea una resistencia en la boca de los poros, que disminuye la velocidad de adsorción de las moléculas de agua. Al mismo tiempo, comienzan a interactuar con menor energía en la boca del poro moléculas de agua con otras moléculas de agua, formando una segunda capa con mayor movimiento

que incrementa la entropía integral (Azua y Beristain, 2007). De todo lo anterior es aceptable suponer que mientras ocurre el llenado de los microporos, la difusión es controlada por interacciones entre las moléculas de agua que se difunden y las paredes del poro; es decir, la adsorción se desarrolla por mecanismos entrópicos y la fuerza impulsora del cambio es la diferencia en la actividad de agua del alimento y la humedad relativa del ambiente. Dentro de los microporos las moléculas de agua se acomodan ordenadamente, por lo que mientras exista volumen de microporos disponible, las moléculas se adsorberán disminuyendo su entropía integral. El mínimo de entropía integral se presentará en la humedad relativa (o  $a_w$  del alimento) donde se llenen todos los microporos y aparecerá inmediatamente después un incremento de la resistencia en la boca de los poros que disminuirá la velocidad de adsorción de vapor de agua. Azua y Beristain (2007) reportaron que el CPS presentó un mínimo de entropía integral cuando la proteína adsorbió 8.3 g H<sub>2</sub>O.100 g s.s., que correspondió a una  $a_w$  de 0.49. Asimismo, encontraron que el bloqueo de poro ocurrió cuando la adsorción de vapor de agua se realizó en un ambiente con humedad relativa del 50% ( $a_w = 0.5$ ), confirmando los resultados termodinámicos obtenidos con la compensación entalpía-entropía y el volumen de microporos. Estos resultados fueron similares a los obtenidos en este trabajo, donde las moléculas de agua después de este punto se adsorberán con energías menores incrementando su movilidad y en consecuencia su entropía integral.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

- La ecuación de GAB fue útil para modelar la adsorción de humedad de las microcápsulas de todos los materiales de pared en un rango de  $a_w$  de 0.121 – 0.892 a 15, 25 y 35 °C.
- La mínima entropía integral es propuesta como un indicador de las condiciones de almacenamiento y empaquetado más adecuadas, con la correspondiente  $a_w$  disponible a partir de la isoterma de adsorción, útil para recomendar la humedad relativa a la que debe almacenarse un producto.
- Con base en los resultados obtenidos del análisis termodinámico se proponen las siguientes condiciones de almacenamiento del aceite de canola microencapsulado con la finalidad de lograr una mayor estabilidad:

Aislado de proteína de soya: almacenamiento a una  $a_w$  de 0.62, 0.68 y 0.71 a 15, 25 y 35 °C.

Concentrado de proteína de suero: almacenamiento a una  $a_w$  de 0.37, 0.46 y 0.49 a 15, 25 y 35 °C.

Goma de mezquite: almacenamiento a una  $a_w$  de 0.49, 0.55 y 0.59 a 15, 25 y 35 °C.

- Las microcápsulas de CPS presentaron la mayor interacción para la adsorción de vapor de agua seguido de GM y APS, respectivamente.
- Las microcápsulas preparadas con GM fueron más higroscópicas y el proceso de adsorción de vapor de agua se llevó a cabo de manera más espontánea que aquellas preparadas con APS y CPS.

- Todas las microcápsulas mostraron dos zonas de adsorción: una a bajos contenidos de humedad controlada por mecanismos entrópicos, y otra a contenidos de humedad más altos controlada por mecanismos entálpicos.
- Las cinéticas de adsorción de vapor de agua demostraron que el bloqueo de poro se presenta cuando las moléculas se han ordenado en la matriz alimenticia en un determinado contenido de humedad el cual corresponde a la mínima entropía integral obtenida del estudio termodinámico, propuesta como el punto de mayor estabilidad de los productos deshidratados.
- La mínima entropía integral en conjunto con la correspondiente actividad de agua obtenida a partir de la isoterma de adsorción proporcionó un conjunto de indicadores confiables para establecer las condiciones de almacenamiento más apropiadas para cada tipo de microcápsula (temperatura y actividad de agua). Adicionalmente, es posible predecir para cada microcápsula, dependiendo de la naturaleza de su material de pared, la zona de actividad de agua donde la mínima entropía permanece prácticamente constante. En este trabajo las microcápsulas elaboradas con aislado de proteína de soya y goma de mezquite mostraron una mínima entropía integral que prácticamente permaneció sin cambio en un intervalo de actividad de agua mayor que el de las microcápsulas de concentrado de proteína de suero de leche. Esto es de suma importancia, debido a que provee de valiosa información al fabricante de alimentos para discriminar cuál material de pared es más probable que provea un producto estable en un intervalo más amplio de condiciones de almacenamiento.

## CAPÍTULO 5

### REFERENCIAS

- Aguerre, R. J., Suarez, C. y 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*. 51:1547–1549.
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., y Magee, T. R. A. 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62, 135–142.
- Arslan, N., y Toğrul, H. 2005. Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133–145.
- Aviara, N. A., y Ajibola, O. O. 2002. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering*, 55, 107–113.
- Aviara, N. A., Ajibola, O. O., y Dairo, U. O. 2002. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering*, 83, 423–431.
- Anandaraman S. y Reineccius G. A. 1987. Analysis of encapsulated orange peel oil. *Perfumer and Flavorist*. 12:33-39.
- AOAC. 1995. Official methods of analysis, Association of Official Analytical Chemists, 14th Ed. Washington, D. C.
- Apostolopoulos, D. y Gilbert, S. G. 1990. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*. 55:475–477.
- Azuara E. y Beristain C. I. 2006. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*. 24:1501-1507.
- Azuara E. y Beristain C.I. 2007. Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de agua en proteína de suero de leche. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 6(3): 359-365.
- Bangs W. E. y Reineccius G. A. 1988. Corn starch derivatives: possible wall materials for spray-dried flavour manufacture. In: *Flavour Encapsulation*; Reineccius G. A. y Risch S. J. Eds.; American Chemical Society. Washington D. C. Pp 12-28.
- Bangs W. E. y Reineccius G. A. 1990. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *Journal of Food Science*. 55(5): 1356-1358.
- Barrozo M. A. S., D. J. M. Sartori y J. T. Freire. 1998. Secagem de grãos em camada fina: um estudo sobre as equações de secagem. *Revista Brasileira de Engenharia Química*. Vol. .XIV No. 1.
- Beristain C. I. y Azuara E. 1990. Maximum stability in dehydrated products. *Ciencia (México)*, 41:229-236.

- Beristain C. I. y Vernor-Carter E. J. 1994. Utilization of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*. 12:1727-1733.
- Beristain C. I., Díaz R., García H. S. y Azuara E. 1994. Thermodynamic behavior of green whole and decaffeinated coffee beans during adsorption. *Drying Technology*. 12:1221–1233.
- Beristain C. I. y Vernor-Carter E. J. 1995. Studies on the interaction of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*. 13 (1&2):455-461.
- Beristain C. I., García H. S. y Azuara E. 1996. Enthalpy–entropy compensation in food vapour sorption. *Journal of Food Engineering*. 63:405–415.
- Beristain C. I., García H. S. y Vernor-Carter E. J. 1999. Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and maltodextrin blends as wall materials for spray dried encapsulated orange oil. *Journal of Food Science and Technology International*. 5(4): 353-356.
- Beristain C. I., García H. S. y Vernor-Carter E. J. 2001. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 34:398-401.
- Beristain C. I., Azuara E. y Vernor-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*. 67(1):206-211.
- Beristain C. I., Azuara E., Tamayo T. y Vernor-Carter E. J. 2003. Effect of caking and stickiness on the retention of spray-dried encapsulated orange peel oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 83:1613-1616.
- Bhandari B. R., Dumoulin E. D., Richard H. M. J. Noleau I. y Lebert A. M. 1992. Flavor encapsulation by spray drying : application to citral and linalyl acetate. *Journal of Food Science*. 57:217-221.
- Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 137, 529-541.
- Bimbenet, J. J., Bonazzi, C., Dumoulin, E. 2002. Drying of foodstuffs. Drying'2002 – In: Proceeding of the 13th international drying symposium (pp. 64–80).
- Braibanti A., Foscaro E. y Palmia F. 1990. Water activity and pseudo-activity coefficient of sorbed water. *Journal of Food Engineering*. 12(4): 307-324.
- Brazel, C. S. 1999. Microencapsulation: Offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World*, 44, 388–393.

- Brunauer, S., Emmet, P.H., y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Chemistry Society*, 60, 309.
- Burin L., Jouppila K., Roos Y., Kansikas y Buera M. P. 2000. Color formation in dehydrated modified whey powder systems as affected by compression and Tg. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 48:5263-5268.
- Chandler D. 2002. Two faces of water. *Nature*. 417:491.
- Chen Z. Y., Chan P. T., Kwan K. Y., y Zhang A. 1997. Reassessment of the antioxidant activity of conjugated linoleic acids. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 74(6): 749-753.
- Chin S. F., Liu W., Storkson J. M., Ha Y. L. y Pariza M. W. 1992. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens. *Journal of Food Composition and Analysis*. 5: 185-197.
- Chirife J. e Iglesias H. A. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. *Journal of Food Technology*. 13:159-174.
- Chirife, J. y Buera, M. D. P. 1994. A critical review: water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/semimoist food systems, *Journal of Food Science*, 59, 921.
- Chuy L. E. y Labuza T. P. 1994. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *Journal of Food Science*. 59:43-46.
- Connor W. E. 2000. Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *American Journal of Clinical Nutrition*. 71:171S-175S.
- Corrigan, O. I. 1995. Thermal analysis of spray dried products. *Thermochimica Acta*, 248, 245-258.
- Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
- Dandamrongrak R., G. Young y R. Mason. 2002. Evaluation of various pre-treatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models, *Journal of Food Engineering*. 55:139-146.
- Das M. y Das S.K. 2002. Analysis of moisture sorption characteristics of fish protein myosin. *International Journal of Food Science and Technology*. 37: 223-227.
- Deasy P. 1983. *Microencapsulation and related drug process*. Marcel Dekker Inc. New York. Pp. 21-59.
- Desai, K. G. H., y Park, H. J. 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361-1394.
- Desobry, S. A., Netto, F. M., y Labuza, T. B. 1997. Comparison of spray-drying, drum drying and freeze-drying for (1-3, 1-4)- $\beta$ -carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science*, 62, 1158-1162.
- Dickinson E. y Stainsby G. 1982. *Colloids in foods*. London: Applied Science Publishers. 750 p.

- Dickinson E. 1992. An introduction to food colloids. Oxford University Press. 216 p.
- Diosady L. L., Rizvi S. S. H., Cai W. y Jagdeo D. J. 1996. Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal of Food Science*. 61:204–208.
- Domínguez I. L., Azuara E., Vernon-Carter E. J. and Beristain C. I. 2007. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering* 81: 566–571.
- Doymaz I. 2004. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. *Journal of Food Engineering*. 61:359-364.
- Drusch, S., 2006. Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. *Food Hydrocolloids*. doi:10.1016/j.foodhyd.2006.08.007.
- Drusch S., Serfert Y., Van Den Heuvel A. y Schwarz K. 2006. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil encapsulated in an amorphous matrix containing trehalose. *Food Research International*. 39:807-815.
- Dubernet, C., y Benoit, J. P. 1986. La microencapsulation: Ses techniques et ses applications en biologie. *L'actualité chimique*.(Décembre), 19–28.
- Duckworth, R. B. 1962. Diffusion of solutes in dehydrated vegetables, *Recent Adv. Food Sci.*, J. Hawthorn and M. Leitch, eds., Butterworths, London, pp. 46 – 49.
- Dziezak, J. D. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*(April), 136–151.
- Elizalde B. E., Pilosof A. M. R. y Bartholomai G. B. 1991. Prediction of emulsion instability from emulsion composition and physicochemical properties of proteins. *Journal of Food Science*. 56(1):116-120.
- Fäldt P. y Bergenståhl B. 1995. Fat encapsulation in spray-dried food powders. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 72(2) : 171-176.
- Fasina, O. O., Ajibola, O. O., & Tyler, R. T. (1999). Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Engineering*, 42, 405–418.
- Fleming, R. S. 1921. The spray process of drying. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 447–449.
- Fletcher A.J. y Thomas K.M. 2000. Compensation effect for the kinetics of adsorption/desorption of gases/vapors on microporous carbon materials. *Langmuir*. 16: 6253-6266.
- Fogler, B. B., y Kleinschmidt, R. V. 1938. Spray drying. *Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 1372–1384.
- Frankel E. N., Satué-Gracia T., Meyer A. S. y German J. B. 2002. Oxidative stability of fish and algae oils containing long-chain polyunsaturated fatty acids in bulk and in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50:2094-2099

- Gabas A. L., Menegalli F. C. y Telis R. J. 2000. Water sorption enthalpy–entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science*. 65:680–684.
- Gabas A. L., Telis-Romero J. y Menegalli F. C. 1999. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology*. 17(4–5):961–974.
- Gharsallaoui A., Roudaut G., Chambin O., Voilley A. y Saurel, R. 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International* 40, 1107–1121.
- Gibbs B. F., Kermasha S., Alli, I. y Mulligan C. N. 1999. Encapsulation in food industry, a review. *International Journal of Food Science and Nutrition*. 50:213-224.
- Gouin S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*. 15:330-347.
- Goycoolea F.M., Calderón de la Barca A.M., Balderrama J.R. y Valenzuela J.R. 1998. Processing and functional behaviour of low tannin mesquite gum. In: Williams P.A. and Phillips G.O. (eds.). *Gums and stabilizers for the food industry 9*, Cambridge, UK. The Royal Society of Chemistry. p 305-313.
- Guerrero J. A.; López-Malo A., Palou E., Vergara-Balderas F. y Welti-Chanes J. 1999. Hygroscopic properties of plant foods. In *Proceedings of the 6th Conference of Food Engineering*; Barbosa-Cánovas, G. V., Lombardo, S. P., Eds.; American Institute of Chemical Engineers: Dallas. Pp 409–415.
- Heinzelmann K. y Franke K. 1999. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces*. 12:223-229.
- Heng P. W. S., Tan L. H. y Chan L. W. 2005. Effect of oil loading on microspheres produced by spray drying. *Journal of Microencapsulation*. 22(3): 253–259.
- Hill T. L., Emmett P. H. y Joyner L. G. 1951. Calculation of thermodynamic functions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: Nitrogen on graphon. *Journal of American Chemical Society*. 73: 5102-5107.
- Hogan S. A., McNamee B. F., O’Riordan E. D. y O’Sullivan M. 2001a. Emulsification and microencapsulation properties of sodium caseinate/carbohydrate blends. *International Dairy Journal*. 11:137-144.
- Hogan S. A., McNamee B. F., O’Riordan E. D. y O’Sullivan M. 2001b. Microencapsulating properties of sodium caseinate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49:1934-1938.
- Hogan S. A., McNamee B. F., O’Riordan E. D. y O’Sullivan M. 2001c. Microencapsulating properties of whey protein concentrate 75. *Journal of Food Science*. 66:675-680.
- Hogan S. A., McNamee B. F., O’Riordan E. D. y O’Sullivan M. 2003. Microencapsulation and oxidative stability of spray-dried fish oil emulsions. *Journal of Microencapsulation*. 20(5):675-688.

- Honorato G. C., Oliveira E. L., Alsina O. L. de S. y Magalhães M. M. A. 2005. Estudio del proceso cinético del secado de cefalotórax de camarón. *Información Tecnológica*. 16(4):3-10.
- Hopfenberg H. B. y Stannett V. 1973. In *The Physics of Glassy Polymers*; Haward R. N., Ed.; John Wiley and Sons: New York.
- Ideses R., Shani A. y Klug J. T. 1982. Cyclic peroxide: an isolate intermediate in single oxygen oxidation of pheromones to the furan system. *Chem. Ind. London*. 19:409-410.
- Iglesias H.A., Chirife J. y Viollaz P. 1976. Thermodynamics of water vapor sorption by sugar beet root. *Journal of Food Technology*. 11: 91-101.
- Iguaz A., Martín M. B. S., Mate J. I., Fernández T. y Virseda P. 2003. Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures. *Journal of Food Engineering*. 59:253-258.
- Imagi, J., Yamanouchi, T., Okada, K., Tanimoto, M., y Matsuno, R. 1992. Properties of agents that effectively entrap liquid lipids. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 56, 477-480.
- Imagi J., Muraya K., Yamashita D., Adachi S. y Matsuno R. 1992. Retarded oxidation of liquid lipids entrapped in matrixes of saccharides or proteins. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 56:1236-1240.
- Inglett G. E., Gelbeman P. y Reineccius G. A. 1988. Encapsulation of orange oil. Use of oligosaccharides from alfa-amylase modified starches of maize, rice, cassava and potato. En: *Flavor encapsulation*. Risch S. J. y Reineccius G. A. (eds) ACS. Symposium Series No. 70. American Chemical Society. Washington. D. C. Pp 29-36.
- Jiménez M., García H. S. y Beristian C. I. 2006. Spray-dried encapsulation of conjugated linoleic acid (CLA) with polymeric matrices. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (in press).
- Kagami Y., Sugimura S., Fujishima N, Matsuda K, Kometani T. y Matsumura Y. 2003. Oxidative stability, structure and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. *Journal of Food Science*. 68(7): 2248-2255.
- Kaya, S., y Kahyaoglu, T. 2005. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71, 200-207.
- Kaya, S., y Kahyaoglu, T. 2007. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *Journal of Food Engineering*, 78, 413-421.
- Kenyon M. M. y Anderson R. J. 1988. Maltodextrins and low dextrose-equivalence corn syrup solids. In: *Flavour Encapsulation*; Reineccius G. A. y Risch S. J. Eds.; American Chemical Society. Washington D. C. Pp 7-11.

- Keogh M. K., O'Kennedy B. T., Kelly J., Auty M. A., Kelly P. M., Fureby A. y Haahr A. M. 2001. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science*. 66(2): 217-224.
- Kim Y. D. y 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*. 44:1314-1320.
- King, A. H. 1995. Encapsulation of food ingredients: A review of available technology, focusing on hydrocolloids. In S. J. Risch & G. A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS symposium series (Vol. 590, pp. 26–39). Washington, DC: American Chemical Society.
- Kolanowski W., Swiderski F. y Berger S. 1999. Possibilities of fish oil application for food products enrichment with omega-3 PUFA. *International Journal of Food Science and Nutrition*. 50(1):39–49.
- Kolanowski W., Laufenberg G. y Kunz B. 2004. Fish oil stabilization by microencapsulation with modified cellulose. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 55(4):333-343.
- Krug R.R., Hunter W.G. y Grieger R.A. 1976. Enthalpy-entropy compensation. 2-separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*. 80: 2341-2351.
- Labuza, T. P., Tannenbaum, S. R., y Karel, M. 1969. Water content and stability of low and intermediate moisture foods, *Food Technology*, 24, 35.
- Labuza T. P., Le Roux J. P., Fan T. S. y Tannenbaum S. R. 1970. Engineering factors in single-cell protein production. II. Spray drying and cell viability. *Biotechnol. Bioeng.* 12: 135-140.
- Labuza, T. P., Warren, R., y Warmbier, H. C. 1977. The physical aspects with respect to water and non-enzymatic browning, *Nutritional, Biochemical and Chemical Consequences of Protein Cross-linking*, M. Friedman, ed., Plenum Press, New York, pp. 379 – 418.
- Labuza T. P. 1980. Enthalpy/entropy compensation in food reactions. *Food Technology*. 34:67–77.
- Labuza, T. P. 1980. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration, *Food Technology*, 34, 36.
- Labuza T. P. 1984. *Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use*. AACC. St. Paul. MN.
- Labuza T. P., Kaanane A. y Chen, J. Y. 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of 2 dehydrated foods. *Journal of Food Science*. 50(2):385 – 391.
- Labuza, P. S. y Labuza, T. P. 2004. Cotton candy shelf life, *J. Food Proc. Presv.*, 28, 274.
- Lang K. W., McCune T. D. y Steinberg M. P. 1981. Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*. 46(3):936 – 938.
- Lauritzen D. 1994. Food enrichment with marine omega-3 fatty acids. *Food Ingredients*. 1/2: 41-44.

- Leffler J.E. 1955. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*. 20: 1202-1231.
- Le Meste M., Champion D., Roudat G., Blond D. y Simatos D. 2002. Glass transition and food technology: a critical appraisal. *Journal of Food Science*. 67(7):2444-2458.
- Levine H. y Slade L. 1986. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymers*. 6:213-244.
- Levine H. y Slade L. 1988. Thermomechanical properties of small-carbohydrate-water glasses and rubbers. Kinetically metastable systems at sub-zero temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1(84)*:2619-2633.
- Lin C. C., Lin S. Y. y Hwang L. S. 1995. Microencapsulation of squid oil with hydrophilic macromolecules for oxidative and thermal stabilization. *Journal of Food Science*. 60:36-39.
- Liu, X-D., Atarashi, T., Furuta, T., Yoshii, H., Aishima, S., Ohkawara, M., et al. 2001. Microencapsulation of emulsified hydrophobic flavours by spray drying. *Drying Technology*, 19, 1361–1374.
- Liu, Z., Zhou, J., Zeng, Y., y Ouyang, X. 2004. The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor. *Journal of Food Engineering*, 65, 391–396.
- Lomauro C. J., Bakshi A. S. y Labuza T. P. 1985. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*. 18:111-117.
- Lum K., Chandler D. y Weeks J. D. 1999. Hydrophobicity at small and large length scales. *Journal of Physical Chemistry B*. 103:4570–4577.
- Maring L. E. y Foote C. S. 1983. Chemistry of single oxygen. Mechanism of photooxidation of 2,5-dimethylhexa-2,4-diene and 2-methyl-2-penten. *Journal of American Chemistry Society*. 105: 4710-4717.
- Masters K. !990. Spray drying handbook. Jonh Wiley & sons In. 4th Edition. New York.
- Matsuno R. y Adachi S. 1993. Lipid encapsulation technology-techniques and application to food. *Trends in Food Science and Technology*. 4:256-261.
- McClements D. J. 1999. Food emulsions: Principles, practice, and techniques. Boca Raton, Fla.: CRC Press. Pp 185–233.
- McMinn, W. A. M., y Magee, T. R. A. 2003. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157–165.
- Minemoto Y., Adachi S. y Matsuno R. 1999. Autoxidation of linoleic acid encapsulated with polysaccharides of differing weight ratio. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 63:866-869.
- Minemoto Y., Hakamata K., Adachi S. y Matsuno R. 2002. Oxidation of linoleic acid encapsulated with gum arabic or maltodextrina by spray-drying. *Journal of Microencapsulation*. 19:181-189.

- Moreau D. L. y Rosenberg M. 1996. Oxidative stability of anhydrous milkfat microencapsulated in whey protein. *Journal of Food Science*. 61: 39-43.
- Moyano P. C. y Zúñiga R. N. 2004. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*. 63:57-62.
- Nelson, K. A. y Labuza, T. P. 1993. Glass transition theory and the texture of cereal foods, *The Glassy State in Food*, J. M. V. Blanshard and P.J. Lilliford, eds., Nottingham University Press, Loughborough, England, pp. 513 – 517.
- Ní Neill M. E. y Younger K. M. 1998. Microencapsulation of marine oils with a view to food fortification. In: *Functional foods: the consumer, the products and the evidence*. Sadler M. J. y Saltmarsh M. Eds. Cambridge UK. Royal Society of Chemistry. Pp. 149-158.
- Nunes R. V. y Rotstein, E. 1991. Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*. 9:113-117.
- Othmer D. F. 1940. Correlating vapor pressure and latent heat data. A new plot. *Industrial Engineering Chemistry*. 32:841-856.
- Papadakis, S. E., y King, C. J. 1988. Air temperature and humidity profiles in spray drying. 2. Experimental measurements. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, 2116-2123.
- Partanen R., Hakala M., Sjövall O., Kallio H. y Forssell P. 2005. Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated sea buckthorn seed oil. *Journal of Food Science*. 70(1):37-43.
- Pauletti M. S. y Amestoy P. 1999. Butter microencapsulation as affected by composition of wall material and fat. *Journal of Food Science*. 64(2): 279-281.
- Peleg, M. 1992. On the use of the WLF model in polymers and foods, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 32, 59.
- Pérez-Alonso C., Báez-González J. G., Beristain C. I., Vernon-Carter E. J. y Vizcarra-Mendoza M. G. 2003. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*. 53:197-203.
- Pérez-Alonso C., Beristain C. I., Lobato-Calleros C., Rodríguez-Huezo M.E. y Vernon-Carter E. J. 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*. 77: 753-760.
- Ponginebbi L., Nawar W. W. y Chinachoti P. 1999. Oxidation of linoleic acid in emulsions: effect of substrate, emulsifier and sugar concentration. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 76:131-138.
- Raghavan B., Abraham K. O. y Shankaranarayana M. L. 1990. Encapsulation of spice oleoresins and other flavour materials. *Indian Perfumer*. 34(1):75-85.

- Rahman, M. S., y Labuza, T. P. 1999. Water activity and food preservation. In M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of Food Preservation* (pp. 339–382). New York: Marcel Dekker.
- Ré M. I. 1998. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*. 16(6): 1195-1236.
- Ré M. I. y Liu Y. J. 1996. Microencapsulation by spray drying: influence of wall systems on the retention of the volatile compounds. *Proc. 10<sup>th</sup> International Drying Symposium*. A. 541-549.
- Reineccius G. A. 1988. Spray-drying of food flavors. In G. A. Reineccius & S. J. Risch (Eds.), *Flavor encapsulation*, Washington, DC: American Chemical Society pp. 55–66.
- Reineccius G. A. 1989. Flavour encapsulation. *Food Reviews International*. 5 :448-458.
- Reineccius G. A. 1991. Carbohydrates for flavor encapsulation. *Food Technology*. 46(3):144-149.
- Reineccius, G. A., Ward, F. M., Whorten, C., y Andon, S. A. 1995. Developments in gum acacias for the encapsulation of flavors. In S. J. Risch & G. A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS symposium series (Vol. 590, pp. 161–168). Washington, DC: American Chemical Society.
- Risch S. J. y Reineccius G. A. 1988. Spray-dried orange oil. Effect of emulsion size on flavour retention and shelf stability. En: Risch S. J. y Reineccius G. A. (eds). *Flavor encapsulation*. ACS. Symposium series No. 370. American Chemical Society. Washington D. C. Pp 67-77.
- Rizvi S. S. H., y Benado A. L. 1984. Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*. 38:83–92.
- Rizvi S.S.H. 1986. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: N.A. Rao & S.S.H. Rizvi (eds.), *Engineering properties of foods*. Pp. 133-214. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Rockland, L. B. y Nishi, S. K. 1980. Influence of water activity on food product quality and stability, *Food Technology*, 34, 42.
- Rodríguez-Huezo M. E., Pedroza-Islas R., Prado-Barragán L. A. Beristain C. I. y Vernon-Carter E. J. 2004. Microencapsulation by spray drying of multiple emulsions containing carotenoids. *Journal of Food Science*. 69(7): E351-E359.
- Roos Y. y Karel M. 1990. Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting the quality of dehydrated materials. *Biotechnology progress*. 6:159-163.
- Roos Y. H. 1993. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*. 16: 433-447.
- Roos Y. 2002. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*. 82:475-484.

- Rosenberg, M., Kopelman, I. J., y Talmon, Y. 1990. Factors affecting retention in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1288–1294.
- Rosenberg, M., y Sheu, T-Y. 1996. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. *International Dairy Journal*, 6, 273–284.
- Rosinski S., Grigorescu G., Lewinska D., Ritzen L. G., Viernstein H., Teunou E., Poncelet D., Zhang Z., Fan X., Serp D., Marison I. y Hunkeler D. 2002. Characterization of microcapsules: recommended methods based on round-robin testing. *Journal of Microencapsulation*. 19(5):641-659.
- Saltmarch, M. y Labuza, T. P. 1980. Influence of relative humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders, *Journal of Food Science*, 45, 1231.
- Sankarikutty B., Sreekumar M. N., Narayanan C. S. y Mathew A. G. 1988. Studies on microencapsulation of cardamom oil by spray drying technique. *Journal of Food Science and Technology*. 25: 352-356.
- Sansom M. S. P. y Biggin P. C. 2001. Water at the nanoscale. *Nature*. 414:156–159.
- Shahidi F. y Han X. Q. 1993. Encapsulation of foods ingredients. *Crit. Re. Food Sci.* 33(6): 501-547.
- Sherwin, C. P., y Labuza, T. P. 2006. Beyond water activity and glass transition: A broad perspective on the manner by which water can influence reaction rates in foods. In M. P. Buera, J. Welti-Chanes, P. J. Lillford, & H. R. Corti (Eds.), *Water properties of food, pharmaceuticals and Biological materials* (pp. 343-371). Boca Raton: Taylor & Francis.
- Sheu T. Y. y Rosenberg M. 1995. Microencapsulation by spray-drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems. *Journal of Food Science*. 60(1):98-103.
- Shriraldi, A. 2002. Comparison between WLF and VTF expressions and related physical meaning, *Amorphous Food and Pharmaceutical Systems*, H. Levine, ed., Royal Soc. of Chemistry, London, pp. 131 – 136.
- Slade, L. y Levine, H. 1988. Non-equilibrium melting of native granular starch: Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type starches, *Carbohydr. Polym.*, 8, 183.
- Slade, L. y Levine, H. 1991. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 30, 115.
- Simatos D. y Karel M. 1988. In *Food Preservation by Water Activity Control*; Seow, C. C. Ed.; Elsevier: Amsterdam.
- Simopoulos A. P. 1999. Essential fatty acids in health and chronic disease. *American Journal of Clinical Nutrition*. 70(3):560S–9S.
- Sonwane C.G. y Bhatia K. 2000. Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry B*. 104: 9099-9110.

- Tant M. R. y Wilkes G. L. 1981. An overview of the non equilibrium behavior of polymers glasses. *Polym. Eng. Sci.* 21:874-895.
- Thevenet F. 1995. Acacia gums. Natural encapsulation agents for food ingredients. En: *Encapsulation and controlled release for food ingredients*. Risch S. J. y Reineccius G. A. Eds. ACS. Chapter 5. Symposium series No. 590. American Chemical Society. Washington DC.
- Vagenas G. K. y Karathanos V. T. 1991. Prediction of moisture diffusivity in granular materials, with special applications to foods. *Biotechnology Progress*. 7:419-426.
- Versic R. J. 1988. Flavour encapsulation-An overview. In: *Flavour encapsulation*; Reineccius G. A. y Risch S. J. Eds.; American Chemical Society. Washington D. C. Pp 1-6.
- Weinbreck F., Minor M. y De Kruif C. G. 2004. Microencapsulation of oils using whey protein/gum arabic coacervates. *Journal of Microencapsulation*. 2004. 21(6):667-679.
- Weisser H. 1985. Influence of temperature on sorption equilibria. In: Simato D., Multon J.L. (eds.) *Properties of water in foods*. Dordrecht, Netherlands: Martinus Nijhoff Publishers. p 133-151.
- Yurawecz P. M., Hood J. K., Mossoba M. M., Roach J. A. G. y Ku Y. 1995. Furan fatty acids determinate as oxidation products of conjugated octadecadienoic acid. *Lipids*. 30:595-598.
- Zakarian, A. J., y King, C. J. 1982. Volatiles loss in the zone during spray drying of emulsions. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21, 107-113.
- Zbicinski, I., Delag, A., Strumillo, C., y Adamiec, J. 2002. Advanced experimental analysis of drying kinetics in spray drying. *Chemical Engineering Journal*, 86, 207-216.
- Zhang A. y Chen Z. Y. 1997. Oxidative stability of conjugated linoleic acids relative to other polyunsaturated fatty acids. *Journal of American Oil Chemistry Society*. 74: 1611-1613.
- Zilberboim R., Kopelman I. J. y Talmon Y. 1986. Microencapsulation by a dehydrating liquid: retention of paprika oleoresin and aromatic esters. *Journal of Food Science*. 51(5): 1301-1306.
- Zografi, G. 1988. States of water associated with solids, *Drug Dev. Indust. Pharm.*, 14, 1905.
- Zogzas N. P., Maroulis Z. B. y Marinos-Kouris D. 1994. Moisture diffusivity methods of experimental determination: a review. *Drying Technology*. 12(3):483-515.

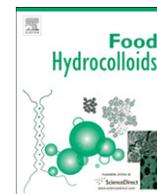
<http://www.albatuna.com>

# ANEXO 1



Contents lists available at ScienceDirect

## Food Hydrocolloids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodhyd](http://www.elsevier.com/locate/foodhyd)

## Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices

E. Bonilla<sup>a</sup>, E. Azuara<sup>b</sup>, C.I. Beristain<sup>b,\*</sup>, E.J. Vernon-Carter<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México D.F., Mexico

<sup>b</sup>Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Apdo. Postal 575 Xalapa, Ver., Mexico

<sup>c</sup>Departamento de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 México D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 December 2009

Accepted 24 February 2010

#### Keywords:

Adsorption isotherms

Thermodynamic properties

Minimum integral entropy

Water activity

Maximum stability

### ABSTRACT

Canola oil (CO)-in-soy protein isolate (SPI, 12.5 g per 100 ml of solution), CO-in-whey protein concentrate (WPC, 30 g per 100 ml of solution) and CO-in-mesquite gum (MG, 30 g per 100 ml of solution) emulsions were obtained (all with CO to biopolymers solids ratio of 25 g of canola oil per 100 g of wall material), spray dried and stored at water activities ( $a_w$ ) of 0.12–0.89 at temperatures of 15, 25 and 35 °C. The powders adsorption isotherms experimental data were fitted to the GAB model. Their differential and integral enthalpies and entropies were estimated. The microcapsules point of minimum integral entropy (maximum stability) kept at 25 °C occurred at 10.40 g water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.55) for MG, 10.59 g water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.68) for SPI, and 6.38 g water per 100 g of dry solids ( $a_w$  of 0.46) for WPC. The integral enthalpy–entropy compensation indicated that the water vapour adsorption was controlled by entropic mechanisms at low  $a_w$ , but by enthalpic mechanisms at high  $a_w$ .

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

An effective way of protecting foods against detrimental mechanisms is to reduce their water content during processing. Thus manufacturers of dehydrated foods are continually trying to establish the most adequate conditions under which these products can be distributed, manipulated and/or stored in order to avoid or minimize deleterious physical and/or chemical changes.

The microencapsulation of active components is among the most important applications in the food industry, and its main purpose is to entrap sensitive ingredients, such as volatile and labile flavors, into solid carriers to increase their protection, reduce evaporation, promote easier handling, and control their release during storage and application (Baranauskienė, Bylaitė, Žukauskaitė, & Venskutonis, 2007). Spray-drying is a widely used method for transforming foods from a liquid state (solutions, emulsions, dispersions) into powders (Soottitantawat et al., 2005).

Nowadays two main ongoing research topics and challenges are to develop methods that *a priori* may help to predict: (a) which wall materials are more suitable for an efficient encapsulation and for protecting the core material against detrimental environmental factors (Matsuno & Adachi, 1993; Pérez-Alonso, Báez-González,

Beristain, Vernon-Carter, & Vizcarra-Mendoza, 2003; Báez-González, Pérez-Alonso, Beristain, Vernon-Carter, & Vizcarra-Mendoza, 2004), and (b) the optimal storage conditions guaranteeing long term stability (microbiological, physical and chemical) of the microcapsules (Beristain, Azuara, & Vernon-Carter, 2002). In this work we were mainly concerned with (b).

Although water activity ( $a_w$ ) and glass transition ( $T_g$ ) have been extensively used for predicting the shelf-life of foods (Saltmarch & Labuza, 1980; Sherwin & Labuza, 2006), nowadays, it is generally agreed that the problem of food stability should be approached from a new point of view. The thermodynamics of water vapour sorption might propose a reliable scientific criterion for predicting the storage stability and shelf-life of dehydrated foods.

Thermodynamic functions for analysis of sorption behaviour include Gibbs free energy and both differential and integral enthalpy and entropy. The free energy required for transferring a water molecule from the vapour state to the adsorbed state is a quantitative measure of the affinity between the dry food–water, and indicates the degree of spontaneity of the adsorption process (Bhattacharya, Naiya, Mandal, & Das, 2008). Differential enthalpy of sorption is a differential molar quantity derived from the temperature dependence of the isotherm, and it represents the energies for water molecules binding at a particular hydration level, in contrast to the integral enthalpy, which is the average energy of all molecules already bound at that level (Schneider, 1981). The respective differential and integral entropies are obtained from

\* Corresponding author. Tel.: +52 228 841 89 00; fax: +52 228 841 89 32.

E-mail address: [cberistain@uv.mx](mailto:cberistain@uv.mx) (C.I. Beristain).

their differential and integral enthalpies, respectively. The usual entropy discussed qualitatively or quantitatively (statistical mechanics) in terms of order–disorder of the adsorbed molecules is the integral entropy and not the differential entropy (Hill, Emmett, & Joyner, 1951; Rizvi & Benado, 1984). The minimum integral entropy can be interpreted as the water activity at which a food product has the best stability (Nunes & Rotstein, 1991; Domínguez, Azuara, Vernon-Carter, & Beristain, 2007). This minimum occurs when strong bonds between the adsorbate (water) and the adsorbant (food) take place (Hill et al., 1951; Nunes & Rotstein, 1991).

The objective of this work was four-fold: (1) to microencapsulate canola oil in different biopolymer matrices (whey protein concentrate, soybean protein isolate, mesquite gum) using the spray-drying technique; (2) to evaluate the adsorption process of the microcapsules of canola oil using differential and integral thermodynamic properties, (3) to predict the adequate storage conditions (water activity and temperature) by calculating the minimum integral entropy of the water vapour molecules adsorbed on the surface of the microcapsules of canola oil, and (4) to determine the driving mechanisms of water vapour adsorption on the microcapsules of canola oil.

## 2. Materials and methods

Mesquite gum (MG), collected in the form of tears in the Mexican State of San Luis Potosi, was pulverised in a mill (Glen Mills Inc., Clifton, NJ, USA) and, in order to stop enzymatic activity, dissolved in water at 77 °C for 1 h in a stainless steel jacketed vessel (Polinox, Mexico City, Mexico) equipped with a propeller type agitator, press filtered (EIMCO Process Equipment, Houston, TX, USA), and dried in a Bowen BLSA (Somerville, NJ, E.U.A.) pilot plant spray-drier using an air inlet temperature of 175 ± 5 °C, and an air outlet temperature of 87 ± 5 °C. Soybean protein isolate (SPI, with 90% protein in dry basis) was purchased from Productos Zave, S.A de C.V. (Xalapa, Ver., Mexico) and the whey protein concentrate (WPC, with 80% protein in dry basis) from Vilher (Guadalajara, Jal., Mexico). Canola oil (CO) was obtained from Proteínas y Oleicos S.A. de C.V. (Merida, Yuc., Mexico). All reagents used in the experiments were analytical grade (purchased from Sigma Aldrich Química, S.A. de C.V., Toluca, Estado de Mexico, Mexico), and the water was double distilled and deionised.

### 2.1. Preparation of emulsions and spray-drying

Aqueous solutions of MG (30 g per 100 ml of solution), WPC (30 g per 100 ml of solution), and SPI (12.5 g per 100 ml of solution; higher concentrations were unmanageable due to the extremely high viscosity and low solubility of the solutions), were prepared with the help of a Silverson homogenizer model L4R (Silverson Machines, Ltd, Waterside, Chesham, Bucks., England) operated at 5000 rpm during 10 min. The mixtures were then stored at 4 °C for 24 h to ensure complete hydration of the biopolymers and to minimize bacterial growth (Pérez-Alonso, Báez-González, Beristain, Vernon-Carter, & Vizcarra, 2003).

Oil-in-water emulsions (O/W) with 25 g of canola oil per 100 g of wall material were prepared by pouring dropwise and mixing (with the Silverson homogenizer) the requisite amount of CO unto the different biopolymers solutions. The resulting crude emulsions were then passed twice through a pressure homogenizer (model APV 1000, APV Homogenisers, Albertslund, Denmark) at 300 bar. A Büchi mini spray dryer (Model B-290 Büchi Laboratoriums Technik AG, Flawil, Switzerland) was employed for the spray-drying process. A peristaltic pump pumped each emulsion to the atomizer, and atomization was performed using a two-fluid nozzle (inside

diameter 0.5 mm), which used compressed air. The atomizer pressure, the feed temperature, and the feed rate were 4.5 ± 0.1 bar, 25.0 ± 0.5 °C, and 10.0 ± 0.05 ml per min, respectively. The emulsions were spray dried with an air inlet temperature of 200 ± 2 °C, and an air outlet temperature of 110 ± 2 °C, producing the three different microcapsules variations, whose wall materials were made by MG, WPC and SPI, respectively.

### 2.2. Sorption isotherms

The adsorption isotherms of the different microcapsules variations (MG, WPC and SPI) were determined. Each microcapsules variations were put into Petri dishes, so that they covered completely and homogeneously the dishes surface. The dishes were then introduced into glass desiccators, containing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as desiccant, at room temperature for 3 weeks in order to reduce to a minimum the relative humidity (~2%) of the powders. The adsorption isotherms were determined by the gravimetric method described by Lang, McCune, and Steinberg (1981). Approximately 1–2 g samples of each microcapsules variations were put in aluminum pans previously weighed and then were placed into small glass desiccators of 10 cm diameter which contained saturated solutions of different salts that provided water activities (*a<sub>w</sub>*) in the range of 0.11–0.85 (Labuza, Kaanane, & Chen, 1985). Quartz filter (Whatman QMA) characterized by its inertness with respect to absorbing water, was placed above the saturated salt solutions, in a perforated plate used as support for the microcapsules and for allowing moisture transmission. Three desiccators of each microcapsules variations were placed into forced convection drying ovens at 15, 25 and 35 (±0.01) °C until equilibrium was reached. Values of water activity were generated using equations reported by Labuza et al. (1985). The microcapsules variations were weighed every five days (Ohaus electronic balance), and equilibrium was assumed when the difference between 2 consecutive weightings was less than 1 mg per g of solids (~20 days).

The Guggenheim–Anderson–De Boer (GAB) equation was used for modeling the moisture adsorption as it is recognized as the most versatile foods sorption model available (Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Calleros, Rodríguez-Huezo, & Vernon-Carter, 2006):

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

where *M* is the moisture content in the sample (g water per 100 g of dry solids); *M*<sub>0</sub> is the monolayer moisture content (g water per 100 g of dry solids); *C* is the Guggenheim's constant (= *C'*exp(*h*<sub>m</sub> – *h*<sub>n</sub>)/*RT*); where *C'* is the equation constant; *h*<sub>m</sub> is the total enthalpy of sorption of the first layer (J per mol); *h*<sub>n</sub> is the total enthalpy of sorption of the multilayers (J per mol); *R* is the universal gas constant (J per mol K); *T* is the absolute temperature (K), and *K* is the constant correcting properties of the multilayer molecules with respect to the bulk liquid (= *k'* exp(*h*<sub>1</sub> – *h*<sub>n</sub>)/*RT*); where *k'* is the equation constant; *h*<sub>1</sub> is the enthalpy of condensation of pure water (J per mol).

The parameters were estimated by fitting the mathematical model to the experimental data, using non-linear regression with Origin version 7 Scientific Graphing and Analysis Software (OriginLab Corp., Northampton, MA, USA). Goodness of fit was evaluated using the relative percentage difference between the experimental and predicted values of moisture content, or mean relative deviation modulus (*E*), defined by the equation (Lomauro, Bakshi, & Labuza, 1985; Aguerre, Suarez, & Viollaz, 1989; McLaughlin & Magee, 1998). It is generally assumed that a good fit is obtained when *E* < 5%.

$$E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_i - M_{pi}|}{M_i} \quad (2)$$

where  $M_i$  is the moisture content at observation  $i$ ;  $M_{pi}$  is the predicted moisture content at that observation, and  $N$  is the number of observations.

### 2.3. Determination of thermodynamic parameters

Differential and integral thermodynamic properties of the microcapsules variations were calculated as explained by Beristain, Díaz, García, and Azuara (1994).

The free energy for water adsorption ( $\Delta G$ ) was calculated using the equation of Gibbs (Rockland, 1969; Iglesias, Chirife, & Viollaz, 1976):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (3)$$

where  $R$  (J per mol K) is the universal gas constant;  $T$  (K) is the sorption isotherm temperature, and  $a_w$  is the water activity.

The differential enthalpy  $[(\Delta H_{dif})_T]$  is a differential molar quantity derived from the temperature dependence of the isotherm, and it represents the energies for water molecules binding at a particular hydration level, in contrast to the integral enthalpy  $[(\Delta H_{int})_T]$ , which is the average energy of all molecules already bound at that level. The differential  $[(\Delta S_{dif})_T]$  and integral  $[(\Delta S_{int})_T]$  entropies are obtained from their differential and integral enthalpies, respectively. The usual entropy discussed qualitatively or quantitatively (statistical mechanics) in terms of order–disorder of the adsorbed molecules is the integral entropy and not the differential entropy (Domínguez et al., 2007).

#### 2.3.1. Differential properties

Changes in molar differential enthalpy at the water–wall material of the microcapsule of canola oil interface at different stages of the adsorption process were determined using Othmer's equation (Othmer, 1940):

$$\frac{d \ln P_v}{d \ln P_v^0} = \frac{(H_v)_T}{(H_v^0)_T} \quad (4)$$

where the adsorbed substance is water;  $P_v$  (Pa) is the vapour pressure of water over the adsorbent;  $P_v^0$  (Pa) is the vapour pressure of pure water at the temperature of sorption;  $H_v(T)$  (J per mol) is the differential molar enthalpy of sorption, and  $H_v^0(T)$  (J per mol) is the enthalpy of condensation of pure water. Since all these terms are temperature dependent, the equation can be integrated at constant moisture ( $M$ ):

$$\ln P_v = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \right)_M \ln P_v^0 + C1 \quad (5)$$

where  $M$  is the moisture content (g water per 100 g of dry solids), and  $C1$  is the adsorption constant.

where  $H_v^0(T)$  can be obtained from steam tables or from Eq. (6) (Wexler, 1976).

$$H_v^0(T) [\text{J per mol}] = 6.15 \times 10^4 - 94.14T + 17.74 \times 10^{-2}T^2 - 2.03 \times 10^{-4}T^3 \quad (6)$$

A plot of  $\ln P_v$  versus  $\ln P_v^0$  gives a straight line if the ratio  $H_v(T)/H_v^0(T)$  is maintained constant in the temperature range studied.

The net molar differential enthalpy is defined by:

$$(\Delta H_{dif})_T = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) H_v^0(T) \quad (7)$$

By calculating  $H_v(T)/H_v^0(T)$  with Eq. (5) and substituting into Eq. (7), it is possible to estimate the differential enthalpy at different temperatures using steam tables. With values obtained for enthalpy changes, the variation in the molar differential entropy  $(\Delta S_{dif})_T$  may be estimated using Eq. (8):

$$(\Delta S_{dif})_T = S_1 - S_L = \frac{-(\Delta H_{dif})_T - RT \ln a_w}{T} \quad (8)$$

where  $S_1 = (\partial S/\partial N_1)_{T,P}$  is the molar differential entropy of water adsorbed in the food (J per mol K),  $S_L$  is the molar entropy of pure water in equilibrium with the vapour (J per mol K),  $S$  is the total entropy of water adsorbed in the food (J per mol K), and  $N_1$  is the number of moles of water adsorbed in the food.

#### 2.3.2. Integral properties

The net molar integral enthalpy of the microcapsules of canola oil  $(\Delta H_{int})_T$  is calculated using an expression similar to that for differential enthalpy, maintaining diffusion pressure constant ( $\phi$ ):

$$(\Delta H_{int})_T = \left( \frac{H_{vi}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) H_v^0(T) \quad (9)$$

where  $H_{vi}(T)$  is the molar integral enthalpy of water adsorbed in food (J per mol),  $H_v^0(T)$  is the molar integral enthalpy of condensation of pure water (J per mol), and diffusion pressure ( $\phi$ ) can be found by (Nunes & Rotstein, 1991):

where  $\phi$  is the diffusion pressure or surface potential of the food (J per mol),  $\mu_a$  is the chemical potential of the adsorbent in the condensed phase (J per mol),  $\mu_{ap}$  is the chemical potential of the pure adsorbent (J per mol),  $W_{ap}$  is the molecular weight of the adsorbent (g per mol) and  $w_v$  is the molecular weight of water (g per mol). When the values for  $(\Delta H_{int})_T$  are obtained, the changes in the molar integral entropy can be calculated using Eq. (11):

$$(\Delta S_{int})_T = S_S - S_L = \frac{-(\Delta H_{int})_T - RT \ln a_w}{T} \quad (11)$$

where  $S_S = S/N_1$  is the molar integral entropy of water adsorbed in the food (J per mol K),  $S$  is the integral entropy of water adsorbed in the food (J per mol K) and  $S_L$  is the molar entropy of condensation of pure water (J per mol K).

#### 2.3.3. Compensation theory

Beristain, García, and Azuara (1996) demonstrated that the enthalpy–entropy compensation is useful for obtaining information regarding the mechanisms that control water vapour adsorption in foods. A plot of  $(\Delta H_{int})_T$  vs  $(\Delta S_{int})_T$  was prepared for each of the sorption data of the microcapsules of canola oil to obtain the correlation with the compensation law (Beristain et al., 1996):

$$(\Delta H_{int})_T = T_B (\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad (12)$$

where  $T_B$  (K) is the isokinetic temperature, which is evaluated from the slope of the enthalpy–entropy plot and represents the temperature at which all the reactions in the sorption series proceed at the same rate.  $\Delta G_B$  (J per mol) is the value of Gibbs' free energy at  $T_B$ . Since there is a high degree of linear correlation between enthalpy and entropy, the compensation theory can be assumed to be valid for sorption. Krug, Hunter, and Grieger (1976) recommended a test for the compensation theory, which involves comparing the isokinetic temperature with the harmonic mean temperature ( $T_{hm}$ ), which is defined as:

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N (1/T)} \quad (13)$$

where  $N$  is the total number of isotherms used. A confidence level of  $(1-\alpha)$  100% for  $T_B$  can be calculated by:

$$T_B = T_{B'} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (14)$$

where

$$T_B = \frac{\sum[(\Delta H_{int})_T - (\overline{\Delta H}_{int})_T] [(\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S}_{int})_T]}{\sum[(\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S}_{int})_T]} \quad (15)$$

$$V(T_B) = \frac{\sum[(\Delta H_{int})_T - \Delta G_B - T_B(\overline{\Delta S}_{int})_T]^2}{(m-2) \sum[(\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S}_{int})_T]^2} \quad (16)$$

$T_B$  is the slope of the enthalpy–entropy plot with a 95% confidence interval calculated for all data sets,  $m$  is the number of data pairs  $[(\Delta H_{int})_T, (\Delta S_{int})_T]$ ,  $(\overline{\Delta H}_{int})_T$  is the average integral enthalpy,  $(\overline{\Delta S}_{int})_T$  is the average integral entropy and  $V(T_B)$  is the standard error of the isokinetic temperature.

According to Krug et al. (1976) test, a linear chemical compensation pattern exists only if the isokinetic temperature ( $T_B$ ) is different to the mean harmonic temperature ( $T_{hm}$ ). If  $T_{hm}$  falls within the  $T_B$  interval, the observed distribution of data in the  $[(\Delta H_{int})_T, (\Delta S_{int})_T]$  plane is a reflection solely of the propagation of experimental errors, not chemical factors. According to Leffler (1955), if  $T_B > T_{hm}$ , the process is enthalpy driven, and if the contrary condition exists  $T_B < T_{hm}$ , then the process is entropy controlled.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Thermodynamic analysis of the microcapsules variations

##### 3.1.1. Adsorption isotherms

In general terms the equilibrium moisture content of the microcapsules of canola oil increased as the water activity increased, but moisture gain was higher at lower temperatures because of the exothermic nature of the adsorption process. The constants  $M_0$ ,  $C$  and  $K$  obtained from fitting the different microcapsules isotherms experimental values with the GAB equation are given in Table 1. The regression coefficient ( $r^2$ ) indicates how well the calculated curve fits the original data. The  $r^2$  values were close to 1 in all cases, indicative of a good curve fit's equation. The value

**Table 1**  
Estimated values of the GAB equation parameters for the different microcapsules variations.

$T$ (°C)	$M_0$ (g water per 100 g of dry solids)	$C$	$K$	$r^2$	$E$ (%)
<i>SPI</i>					
15	5.68	7.99	0.81	0.99	3.01
25	4.88	10.02	0.83	0.99	0.73
35	4.43	8.86	0.84	0.99	1.26
<i>WPC</i>					
15	5.44	8.10	0.81	0.99	2.40
25	4.37	10.56	0.87	0.99	3.76
35	3.98	7.40	0.89	0.99	1.65
<i>MG</i>					
15	6.61	9.57	0.86	0.99	2.53
25	5.56	12.26	0.90	0.99	2.54
35	5.04	10.22	0.92	0.99	2.16

SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall material.  $r^2$  = regression coefficient.

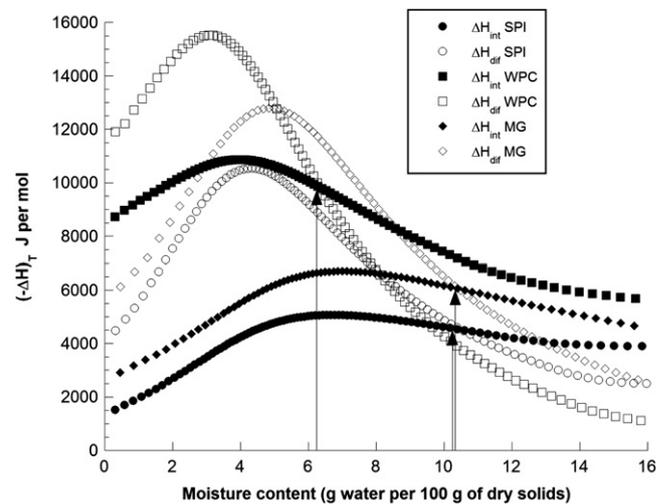
of the mean relative deviation modulus ( $E$ ) was less than 5% in all cases, indicative of the good fitting of the experimental values to the model.

The moisture content at the monolayer predicted by GAB equation was of 5.56, 4.88 and 4.37 (g water per 100 g of dry solids) at 25 °C (corresponding to  $a_w$  of 0.25, 0.29 and 0.26 at 25 °C) for microcapsules of canola oil of MG, SPI and WPC, respectively. It has been assumed that the monolayer value is the saturation of polar groups corresponding to water adsorbed at the most active sites (Beristain et al., 2002; Pérez-Alonso et al., 2006) and that at the monolayer value a product should be stable against microbial spoilage (Rahman & Labuza, 1999; Sablani, Kasapis, & Rahman, 2007).

#### 3.1.2. Differential and integral enthalpy

Wall materials can exhibit on their surfaces active sites with different interaction energies (Rizvi & Benado, 1984). All of the microcapsules of canola oil showed a similar trend in the variation of their differential and integral enthalpy, independently of the nature of their biopolymer matrix (Fig. 1). Differential and integral enthalpy initially increased continuously as moisture content increased until a maximum was reached (–15,523, –12,795 and –10,534 J per mol for differential enthalpy, and –10,865, –6640 and –5068 J per mol for integral enthalpy), corresponding to 3.06, 4.84 and 4.34 g water per 100 g of dry solids for differential enthalpy, and 4.04, 7.29 and 6.78 g water per 100 g of dry solids for integral enthalpy for microcapsules of canola oil using WPC, MG and SPI as wall materials, respectively. The moisture content at which the maximum integral enthalpy was detected was similar to the moisture content in the monolayer for WPC and slightly higher for SPI and MG (Table 1).

At moisture contents near the corresponding value of the monolayer, water is more tightly bound than the water available in the isotherm condensation regions. Swelling of the food matrix may occur as moisture content increases, which may propitiate the exposure of new high energy sorption sites that bind water (Benado & Rizvi, 1985). The increased energy requirements at low moisture contents are indicative of more polar sites on the surface



**Fig. 1.** Differential and integral adsorption enthalpy as a function of moisture content at 25 °C for the different microcapsules variations. SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall. Vertical arrows illustrate the crossover between the differential and integral enthalpy. Open and filled symbols represent differential and integral enthalpy, respectively.

of the material and hence, water molecules of lower mobility (McMinn & Magee, 2003). This phenomenon may help explain why the differential and integral enthalpy increased at low moisture contents (Kaya & Kahyaoglu, 2007). Similar trends have been reported for drum dried peanut flakes (Hill & Rizvi, 1982), for cassava (Aviara & Ajibola, 2002), for potato (McMinn & Magee, 2003), and safflower petals and tarragon (Kaya & Kahyaoglu, 2007).

At low moisture contents, the differential and integral enthalpy values were higher than the enthalpy of vaporisation of water, indicative that the interaction between the water molecules and the sorption sites was higher than the energy that holds together the water molecules in the liquid phase (Al-Muhtaseb, McMinn, & Magee, 2004). It is important to notice the crossover (vertical arrows in Fig. 1) between the differential and integral enthalpy curves occurred at a moisture content which was practically the same than that found at the minimum integral entropy for the microcapsules of canola oil made with SPI, MG and WPC. These crossovers happened above the enthalpy of vaporisation, suggesting that the water vapour molecules interacted with a high energy (Al-Muhtaseb et al., 2004). Thereby, the microcapsules of canola oil prepared with WPC had the highest differential and integral enthalpy (i.e. the highest energetic interaction at low moisture contents, and thus, the highest energy for removing water), followed by the microcapsules made with MG and SPI, respectively. A similar tendency has been reported for macadamia nuts, cassava, food proteins, potato and several biopolymers (Beristain et al., 1996; Aviara & Ajibola, 2002; Das & Das, 2002; McMinn & Magee, 2003; Pérez-Alonso et al., 2006). The differential enthalpy of sorption gives a measure of the water–solid binding strength (McMinn & Magee, 2003). Knowledge of the differential enthalpy of sorption is of a great importance for designing equipment for dehydration processes and the qualitative understanding of the state of water on the food surface (Tolaba, Peltzer, Enriquez, & Pollio, 2004). This is due to the fact that the enthalpy of vaporisation of sorbed water may increase to values above the heat of vaporisation of pure water as food is dehydrated to low moisture levels (King, 1968; Rizvi, 1986).

After reaching the maximum, a gradual decrease in the differential and integral enthalpy occurred with increasingly higher moisture contents (Fig. 1). This decrease in the differential and integral enthalpy was probably be due to the following: as the more active available sites engage in interactions, the newly arriving water vapour molecules sought other alternative lower energy active sites with which to interact, leading eventually to the formation of multilayers. Iglesias and Chirife (1976) explained that the moisture content at which the enthalpy of sorption approached the enthalpy of vaporisation of water could be an indication of the point at which water existed in free form in a product.

### 3.1.3. Differential and integral entropy (Minimum entropy)

The variations in the differential and integral entropies as a function of moisture content for the microcapsules of canola oil made with different biopolymers matrices are represented in Fig. 2. The intersection of the curves is found at the minimum integral entropy (vertical arrows), and it can be observed that, as the microcapsules adsorb moisture, their integral entropy falls to a minimum. It is at this zone that maximum stability can be assumed, since water molecules are more ordered within the microencapsulating material and less available for taking part in spoilage reactions (Nunes & Rotstein, 1991). The values obtained from a thermodynamic analysis can be used for selecting suitable storage conditions for a food so that its aroma, flavour, colour, texture, nutrient content and biological stability may undergo minimum changes (Diosady, Rizvi, Cai, & Jagdeo, 1996; Gabas,

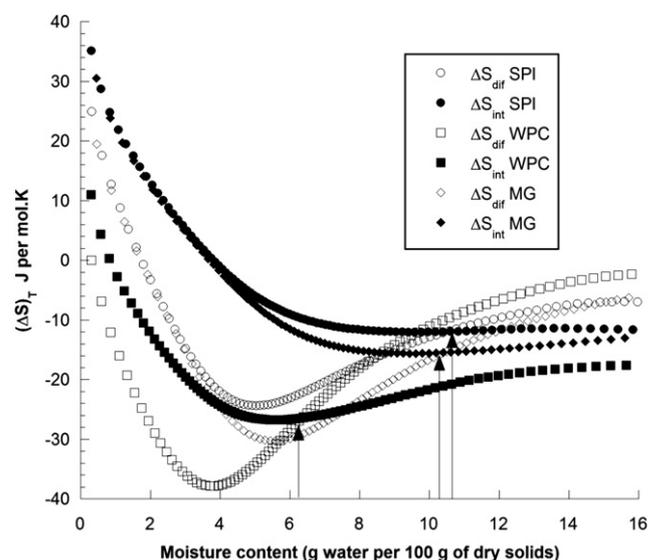


Fig. 2. Changes in the differential and integral entropies as a function of moisture content at 25 °C for the different microcapsules variations. SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall. Vertical arrows illustrate the crossover between the differential and integral entropy. Open and filled symbols represent differential and integral entropy, respectively.

Menegalli, & Telis, 2000; Beristain et al., 2002). In our experiments the point of maximum stability at 25 °C was found at 10.40, 10.59 and 6.38 g water per 100 g of dry solids (corresponding to  $a_w$  of 0.55, 0.68 and 0.46) for MG, SPI and WPC microcapsules variations, respectively.

Although the value of minimum entropy may be unique, there are food products with zones in which this minimum does not vary appreciably in a defined range of moisture (Beristain & Azuara, 1990). It is important to notice that although the minimum integral entropy occurs at a characteristic  $a_w$  for each microcapsule, changes in entropy in the vicinity of this point are so very low, that it results convenient to establish a minimum integral entropy zone, which resulted larger for the microcapsules made with MG and SPI than for those made with WPC at 15, 25 and 35 °C. From a visual analysis, all the different microcapsules of canola oil exposed at the  $a_w$  corresponding to minimum entropy zone showed good flow properties. However, at  $a_w$  higher than 0.76, evident caking and stickiness were shown by the MG microcapsules, whereas the WPC microcapsules showed incipient caking at  $a_w$  of 0.85. Only the SPI microcapsules remained intact throughout the experimental  $a_w$  range.

Afterwards, a slight increase in entropy was observed as water covered the matrix surface and build-up of multilayers occurred. Minimum entropy values may occur when strong binding forces between the adsorbate and the adsorbent occur (Hill et al., 1951; Nunes & Rotstein, 1991), and therefore, water is less available to participate in deteriorative reactions. Likewise, a diminution in the value of the minimum integral entropy is possibly caused by the location of the water (loss of rotational ability and degree of randomness) due to the great degree of interaction of the water molecules with the solid (McMinn & Magee, 2003; Kaya & Kahyaoglu, 2007). The integral entropy values were negative and this fact was attributed to the existence of a chemical adsorption and/or to modifications undergone in the adsorbent's structure (Iglesias et al., 1976). Similar trends have been reported in the literature for winged bean and gari (Fasina, Ajibola, & Tyler, 1999), cassava (Aviara & Ajibola, 2002), soya bean (Aviara, Ajibola, & Dairo, 2002), crushed chillies (Arslan & Toğrul, 2005), grape leather,

safflower petals and tarragon (Kaya & Kahyaoglu, 2005, 2007) and macadamia nuts (Domínguez et al., 2007).

The point of minimum integral entropy, and theoretically of maximum stability, is different from the value of the monolayer ( $M_0$ ) calculated with GAB's equation (Table 1). The differential entropy had a minimum at 5.58, 5.03 and 3.83 g water per 100 g of dry solids for the MG, SPI and WPC microcapsules variations, respectively. These values were similar to those of  $M_0$  because the maximum entropy change was provoked by the water sorption on the most active sites. Nevertheless, this parameter does not mean order or disorder of the total system. The differential entropy represents the algebraic sum of the integral entropy at a particular hydration level, plus the change of order or disorder after new water molecules were adsorbed by the system at the same hydration level. If the values of moisture content corresponding to minimum integral entropy and minimum differential entropy are different, this particular hydration level at the minimum differential entropy cannot be considered as the maximum stability point, because not all available active sites have been occupied at that particular water content, and therefore it is possible to obtain after this point lower differential changes that provide a better ordering of the water molecules adsorbed on food (Beristain et al., 2002). All the microcapsules showed a diminution in the differential entropy at low moisture contents, eventually reaching a minimum, after which the differential entropy values increased as the moisture contents increased further. This trend has been also observed in apples, microencapsulated orange peel oil using different biopolymers as wall material, and in macadamia nuts (Nunes & Rotstein, 1991; Beristain et al., 2002; Pérez-Alonso et al., 2006; Domínguez et al., 2007).

The predicted conditions for maximum stability obtained from the thermodynamic analysis of the microcapsules of canola oil are shown in Table 2. As can be appreciated, it is possible that the MG and SPI matrices structure possess a greater ability to bind in a more ordered fashion larger amounts of moisture without inducing instabilities in the system. It can also be noticed that as temperature increases, the water activity also increases, but this does not affect in a noticeable way the amount of moisture adsorbed by the microcapsules of canola oil.

### 3.1.4. Gibbs free energy

The variation in Gibbs free energy for the water vapour adsorption as a function of moisture content for each microcapsule of canola oil at 25 °C is shown in Fig. 3. It can be observed that MG microcapsules required less energy for transferring a water

**Table 2**  
Predicted suitable stability conditions for the different microcapsules variations.

		$M^1$ (g water per 100 g of dry solids)	$a_w^1$	$M^2$ (g water per 100 g of dry solids)	$a_w^2$
SPI	15 °C	10.21	0.62	8.28–15.97	0.51–0.82
	25 °C	10.59	0.68	8.00–16.37	0.53–0.85
	35 °C	10.24	0.71	7.92–16.20	0.59–0.88
WPC	15 °C	6.07	0.37	5.49–6.61	0.32–0.41
	25 °C	6.38	0.46	5.10–6.52	0.34–0.47
	35 °C	6.10	0.49	5.36–7.14	0.43–0.57
MG	15 °C	10.13	0.49	8.66–12.58	0.41–0.60
	25 °C	10.40	0.55	8.57–12.68	0.44–0.66
	35 °C	10.16	0.59	8.31–13.23	0.50–0.69

SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall material.

$M^1$  and  $a_w^1$  = Moisture content and water activity at minimum integral entropy, respectively.

$M^2$  and  $a_w^2$  = Moisture content and water activity ranges where minimum integral entropy remains practically constant, respectively.

molecule from the vapour state to the adsorbed state, followed by SPI and WPC microcapsules, respectively, where more negative values reflect that the adsorption process is more favourable energetically (Bhattacharya et al., 2008). This means that the MG microcapsules were more hygroscopic (i.e. because the water molecules adsorb requiring less energy) and that the adsorption process is carried out in a spontaneous way. As temperature increased, less spontaneous did the adsorption process become, as more free energy was required, independently of the biopolymer making up the microcapsule matrix (data are not shown).

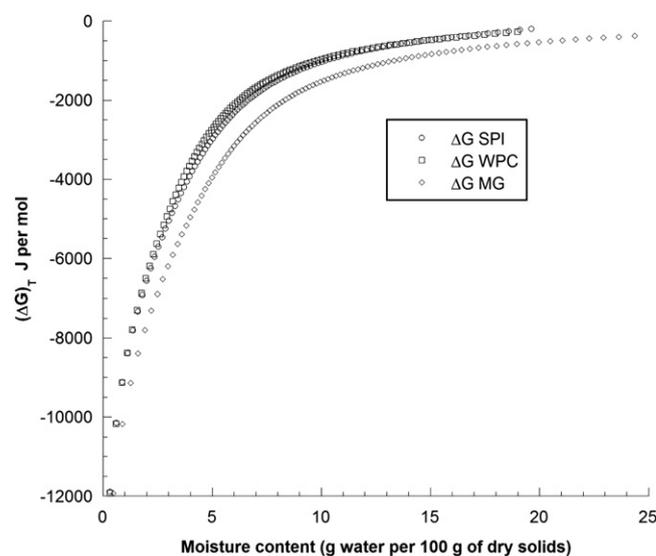
### 3.1.5. Integral enthalpy–entropy compensation

The enthalpy–entropy compensation has shown that during the adsorption of water vapour in foods, at low relative moisture contents the process is entropy controlled, whereas at intermediate and high relative moisture contents the process is enthalpy controlled (Beristain et al., 1996; Azuara & Beristain, 2006). That is, at low humidities the water vapour adsorption mechanisms are a function of the food microstructure, but at intermediate and high humidities the water vapour adsorption mechanisms are controlled by energetic interactions related to the chemical composition of the food.

Physical phenomena, such as the adsorption reactions, frequently are evaluated on base to the isokinetic theory or enthalpy–entropy compensation theory (McMinn & Magee, 2003). This theory states that a compensation arises due to changes in the adsorbate–adsorbent interactions. A linear relationship exists between the reaction enthalpy and entropy. The isokinetic temperature, evaluated from the slope of the enthalpy–entropy plot, represents the temperature at which all the reactions in series proceed at the same rate (Moreira, Chenlo, Torres, & Vallejo, 2008).

Krug et al. (1976) recommended a test for the existence of true compensation, which involves comparing the ( $T_B$ ) with the harmonic mean temperature ( $T_{hm}$ ) that can be calculated with Eq. (13).

The compensation theory only applies if ( $T_B$ )  $\neq$   $T_{hm}$ . In our cases  $T_{hm}$  was calculated as 297.93 K. Since  $T_{hm}$  differs significantly from ( $T_B$ ) values, the suitability of the enthalpy–entropy compensation theory for the water vapour adsorption on microcapsules of canola



**Fig. 3.** Changes in Gibbs free energy as a function of moisture content 25 °C for the different microcapsules variations. SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall.

oil was confirmed. ( $T_B$ ) values were found for persimmon skin as 458 K (Telis, Gabas, Menegalli, & Telis-Romero, 2000), for crushed chillies as 437.4 K (Arslan & Toğrul, 2005), for potato as 376.6 K (McMinn, Al-Muhtaseb, & Magee, 2005) and for cottonseed samples as 302.7 (Tunç & Duman, 2007).

Fig. 4 depicts the integral enthalpy–integral entropy compensation for the water vapour adsorption for the microcapsules of canola oil made with SPI, MG and WPC. Two straight lines corresponding to two adsorption zones ( $T_{B1}$  and  $T_{B2}$  related to low  $a_w$  and high  $a_w$ , correspondingly) are clearly identified for the microcapsules made with different biopolymer matrices: (a) the first one in a  $a_w$  range from 0 to 0.68, 0.55 and 0.46 entropy controlled ( $T_{B1} = 99.84 \pm 16.21 < T_{hm} = 297.93$  K;  $T_{B1} = 106.08 \pm 20.05 < T_{hm} = 297.93$  K and  $T_{B1} = 69.08 \pm 15.69 < T_{hm} = 297.93$  K) for SPI, MG and WPC, respectively; and (b) the second one, which is enthalpy controlled, presents itself in a  $a_w$  range from 0.46, 0.55 and 0.68 to 0.89 ( $T_{B2} = 451.06 \pm 68.61 > T_{hm} = 297.93$  K;  $T_{B2} = 492.49 \pm 98.36 > T_{hm} = 297.93$  K and  $T_{B2} = 556.96 \pm 193.99 > T_{hm} = 297.93$  K) for WPC, MG and SPI, respectively. The integral enthalpy and integral entropy values where the change in slope and crossover occurred were interrelated to the corresponding  $a_w$ , which was obtained from moisture sorption experimental data fitted with GAB equation. According to Leffler (1955), if  $T_B > T_{hm}$ , the process is enthalpy controlled; and if contrarily  $T_B < T_{hm}$ , then the process is entropy controlled.

In Fig. 4 it can be observed that the microcapsules made with SPI and MG showed a more extended adsorption zone controlled by entropy at low  $a_w$ , whereas the WPC microcapsules exhibited both, an entropic and enthalpic controlled zones of approximately the same magnitude. It can also be observed that the WPC microcapsules experienced a greater adsorption in the enthalpy controlled zone than the MG and SPI microcapsules. These results agree with those for the integral enthalpy where it was found that the highest interaction between the adsorbate-adsorbent occurred with the WPC microcapsules, followed by the MG and SPI microcapsules, respectively.

It is important to notice that the entropic control ends at the point of minimum integral entropy and immediately afterwards begins the enthalpic control. For the SPI, MG and WPC microcapsules of canola oil the crossover point where the adsorption zones change practically occurred at the  $a_w$  corresponding to the minimum integral entropy. A similar behaviour was observed by

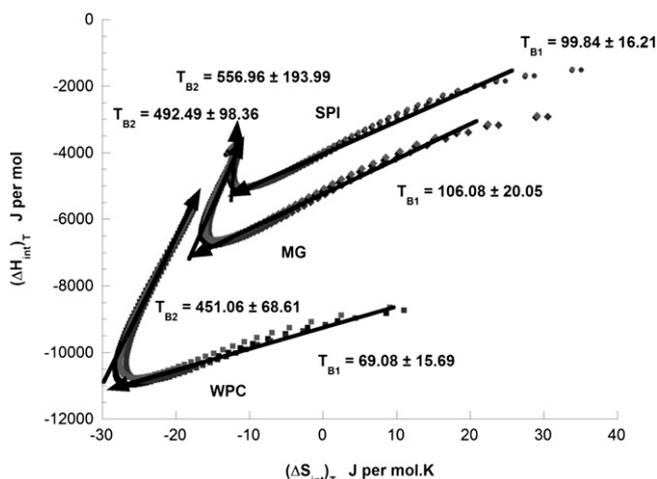


Fig. 4. Integral enthalpy–integral entropy compensation for the water vapour adsorption at 15, 25 and 35 °C for the different microcapsules variations. SPI = soy protein isolate, WPC = whey protein concentrate, and MG = mesquite gum, refer to the biopolymers making up the microcapsules wall.

Azuara and Beristain (2007) regarding water adsorption by whey protein.

#### 4. Conclusions

The GAB equation modelled adequately the moisture adsorption of the microcapsules of canola oil in the water activity range from 0.12 to 0.89 at 15, 25 and 35 °C, independently of the biopolymer used as wall material. The minimum integral entropy in conjunction with the corresponding water activity obtained from the adsorption isotherm provided a set of reliable indicators for establishing the most appropriate storage conditions for each microcapsule variation (temperature and water activity). Furthermore, it was possible to predict for each microcapsule, depending on the nature of its wall material, the water activity zone where the minimum integral entropy remained practically constant. In this work the soybean protein isolate and mesquite gum microcapsules exhibited minimum integral entropy that remained practically without change over a wider water activity range than whey protein concentrate microcapsules. This is of the upmost importance, because it provides the food manufacturer with information of which wall material is more likely to provide a stable product over a wider range of storage conditions.

#### Acknowledgements

The authors wish to thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) of Mexico for partially financing this project through grant U-81157-Z.

#### References

- Aguerre, R. J., Suarez, C., & Viollaz, P. E. (1989). New BET type multilayer sorption isotherms. Part II: modelling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 22, 192–195.
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62, 135–142.
- Arslan, N., & Toğrul, H. (2005). Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133–145.
- Aviara, N. A., & Ajibola, O. O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering*, 55, 107–113.
- Aviara, N. A., Ajibola, O. O., & Dairo, U. O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. *Biosystems Engineering*, 83, 423–431.
- Azuara, E., & Beristain, C. I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, 24, 1501–1507.
- Azuara, E., & Beristain, C. I. (2007). Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de agua en proteína de suero de leche. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 6, 359–365.
- Báez-González, J. G., Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Vernon-Carter, E. J., & Vizcarra-Mendoza, M. G. (2004). Effective moisture diffusivity of biopolymer drops by regular regime theory. *Food Hydrocolloids*, 18, 325–333.
- Baranauskienė, R., Bylaitė, E., Zukauskaitė, J., & Venskutonis, R. P. (2007). Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55, 3027–3036.
- Benado, A. L., & Rizvi, S. S. H. (1985). Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *Journal of Food Science*, 50, 101–105.
- Beristain, C. I., & Azuara, E. (1990). Maximum stability in dehydrated products. *Ciencia (México)*, 41, 229–236.
- 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*, 67, 206–211.
- Beristain, C. I., Díaz, R., García, H. S., & Azuara, E. (1994). Thermodynamic behavior of green whole and decaffeinated coffee beans during adsorption. *Drying Technology*, 12, 1221–1233.
- Beristain, C. I., García, H. S., & Azuara, E. (1996). Enthalpy–entropy compensation in food vapour sorption. *Journal of Food Engineering*, 63, 405–415.
- Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N., & Das, S. K. (2008). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 137, 529–541.

- Das, M. A., & Das, S. K. (2002). Analysis of moisture sorption characteristics of fish protein myosin. *International Journal of Food Science and Technology*, 37, 223–227.
- 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*, 61, 204–208.
- Domínguez, I. L., Azuara, E., Vernon-Carter, E. J., & Beristain, C. I. (2007). Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering*, 81, 566–571.
- Fasina, O. O., Ajibola, O. O., & Tyler, R. T. (1999). Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari. *Journal of Food Engineering*, 42, 405–418.
- 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*, 65, 680–684.
- 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*, 73, 5102–5107.
- Hill, P. E., & Rizvi, S. S. H. (1982). Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 15, 185–190.
- Iglesias, H. A., & Chirife, J. (1976). Isothermic heats of water vapour sorption in dehydrated foods. Part 1. Analysis of differential heat curve. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 9, 116–122.
- Iglesias, H. A., Chirife, J., & Viollaz, P. (1976). Thermodynamics of water vapor sorption by sugar beet root. *Journal of Food Technology*, 11, 91–101.
- Kaya, S., & Kahyaoglu, T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71, 200–207.
- Kaya, S., & Kahyaoglu, T. (2007). Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *Journal of Food Engineering*, 78, 413–421.
- King, C. J. (1968). Rate of moisture sorption and desorption in porous, dried food-stuffs. *Food Technology*, 22, 509–514.
- Krug, R. R., Hunter, W. G., & Grieger, R. A. (1976). Enthalpy–entropy compensation. 2-separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, 80, 2341–2351.
- Labuza, T. P., Kaanane, A., & Chen, J. Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of 2 dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50, 385–391.
- Lang, K. W., McCune, T. D., & Steinberg, M. P. (1981). Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*, 46, 936–938.
- Leffler, J. E. (1955). The enthalpy–entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202–1231.
- Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., & Labuza, T. P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 18, 111–117.
- Matsuno, R., & Adachi, S. (1993). Lipid encapsulation technology-techniques and application to food. *Trends in Food Science and Technology*, 4, 256–261.
- 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*, 35, 267–280.
- McMinn, W. A. M., Al-Muhtaseb, A. H., & Magee, T. R. A. (2005). Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, 38, 505–510.
- McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157–165.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D., & Vallejo, N. (2008). Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, 88, 514–521.
- Nunes, R. V., & Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*, 9, 113–117.
- Othmer, D. F. (1940). Correlating vapor pressure and latent heat data. A new plot. *Industrial Engineering Chemistry*, 32, 841–856.
- 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 their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 53, 197–203.
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77, 753–760.
- Rahman, M. S., & Labuza, T. P. (1999). Water activity and food preservation. In M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of food preservation* (pp. 339–382). New York: Marcel Dekker.
- Rizvi, S. S. H. (1986). Thermodynamics of foods in dehydration. In M. A. Rao, & S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of food* (pp. 133–214). New York: Marcel Dekker.
- Rizvi, S. S. H., & Benado, A. L. (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38, 83–92.
- Rockland, L. B. (1969). Water activity and storage stability. *Food Technology*, 23, 1241–1248.
- Sablani, S. S., Kasapis, S., & Rahman, M. S. (2007). Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 78, 266–271.
- Saltmarch, M., & Labuza, T. P. (1980). Influence of relative-humidity on the physicochemical state of lactose in spray-dried sweet whey powders. *Journal of Food Science*, 45, 1231–1234.
- Schneider, A. S. (1981). Hydration of biological membranes. In L. B. Rockland, & G. F. Stewart (Eds.), *Water activity influences on food quality* (pp. 338–405). New York: Academic Press.
- Sherwin, C. P., & Labuza, T. P. (2006). Beyond water activity and glass transition: a broad perspective on the manner by which water can influence reaction rates in foods. In M. P. Buera, J. Welti-Chanes, P. J. Lillford, & H. R. Corti (Eds.), *Water properties of food, pharmaceuticals and biological materials* (pp. 343–371). Boca Raton: Taylor & Francis.
- Soottitantawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., & Furuta, T. (2005). Microencapsulation of L-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 163–170.
- Telis, V. R. N., Gabas, A. L., Menegalli, F. C., & Telis-Romero, J. (2000). Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343, 49–56.
- Tolaba, M. P., Peltzer, M., Enriquez, N., & Pollio, M. L. (2004). Grain sorption equilibria of quinoa grains. *Journal of Food Engineering*, 61, 365–371.
- Tunç, S., & Duman, O. (2007). Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples. *Journal of Food Engineering*, 81, 133–143.
- Wexler, A. (1976). Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C. A revision. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry*, 80, 775–785.