

**ANÁLISIS TÉRMICO Y TERMODINÁMICO DE
BIOPOLÍMEROS PARA ESTABLECER CONDICIONES DE
ESTABILIDAD DE MICROCÁPSULAS DE CAROTENOIDES
NATURALES OBTENIDOS POR SECADO POR ASPERSIÓN.**

TESIS QUE PRESENTA:
M en C. CÉSAR PÉREZ ALONSO

PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)
NOVIEMBRE DE 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEDICATORIA

A mi madre **Catalina Alonso**, por darme la vida, por todo su amor y apoyo que siempre me ha dado.

A mi padre **Felipe Pérez**, por su amor, comprensión y por todos sus consejos que me ha dado a lo largo de mi vida.

A mi hermana **Olga** por toda su ayuda, cariño que siempre me ha brindado.

A mis primos **Graciela y Aurelio**; los cuales, más que mis primos, son mis hermanos, gracias por estar conmigo en todo momento y por su cariño.

Al Dr. Francisco Ramos, gracias por su gran amistad.

Al Dr. Mario Vizcarra y al M. en C. Carlos Martínez por su apoyo, consejos y amistad.

A mis grandes amigos del laboratorio T-166, que siempre han estado conmigo para ayudarme y aconsejarme, y sobretodo, por su amistad, en especial a Eva Rodríguez, Judith Sosa, Jacqueline Ramos, Juan Gabriel Báez y Pablo Pérez (ponchis ponchis).

A todos mis amigos de la UAM-I y de toda la vida, por aguantarme tantos años y, obviamente por su amistad, gracias a Sarita, Claudia, Hugo (aunque le vaya a los pumas), Ever, Adrian, Héctor Puebla, Epifanio, Mario (anti-americanista), Omar, Miguel, Eduardo, Javier, Sergio, Héctor Hernández, Ricardo, Jorge y Salvador.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter; primero, por haberme dado la oportunidad de trabajar con él y su grupo de investigación, segundo, por la dirección de la presente tesis, y tercero, por haber sido más que un asesor, sinceramente le agradezco su amistad, confianza y paciencia que tuvo hacia mi.

Al Dr. César Ignacio Beristain Guevara, por haber aceptado ser mi coasesor para el desarrollo de mi trabajo de investigación, así como, por sus valiosos comentarios y conocimientos que sirvieron para mi crecimiento profesional.

Para todos mis maestros de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, en especial, a mis maestros del Área de Ingeniería Química.

A los miembros del jurado: Dr. Humberto Vázquez, Dr. Sergio Revah, Dr. Alberto Ruíz y al Dr. Jorge Toro, por haber aceptado revisar el presente trabajo, así como a los comentarios, observaciones y sugerencias que contribuyeron a la mejora y terminación de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero otorgado para la realización de mis estudios de posgrado mediante el contrato 118644 y por la beca convenio 31917 para la escritura de la tesis.

ÍNDICE

Resumen	i
Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1 Colorantes	3
1.1.1 Razones para usar colorantes	3
1.1.2 Importancia de los colorantes	3
1.1.3 Carotenoides	4
1.2 Biopolímeros	6
1.2.1 Propiedades de los biopolímeros	8
1.2.2 Emulsionamiento	9
1.2.3 Estabilización	11
1.2.4 Interacciones de proteína con polisacáridos	13
1.3 Emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$	14
1.4 Microencapsulación	18
1.4.1 Secado por aspersión	19
1.4.2 Análisis térmico de biopolímeros	20
1.5 Biopolímeros en sistemas dispersos	23
1.6 Importancia de la actividad acuosa (a_w) en la estabilidad de alimentos	27
1.6.1 Análisis termodinámico de los materiales de pared y de las microcápsulas	28
1.6.2 Estabilidad térmica oxidativa de lípidos	30
1.7 Justificación	33
1.8 Hipótesis	34
1.9 Objetivos	35
2. Materiales y métodos	36
2.1 Materias primas	36
2.1.1 Colorantes naturales	36
2.1.2 Agentes tensoactivos	36
2.1.3 Biopolímeros como materiales de barrera y agentes espesantes	37
2.2 Protocolo experimental	39
2.3 Diseño experimental para obtener soluciones acuosas de biopolímeros y mezclas	40
2.4 Soluciones acuosas de biopolímeros y mezclas	40
2.5 Densidad de los biopolímeros y mezclas	41
2.6 Secado isotérmico de los biopolímeros y mezclas	41
2.7 Encogimiento volumétrico	42
2.8 Difusividad efectiva	43
2.9 Energía de activación	45
2.10 Formación de emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$	46
2.11 Formación de microcápsulas	48
2.12 Isotermas de adsorción de agua en biopolímeros	

	puros y en microcápsulas	48
2.13	Propiedades termodinámicas diferenciales	51
2.14	Propiedades termodinámicas integrales	52
2.15	Estabilidad térmica oxidativa de los colorantes en las microcápsulas	53
3.	Resultados y discusión	56
3.1	Densidad de los biopolímeros y mezclas	56
3.2	Secado isotérmico de los biopolímeros y mezclas	56
3.3	Encogimiento volumétrico	57
3.4	Difusividad efectiva	60
3.5	Energías de activación	64
3.6	Isotermas de adsorción de agua en biopolímeros puros y en microcápsulas	66
3.7	Propiedades diferenciales de los biopolímeros y de las microcápsulas	69
3.8	Propiedades integrales de los biopolímeros y de las microcápsulas	74
3.9	Compensación entalpía-entropía	80
3.10	Estabilidad térmica oxidativa de los colorantes en las microcápsulas	83
4.	Conclusiones	92
5.	Perspectivas a futuro	95
6.	Trabajos elaborados durante el proyecto de investigación	96
7.	Referencias	98
8.	Apéndices	109
	Apéndice A Secado isotérmico de biopolímeros y mezclas	109
	Apéndice B Programa para calcular D_{eff}	111
	Apéndice C Análisis termodinámico de la GA100	112
	Apéndice D Curvas de flujo de calor	124
	Apéndice E Parámetros cinéticos de los carotenoides	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura de los carotenoides	4
Figura 1.2	Tipos de carotenoides	5
Figura 1.3	Configuraciones de biopolímeros, (a) barra, (b) espiral, (c) globular	8
Figura 1.4	Morfología de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$	15
Figura 1.5	Curvas características de secado de materiales de barrera	22
Figura 2.1	Estructuras químicas del Grinsted PGPR y del Panodan SDK	36
Figura 2.2	Diagrama de bloques de la metodología experimental	39
Figura 3.1	Curvas de secado isotérmico de diferentes biopolímeros, (a) GM100 (b) GA17-GM66-MD17	57
Figura 3.2	Cambios morfológicos de la GM100 durante el secado isotérmico	59
Figura 3.3	Ajuste del encogimiento volumétrico de una gota de GM100 en función de la humedad	59
Figura 3.4	Influencia del contenido de humedad en la difusividad efectiva a 60°C	61
Figura 3.5	Influencia del contenido de humedad y la temperatura en la difusividad efectiva para la mezcla GA17-GM66-MD17	62
Figura 3.6	Comparación entre el contenido de humedad adimensional experimental y calculado de la mezcla GA17-GM66-MD17 a 60°C	63
Figura 3.7	Dependencia de la difusividad efectiva promedio con la temperatura	64
Figura 3.8	Calor isostérico de adsorción del agua en los materiales de barrera	70
Figura 3.9	Calor isostérico de adsorción del agua en los microencapsulados	71
Figura 3.10	Entropía diferencial como función del contenido de humedad para los biopolímeros a 25°C	73
Figura 3.11	Entropía diferencial como función del contenido de humedad para las Microcápsulas a 25°C	74
Figura 3.12	Energía libre de Gibbs como función del contenido de humedad para las microcápsulas con GA17-GM66-MD17	75
Figura 3.13	Energía libre de Gibbs como función del contenido de humedad para las microcápsulas con GA100	76
Figura 3.14	Entropía integral de los biopolímeros como función del contenido de humedad a 25°C	78
Figura 3.15	Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25°C	78
Figura 3.16	Relación entalpía-entropía para los materiales de barrera a 25°C	82
Figura 3.17	Relación entalpía-entropía para las microcápsulas a 25°C	82
Figura 3.18	Termograma de la microcápsula con GA17-GM66-MD17 (F1)	84
Figura 3.19	Termograma de la microcápsula con GA100 (F4)	85
Figura 3.20	Energía de activación oxidativa de los carotenoides con F1 en función de la actividad acuosa	90

Figura 3.21	Energía de activación oxidativa de los carotenoides con F4 en función de la actividad acuosa	91
Figura A.1	Curvas de secado isotérmico de biopolímeros y mezclas, (a) GM100, (b) MD100, (c) GA50-GM50, (d) GA50-MD50	109
Figura A.2	Curvas de secado isotérmico de biopolímeros y mezclas, (a) GM50-MD50, (b) GA33-GM33-MD33, (c) GA66-GM17-MD17, (d) GA17-GM17-MD66	110
Figura D.1	Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F1-a_w=0.215$, (b) $F1-a_w=0.654$, (c) $F2-a_w=0.215$, (d) $F2-a_w=0.536$	124
Figura D.2	Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F2-a_w=0.654$, (b) $F3-a_w=0.215$, (c) $F3-a_w=0.536$, (d) $F3-a_w=0.654$	125
Figura D.3	Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F4-a_w=0.215$, (b) $F4-a_w=0.654$, (c) $F5-a_w=0.215$, (d) $F5-a_w=0.536$	126
Figura D.4	Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F5-a_w=0.654$, (b) $F6-a_w=0.215$, (c) $F6-a_w=0.536$, (d) $F6-a_w=0.654$	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla.1.1	Clasificación de los carotenoides	5
Tabla.2.1	Diseño experimental de biopolímeros para formación de soluciones	40
Tabla.2.2	Condiciones de operación del TGA para alcanzar secado Isotérmico	42
Tabla.2.3	Formulaciones de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$	47
Tabla.2.4	Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas	49
Tabla.3.1	Densidades iniciales de los biopolímeros y mezclas	56
Tabla.3.2	Coeficientes de encogimiento volumétrico de la gota de biopolímero	58
Tabla.3.3	Energías de activación de los materiales de barrera	63
Tabla.3.4	Parámetros estimados de la ecuación de GAB para los materiales de barrera	68
Tabla.3.5	Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas	68
Tabla.3.6	Condiciones de estabilidad máxima para los materiales de barrera	79
Tabla.3.7	Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas	80
Tabla.3.8	Temperaturas isocinéticas de los materiales de barrera	83
Tabla.3.9	Temperaturas isocinéticas de las microcápsulas	83
Tabla.3.10	Parámetros cinéticos de los carotenoides en las microcápsulas utilizando como material de barrera GA17-GM66-MD17	87
Tabla 3.11	Parámetros cinéticos de los carotenoides en las microcápsulas utilizando como material de barrera GA100	88
Tabla C.1	Datos de las isotermas de adsorción de agua en el biopolímero GA100	114
Tabla C.2	Parámetros de ajuste de la ecuación de GAB para las isotermas de adsorción de agua en GA100	114
Tabla C.3	Datos de Entalpía diferencial de la GA100	115
Tabla C.4	Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 25 °C	116
Tabla C.5	Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 35 °C	117
Tabla C.6	Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 40 °C	118
Tabla C.7	Datos de Potencial de superficie de la GA100	119
Tabla C.8	Datos de Entalpía integral de la GA100	120
Tabla C.9	Datos de Entropía integral de la GA100 a 25 °C	121
Tabla C.10	Datos de Entropía integral de la GA100 a 35 °C	122
Tabla C.11	Datos de Entropía integral de la GA100 a 40 °C	123
Tabla E.1	Parámetros cinéticos de los carotenoides con GA17-GM66-MD17 y $a_w=0.215$	129

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló una metodología teórica-experimental basada en un análisis térmico (análisis termogravimétrico) y uno termodinámico (isotermas de adsorción de agua en biopolímeros y microcápsulas) de tres tipos de biopolímeros (goma arábica (GA), goma de mezquite (GM) y maltodextrina DE-10 (MD)). Estos polímeros se utilizaron como materiales de barrera para microencapsular carotenoides naturales mediante la técnica de secado por aspersión. Para garantizar *a priori* que se obtendrían microcápsulas con propiedades funcionales deseadas y, al mismo tiempo, poder establecer condiciones de mejor estabilidad para prolongar la vida de anaquel de las microcápsulas, y protegerlas de los procesos deteriorativos.

Para lograr lo anterior, primero se hizo un diseño experimental de simple centroide con el objeto de realizar mezclas entre los biopolímeros, y así potencializar las propiedades funcionales de cada uno de ellos (emulsionantes, estabilizantes, encapsulantes y espesantes) por separado. La goma arábica es un agente emulsionante y estabilizante; la goma de mezquite es un excelente emulsionante, y la maltodextrina es considerada como buen material para proteger lípidos contra la oxidación.

Posteriormente se llevó a cabo un análisis térmico, el cual consistió en determinar los coeficientes de difusividad efectiva y la energía de activación promedio (entalpía de vaporización) de los biopolímeros puros y de sus mezclas durante el proceso de secado isotérmico de una gota de biopolímero de ~10 μ L. Los resultados arrojaron que las mezclas de GA17%-GM66%-MD17% y GA66%-GM17%-MD17% p/p fueron las que tuvieron los valores de energía de activación más altas (30.6 y 33.5 kJ/mol), respectivamente; y la que tuvo el valor más bajo fue la goma arábica pura (GA100% = 18.1 kJ/mol). Se tomó como parámetro de selección a la energía de activación para considerar si una mezcla o un biopolímero puro era un buen material de barrera en contra de efectos difusionales al

interior y del interior de las microcápsulas. En este trabajo la energía de activación significa la cantidad de energía que se requiere para evaporar un mol de agua del material a secar.

Después se formularon emulsiones múltiples agua-en-aceite-en-agua ($W_1/O/W_2$), en cada uno de los cuales se incorporaron en un sólo sistema dos tipos de carotenoides, uno hidrosoluble (de la flor de cempasúchil) y otro liposoluble (del chile rojo). Como agentes de barrera en la fase acuosa externa (W_2) se utilizaron la peor mezcla (GA100) y una de las mejores mezclas (GA17-GM66-MD17), de acuerdo a los valores de energía de activación obtenidos, según el análisis térmico. Con estas mezclas de biopolímeros, se elaboraron seis formulaciones de emulsiones múltiples (tres utilizando una mezcla de GA17%- GM66%-MD17% p/p y tres utilizando GA 100% p/p como agentes emulsionantes y como materiales de barrera) variando las relaciones de material de barrera con el material encapsulado (4:1, 3:1 y 2:1) y posteriormente se secaron por aspersión.

Una vez obtenidos los microencapsulados, se hizo un análisis termodinámico tanto de los biopolímeros puros como de la mezcla (GA17% p/p-GM66% p/p-MD17% p/p) y de los encapsulados. Para ello se obtuvieron las isothermas de adsorción de agua y después se calcularon las propiedades termodinámicas (entalpía y entropía) diferenciales e integrales, con las que se analizaron los cambios que sufren estos materiales en el proceso de adsorción. Se determinó el punto o zona de estabilidad máxima, la cual se comparó con las condiciones correspondientes a los valores de humedad de monocapa obtenidos a través de la ecuación de Guggenheim-Anderson-deBoer (GAB). Los valores obtenidos con esta ecuación difieren de los de entropía mínima.

Se almacenaron las microcápsulas a 35 °C, y en condiciones de actividad acuosa (a_w) de 0.215, 0.536 y 0.654, y se determinó su estabilidad térmica oxidativa de los carotenoides mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico. Se calcularon la rapidez de oxidación y la energía de activación, la cual, en este trabajo significa la cantidad de energía requerida para comenzar la oxidación de los carotenoides por la presencia de oxígeno en el interior de las microcápsulas.

Los resultados mostraron que los carotenoides encapsulados con la mezcla GA17%-GM66%-MD17% p/p tuvieron mayor energía de activación que cuando se hicieron con pura goma arábica (GA100% p/p), con lo que se confirmó que el análisis térmico, efectivamente, puede servir como criterio cuantitativo de selección de posibles materiales de barrera para microencapsular materiales lábiles por la técnica de secado por aspersión *a priori*.

También se observó que cuando las microcápsulas se colocaron en actividad acuosa de 0.536, estos presentaron los valores de energía de activación más altos que cuando se colocaron en actividades de agua de 0.215 y 0.654. Con base en estos resultados, se concluyó que los encapsulados más estables fueron los formulados con GA17-GM66-MD17 como agente encapsulante con una relación de material de pared con el material encapsulado de 4:1, y estos deben almacenarse a una temperatura de 35 °C y una a_w de 0.536, ya que, en estas condiciones, el microencapsulado tiene un contenido de humedad muy cercano al valor de la monocapa, la cual se considera como condición de estabilidad y, además, en esta condición, se tiene el valor más grande de la energía de activación (271 kJ/mol) siendo este el parámetro de discriminación para deducir cuál encapsulado retarda la oxidación de los carotenoides.

CONTRIBUCIONES

La contribución más importante de este proyecto de investigación es que a partir del análisis de la energía de activación del proceso de secado isotérmico de biopolímeros y mezclas de ellos permite establecer un criterio de selección de materiales de barrera *a priori* para la encapsulación de carotenoides naturales.

INTRODUCCIÓN

Los colorantes forman parte importante de la industria alimentaria, dado que el color es un parámetro de referencia que determina la aceptación o el rechazo de un producto y sirve como indicador visual de la calidad de los alimentos. Los colorantes se encuentran comercialmente disponibles en una amplia variedad de tonalidades y formas, y son añadidos a los alimentos por varias razones; entre ellas, los colores inherentes de los alimentos en muchas ocasiones son destruidos durante el procesamiento de estos y requieren la adición de colorantes para restaurar su apariencia, o bien, para asegurar uniformidad e intensidad de color en los productos (Newsome, 1990).

Actualmente, el mercado de colorantes naturales está mostrando un fuerte crecimiento principalmente enfocado a cuestiones de salud (prevención de enfermedades), donde la creencia de que los “mejores” alimentos son aquellos que son “naturales” en comparación con los sintéticos (Marisol, 1998; Pszczola, 2003).

En 1994, el consumo mundial de colorantes alimenticios fue aproximadamente de \$265 millones de dólares; de ellos, \$175 millones de dólares fueron de colorantes naturales; es decir, el 67% del mercado mundial. Consultores industriales han estimado un crecimiento anual de los colorantes naturales entre el 5 y el 9%, mientras que los colorantes sintéticos están creciendo a tasas del 2% anuales (Marisol, 1998). Se ha proyectado que se alcance una venta de 3.5 billones de dólares de colorantes naturales para el año 2005, tan sólo en el mercado norteamericano; de esas ventas, se estima que el 6% serán ganancias. Los colores que más demanda tendrán son los amarillos, rojos carmín y rubí, y los azules (Market Research, 2001)

En México, el mercado nacional estimado para colorantes es cubierto en su mayor parte por los amarillo-naranja (55%) y rojos (25%), yendo en aumento la proporción de colorantes naturales usados en alimentos (García-Garibay y col., 1993; Vazquez-Dávila, 1999).

Desafortunadamente los problemas más comunes encontrados con los colorantes naturales que impiden su aplicación de una forma más extensa, es la limitada gama de tonalidades que se pueden lograr con estos pigmentos y, además, son sumamente lábiles a factores ambientales como la temperatura, luz, oxígeno y algunos metales (hierro, cobre y magnesio).

Una manera de extender el intervalo de tonalidades es mezclar colorantes naturales liposolubles e hidrosolubles en un sólo sistema, ya que el color característico que brindan por separado estos tipos de colorantes es diferente. Una forma de protegerlos contra efectos ambientales es proporcionándoles una membrana interfacial que amortigüe el efecto de los mecanismos deteriorativos.

El uso de emulsiones múltiples permite combinar colorantes lipodispersables e hidrodispersables en un sólo sistema. La utilización adecuada de agentes tensoactivos y biopolímeros permite obtener emulsiones múltiples estables que proporcionen una protección adecuada a los colorantes naturales cuando se utilizan en medio líquido, o bien, cuando estas emulsiones se secan para obtener microencapsulados para aplicar los colorantes en estado sólido (polvos).

Tanto las emulsiones múltiples como los microencapsulados son sistemas muy complejos y para determinar sus propiedades funcionales y de estabilidad estos sistemas se evalúan después de su formación. El proceso de evaluación es muy laborioso, costoso y consumidor de tiempo, e involucra generalmente técnicas a prueba y error para caracterizar finalmente el producto.

Por lo que en este trabajo se buscó establecer una metodología para evaluar cuantitativamente, a través de un análisis térmico y termodinámico, biopolímeros o sus mezclas como criterio de selección *a priori* para ser utilizados como materiales emulsionantes y/o de en emulsiones múltiples y/o microencapsulados por secado por aspersión.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. COLORANTES

1.1.1. Razones para usar colorantes.

El color, el sabor y la textura son quizá los atributos de calidad más importantes de los alimentos; de estos, el color es el más importante. Debido a nuestra capacidad y facilidad para percibir esta característica, es la primera que el consumidor evalúa al adquirir productos alimenticios. Se pueden ofrecer los alimentos más nutritivos, sanos y económicos, pero, si no son atractivos, no se producirá su venta (Fennema, 2000).

1.1.2. Importancia de los colorantes.

Hoy en día, los productos alimenticios son consumidos lejos de donde son producidos, esto lleva consigo a que el procesamiento, transportación y almacenaje sean importantes, ya que la degradación y pérdida de color son fenómenos que ocurren comúnmente. Por esto, la incorporación de colorantes a los alimentos es importante para: (1) restaurar la apariencia original del alimento, (2) asegurar uniformidad de color, (3) intensificar colores y, (4) obtener la mejor apariencia de productos (Delgado-Vargas y Paredes-López, 2003).

Los colorantes utilizados en la industria alimentaria se clasifican en dos tipos: los sintéticos y los naturales. Los colorantes sintéticos son obtenidos de compuestos minerales como el hidróxido de aluminio, sulfato de cobre y derivados de petróleo (Delgado-Vargas y Paredes-López, 2003). En cambio, los colorantes naturales son obtenidos de fuentes vegetales (algas, vegetales verdes, naranjas, chiles, etc.), animales (crustáceos, pescados, insectos, etc.) o minerales (Newsome, 1990).

En los últimos años se ha incrementado el uso de colorantes naturales por las ventajas que presentan en comparación con los sintéticos, ya que hoy en día se relacionan con cuestiones

de salud, se están investigando para utilizarse posiblemente en la prevención de enfermedades como el cáncer, enfermedades del corazón y para prevenir el envejecimiento prematuro (Knert y col., 1999; Nishino y col., 1999, Delgado-Vargas y Paredes-López, 2003).

1.1.3. Carotenoides.

En términos generales, los colorantes para los alimentos se pueden dividir en ocho categorías: 1) Carotenoides, 2) Clorofilas, 3) Antocianinas, 4) Flavonoides, 5) Betalaínas, 6) Taninos, 7) Mioglobina y hemoglobina, y 8) Otros (Baduí, 1996).

Los carotenoides son pigmentos de origen vegetal principalmente y son utilizados como aditivos alimenticios debido a su actividad antioxidante y su alto contenido de provitamina A. Los carotenoides son, en su mayoría, estructuras poliénicas de 40 átomos de carbono, formadas por ocho unidades o grupos de isopreno (ver figura 1.1), que producen colores rojos, anaranjados y amarillos, e incluyen a los carotenos (simples hidrocarburos) y xantofilas (hidrocarburos oxigenados) (Delgado-Vargas y Paredes-López, 2000) (ver tabla 1.1 y figura 1.2).

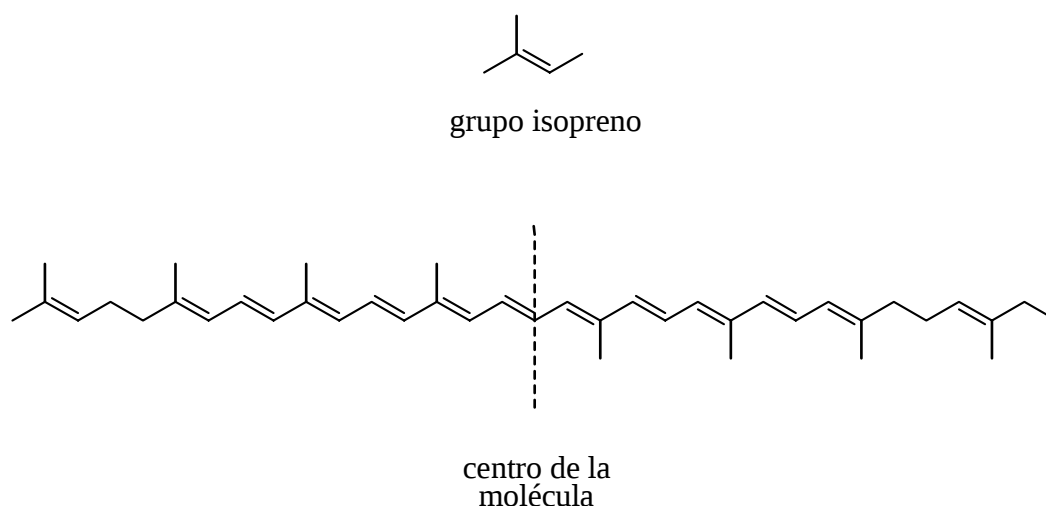
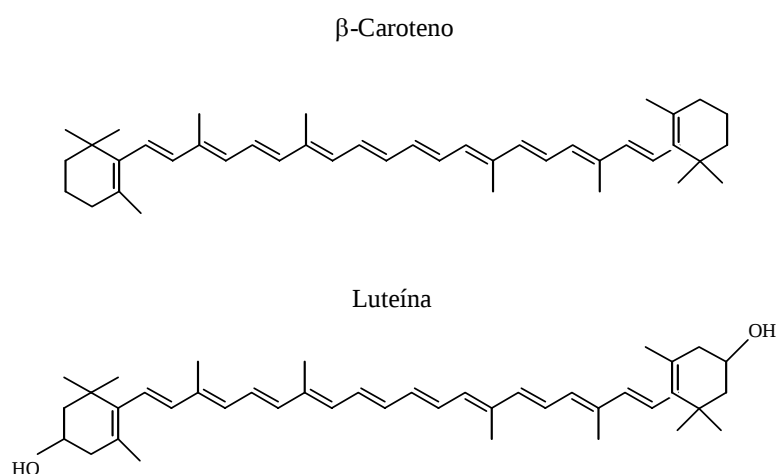


Figura 1.1. Estructura de los carotenoides.

Tabla 1.1. Clasificación de carotenoides.

Criterio de clasificación	Subgrupos y características	Ejemplos
Por sus elementos estructurales	Carotenos. Constituidos por carbonos e hidrógenos.	α -Caroteno, β -Caroteno
	Xantofilas. Constituidos por carbonos, hidrógenos y oxígenos.	Luteína, zeaxantina, neoxantina, violaxantina.
Por su funcionalidad	Primaria. Carotenoides que requieren procesos fotosintéticos.	β -Caroteno, violaxantina, luteína, zeaxantina.
	Secundaria. Su presencia no está directamente relacionada con plantas.	Carotenoides localizados en frutos y flores: α -Caroteno, capsantina, licopeno, bixina.

Los carotenoides son insolubles en agua (lipodispersables), pero pueden llegar a ser solubles en agua (hidrodispersables) por saponificación. Los carotenoides aparecen en la naturaleza como mezclas de carotenos y xantofilas con ácidos grasos, algunas de estas xantofilas tienen grupos hidroxilo y se encuentran en una mezcla de ésteres de ácidos grasos. La saponificación es importante para que la mezcla sea menos compleja, y esto se logra usando una solución de hidróxido de sodio (Delgado-Vargas y col., 2000).

**Figura 1.2.** Tipos de carotenoides.

Algunas de las desventajas de utilizar carotenoides es que, a nivel industrial, se usan generalmente en forma de extractos y no como sustancias puras; su purificación incrementa su valor agregado. Los carotenoides son materiales inestables a factores como la temperatura, luz, oxígeno, pH ácidos e iones metálicos (Giese, 1993). Los carotenoides por sí solos, ya sean lipodispersables o hidrodispersables, presentan tonalidades distintas, lo que proporciona un estrecho intervalo de tonalidades en comparación con los sintéticos y limita sus aplicaciones (Bauernfeind y col., 1958).

Es por ello que una manera de incrementar la gama de tonalidades de los colorantes naturales es mezclar carotenoides liposolubles e hidrosolubles en un sólo sistema y, por ende, aumentar el mercado de aplicaciones de los carotenoides. A nivel industrial las aplicaciones que se le dan a los colorantes generalmente son en medio acuoso, lo que provoca que sean muy susceptibles a factores ambientales, por lo que es necesario proporcionarles una membrana interfacial mediante homogeneización, o bien, una capa protectora mediante microencapsulación por secado por aspersión.

Así pues se seleccionaron carotenoides de flor de cempasúchil (*Tagetes erecta*) y chile rojo (*Capsicum annuum*) para microencapsularlos por secado por aspersión, ya que son productos de alto valor agregado que cuentan con un extenso mercado de consumo interno y de exportación enfocado a la pigmentación de aves, productos acuícolas y otros productos de consumo humano (refrescos, pastas, bebidas en polvo, etc.).

1.2. BIOPOLÍMEROS

Las proteínas y polisacáridos son dos de los tipos más importantes de biopolímeros, conocidos por sus propiedades emulsionantes y microencapsulantes. Los biopolímeros proporcionan una fuente importante de energía y nutrientes esenciales en la dieta humana. Los biopolímeros tienen la capacidad de modificar la apariencia, textura y el sabor de emulsiones alimenticias debido a sus características funcionales (capacidad para estabilizar espumas y emulsiones, formar geles, y aumentar la viscosidad en soluciones) (McClements, 1999, Tolstoguzov, 2003).

Las proteínas son polímeros de aminoácidos y los polisacáridos son polímeros de monosacáridos. Las propiedades funcionales de los biopolímeros son determinadas por sus características moleculares, tales como su peso molecular, conformación, flexibilidad, polaridad e interacciones. Las características moleculares son determinadas por el tipo, número y secuencia de monómeros que forman la cadena polimérica. Los monómeros varían de acuerdo a su polaridad (iónica, bipolar, no-polar, anfifílica), dimensiones, interacciones, y grupos funcionales. Si un biopolímero contiene solamente un tipo de monómero, a éste se le conoce como homopolímero (por ejemplo, almidón o celulosa), pero si contiene más de un tipo de monómeros, estos se conocen como heteropolímeros (por ejemplo, la goma xantana, goma arábiga o cualquier biopolímero de origen natural) (Samant y col., 1993; McClements, 1999).

Tanto las proteínas, como los polisacáridos tienen enlaces covalentes sencillos entre los monómeros, por lo que los biopolímeros pueden rotar. Debido a esto y al hecho de que contienen un gran número de monómeros (típicamente entre 20 y 20000) pueden formar un número enorme de configuraciones en solución.

En la práctica, los biopolímeros tienden a adoptar una conformación que minimiza su energía libre bajo condiciones ambientales prevalecientes. Un biopolímero hace eso maximizando el número de interacciones intermoleculares e intramoleculares, minimizando el número de interacciones desfavorables y maximizando su entropía. Las configuraciones que los biopolímeros de forma aislada tienden a adoptar en soluciones acuosas pueden dividirse en tres categorías: globulares, en forma de barra y en forma de espirales. Los biopolímeros globulares presentan estructuras compactas rígidas; los biopolímeros en forma de barra tienen estructuras extendidas y rígidas; y los biopolímeros en forma de espiral presentan estructuras altamente dinámicas y flexibles (ver figura 1.3); aunque estas conformaciones pueden ser alteradas si se modifica el pH, la fuerza iónica, la composición del solvente o la temperatura de las soluciones (Lehninger y col., 1993; BeMiller y Whistler, 1996).

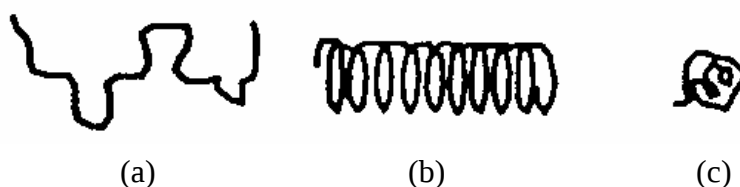


Figura 1.3. Configuraciones de biopolímeros, (a) barra, (b) espiral, (c) globular.

Un biopolímero en solución puede existir como una molécula aislada o puede estar asociado con otros tipos de moléculas. La conformación molecular y la asociación de biopolímeros está gobernada por un balance de energías de interacción y efectos entrópicos (Dickinson y McClements, 1995).

1.2.1. Propiedades funcionales de los biopolímeros.

Muchas de las propiedades funcionales de los biopolímeros en emulsiones están gobernadas por sus interacciones con el agua (solubilidad, dispersabilidad, hinchamiento, espesamiento, gelación y emulsionamiento). Los biopolímeros se añaden comúnmente a la fase acuosa de las emulsiones en forma de polvos, y sus propiedades funcionales se presentan cuando están completamente disueltos y distribuidos homogéneamente en la fase acuosa; por lo que la disolución de biopolímeros en solución es una parte importante en la preparación de emulsiones. Este proceso involucra un número de etapas, que incluyen la dispersión, humedecimiento, hinchamiento y disolución de los biopolímeros. La efectividad y velocidad de disolución dependen de muchos factores, como el pH, fuerza iónica, temperatura y composición de la fase acuosa, así como de esfuerzos de corte (Fennema, 2000).

Es importante examinar la forma en que las moléculas de agua se enlazan con las moléculas de biopolímeros. Primero los grupos cargados son hidratados, después los grupos polares y finalmente los grupos no-polares. La solubilidad de una molécula de biopolímero depende

de su grado de afinidad con el solvente acuoso en el cual es dispersado, la cual está gobernada por las interacciones biopolímero-biopolímero, agua-biopolímero y agua-agua.

Una molécula de biopolímero tiene una baja solubilidad cuando las fuerzas de interacciones agua-biopolímero son más débiles que las interacciones agua-agua y biopolímero-biopolímero, porque las moléculas del biopolímero tienden a asociarse unas con otras más que con las moléculas del disolvente (Hill y col., 1998; McClements, 1999).

En términos generales, la solubilidad de biopolímeros está determinada por una combinación de interacciones de Van der Waals, electrostáticas, enlaces de hidrógeno, hidrofóbicas y estéricas. Las interacciones hidrofóbicas promueven la agregación y por lo tanto existe una baja solubilidad. Estas son importantes cuando las moléculas de biopolímero tienen altas proporciones de grupos no-polares en su superficie. Las interacciones electrostáticas juegan un papel más importante en la determinación de la solubilidad de biopolímeros que tienen grupos cargados y son importantes para todas las proteínas y muchos polisacáridos. Las interacciones electrostáticas pueden ser atractivas o repulsivas, dependiendo de los signos de las cargas involucradas, y ellas incrementan o disminuyen la solubilidad (BeMiller y Whistler, 1996; Damodaran, 1997).

1.2.2. Emulsionamiento.

Los biopolímeros para ser considerados buenos emulsionantes, deben de tener actividad superficial; es decir, deben de poseer un carácter anfifílico para que puedan adsorberse rápidamente en la superficie de las gotas de las emulsiones formadas durante la homogeneización, y entonces formar una membrana que prevenga que las gotas se agreguen unas con otras. Las membranas de los biopolímeros estabilizan las gotas de la emulsión contra la agregación mediante diferentes mecanismos. Todos los biopolímeros proporcionan fuerzas repulsivas estéricas para prevenir que las gotas se acerquen lo suficiente para provocar una coalescencia. Si la membrana es lo suficientemente espesa, las fuerzas repulsivas estéricas pueden prevenir la floculación de las gotas. Para ello deben estar eléctricamente cargadas para prevenir floculación por repulsión electrostática. Las

propiedades de las emulsiones estabilizadas por biopolímeros cargados son sensibles particularmente al pH y a la fuerza iónica (Dickinson y Stainsby, 1982; Friberg y Larsson, 1997).

Existen una amplia variedad de proteínas usadas como emulsionantes porque ellas tienen una alta proporción de grupos polares y son superficialmente activos (Dickinson, 1992). La mayoría de los polisacáridos son hidrofílicos predominantemente y no poseen una actividad superficial alta (McClements, 1999). Sin embargo, un pequeño número de polisacáridos naturales tienen un pequeño porcentaje de carácter hidrofóbico (por ejemplo, la goma arábiga, la goma de mezquite) o han sido químicamente modificados introduciendo grupos no-polares (por ejemplo, algunos almidones modificados) y estos biopolímeros pueden ser utilizados como emulsionantes (Shahidi y Han, 1993; McClements, 1999).

Los biopolímeros que tienen cantidades importantes de grupos polares y no-polares (anfifílicos) tienden a tener una actividad superficial más alta (ellos son capaces de acumularse en las interfases aceite-agua o aire-agua). La principal fuerza motriz para la adsorción es el efecto hidrofóbico. Cuando el biopolímero se dispersa en una fase acuosa, algunos de los grupos no-polares están en contacto con el agua, lo cual es termodinámicamente desfavorable, debido a las interacciones hidrofóbicas.

Cuando un biopolímero se adsorbe en una interfase, este puede adoptar una conformación donde los grupos no-polares están localizados en la fase oleosa y los grupos hidrofílicos están localizados en la fase acuosa. La adsorción también reduce el área de contacto entre las moléculas de aceite y agua en la interfase aceite-agua, disminuyendo la tensión interfacial. Ambos factores favorecen la adsorción de una molécula anfifílica en una interfase aceite-agua (Tolstoguzov, 2003).

La conformación que adopta un biopolímero en una interfase y las propiedades físico-químicas de la membrana formada depende de su estructura molecular y de sus interacciones (Dickinson, 1992). Los biopolímeros de estructura en forma de espiral flexibles adoptan un arreglo donde los segmentos no-polares predominan en la fase oleosa,

los segmentos polares predominan en la fase acuosa, y las regiones neutras forman una película plana en la interfase.

Las membranas formadas por las moléculas de forma espiral tienden a ser espesas, aunque relativamente abiertas y de baja viscoelasticidad; los biopolímeros globulares (generalmente proteínas) se adsorben en la interfase donde las regiones no-polares se colocan en la fase oleosa, y las regiones polares se colocan en la fase acuosa y tienden a tener una orientación definida en la interfase.

Una vez que se han adsorbido en la interfase, los biopolímeros sufren rearrreglos estructurales tal que ellos pueden maximizar el número de contactos entre los grupos no-polares y el aceite. Los biopolímeros con moléculas espirales son más flexibles y pueden rearrreglar sus estructuras rápidamente, mientras que los biopolímeros globulares son moléculas más rígidas, por lo que se rearrreglan más lentamente y tienden a formar membranas más delgadas y compactas que tienen altas viscoelasticidades. Por lo que las membranas formadas con proteínas globulares son más resistentes a las rupturas que aquellas formadas con proteínas de moléculas espirales (Dickinson, 1992; Damodaran, 1997).

1.2.3. Estabilización.

Los biopolímeros también pueden servir como agentes espesantes y/o estabilizantes. Un estabilizante puede definirse como un componente o mezcla de componentes que confiera estabilidad a una emulsión por largo tiempo. La principal acción estabilizante de los polisacáridos es la modificación de la viscosidad o gelación de la fase acuosa. Las proteínas, en cambio, tienen una fuerte tendencia a adsorberse en las interfases aceite-agua para formar membranas alrededor de las gotas de aceite y son capaces de jugar el papel tanto de emulsionante como de estabilizante (Dickinson, 2003).

La viscosidad modifica la textura, reduce la rapidez a la cual las gotas se sedimentan. Los biopolímeros que se utilizan para incrementar la viscosidad de soluciones acuosas deben de

tener moléculas altamente hidratadas y formar agregados moleculares. Su capacidad para incrementar la viscosidad de una solución depende principalmente de su peso molecular, conformación y flexibilidad (McClements, 1999).

En general, para que un biopolímero sea efectivo para estabilizar partículas dispersas o emulsiones, debe de exhibir las siguientes características:

- (i) Una fuerte adsorción. Esto implica que el biopolímero anfifílico tenga un grado substancial de carácter hidrofóbico (cadenas laterales no-polares) para mantenerlo permanentemente sujeto a la interfase.
- (ii) Cobertura completa superficial. Esto implica que exista suficiente biopolímero presente para saturar completamente la superficie de las gotas.
- (iii) Formación de una membrana o capa estérica espesa. Esto implica que el polímero sea predominantemente hidrofílico y de alto peso molecular ($10^4 - 10^6$ Da) dentro de un medio acuoso con propiedades de un buen disolvente.
- (iv) Formación de una capa estabilizante cargada. Esto implica la presencia de grupos cargados en el polímero que contribuyan a interacciones electrostáticas repulsivas entre las gotas de la emulsión, especialmente a bajas fuerzas iónicas. (Esta característica es esencial si la capa del biopolímero no es lo suficientemente densa).

Las condiciones (i)-(iii) no pueden obtenerse con un sólo biopolímero, por lo que en muchas ocasiones hay que utilizar varios biopolímeros, por lo menos dos, uno que proporcione el carácter hidrofóbico (para mantener a la macromolécula permanentemente anclada a la superficie de las gotas) y otro con una fracción grande de segmentos hidrofílicos (para servir como agente espesante y conferirle una membrana protectora). Este tipo de estabilización estérica combinada con una estabilización electrostática, si la macromolécula contiene grupos ionizables, proporciona una barrera energética repulsiva, evitando mecanismos de desestabilización (floculación, coalescencia o cremado) (Dickinson, 2003).

1.2.4. Interacciones de proteína con polisacáridos.

La naturaleza y fuerza de las interacciones de proteínas-polisacáridos en el seno de una solución y en las interfases tienen una influencia importante en las propiedades de estabilidad de emulsiones. En solución acuosa, una mezcla binaria de proteína + polisacárido puede exhibir tres situaciones diferentes de equilibrio: (a) miscibilidad, (b) inmiscibilidad, y (c) coacervación compleja o complejación. La miscibilidad ocurre a bajas concentraciones de biopolímero, y la incompatibilidad o coacervación ocurren a altas concentraciones dependiendo de la interacción proteína + polisacárido, ya sea atractiva o repulsiva. La inmiscibilidad implica la separación en dos distintas fases acuosas, una rica en proteína, y la otra rica en polisacárido. Dos fases distintas incrementan la formación de una coacervación compleja, excepto que ahora una fase es rica con los dos biopolímeros y la otra fase no contiene biopolímeros (Dickinson, 2003).

Algunos polisacáridos alcanzan una funcionalidad interfacial en las emulsiones, no por adsorberse directamente en la interfase aceite-agua durante la homogeneización, sino por formar una interacción asociativa después de la formación de la emulsión con la capa estabilizante de proteínas. Las proteínas globulares o parcialmente extendidas son más susceptibles a una complejación con los polisacáridos en el estado adsorbido que en solución, al mismo pH y fuerza iónica (Dickinson, 2003).

Fuertes interacciones atractivas entre proteínas adsorbidas y polisacáridos presentes en altas concentraciones producen una segunda capa estabilizante por el polisacárido, estabilizando estéricamente las gotas de la emulsión junto con la capa proteínica (Dickinson, 2003).

1.3. EMULSIONES MÚLTIPLES $W_1/O/W_2$.

Una manera de poder mezclar colorantes de distinta naturaleza (hidrofílicos y lipofílicos) en un sólo sistema es mediante emulsiones múltiples del tipo agua-en-aceite-en-agua ($W_1/O/W_2$), las cuales deben ser estables.

Las emulsiones múltiples, conocidas como “emulsiones de emulsiones” (Garti, 1997), generalmente ocurren como sistemas ternarios, también denominados emulsiones dobles del tipo agua-en-aceite-en-agua ($W_1/O/W_2$) o aceite-en-agua-en-aceite ($O_1/W/O_2$). En ambos tipos las fases interna y externa son químicamente iguales, y una fase inmisible intermediaria separa la emulsión en dos fases. Por su naturaleza, estos sistemas son termodinámicamente inestables, y los procesos de desestabilización a los que se encuentran sujetos son muchísimo más variados que aquellos que ocurren en emulsiones simples (Matsumoto y col., 1976; Prybilski y col., 1991; Dickinson y McClements, 1996).

Dependiendo de los tamaños relativos de las distintas gotas dispersas, puede ocurrir un amplio intervalo de posibles morfologías de emulsión. Los tres tipos más comunes son el A, B y C (Florence y Whitehill, 1980) (ver figura 1.4). El tipo **A** está predominantemente compuesto por gotas de la emulsión múltiple conteniendo una sola gota interna; el tipo **B**, está caracterizado porque las gotas de emulsión múltiple contienen más de una gota interna; el tipo **C**, contiene un sustancial número de gotas internas, floculadas y densamente empacadas.

El tipo de emulsión formada depende del proceso de fabricación y de los agentes emulsionantes utilizados. En términos generales, las emulsiones múltiples del tipo **C** exhiben la mejor estabilidad y son reconocidas como mejores vehículos para liberación controlada y para transporte facilitado (Dickinson y McClements, 1996; Garti, 1997).

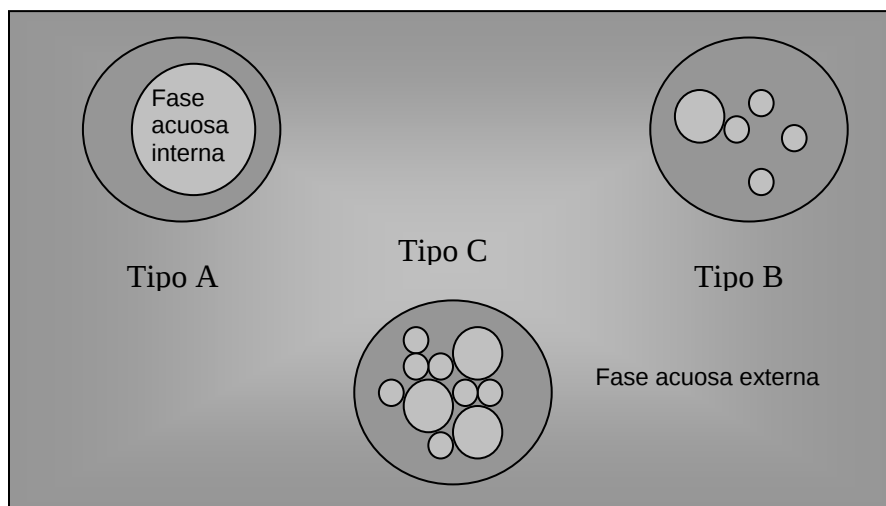


Figura 1.4. Morfología de emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$.

Generalmente, a nivel industrial, los emulsionantes que se utilizan son los conocidos como agentes tensoactivos (o también llamados “surfactantes”); estos materiales tienen la función de formar y estabilizar las emulsiones. Un tensoactivo es una molécula anfifílica que tiene un grupo hidrofílico (polar) conocido como “cabeza” el cual tiene una alta afinidad por el agua y un grupo lipofílico (no-polar) llamado “cola” el cual tiene una afinidad por el aceite. El grupo hidrofílico puede ser aniónico, catiónico o no-iónico. Los tensoactivos que se emplean en la industria alimentaria son principalmente no-iónicos (por ejemplo, los monoglicéridos, ésteres de ácidos grasos) o aniónicos (ácidos grasos). Los grupos hidrofóbicos consisten de una o más cadenas de hidrocarburos, entre 10 y 20 átomos de carbono por cadena. Las cadenas pueden estar saturadas o insaturadas, pueden ser lineales o ramificadas, alifáticas o aromáticas (Hameyer y Jenni, 1996; McClements, 1999).

Los tensoactivos se agregan espontáneamente en solución para formar una variedad de estructuras conocidas como coloides asociados (micelas, micelas inversas, vesículas y bicapas). Estas estructuras se forman cuando minimizan el área de contacto entre las colas no-polares de las moléculas del tensoactivo y el agua. El tipo de asociación coloidal formado por un tensoactivo depende principalmente de su polaridad y geometría molecular.

Sus estructuras son particularmente sensibles a cambios de temperatura, pH y fuerza iónica (Magdassi y col., 1984; Ohwaki y col., 1992; McClements, 1999).

Para considerar a un tensoactivo como buen emulsionante y estabilizante de emulsiones, éste debe de poseer tres características: (1) adsorberse rápidamente en la superficie de las gotas de la emulsión durante la homogeneización; (2) reducir la tensión interfacial para evitar el rompimiento de las gotas; (3) formar una membrana interfacial que prevenga la agregación de las gotas (McClements, 1999).

Tradicionalmente las emulsiones $W_1/O/W_2$ se estabilizan con agentes emulsionantes de bajo peso molecular (tensoactivos). En la fase acuosa externa (W_2) se usan bajas concentraciones de tensoactivo para lograr emulsiones múltiples con tamaño de partícula grande de manera que las emulsiones internas (W/O) quepan en $W_1/O/W_2$. Pero al haber baja concentración de tensoactivo en W_2 , la emulsión se vuelve inestable, por lo que el uso de emulsiones $W_1/O/W_2$ es muy limitado (Magdassi y col., 1984; Ohwaki y col., 1992).

En este respecto, el segundo paso del emulsionamiento se vuelve un parámetro importante; las fuerzas hidrodinámicas aplicadas durante la homogeneización rompen forzosamente las gotas internas, y un objetivo técnico es minimizar la extensión de esta ruptura al máximo. Por otro lado, el usar mezcladores de bajo corte en la segunda etapa del emulsionamiento da emulsiones $W_1/O/W_2$ burdas que tienen una muy pobre estabilidad contra el cremado o una alta viscosidad (Matsumoto y col., 1977).

Por lo que se han empezado a desarrollar emulsiones $W_1/O/W_2$ utilizando biopolímeros con actividad superficial en la fase acuosa externa con el objeto de minimizar los procesos de inestabilidad de las emulsiones. Cuando se usan proteínas que son magníficos agentes emulsionantes en bajas concentraciones, el tamaño de partícula de la emulsión múltiple resulta ser muy pequeño, por lo que la emulsión $W_1/O/W_2$ también se desestabiliza (Dickinson y McClements, 1996).

Así pues se busca usar polisacáridos con actividad superficial o mezclas de biopolímeros que se puedan utilizar en altas concentraciones, para lograr tamaños de glóbulo de emulsiones $W_1/O/W_2$ relativamente grandes (Sosa-Fragoso, 2004). Biopolímeros como la goma arábiga o goma de mezquite por su naturaleza pueden permitir esto, o bien, el uso de una mezcla de biopolímeros superficialmente activos en muy bajas concentraciones, con otros biopolímeros sin actividad superficial, pero que interactúen entre ellos (Rodríguez-Huezo y col., 2004). De esta manera, se pueden usar altas concentraciones de biopolímero, que den un tamaño de glóbulo grande para la emulsión $W_1/O/W_2$, con una membrana interfacial gruesa que estabilice adecuadamente a la emulsión múltiple.

Cualquiera que sea el mecanismo por el cual se desestabiliza una emulsión múltiple, este fenómeno implica la ruptura de las películas o membranas líquidas entre la fase acuosa interna y la fase oleosa, y entre la fase oleosa y la fase acuosa externa.

Cuando la película oleosa no es completamente impermeable al agua, y existe un gradiente de presiones entre la fase acuosa interna y la externa, cualquier transporte neto de masa de agua de la fase interna a la externa a través de la película oleosa semipermeable lleva a un encogimiento de la gotas acuosas internas, mientras que un gradiente osmótico inverso produce un hinchamiento de las gotas internas.

La formulación de una emulsión múltiple estable requiere del bloqueo de estas trayectorias de inestabilidad. Estas estrategias se pueden resumir como:

1. Para prevenir la coalescencia de la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$ se debe emplear un agente emulsionante hidrofílico o agente polimérico altamente efectivo que se adsorba en la fase externa aceite-agua, que brinde una adecuada estabilización estérica contra la floculación y propiedades mecánicas (viscoelásticas) que eviten la ruptura de la capa adsorbida.
2. Se pueden agregar polímeros hidrosolubles sin actividad superficial a la fase acuosa externa para que retarden la floculación y cremado de las gotas.

3. Lograr un compromiso adecuado entre el tamaño de las gotas de la emulsión interna y la externa, de manera que las internas sean mucho más pequeñas que las externas, pero estas últimas sean lo más pequeñas posibles para reducir inestabilidades debido a floculación y cremado.
4. La prevención de la expulsión de las gotas internas depende de la selección de un efectivo agente tensoactivo de bajo peso molecular lipofílico.

1.4. MICROENCAPSULACIÓN

Otra manera de proteger a los colorantes, como ya se había comentado anteriormente, es mediante la tecnología de microencapsulación. La microencapsulación está definida como la tecnología de sólidos, líquidos o gases que pueden ser empacados por medio de cápsulas selladas que pueden liberar su contenido a velocidades controladas bajo condiciones específicas (Shahidi y Han, 1993). Los empaques en miniatura, llamados “microcápsulas”, pueden estar en el intervalo de tamaño entre 0.2 y 5000 μm teniendo una variedad de formas diferentes, dependiendo de los materiales y métodos usados para prepararlos.

En la microcápsula, el ingrediente encapsulado se le denomina núcleo, fase interna o relleno; y al material encapsulante, se le llama coraza que es la pared del material, y puede variar en su espesor o en el número de capas (Dziezak, 1988).

Las microcápsulas ofrecen al alimento procesado un medio para proteger los componentes sensibles de éste (por ejemplo, aceites esenciales, saborizantes, colorantes) contra la pérdida nutricional, y transformar líquidos en ingredientes sólidos (polvos) para que sean más fáciles de manejar y protegerlos contra la evaporación, oxidación y reacción química (Rosenberg y col., 1990)

Existen varios métodos de encapsulación, los cuales se pueden dividir en tres grupos (Shahidi y Han, 1993; King, 1995; Risch, 1995):

- a) Procesos físicos: Secado por aspersión, extrusión, cocrystalización.
- b) Procesos químicos: Polimerización interfacial, inclusión molecular.

- c) Procesos fisicoquímicos: Coacervación simple o compleja (separación de la fase acuosa), evaporación de solvente en la emulsión (separación de la fase orgánica), solidificación de la emulsión.

Tradicionalmente los materiales que se utilizan en la microencapsulación por la técnica de secado por aspersión han sido biopolímeros (goma arábica, goma de mezquite, maltodextrinas, almidones modificados, entre otros). Las dos etapas principales en la microencapsulación es el emulsionamiento del material a encapsular y, por experiencia, se sabe que la concentración de biopolímero necesario para emulsionar una cantidad de lípido se debe incrementar de 2 a 4 veces la cantidad de emulsionante para lograr obtener microcápsulas con buenas propiedades funcionales de procesamiento. La otra etapa es el secado, al final de la operación se debe formar una capa protectora que sea lo suficientemente densa y, al mismo tiempo, fina para evitar mecanismos difusivos al interior y del interior de las microcápsulas (Ré, 1998). Sin embargo, como se utiliza una gran cantidad de biopolímero en el emulsionamiento, esto trae como consecuencia que los biopolímeros utilizados deben poseer una baja viscosidad y alta solubilidad para soportar esfuerzos de corte durante la homogeneización y, así, sea más fácil el suministro de la emulsión al secador.

1.4.1. Secado por aspersión.

En México prácticamente toda la infraestructura de microencapsulación está basada en la técnica de secado por aspersión. El secado por aspersión es un proceso continuo y que sigue dominando a nivel comercial (Poppewell y col., 1995) que involucra una combinación de varias etapas como son la atomización, el proceso de mezclado entre el material disperso y el aire, evaporación y separación del producto.

Aunque es considerado con frecuencia como un proceso de deshidratación, también puede ser utilizado como un proceso de encapsulación. La etapa inicial del secado por aspersión, es la selección o elección del material de barrera (biopolímero). Después el coadyuvante(s) se mezcla con el material a encapsular para formar una emulsión y para alcanzar el nivel

óptimo de sólidos que se alimentan al secador (generalmente entre un 30 y 50% p/p); pero, como ya se mencionó anteriormente, se utiliza una gran cantidad de biopolímero(s) para el emulsiónamiento, por lo que el biopolímero(s) debe poseer una baja viscosidad y una alta solubilidad para poder secar la emulsión, de lo contrario existirían problemas de operación en el secador, como el bombeo de la emulsión (Beristain, 1996).

Una vez elaborada la emulsión, se alimenta al secador y se atomiza dentro de una corriente de aire, evaporándose el agua rápidamente. Las partículas del coadyuvante forman una pared alrededor del material encapsulado, y algunas partículas del núcleo se distribuyen sobre el biopolímero. El producto (polvos) se recupera a través de ciclones colectores, se atomiza y finalmente se empaca (Beristain, 1996).

En general los microencapsulados formados por aspersión son del tipo “matriz”, en donde el material encapsulado existe como micropartículas o microgotas distribuidos dentro de la matriz sólida seca (Ré, 1998).

Una microencapsulación por secado por aspersión exitosa debe lograr una alta retención del material encapsulado durante el proceso y almacenamiento. La retención del material encapsulado está íntimamente ligado a la estructura química y grosor de la matriz, tamaños de poros resultantes y al grado de interacción resultante entre el material encapsulado y la matriz (Ré, 1998).

1.4.2. Análisis térmico de biopolímeros.

Lo anteriormente expuesto, indica que no sólo es importante contar con biopolímeros que sean buenos emulsionantes, sino que también formen una membrana interfacial lo suficientemente robusta para evitar procesos de desestabilización en las emulsiones y que, además, si estas emulsiones se secan por aspersión, deben contar con propiedades térmicas eficientes que permitan la formación de capas semipermeables complejas y entrelazadas que retarden la difusión del oxígeno o luz al interior de las cápsulas y deterioren al material encapsulado. Por ende, también es importante realizar un análisis térmico de biopolímeros

para elegir cuales de ellos son los más indicados para evitar o retardar la oxidación de los carotenoides.

La tendencia de los materiales de barrera a formar una estructura fina y densa durante su secado es difícil de evaluar, pues es caracterizado por la dependencia de la rapidez de secado isotérmico sobre el contenido de humedad. Además, la rapidez de secado isotérmico es gobernada por la rapidez de difusión del agua a través del material de barrera. Varios autores han establecido que este último factor es el determinante en el proceso de secado isotérmico de estos materiales (Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col., 1990, 1992a, b; Matsuno y Adachi, 1993).

Matsuno y Adachi (1993) reportaron un método con el que se puede caracterizar la capacidad de retención de lípidos por distintos materiales de barrera. El método consiste de dos etapas: (1) emulsiónamiento del lípido en una solución del material de barrera, y estimación de la actividad emulsionante por la distribución y tamaño de partícula; y, (2) determinación de la rapidez de secado isotérmico del material de barrera, obteniendo curvas de secado características (ver figura 1.5), y seleccionando aquellos materiales que produjeron curvas cóncavas con pendiente positiva (curvas tipo 1) donde se aprecia que la rapidez de secado disminuye rápidamente conforme el contenido de humedad decrece. Estos materiales tienden a formar una película bidimensional fina y densa inmediatamente después de que se inicia el proceso de secado, la cual actúa como barrera contra la transferencia de oxígeno, previniendo la oxidación de los lípidos.

Las curvas tipo 2, 3 y 4 corresponden a materiales que no forman películas densas al inicio del proceso de secado, y no son idóneos para lograr una eficiente encapsulación de lípidos. Los materiales característicos de las curvas tipo 2 son el caseinato y la albúmina, mientras que del tipo 3 son los sacáridos de bajo peso molecular que no cristalizan; los del tipo 4 son materiales como el manitol, que forman cristales.

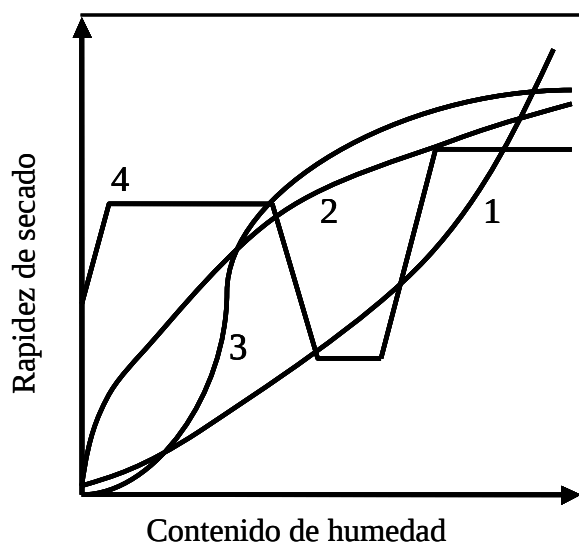


Figura 1.5. Curvas características de secado de materiales de barrera.

Sin embargo, este procedimiento no permite hacer una elección apropiada de los mejores materiales de barrera cuando varios de ellos forman curvas de secado isotérmico tipo 1; por lo que es necesario desarrollar métodos más rigurosos que permitan hacer una elección o selección más adecuada de forma cuantitativa.

Ré (1998) enfatizó que los materiales de barrera (biopolímeros) que se utilicen en la microencapsulación por secado por aspersión deben de tener propiedades térmicas eficientes (baja difusividad efectiva) para proteger al material encapsulado durante la operación del secado. La difusividad es una propiedad de transporte que permite diseñar y optimizar el proceso de secado, así como cuantificar y dar un indicativo de qué tan lento se lleva a cabo el proceso de secado (Zogzas y col., 1994). Existen diferentes métodos para determinar la difusividad, entre los más importantes están los métodos analíticos (Mulet 1994; Hernández y col., 2000), métodos numéricos (Kiranoudis y col., 1992; Hernández y col., 2000), el método del régimen regular (Schoeber 1976, Adhikari y col., 2002; Báez-González, 2002; Baéz-González y col., 2004). Otro parámetro importante es la energía de activación en el proceso de secado; es decir, la energía necesaria que se requiere para evaporar un mol de agua del material que se deberá secar.

1.5. BIOPOLÍMEROS EN SISTEMAS DISPERSOS.

Los biopolímeros más utilizados como emulsionantes y agentes encapsulantes en la técnica de secado por aspersión han sido la goma arábiga (*Acacia senegal*), los almidones modificados y las maltodextrinas (Shahidi y Han, 1993; Kenyon, 1995). La goma arábiga ha sido el agente microencapsulante más extensamente utilizado en la técnica de secado por aspersión debido a sus magníficas propiedades de retención de aceites, de formador de películas y de vida de anaquel que le provee a los materiales encapsulados. Sin embargo, su uso se ha vuelto cada vez más inconveniente por constantes problemas de suministro debido a guerras y sequías en las zonas productoras, y al incremento estratosférico en su precio (Kenyon, 1995). Debido a esto, se ha sugerido reemplazar este biopolímero por otros emulsionantes como los almidones modificados (Trubiano, 1995) u otras gomas, como la goma de mezquite que tiene una estructura similar a la goma arábiga (Vernon-Carter y col., 1998).

La goma arábiga y la goma de mezquite se consideran agentes emulsionantes porque tienen una pequeña fracción proteínica ligada covalentemente a la estructura macromolecular sacárida, y por lo tanto, tienen actividad superficial y la capacidad de adsorberse en interfases y formar películas viscoelásticas proporcionándole a los sistemas dispersos estabilidad por dos mecanismos principales:

1. Estabilidad contra la floculación, ya que ambas gomas poseen carga y surge una repulsión electrostática entre 2 gotas cubiertas por la goma debido a la doble capa eléctrica del mismo signo. Además debido a su alto peso molecular, si la cantidad de goma utilizada fué suficiente para recubrir en su totalidad la superficie de las gotas de la emulsión, surge un potencial de repulsión estérico, debido a la interacción de las capas adsorbidas.
2. Estabilidad contra la coalescencia, porque tarde o temprano las gotas de la emulsión se ven a flocular, ya que las fuerzas de atracción predominan sobre las de repulsión. Pero al adsorberse la goma en la interfase y formar una película viscoelástica, esta membrana resiste fuerzas de corte, presiones, y desviaciones de la esfericidad de las

gotas que al empacarse en estructuras tri-dimensionales se distorsionan y alejan de la esfericidad.

Los almidones modificados son sustancialmente menos viscosos que la goma arábica tradicional y además pueden ser usados a altos niveles de sólidos. Aunque la goma arábica está limitada generalmente para usarse cerca del 35 % p/p del nivel de sólidos alimentados, los almidones modificados pueden ser usados para alcanzar niveles del 50% p/p. El alto nivel de sólidos reduce la pérdida de ingredientes encapsulados e incrementa la eficiencia del proceso de secado por aspersión (Shahidi y Han, 1993).

Los almidones modificados también mejoran la estabilidad de la emulsión. Una manera de hacerlo es produciendo pequeñas gotitas de tamaño de partícula. Las soluciones de la goma arábica producidas en una emulsión tienen tamaño de partícula promedio de cerca de 3 μm , y los almidones modificados dan tamaños de partícula $<2 \mu\text{m}$.

Los almidones modificados lipofílicos poseen propiedades emulsionantes casi tan buenas como los de la goma arábica, teniendo incluso una mejor capacidad de retención de aceites, pero la vida de anaquel de los ingredientes encapsulados es menor. Además, estos productos tienden a impartir sabores característicos, lo cual ha limitado su uso a pesar de que su costo es de aproximadamente la mitad que la de la goma arábica (Kenyon, 1995).

Las maltodextrinas no tienen un efecto estabilizante en la emulsión sobre los componentes insolubles en agua, tampoco tienen propiedades emulsionantes, ellas producen emulsiones burdas que resultan en una pobre retención del material encapsulado durante el proceso de secado (Shahidi y Han, 1993). Las maltodextrinas tampoco son buenas para retener compuestos volátiles durante el proceso de secado por aspersión. La razón de la baja retención es su pobre capacidad de formar películas. Pero las maltodextrinas tienen la ventaja de que le brindan una buena estabilidad al material encapsulado contra factores oxidativos (Shahidi y Han, 1993).

Se ha considerado que los sistemas con altos equivalentes de dextrosa (DE) son menos permeables al oxígeno y, por lo tanto ofrecen mejor protección a los ingredientes encapsulados. Su costo de las maltodextrinas es de aproximadamente la mitad que el de los almidones modificados (Kenyon, 1995).

El uso de la goma de mezquite como agente emulsionante y encapsulante no es nuevo. Beristain (1996) reportó que la goma de mezquite mostró mayor capacidad de absorción de agua y de aceite que la goma arábiga en un intervalo de temperaturas de 23 a 45 °C. La goma de mezquite se ha utilizado como agente emulsionante de aceite esencial de naranja (Beristain y Vernon-Carter, 1995).

Vernon-Carter y col. (1996) encontraron que la oleoresina de flor de cempasúchil en emulsiones (O/W) fue más estable contra la degradación del pigmento cuando las emulsiones fueron formuladas con goma de mezquite que cuando fueron elaboradas con goma arábiga, o mezclas entre estos dos biopolímeros. La goma de mezquite también proporcionó una mejor protección contra la degradación del pigmento de la oleoresina de chile rojo que cuando se utilizó goma arábiga como agente emulsionante y, además, en un amplio intervalo de pH (Vernon-Carter y col., 1998).

Por otro lado, la goma arábiga y la de mezquite (Beristain, 1996) y maltodextrina con goma de mezquite (Beristain y col., 1999) presentaron propiedades sinérgicas en la encapsulación de aceite esencial de naranja, que se refleja en una mayor retención de aceite, y en una reducción de costos.

Sankarikutty y col. (1988) reportaron que una mezcla de maltodextrina con goma arábiga en una relación 1:2.3 alcanzó altos niveles de retención de aceite de cardamomo. Mezclas de maltodextrina con goma arábiga también han sido usadas para la encapsulación de aceite de naranja (Thevenet, 1995), siendo la relación 1:1 la que mejor resultado dio en la encapsulación de aceite.

Wagner y Warthesen (1995) encontraron que al encapsular carotenos de zanahoria con almidones hidrolizados con altos equivalentes de dextrosa (DE-36.5) estos resultaron más estables a la oxidación que cuando se emplearon almidones con menores equivalentes de dextrosa. McNamee y col. (2001) reportaron que al utilizar maltodextrina con un DE-18.5 y reemplazando el 50% p/p de goma arábica que se utiliza para encapsular aceite de soya se incrementó ligeramente la eficiencia de encapsulación en un 70% p/p aproximadamente.

Pedroza-Islas y col. (1999, 2000) reportaron que mezclas de goma arábica, goma de mezquite y maltodextrina microencapsulan eficientemente y brindan propiedades funcionales adecuadas a alimentos balanceados para camarones. Vernon-Carter y col. (2001) obtuvieron encapsulados que contenían una mezcla de carotenoides de flor de cempasúchil y chile rojo a partir de emulsiones múltiples ($W_1/O/W_2$) usando goma arábica o goma de mezquite como agentes emulsionantes en la fase acuosa externa. Los resultados arrojaron que los carotenoides se degradaron menos cuando se utilizó la goma de mezquite que cuando se empleó la goma arábica.

Rodríguez-Huezo y col. (en prensa, 2004) también microencapsularon mezclas de carotenoides de flor de cempasúchil y chile rojo a partir de emulsiones múltiples ($W_1/O/W_2$) utilizando como agente emulsionante en la fase acuosa externa una mezcla de goma arábica (GA), goma de mezquite (GM) y maltodextrina DE-10 (MD) en una proporción de GA17%-GM66%-MD17% p/p y a diferentes relaciones de material de barrera con el material encapsulado (2:1, 3:1 y 4:1). Estos autores determinaron la morfología de las cápsulas obtenidas por secado por aspersión mediante microscopía electrónica de barrido, evaluaron la estabilidad contra la oxidación de los carotenoides a diferentes actividades acuosas (a_w), siendo más estables en un intervalo de 0.515 a 0.628 y determinaron que la oxidación sigue una cinética de primer orden.

Cabe mencionar un aspecto muy importante en todos estos trabajos, y es que la evaluación de eficiencia de encapsulación, grado de retención de los agentes emulsionantes y de barrera, morfología de los microencapsulados, condiciones de estabilidad, determinación de

cinéticas deteriorativas se realizaron *a posteriori*; es decir, una vez obtenidos los productos (emulsiones o encapsulados).

1.6. IMPORTANCIA DE LA ACTIVIDAD ACUOSA (a_w) EN LA ESTABILIDAD DE ALIMENTOS

El agua es el principal componente en los alimentos y juega un papel predominante en determinar la forma, estructura, textura y propiedades físico-químicas de los alimentos. La mayoría de las operaciones unitarias utilizadas en el procesamiento de alimentos tienen como finalidad, de una u otra forma, remover agua para estabilizar el alimento, teniendo productos con humedades bajas o intermedias. Para lograr este objetivo, se mide o se determina la actividad acuosa (a_w) que tiene el producto.

La actividad acuosa se define como la relación entre la presión de vapor del agua en el alimento (p_f) a la presión de vapor del agua pura (p_o) a la misma temperatura (Scott, 1957):

$$a_w = \frac{p_f}{p_o} = \% \frac{ERH}{100} \quad (1.1)$$

donde *ERH* es la humedad relativa a la cual el alimento nunca gana o pierde humedad en la atmósfera.

Desde un punto de vista termodinámico, el potencial químico del agua en soluciones (a_w) ha servido como parámetro indicador de cómo se está controlando el agua dentro de los alimentos, ya que se ha demostrado que existe un intervalo aleatorio óptimo de humedad correspondiente a un amplio intervalo de actividad de agua, donde los productos muestran una estabilidad máxima (Rockland y Nishi, 1980) a procesos deteriorativos (oxidación, reacciones enzimáticas, reacciones de oscurecimiento, entre otros).

La estabilidad de colorantes en los alimentos está influenciada por varios factores ambientales. Dependiendo de la clase de colorante, la estabilidad durante y después del

procesamiento puede estar en función de la presencia o ausencia de oxígeno, luz, metales, pH, temperatura y a_w (Labuza, 1975).

En este trabajo se realizaron dos tipos de análisis, el primero para conocer las condiciones de máxima estabilidad de las microcápsulas y de los biopolímeros utilizados en este proyecto mediante el estudio de la termodinámica de sorción de agua en los biopolímeros y microcápsulas y, el segundo, fue un estudio de estabilidad térmica oxidativa de los carotenoides en las microcápsulas.

1.6.1. Análisis termodinámico de los materiales de barrera y de las microcápsulas.

La termodinámica es una herramienta útil que permite entender la relación que existe entre el agua y los alimentos. La termodinámica se ha empleado con éxito para comprender el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de los alimentos (Rizvi y Benado, 1984).

La estabilidad de los alimentos deshidratados está fuertemente influenciada por las características de sorción (adsorción y/o desorción) de humedad del producto. En la mayoría de las ocasiones, las isothermas de sorción no representan un verdadero estado de equilibrio termodinámico, existiendo un estado de pseudo-equilibrio (Nunes y Rotstein, 1991) cuyos valores numéricos no son exactos, pero se consideran como buenas aproximaciones.

De las isothermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas, las cuales permiten una interpretación teórica de los resultados experimentales. La energía libre, necesaria para transferir una molécula de agua del estado de vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad agua-alimento seco; la variación de la entropía puede usarse para interpretar procesos de disolución, cristalización e hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos; y finalmente, la variación de la entalpía indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre moléculas de agua (Beristain, 1996).

Los parámetros termodinámicos permiten establecer las mejores condiciones de almacenamiento de los alimentos (Rizvi, 1986; Apostolopoulos y Gilbert, 1990; Beristain y Azuara, 1990). Algunos de ellos se han enfocado a determinar los cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre de Gibbs (ΔG).

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

Aguerre y col. (1988) reportaron resultados de calores isostéricos para cereales usando la ecuación de Othmer. En todos estos trabajos las propiedades termodinámicas diferenciales fueron obtenidas con la ecuación de Clausius-Clapeyron y las propiedades integrales con las modificaciones que introduce la teoría de Hill (1951).

El método de Othmer se ha utilizado para calcular las propiedades integrales (Beristain y col., 1994; Beristain, 1996, Beristain y col., 2002) con el fin de estudiar las interacciones agua-alimento que ocurren durante la adsorción de humedad en sistemas en donde el calor isostérico varía con la temperatura.

El efecto de la compensación entalpía-entropía se ha utilizado en varias áreas de la ciencia como en física, química, biología y en análisis térmico. Labuza (1980) hizo una revisión de la compensación con base en $\Delta S/\Delta T$ y describió los problemas que se pueden encontrar al aplicar el concepto de una compensación lineal de entalpía-entropía a las reacciones que se llevan a cabo en los alimentos, tales como desactivación térmica de microorganismos, desnaturalización de proteínas y degradación de ácido ascórbico.

Ferro-Fontan y col. (1982) encontraron una relación lineal entre entalpía y entropía para la sorción de agua en algunos alimentos. Aguerre y col. (1986) aplicaron la compensación entalpía-entropía para derivar una ecuación de sorción de dos parámetros, la cual toma en

cuenta el efecto de la temperatura en las isothermas de sorción de agua de algunos productos alimenticios.

Beristain y col. (1996) analizaron la compensación entalpía-entropía para la adsorción de agua en dos alimentos que contienen almidón: papas y nueces macadamia y para cinco frutas deshidratadas, y concluyeron que existe una compensación lineal que correlaciona bien los datos de adsorción de agua en los almidones y los alimentos ricos en azúcares. Gabas y col. (1999) utilizaron la compensación entalpía-entropía para modelar el efecto de la temperatura sobre la desorción de agua en las uvas concluyendo que existió una compensación lineal entre (ΔH) y (ΔS) en la desorción y que el mecanismo que controló la desorción fue la entalpía.

1.6.2. Estabilidad térmica oxidativa de lípidos.

Es ampliamente conocido que los lípidos y aceites alimenticios se deterioran durante el almacenaje si se colocan en atmósferas oxidativas. Cuando los lípidos son calentados a altas temperaturas, no solamente se acelera su oxidación sino que existe una oxipolimerización y una destrucción térmica-oxidativa. A este proceso se le conoce como descomposición térmica oxidativa. El calor es el factor principal en el procesamiento de alimentos, y los aceites o lípidos son usados como medio para la transferencia de calor, por lo que es de suma importancia evaluar la calidad de los lípidos (Kowalski, 1990).

Se han desarrollado varios métodos para evaluar la calidad de los lípidos y aceites a altas temperaturas. Estos métodos están basados en determinaciones analíticas (valoraciones ácidas, de peróxidos, de anicidinas), y determinaciones físicas (viscosidad, punto de flama, etc.), o bien, pruebas organolépticas simples (color, sabor, aroma). Estos métodos son muy comunes, pero todos ellos tienen algunos puntos débiles: son muy empíricos o muy subjetivos y ninguno de ellos puede usarse para realizar cálculos cuantificables (Kowalski, 1990).

En cambio, se ha incrementado el uso de técnicas experimentales basadas en termogravimetría (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su versión en presión (PDSC) para evaluar el grado de oxidación de los lípidos. Como los lípidos son mezclas de triglicéridos saturados, insaturados, ácidos poliinsaturados y otros compuestos orgánicos, su composición es compleja, por lo que son tratados como materiales homogéneos en análisis térmicos para evaluar su calidad y estabilidad térmica (Litwinienko, 1995).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido ofrece la ventaja de que se puede utilizar en régimen dinámico o isotérmico para evaluar la estabilidad térmica de sustancias químicas y para determinar parámetros cinéticos de reacciones simples o complejas (Litwinienko, 1995). Aboul-Ghekt y Summan (1989) evaluaron la estabilidad termo-oxidativa de cuatro aceites lubricantes de uso comercial en Arabia y varios aceites multigrados por calorimetría diferencial de barrido, determinaron las temperaturas a las cuales se iniciaba la oxidación de los aceites y, al utilizar resinas en los lubricantes, encontraron que se incrementaba la estabilidad contra la oxidación.

Kowalski (1989) determinó la estabilidad oxidativa de varios aceites vegetales comestibles por la técnica de calorimetría diferencial de barrido por presión (PDSC) encontrando que todos los aceites son estables hasta 110 °C. También calculó parámetros cinéticos en la oxidación de los aceites, como la energía de activación y la constante cinética de rapidez de reacción.

Litwinienko y col. (1995) determinaron parámetros cinéticos de oxidación térmica de aceites comestibles (maíz, soja, colza y cacahuete) por la técnica de calorimetría diferencial de barrido por presión (PDSC) bajo dos condiciones de operación: isotérmicas y no-isotérmicas. A las conclusiones que llegaron fue que los aceites no pueden ser tratados como sustancias homogéneas para investigar la cinética de oxidación, aunque esta técnica permite evaluar exitosamente la estabilidad térmica de los aceites. Los valores de energía de activación fueron distintos por las dos condiciones de operación.

Pedroza-Islas y col. (2002) encapsularon aceite de bacalao mediante diferentes tipos de biopolímeros y mezclas de ellos. Y determinaron la estabilidad térmica oxidativa del aceite mediante calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico y calcularon parámetros cinéticos. Tomaron como criterio de estabilidad contra la oxidación del aceite a las microcápsulas que presentaron una energía de activación más alta, siendo las microcápsulas elaboradas con goma arábica y con una mezcla de goma arábica con goma de mezquite al 50% p/p con un pH de 4 las que mejor protegieron al aceite.

Beristain y col. (2002) reportaron que la goma de mezquite proporcionó una mejor protección contra la oxidación del aceite esencial de naranja, su estabilidad se exhibió en un rango de actividades acuosas entre 0.515 y 0.628.

1.7. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, para evaluar 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 de encapsulación que resultan muy tediosos y consumidores de tiempo, el establecimiento de las condiciones de estabilidad y la solución de anomalías observadas en las microcápsulas se llevan a cabo mediante procedimientos de prueba y error. También, es importante mencionar que cada día se están obteniendo o descubriendo nuevos materiales que se utilizan como agentes emulsionantes y de barrera, lo que hace muy difícil elegir o seleccionar cuál de ellos sería el más idóneo para encapsular un producto específico.

Por lo anterior es conveniente establecer nuevos métodos que permitan, no sólo obtener microcápsulas con propiedades funcionales de procesamiento deseadas, sino también que el proceso de encapsulación sea económicamente rentable, eficiente, eficaz y que se lleve a cabo en el menor tiempo posible. Una manera de lograr lo anterior es usar mezclas de materiales de pared que potencialicen las propiedades funcionales individuales de estos materiales y de los productos encapsulados.

Con lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se desarrolló una metodología teórica-experimental que *a priori* garantice que se van a obtener cápsulas de colorantes lipodispersables e hidrodispersables funcionales (estables durante su procesamiento, uso, que no se apelmacen, fácilmente mezclables con otros ingredientes), prolongar su vida de anaquel recomendando condiciones de estabilidad.

1.8 HIPÓTESIS

La determinación de la energía de activación del proceso de secado isotérmico de biopolímeros sirve como criterio de selección *a priori* de materiales de barrera en la microencapsulación de colorantes naturales, debido a que este parámetro se encuentra relacionado con la estructura de la pared de la microcápsula.

1.9 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Analizar térmica y termodinámicamente biopolímeros a ser utilizados como materiales de barrera, para establecer condiciones de estabilidad de microcápsulas de carotenoides naturales obtenidos por el proceso de secado por aspersión, con propiedades funcionales deseadas.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Determinar la energía de activación de los biopolímeros y mezclas de ellos a partir del proceso de secado isotérmico para seleccionar los materiales que presenten las mejores propiedades de barrera.
- Obtener las isothermas de adsorción de agua para establecer la estabilidad termodinámica de los materiales de barrera y de las microcápsulas.
- Obtener microcápsulas por el proceso de secado por aspersión a partir de emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$ a diferentes relaciones entre el material de barrera y el material que se encapsula.
- Determinar la energía de activación de los colorantes naturales en las microcápsulas mediante calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico para determinar su estabilidad térmica oxidativa.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIAS PRIMAS

2.1.1. Colorantes Naturales.

Dos tipos de colorantes fueron seleccionados para encapsular:

- A) Oleoresina de chile rojo (*Capsicum annuum*) (OCR) con una concentración total de carotenoides (CTC) de 59.49 g/kg
- B) Oleoresina de flor de cempasúchil saponificada (OFCS) con una concentración total de carotenoides (CTC) de 41.23 g/kg

Todos los colorantes fueron proporcionados por la compañía Bioquimex-Reka, S.A. de C.V. (Querétaro, México).

2.1.2. Agentes Tensoactivos.

Se utilizaron dos tipos de tensoactivos que se compraron en la compañía DANISCO, S.A. de C.V. (México, D.F.)

Tensoactivo lipofílico: Grinsted PGR (monoéster de ácidos grasos de poliglicerol).

Tensoactivo hidrofílico: Panodan (monoéster y diglicéridos de ácido diacetiltartárico)

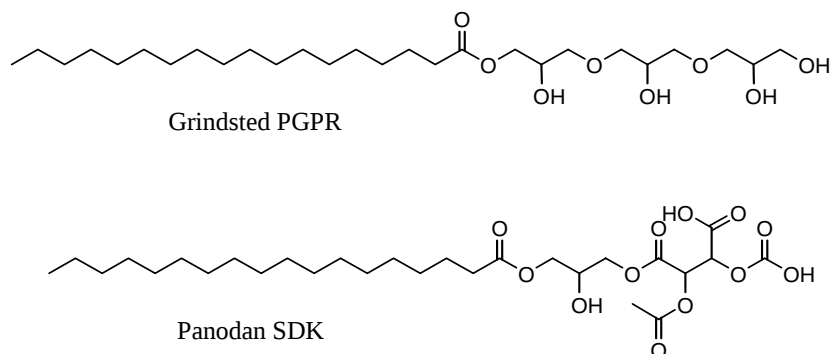


Figura 2.1. Estructuras químicas del Grinsted PGR y del Panodan SDK.

2.1.3. Biopolímeros como materiales de barrera y agentes espesantes.

Los materiales de barrera utilizados fueron: goma arábica (GA) (*Acacia senegal*) adquirida de Industrias Ragar S.A. de C.V. (México, D.F.) en forma de lágrimas y goma de mezquite (GM) (*Prosopis laevigata*) recolectada del Estado de San Luis Potosí, México, en forma de lágrimas; ambas gomas se purificaron de acuerdo a Vernon-Carter y col. (1996). La maltodextrina con un equivalente de dextrosa DE-10 (MD) fue adquirida de la compañía Complementos Alimenticios S.A. de C.V. (México, D.F.), y como agente espesante se utilizó goma de gelana (GG) que fue comprada en la compañía Merck & Co. (Kelco Division, Rahway, NJ, EUA). Toda el agua empleada en los experimentos fue bidestilada y desionizada.

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

La goma de mezquite es una sal neutra de un polisacárido ramificado de naturaleza acídica formado por un núcleo de residuos de β -D-residuos de galactosa, constituyendo un esqueleto de uniones (1,3) y ramificaciones (1,6)-conteniendo L-arabinosa (formas cíclicas de piranosa y furanosa), L-ramnosa, β -D-glucuronato y 4-O-metil- β -D-glucuronato como azúcares simples o cadenas laterales de oligosacáridos. También contiene una pequeña cantidad de proteína (0.7-5.8%), ubicada en la parte central de la estructura primaria completa (Orozco-Villafuerte, 2003). De igual forma que la goma arábica, esta cantidad de proteína es la responsable de sus propiedades como agente emulsionante y estabilizante.

Las maltodextrinas son polisacáridos nutritivos no dulces que consisten de α -(1→4)-D-glucosa, un ejemplo de ellos son los almidones parcialmente hidrolizados. Para ser llamadas maltodextrinas, deben de tener un equivalente de dextrosa (DE) con un valor <20. Si el equivalente de dextrosa DE es ≥ 20 , se llaman sólidos de jarabe de maíz (Shahidi y Han, 1993).

La goma gelana es un polisacárido que se obtiene mediante una fermentación microbiológica del microorganismo *Sphingomonas elodea*. La goma gelena es soluble en agua fría, es transparente, puede contener niveles de fragancia, puede usarse sola o en combinación con otros productos para producir una amplia variedad de texturas. Sus funciones principales es que se utiliza como agente espesante para la formulación de emulsiones, también es formadora de geles.

La estructura molecular de la goma gelana es una cadena lineal basada en moléculas de glucosa, ramnosa y unidades de ácido glucurónico, en su forma natural tiene dos sustituyentes acetilados: el D-acetato y el D-glicerato. Tiene un peso molecular de cerca de 50,000 residuos y normalmente se esterifica mediante un tratamiento alcalino antes de usarse en los alimentos (CpKelco, 2004).

2.2. PROTOCOLO EXPERIMENTAL

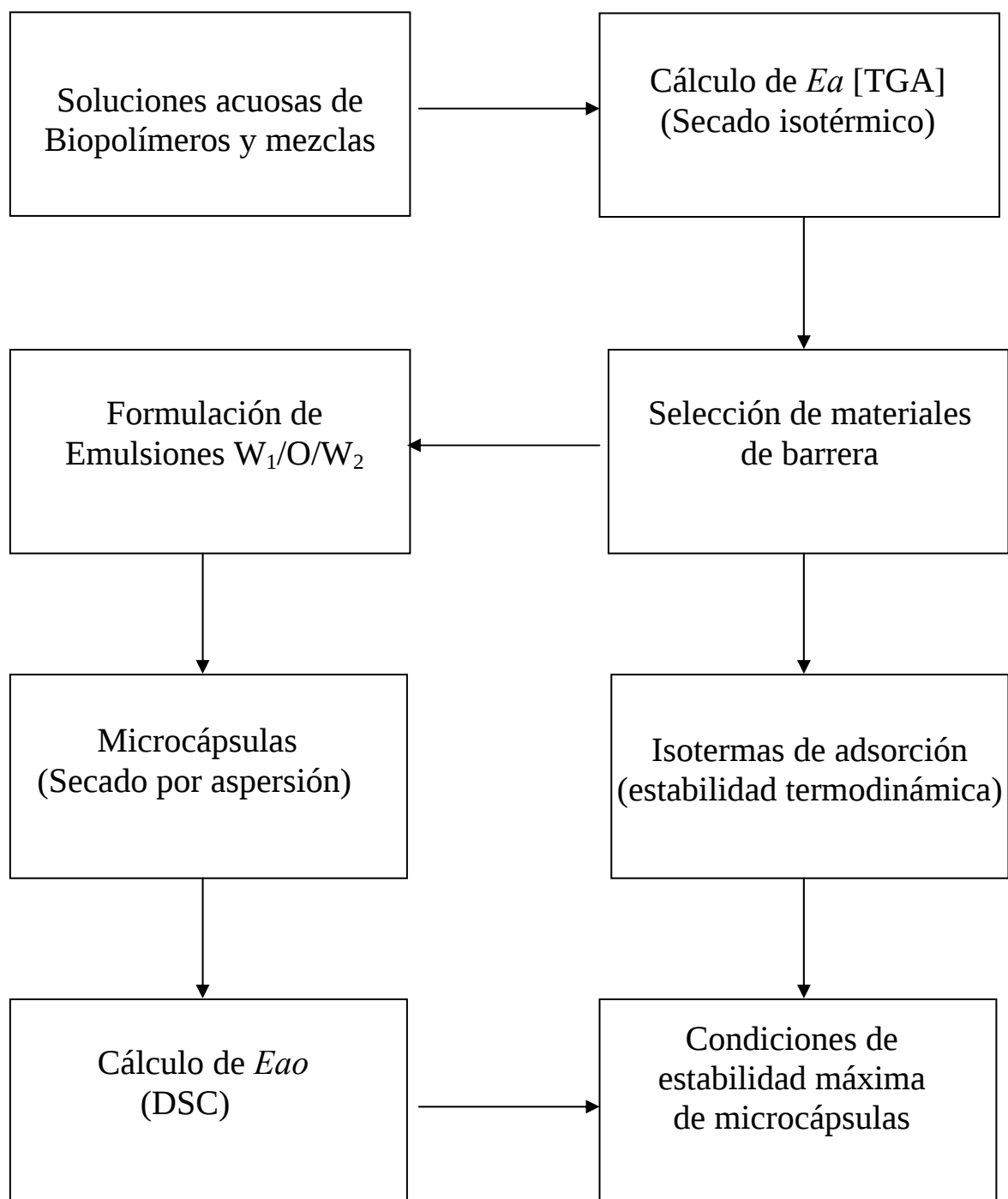


Figura 2.2. Diagrama de bloques de la metodología experimental

2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA OBTENER SOLUCIONES ACUOSAS DE BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

Con la maltodextrina, goma arábiga y goma de mezquite se procedió a realizar un diseño experimental de simple centroide (Simplex Centroid) (Pedroza-Islas y col., 1999) utilizando el paquete estadístico STATISTICA versión 6.0 con la que se elaboraron las mezclas de biopolímeros (ver tabla 2.1).

Tabla 2.1. Diseño experimental de biopolímeros para la formación de soluciones.

Biopolímero o mezcla	GA (% p/p)	GM (% p/p)	MD (% p/p)
GA 100	100	0	0
GM 100	0	100	0
MD 100	0	0	100
GA50-GM50	50	50	0
GA50-MD50	50	0	50
GM50-MD50	0	50	50
GA33-GM33-MD33	33.33	33.33	33.33
GA66-GM17-MD17	66	17	17
GA17-GM66-MD17	17	66	17
GA17-GM17-MD66	17	17	66

2.4. SOLUCIONES ACUOSAS DE BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

Se prepararon soluciones acuosas de cada biopolímero puro y mezclas de ellos al 40% p/p a temperatura ambiente (~25 °C), utilizando un peso total de solución de 10 g. Las soluciones se agitaron con un homogeneizador Silverson modelo L4R (Silverson Machines, Ltd., Waterside, Chesham, Bucks., Inglaterra). Las soluciones fueron almacenadas a 4 °C durante 24 h antes de ser utilizadas para minimizar el crecimiento de bacterias (Rodd, Dunstan & Boger, 2000).

2.5. DENSIDAD DE LOS BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

La densidad inicial de cada solución acuosa de biopolímero y mezclas fueron determinadas por triplicado con un densímetro digital Paar modelo DMA 35 (Anton Paar K.G., Graz, Austria) a 25 °C. Aunque este equipo da un valor de densidad relativa con respecto a la densidad del agua, posteriormente se hace el cálculo para determinar la densidad real de la solución.

2.6. SECADO ISOTÉRMICO DE LOS BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

Un analizador Termogravimétrico *TA* Instruments modelo TGA 2950 (New Castle, DE, EUA) fue usado para obtener las curvas de secado. De 15 a 30 mg de cada solución de biopolímero se colocó en el horno del equipo y se secaron las soluciones a 50 °C, 60 °C y 80 °C durante 90 min, usando aire como gas de purga con una humedad relativa de 0.008 kg H₂O/kg a.s.) y una velocidad de flujo de 100 cm³/min. Las tasas de precalentamiento para llevar las muestras de temperatura ambiente a la temperatura de operación fueron variadas para minimizar la inercia térmica. De esta manera se logró llegar a la temperatura isotérmica en el menor tiempo posible para minimizar la pérdida de masa al establecer las condiciones iniciales del experimento (ver tabla 2.2).

Tabla 2.2. Condiciones de operación del TGA para alcanzar el secado isotérmico.

Secado isotérmico	Método
T=50 °C	Rampa 35 °C/min–40 °C
	Rampa 5 °C/min–50 °C
	Isoterma 50 °C por 90 min
T=60 °C	Rampa 40 °C/min–50 °C
	Rampa 5 °C/min–60 °C
	Isoterma 60 °C por 90 min
T=80 °C	Rampa 54 °C/min–70 °C
	Rampa 5 °C/min–80 °C
	Isoterma 80 °C por 90 min

2.7. ENCOGIMIENTO VOLUMÉTRICO

El encogimiento volumétrico de una gota de biopolímero como función del contenido de humedad fue determinado a intervalos de 10 min durante el secado isotérmico, usando un sistema de análisis de imagen que contiene un software Image-Pro plus (Media Cybernetics) versión 4.5, acoplado a un microscopio óptico Olympus (modelo BX45) y una cámara digital Olympus C-3030 con Filmless Zoom.

El encogimiento volumétrico de una gota de soluciones acuosas al 40% (p/p) de biopolímeros (GA, GM y MD) como función del contenido de humedad (X), deshidratadas isotérmicamente, se llevaron a cabo bajo las condiciones mencionadas anteriormente por duplicado. El procedimiento se puede resumir brevemente de la siguiente manera: (1) una gota de una solución acuosa de biopolímero al 40% (p/p) se colocó en un portaobjetos; (2) se tomaron micrográficos de los planos X-Y, X-Z y Y-Z de la gota (que exhibieron una forma elipsoidal); (3) el área de cada plano fue calculada con un software de un analizador de Imágenes Image-Pro plus (Media Cybernetics) versión 4.5, acoplado a un microscopio óptico Olympus (modelo BX45) y una cámara digital Olympus C-3030 con Filmless Zoom; (4) con estas áreas, se calculó el volumen de un elipsoide y se igualó al de una esfera; (5)

los pasos 1 a 4 se repitieron conforme las gotas se secaban isotérmicamente a intervalos de aproximadamente 10% en la disminución del contenido de humedad (determinado por la pérdida de masa de la gota); (6) el encogimiento volumétrico (V_{sh}) [m^3] fue obtenido graficando la relación de V (el volumen de la gota a un contenido de humedad dado) y V_0 (volumen inicial de la gota) contra el contenido de humedad. Los puntos experimentales se ajustaron a una función polinomial.

2.8. DIFUSIVIDAD EFECTIVA

Los coeficientes de difusividad efectiva (D_{eff}) fueron determinados de acuerdo al método propuesto por Raghavan y col. (1995) considerando encogimiento y dependiente de la humedad una solución analítica aproximada de la segunda ley de Fick para una geometría esférica isotrópica y suponiendo una concentración de humedad superficial constante (Crank, 1975), está dada por:

$$M = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 D_{eff} \frac{t}{[R(X)]^2} \right] \quad (2.1)$$

donde M es la relación de humedad [adimensional], X el contenido de humedad al tiempo t [$kg H_2O/kg$ s.s.], X_o y X_e son el contenido de humedad inicial y en el equilibrio [$kg H_2O/kg$ s.s.], respectivamente, y $R(X)$ es el radio de la gota del biopolímero como función del contenido de humedad [m].

El algoritmo para calcular los coeficientes de difusividad efectiva promedio es el siguiente:

1. Obtener experimentalmente las curvas de secado isotérmicas a diferentes temperaturas.

2. Determinar:

$$M_{\text{exp}} = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} \quad (2.2)$$

donde M_{exp} es la relación de humedad experimental [adimensional].

3. Determinar:

$$V_o = \frac{m_o}{\rho_o} \quad (2.3)$$

donde V_o es el volumen inicial de la gota del biopolímero [m^3], m_o es la masa inicial de la gota del biopolímero [kg], y ρ_o es la densidad inicial de la gota del biopolímero [kg/m^3].

4. Determinar:

$$R_o = \left(\frac{3}{4\pi} V_o \right)^{1/3} \quad (2.4)$$

donde R_o es el radio inicial de la gota de biopolímero [m].

5. Determinar:

$$R(X) = V_{sh}^{1/3} R_o \quad (2.5)$$

donde el encogimiento volumétrico (V_{sh}) se describió por la siguiente función polinomial:

$$V_{sh} = \frac{V(X)}{V_o} = A + BX + CX^2 \quad (2.6)$$

6. Sustituir la ecuación (2.5) en la ecuación (2.1.).
7. Suponer un valor de D_{eff} usando los primeros 50 términos de la serie de Fourier y calcular M con la ecuación (2.1.).
8. Comparar M_{exp} con M , y si:

$|M - M_{exp}| > 1 \times 10^{-10}$ regresar al paso 7 del algoritmo, suponer otro coeficiente de difusividad y repetir el procedimiento.

$|M - M_{exp}| < 1 \times 10^{-10}$ termina el cálculo, y considerar como el último valor supuesto como el D_{eff} verdadero.

2.9. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La energía de activación para el proceso difusivo (E_a) se determinó calculando un D_{eff} para cada tratamiento de biopolímero, el cual es dependiente de la temperatura y sigue una relación tipo Arrhenius.

El procedimiento para determinar E_a se resume en los siguientes apartados:

1. Obtener para cada tratamiento de biopolímero una gráfica X versus D_{eff} para cada temperatura de secado isotérmico.
2. Determinar para cada tratamiento de biopolímero una difusividad efectiva promedio ($\overline{D_{eff}}$) en el intervalo de temperaturas experimental con la siguiente ecuación:

$$\overline{D_{eff}} = \frac{\int_{X_0}^{X_1} D_{eff}(X) dX}{\int_{X_0}^{X_1} dX} \quad (2.7)$$

donde X_1 es el contenido de humedad final alcanzado después del proceso de secado [kg H₂O/kg s.s.], y $D_{eff}(X)$ es el coeficiente de difusividad efectivo a un contenido de humedad específico [m²/s].

3. Usar la siguiente relación tipo Arrhenius:

$$\overline{D_{eff}} = D_o \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2.8)$$

Una gráfica de $\ln \overline{D_{eff}}$ versus $1/T$, forma una línea recta con pendiente $-E_a/R$, donde $\overline{D_{eff}}$ está en [m²/s], D_o es el factor de Arrhenius [m²/s], E_a está en [kJ/mol], R es la constante universal de los gases (8.314×10⁻³ kJ/mol K), y T es la temperatura en la escala absoluta (K).

2.10. FORMACIÓN DE EMULSIONES MÚLTIPLES AGUA-EN-ACEITE-EN-AGUA (W₁/O/W₂)

Se formularon 6 tipos de emulsiones múltiples (tres utilizando una mezcla de GA17%-GM66%-MD17% p/p y tres utilizando GA 100% p/p como agentes emulsionantes y como materiales de barrera) variando las relaciones de material de barrera con el material encapsulado (4:1, 3:1 y 2:1) con 0.25% p/p de carotenoides totales, 35% p/p de sólidos totales, con un total de 450 g de emulsión, usando el procedimiento de emulsificación en dos etapas (Koberstein-Hadja y Dickinson, 1996) (ver tabla 2.3).

Tabla 2.3. Formulaciones de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$.

Emulsiones Múltiples $W_1/O/W_2$						
Formulación	F1	F2	F3	F4	F5	F6
mat de barrera:mat encapsulado	4:1	3:1	2:1	4:1	3:1	2:1
	(g)					
Fase acuosa interna W_1	7.874	10.484	15.726	7.874	10.484	7.874
Goma gelana	0.039	0.052	0.078	0.039	0.052	0.039
Panodan	0.629	0.839	1.258	0.629	0.839	0.629
OFCS	2.385	3.180	4.770	2.385	3.180	2.385
Agua	4.810	6.413	9.620	4.810	6.413	4.810
Fase Oleosa O	31.496	41.984	62.978	31.496	41.984	31.496
Grinsted	2.519	3.358	5.038	2.519	3.358	2.519
OCR	4.960	6.613	9.920	4.960	6.613	4.960
Aceite vegetal	24.010	32.013	48.020	24.010	32.013	24.010
Fase acuosa externa W_2	410.62	397.50	371.25	410.62	397.50	410.62
Material de barrera*	125.33	114.61	93.16	125.33	114.61	125.33
Agua	285.29	282.90	278.09	285.29	282.90	285.29
Total de emulsión múltiple	450	450	450	450	450	450

*F1, F2 y F3 con material de barrera GA17-GM66-MD17; F4, F5 y F6 con material de barrera GA100

El procedimiento consistió en que, en una primera etapa, la fase acuosa (W_1) es añadida gota a gota a la fase oleosa (O) y emulsionada con un homogeneizador Silverson L4R (Silverson Machines Ltd., Chesam., Bucks., Inglaterra) a una velocidad de 5800 r.p.m. durante 5 min, con un baño de hielo para mantener la emulsión a 30 °C (Sosa-Fragoso, 2004). En la segunda etapa, la emulsión primaria W_1/O es reemulsificada en una fase acuosa (W_2) que contenía una mezcla de biopolímeros, emulsionando con un homogeneizador Silverson L4R a una velocidad de 5000 r.p.m. durante 4 min (Sosa-Fragoso, 2004). Como materiales de barrera se utilizaron dos mezclas de biopolímeros, la que presentó una de las energías de activación para el proceso difusivo más altas y la de

energía de activación para el proceso difusivo más baja, de acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis térmico. En la tabla 2.3 se presentan las cantidades que se utilizaron para la elaboración de las emulsiones:

2.11. FORMACIÓN DE MICROCÁPSULAS

Las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$ fueron secadas en un mini secador por aspersión Büchi modelo 190 (Büchi Laboratoriums Technik AG, Flawil, Suiza), a una temperatura del aire a la entrada de 170 ± 5 °C y una temperatura del aire a la salida de 95 ± 5 °C, y presión de atomización de 4,5 bar.

2.12. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN BIOPOLÍMEROS PUROS Y EN MICROCÁPSULAS

Se colocaron en cajas petri los polvos de los materiales de barrera (GA100, GM100, MD100 y GA17-GM66-MD17) y de las microcápsulas formadas de acuerdo a las formulaciones 1 y 4 (ver tabla 2.3). Posteriormente las cajas petri se pusieron en un desecador de vidrio a temperatura ambiente conteniendo P_2O_5 durante 3 semanas para reducir al mínimo la humedad relativa ($\sim 2\%$) de los polvos.

Las isotermas de adsorción de agua en los materiales de barrera y en las microcápsulas se determinaron a 25, 35 y 40 °C, utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de humedad entre 0.11 a 0.85 descrito por Lang y col. (1981). Aproximadamente un gramo de muestra se pesó por duplicado en una balanza analítica marca Ohaus. Estas muestras se colocaron en pequeños desecadores de vidrio de 10 cm de diámetro conteniendo soluciones saturadas de diferentes sales en el fondo de los desecadores (4 desecadores por solución) en el intervalo de actividad acuosa (a_w) de 0.11 a 0.85 (Labuza y col., 1985) (ver tabla 2.4). Se utilizó papel filtro Whatman No. 1, tanto para colocar la muestra por encima de las soluciones salinas como para permitir la transmisión de humedad.

Después los desecadores se introdujeron dentro de 3 estufas de convección forzada (marca Felisa) y se mantuvieron a las temperaturas ya mencionadas. Las muestras se pesaron cada 3 días en una balanza electrónica Ohaus, y su actividad acuosa se midió con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA) hasta alcanzar el estado de pseudo-equilibrio. Aunque un verdadero estado de equilibrio en términos termodinámicos es difícil de alcanzar, un estado de pseudo-equilibrio puede ser considerado como estable para fines prácticos. El contenido de humedad de las muestras se determinó por diferencia de peso después de secarlas en una estufa al vacío (marca Felisa) a 60 °C por 24 h, usando perclorato de magnesio como desecante.

Tabla 2.4. Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.

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

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

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (2.9)$$

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

$$C = c' \exp \frac{(h_m - h_n)}{RT} \quad (2.10)$$

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

$$K = k' \exp \frac{(h_1 - h_m)}{RT} \quad (2.11)$$

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

Para asegurar que se realizó una buena regresión, se evaluó el porcentaje de error (modulo de desviación relativo promedio, E) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad mediante la siguiente ecuación (Aguerre y col., 1989; Lomauro y col., 1995; McLaughlin y Magee, 1998):

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (2.12)$$

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

2.13. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DIFERENCIALES

El calor isostérico de adsorción es un parámetro termodinámico, obtenido de los datos de equilibrio, representa la discrepancia entre el calor latente de adsorción y el calor latente de condensación del agua pura. El calor isostérico se determina por la siguiente ecuación, que fue derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Rizvi, 1986):

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial(1/T)} \right)_M = \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial(1/T)} \right)_M = -\frac{H_i - h_i}{R} = -\frac{\Delta H_{dif}}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (2.13)$$

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

El uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron implica que el contenido de humedad del sistema permanece constante, y que la entalpía de vaporización del agua pura (el exceso de calor de adsorción) no cambian con la temperatura (Rizvi, 1986).

El cambio en la entropía diferencial molar de adsorción se calcula a partir de la ecuación de Gibbs-Helmoltz (Beristain y col., 1994):

$$\Delta S_{dif} = s_1 - S_l = -\frac{\Delta H_{dif}}{T} - R \ln a_w \quad (2.14)$$

donde $s_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{T,P}$ es la entropía diferencial molar del agua adsorbida en el material; S_l es la entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor; S es la entropía total del agua adsorbida en el material; N_1 es el número de moles del agua adsorbida en el material; R es la constante universal de los gases; a_w es la actividad de agua y T es la temperatura en la escala absoluta [K].

2.14. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS INTEGRALES

La energía libre integral (ΔG_{int}) [kJ/mol] es calculada a partir de la ecuación de Gibbs (Beristain y col., 2001):

$$\Delta G_{\text{int}} = RT \ln a_w \quad (2.15)$$

La entalpía molar integral (ΔH_{int}) [kJ/mol] es calculada con una ecuación similar a la ecuación (2.13), pero manteniendo constante la presión de difusión Φ (Hill, 1949 y 1950; Hill y col., 1951)

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T} \right)_{\Phi} = \frac{H_g - H_s}{RT^2} \quad (2.16)$$

Rearreglando la ecuación (2.16) y tomando como estado de referencia el agua pura a la temperatura T :

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right)_{\Phi} = -\frac{H_l - H_s}{R} = -\frac{\Delta H_{\text{int}}}{R} \quad (2.17)$$

donde H_s es la entalpía integral molar del agua adsorbida en el material; H_l es la entalpía molar del agua pura en equilibrio con el vapor; ΔH_{int} es la entalpía integral molar y Φ es la

presión de difusión o potencial de superficie del material, el cual se determina como (Nunes y Rotstein, 1991):

$$\Phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (2.18)$$

$$\Phi = \alpha_1 T \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (2.19)$$

donde μ_{ap} es el potencial químico del adsorbente puro; μ_a es el potencial químico del adsorbente en la fase condensada; W_{ap} es el peso molecular del adsorbente; W_v es el peso molecular del agua; Φ/α_1 es una constante y similar a un proceso a Φ constante.

Una vez que los valores para (ΔH_{int}) son obtenidos, los cambios de la entropía molar integral (ΔS_{int}) [kJ/mol K] se evalúa como:

$$(\Delta S_{int})_T = S_s - S_L = - \left(\frac{\Delta H_{int}}{T} \right) - R \ln a_w \quad (2.20)$$

donde $S_s = (S/N_I)$ es la entalpía integral del agua adsorbida en el material.

2.15. ESTABILIDAD TÉRMICA OXIDATIVA DE LOS COLORANTES EN LAS MICROCAPSULAS

Las microcapsulas preparadas mediante las seis formulaciones de emulsiones múltiples (ver tabla 2.3) se almacenaron a 35 °C y a actividades acuosas de 0.215, 0.515 y 0.628 en pequeños desecadores de 10 cm de diámetro en soluciones salinas saturadas ($KC_2H_3O_2$, $MgNO_3$ y $NaNO_2$).

Se escogió colocar las microcápsulas a 35 °C por ser la temperatura que recomienda Labuza y Schimidl (1985) como temperatura apropiada para pruebas de vida de anaquel.

Una vez que las microcápsulas alcanzaron los valores de actividad acuosa anteriormente descritos se tomaron muestras entre 4 y 5 mg y, se colocaron en el horno de un calorímetro diferencial de barrido *TA Instruments* modelo 2010 (New Castle, DE, EUA) y se procedió a calentarlas a tasas de calentamiento (β) de 2.5, 5, 7.5 y 10 °C/min desde 30 °C a 600 °C con un flujo de aire de 25 cm³/min. Las mediciones se realizaron por duplicado. Posteriormente se evaluó la estabilidad térmica oxidativa de los colorantes en las microcápsulas utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido no-isotérmica en régimen dinámico (Litwinienko y col., 1995).

De los termogramas obtenidos se determinó la temperatura máxima (T_{MP}) de la exoterma de oxidación a cada una de las 4 tasas de calentamiento que se emplearon, y se determinó la constante de velocidad de oxidación (ASTM, 1984):

$$k = Z \exp\left(-\frac{E_{AO}}{RT_{MP}}\right) \quad (2.21)$$

donde k es la constante cinética [s⁻¹], Z [s⁻¹] es el factor preexponencial, E_{ao} es la energía de activación en el proceso de oxidación [kJ/mol], R es la constante universal de los gases y T_{MP} [K] es la temperatura máxima exotérmica que se presenta en el diagrama de flujo de calor vs temperatura.

Los valores aproximados de la energía de activación y el factor preexponencial se calcularon de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$E_{AO} = -2.19R \frac{d \log \beta}{dT_{MP}^{-1}} \quad (2.22)$$

$$Z = \frac{\beta E \exp\left(-\frac{E_{AO}}{RT_{MP}}\right)}{RT_{MP}^2} \quad (2.23)$$

donde β (rapidez de calentamiento) y T_{MP} se tomaron a la mitad del intervalo de estudio de las tasas de calentamiento.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DENSIDAD DE LOS BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

En la tabla 3.1 se presentan las densidades iniciales de las soluciones acuosas de los biopolímeros al 40% p/p. Como se puede apreciar, tanto los biopolímeros como sus mezclas tuvieron densidades muy similares, en un intervalo de 1183 a 1193 kg/m³ aproximadamente.

Tabla 3.1. Densidades iniciales de los biopolímeros y mezclas.

Biopolímero o mezcla	ρ_0 (kg/m ³)
GA100	1186.89
GM100	1192.08
MD100	1193.45
GA50-GM50	1189.49
GA50-MD50	1190.17
GM50-MD50	1192.77
GA33-GM33-MD33	1190.81
GA66-GM17-MD17	1183.72
GA17-GM66-MD17	1189.83
GA17-GM17-MD66	1192.10

3.2. SECADO ISOTÉRMICO DE LOS BIOPOLÍMEROS Y MEZCLAS

En la figura 3.1 se presenta el proceso de secado isotérmico de la goma de mezquite y de una mezcla de biopolímeros a diferentes temperaturas; se puede observar que el efecto térmico (aumento en la temperatura) no interfiere en la forma de la curva, manteniéndose en el tipo (1) (ver figura 1.5). Es importante hacer notar que este tipo de curva da una indicación cualitativa de que los biopolímeros tienden a formar una película fina y densa al

inicio del secado disminuyendo el coeficiente difusivo del agua en el biopolímero, la cual es una manera indirecta de medir la difusión del oxígeno hacia el interior de los biopolímeros. Este tipo de curva se caracteriza por ser cóncava, con pendiente positiva y donde la velocidad de secado disminuye rápidamente conforme el contenido de humedad decrece (Matsuno y Adachi, 1993). Las curvas de secado para los demás tratamientos según el diseño experimental propuesto (tabla 2.1) tuvieron el mismo comportamiento que los de la figura 3.1 y se muestran en el apéndice A.

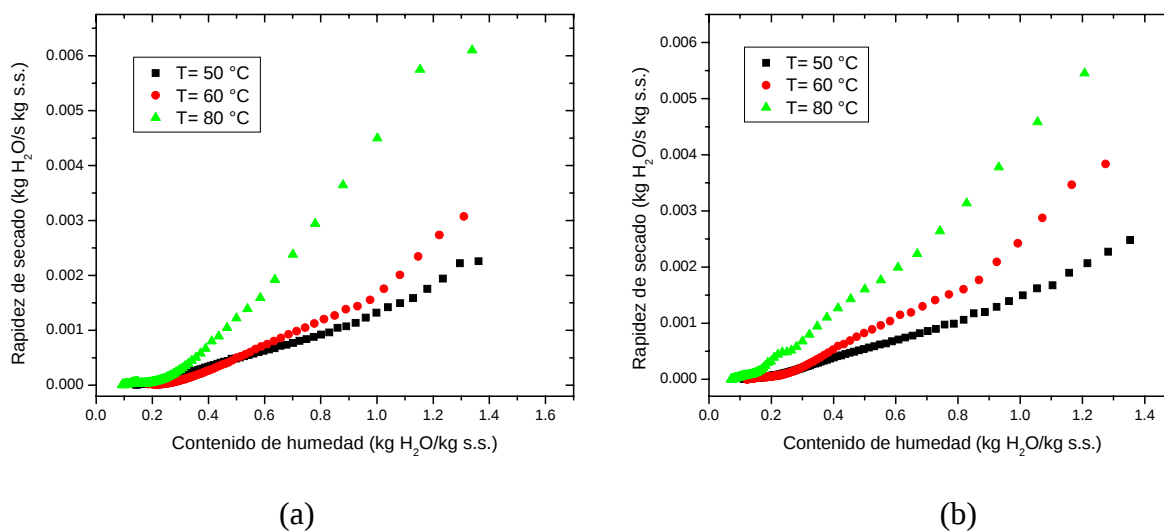


Figura 3.1. Curvas de secado isotérmico de diferentes biopolímeros; (a) GA100, (b) GA17-GM66-MD17

3.3. ENCOGIMIENTO VOLUMÉTRICO

El encogimiento volumétrico de una gota para las mezclas de biopolímeros (V_{shb}) fue estimado a partir del V_{sh} polinomial (ecuación 2.6) de la GA, MG y MD, suponiendo que las composiciones en volumen de cada biopolímero en la mezcla son aditivos, llevando a una fórmula promedio simple:

$$\frac{1}{V_{shb}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{V_{shi}} \quad (3.1.)$$

donde n es el número de componentes en la mezcla, V_{shi} es el encogimiento volumétrico del componente i -ésimo, y x_i es la fracción másica de este componente. Los coeficientes polinomiales A, B y C para los distintos tratamientos de biopolímeros de la tabla 2.1 están dados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Coeficientes de encogimiento volumétrico de la gota de biopolímero

Biopolímero o mezcla	A	B	C
GA 100	0.6867	0.4469	-0.1608
GM100	0.6565	0.0063	0.1411
MD100	0.5844	0.2125	0.0572
GA50-GM50	0.6716	0.2266	-0.0099
GA50-MD50	0.6355	0.3297	-0.0518
GM50-MD50	0.6204	0.1094	0.0992
GA33-GM33-MD33	0.6361	0.2197	0.0124
GA66-GM17-MD17	0.6642	0.3322	-0.0724
GA17-GM66-MD17	0.6494	0.1163	0.0755
GA17-GM17-MD66	0.6140	0.2173	0.0344

Ahora bien, los biopolímeros puros (GA100, GM100 y MD100) sufrieron un encogimiento. En la figura 3.2 se muestra el encogimiento de la goma de mezquite. Es importante hacer notar que el volumen de muestra que se alimentaba al analizador termogravimétrico fue de aproximadamente 10 μL y al final del secado disminuyó hasta cerca de 6 μL . También se observan en las fotografías que al inicio del secado la gota del biopolímero presentó una geometría uniforme y de forma elipsoidal, la cual se deformó notablemente al finalizar el secado. Los coeficientes de encogimiento volumétrico de los biopolímeros puros se determinaron de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.7 y, como se menciona, se hicieron gráficos de (X vs V_{sh}) de donde se hizo el mejor ajuste de los datos

experimentales obtenidos. En la figura 3.3 se ejemplifica el ajuste para la goma de mezquite.

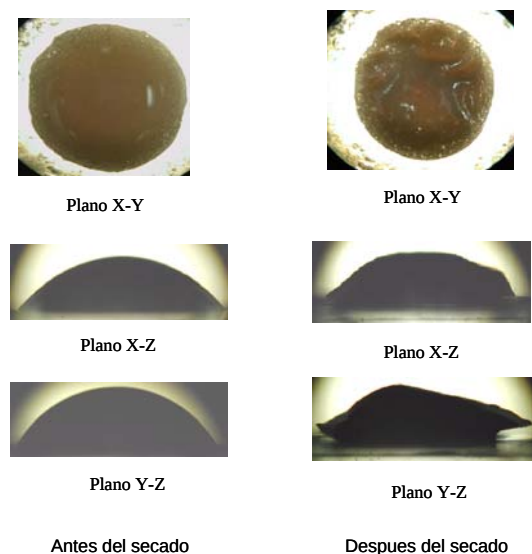


Figura 3.2. Cambios morfológicos de la GM100 durante el secado isotérmico

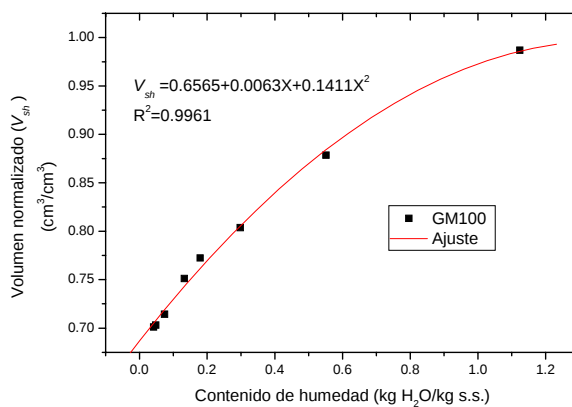


Figura 3.3. Ajuste del encogimiento volumétrico de una gota de GM100 en función del contenido de humedad.

3.4. DIFUSIVIDAD EFECTIVA

La figura 3.4 muestra una gráfica del contenido de humedad contra la difusividad efectiva para diferentes tratamientos de mezclas (GA100, GM100, MD100, GA66-GM17-MD17 y GA17-GM66-MD17) a 60 °C. Todas las curvas presentaron un comportamiento no lineal caracterizado por tres regiones principales: (1) una región con un contenido de humedad alto (~ 1.5 - 1.0 kg H₂O/kg s.s.), donde los coeficientes de difusividad efectiva tienen valores bajos al inicio del proceso de secado, debido a un proceso de inducción en el secado; es decir, a un proceso inicial de calentamiento del material (Brennan y col., 1976) donde la superficie externa del biopolímero formado establece un equilibrio con el aire desecante.

Posteriormente, la difusividad efectiva comienza a incrementarse gradualmente conforme el biopolímero alcanza la temperatura de operación; (2) una región intermedia de contenido de humedad (~ 1.0 - 0.4 kg H₂O/kg s.s.), en la cual la difusividad efectiva permanece prácticamente constante y exhibe los valores más altos. Durante este periodo, la película superficial del biopolímero está saturada con agua líquida, la cual se encuentra asociada con un periodo de secado constante; y (3) una región con un contenido de humedad bajo (~ 0.4 - 0.05 kg H₂O/kg s.s.), en la cual la difusividad efectiva disminuye gradualmente con la disminución del contenido de humedad. Este periodo está asociado con una tasa de secado decreciente y es donde se alcanza el máximo encogimiento de los materiales.

En la figura 3.5 se observa el mismo comportamiento descrito en la figura 3.4 para la mezcla GA17-GM66-MD17 a las tres temperaturas de operación (50, 60 y 80 °C). Se observa claramente cómo los valores de la difusividad efectiva se incrementaron al aumentar la temperatura cuando el contenido de humedad es aproximadamente inferior a 1.3 kg H₂O/kg s.s.; sin embargo, arriba de este nivel de humedad no hay una dependencia de la difusividad con la temperatura, de tal manera que la energía de activación a este nivel alto de humedad es cero. El resto de los tratamientos de las demás mezclas mostraron la misma tendencia que la mezcla GA17-GM66-MD17.

Estos altos contenidos de humedad corresponden a la etapa inicial del proceso de secado en el cual ocurre la evaporación de la humedad libre. También en esta etapa inicial se forma una película densa bidimensional. Por esta razón el cálculo de D_{eff} incluye el proceso global de secado, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura isotérmica de secado, así como para el secado de las mezclas de biopolímeros.

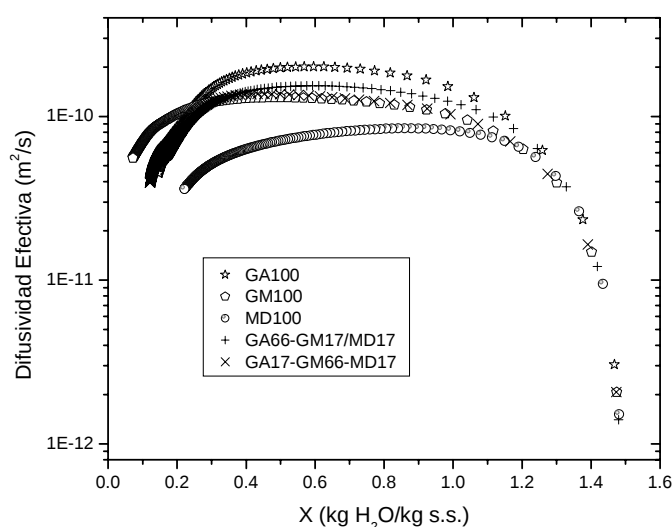


Figura 3.4. Influencia del contenido de humedad en la difusividad efectiva a 60°C.

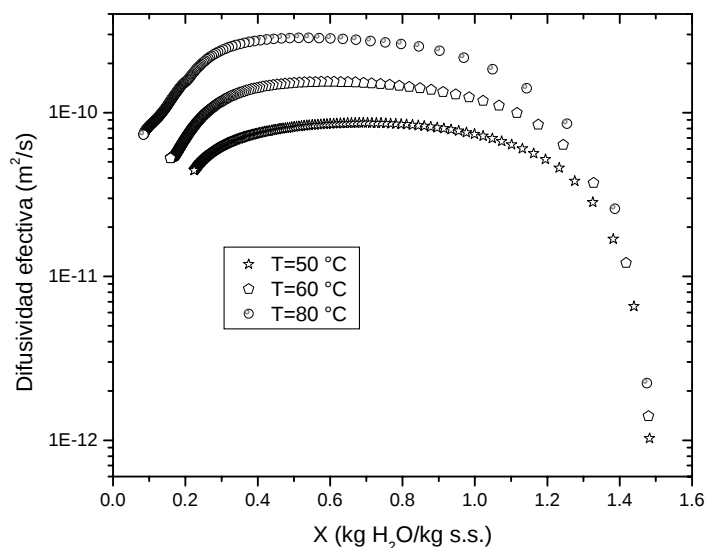


Figura 3.5. Influencia del contenido de humedad y la temperatura en la difusividad efectiva para la mezcla GA17-GM66-MD17.

La figura 3.6 muestra una comparación de los datos experimentales y de los calculados del contenido de humedad adimensional como función del tiempo de secado de la mezcla de biopolímeros GA17-GM66-MD17 a $60\ ^\circ C$, ambos con y sin encogimiento. Es claro que para predecir exactamente el secado isotérmico de los materiales de barrera es necesario considerar el encogimiento que sufren estos materiales durante el proceso de secado, ya que, como se puede observar, si no se toma en cuenta este fenómeno, las desviaciones son muy grandes en comparación con los datos experimentales.

El efecto de la temperatura en la difusividad efectiva promedio se ajustó adecuadamente a una correlación tipo Arrhenius con factores de correlación (r) por arriba de -0.90 para todas la mezclas (tabla 3.3); se seleccionaron algunas gráficas de $\ln D_{eff}$ vs $1/T$ para ilustrar el buen ajuste de los datos (ver figura 3.7), aunque cabe señalar las debilidades de estos ajustes, que sólo se hicieron con tres puntos experimentales.

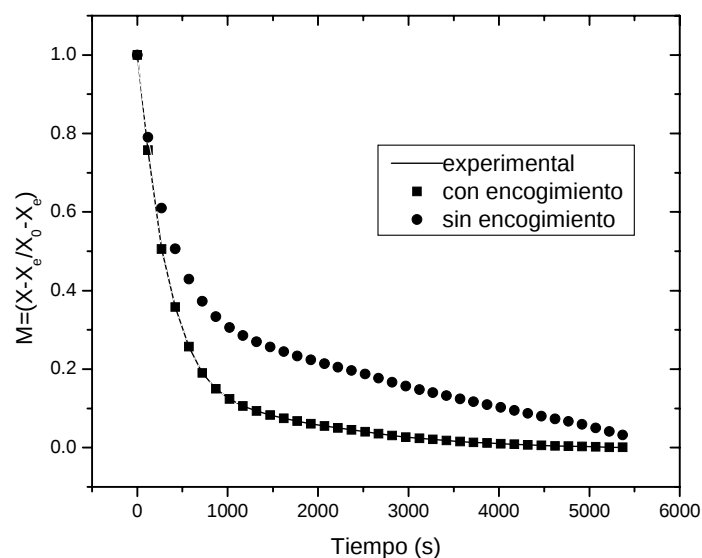


Figura 3.6. Comparación entre el contenido de humedad adimensional experimental y calculado de la mezcla GA17-GM66-MD17 a 60 °C

Tabla 3.3. Energías de activación de los materiales de barrera.

Biopolímero o mezcla	E_a (kJ/mol)	r	SD
GA 100	18.1	-0.95	0.01
GM 100	24.5	-0.99	0.04
MD 100	30.2	-0.98	0.11
GA50-GM50	19.6	-0.99	0.03
GA50-MD50	25.3	-0.99	0.07
GM50-MD50	25.7	-0.99	0.07
GA33-GM33-MD33	27.6	-0.90	0.30
GA66-GM17-MD17	33.5	-0.99	0.11
GA17-GM66-MD17	30.6	-1.00	0.00
GA17-GM17-MD66	19.9	-0.94	0.16

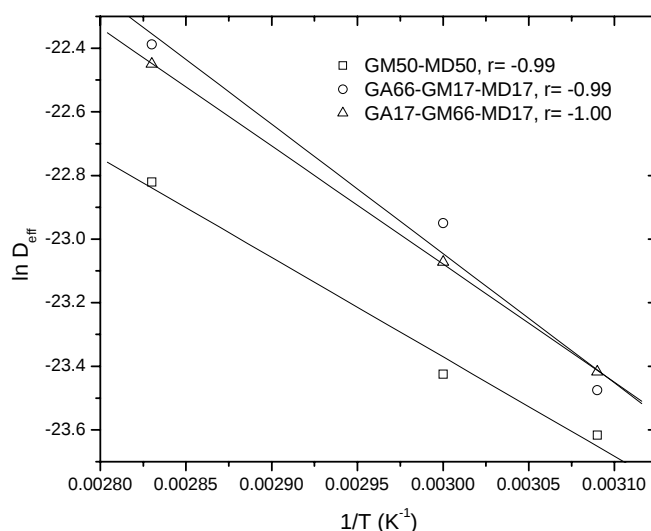


Figura 3.7. Dependencia de la difusividad efectiva promedio con la temperatura

3.5. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Todos los valores de las energías de activación promedio de las mezclas se muestran en la tabla 3.3. Una comparación de E_a para los tres biopolímeros puros indica que la maltodextrina tuvo el valor más alto de E_a (30.2 kJ/mol), seguido por la goma de mezquite ($E_a = 24.5$ kJ/mol) y la goma arábica ($E_a = 18.1$ kJ/mol); por lo que la maltodextrina puede ser considerada como el material de barrera más idóneo de los tres biopolímeros puros para proporcionar una buena protección contra la oxidación de lípidos encapsulados por secado por aspersión.

Báez-González (2002) calculó la D_{eff} y la energía de activación para el proceso de secado isotérmico de soluciones de GA, GM y MD empleando la teoría del Régimen Regular, la cual considera un periodo de secado decreciente cuando la rapidez de secado está gobernada por procesos difusivos. Los valores numéricos de la energía de activación fueron muy cercanos a los obtenidos en este trabajo (para la GA fue de 19.213 kJ/mol, para la GM fue de 23.939 kJ/mol y para la MD fue de 29.043 kJ/mol).

Existe una amplia evidencia que corrobora la compatibilidad de la maltodextrina para proteger carotenoides contra la degradación por oxidación (Desobry y col, 1999; Wagner y Warthesen, 1995). Sin embargo, las maltodextrinas no poseen propiedades emulsionantes (King, 1995), por lo que son pobres agentes microencapsulantes cuando son utilizados de manera individual; también exhiben baja retención de aceites (Sankarikutty y col., 1988).

Por lo contrario, tanto la goma arábiga (goma acacia) y la goma de mezquite son considerados emulsionantes muy efectivos; forman microcápsulas con una alta retención de aceite (en el intervalo de 80 a 93% de aceite inicial) (Sankarikutty y col., 1988; Beristain y Vernon-Carter, 1994, 1995; Beristain y col., 2001;). Además, se ha reportado que la goma de mezquite ofrece una buena protección contra la oxidación para el aceite esencial de naranja en ambientes con altos contenidos de actividad acuosa (0.628) (Beristain y col., 2002).

Se puede observar en la tabla 3.3 que las mezclas de biopolímeros que contienen una proporción mayor de goma arábiga (GA66-GM17-MD17) o de goma de mezquite (GA17-GM66-MD17) exhiben energías de activación ligeramente más altas que el de la maltodextrina pura (MD100); de manera que se puede presuponer que las dos mezclas anteriores proporcionan una mejor protección contra procesos oxidativos, o por lo menos, equivalente a la maltodextrina pura.

Otro aspecto importante de tomar en cuenta al utilizar alguna mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17 o GA17-GM66-MD17) en lugar de algún biopolímero puro, es el aspecto económico; es decir, se reducirían costos al usar una mezcla que utilizar solamente goma arábiga, que ha sido el principal material de barrera y emulsionante de la industria alimentaria. Además, con una mezcla de biopolímeros se alcanzarían capacidades emulsionantes equivalentes a la goma arábiga, así como una alta eficiencia de encapsulación (Sankarikutty y col., 1988; Beristain y col., 1999; Beristain y Vernon-Carter, 1995; Thevenet, 1995).

3.6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN BIOPOLÍMEROS Y EN MICROCÁPSULAS

Los parámetros obtenidos de la ecuación de GAB (2.9) se encuentran resumidos en la tabla 3.4 para los biopolímeros (GA100, GM100, MD100 y GA17-GM66-MD17) y en la tabla 3.5 para las microcápsulas, elaboradas con la mezcla GA17-GM66-MD17 (F1) y con GA100 (F4) como materiales de barrera. El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio fue menor del 5% a 25, 35 y 40 °C. Es de interés particular el valor de la monocapa (M_0) que indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en sitios específicos, y es considerada como el valor óptimo para que un alimento sea más estable.

Los valores reportados por Karel (1975) para varios alimentos están dentro del intervalo de 4 a 11 kg H₂O/100 kg s.s. Los resultados encontrados en este trabajo, indican que el valor de la monocapa varía de 6 a 12.85 kg H₂O/100 kg s.s. aproximadamente para los materiales de barrera y las microcápsulas, aumentando su valor al aumentar la temperatura, a excepción de la MD100, que fue disminuyendo conforme se aumentó la temperatura, y para la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) que a 40 °C disminuyó. La variación del valor de la monocapa con la temperatura indica que existen más sitios activos de adsorción de agua con el incremento de ésta, lo cual puede ser resultado de cambios estructurales, como el hinchamiento de los materiales.

La constante C aumentó con la temperatura a excepción de la GM100 a 35 °C para los materiales de barrera y para las microcápsulas permaneció casi constante para F4 y disminuyó conforme aumentaba la temperatura para F1. Se considera que, cuanto mayor sea el valor de C , la interacción entre el adsorbato y el adsorbente se incrementa, lo que generalmente sucede al disminuir la temperatura, por ser un proceso exotérmico y que es contrario a lo obtenido en este trabajo. Iglesias y Chirife (1982) estudiaron más de 31 alimentos, y encontraron que en el 74% de los mismos no se incrementó el valor de C al

disminuir la temperatura. Estos autores mencionan que pudo deberse a cambios irreversibles que ocurren con el aumento de la temperatura, tales como oscurecimiento por reacciones enzimáticas y desnaturalización de proteínas. También es posible que C no tenga ningún significado físico, y que sólo exista una compensación matemática entre parámetros, como sucede en cualquier procedimiento para ajustar curvas.

El valor de K supone que las moléculas de agua en las multicapas, tienen interacción con el adsorbente en el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua líquida. Cuando K es igual a uno, las multicapas del adsorbente tienen propiedades del agua en estado líquido. Un valor bajo de K indica un estado estructurado mucho menor que el del adsorbato en las capas contiguas a la monocapa, también llamadas capas de GAB (Timmermann y col., 2001). Los valores de K se encontraron entre 0.74 y 0.965 para los biopolímeros puros, y para las microcápsulas se encontraron entre 0.718 y 0.940.

Tabla 3.4. Parámetros estimados de la ecuación de GAB para los materiales de barrera.

T (°C)	M_0 (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	r^2	$E(\%)$
GA100					
25	8.11	15.90	0.841	0.989	4.13
35	9.97	18.62	0.778	0.991	4.14
40	11.00	18.83	0.740	0.989	3.66
GM100					
25	7.49	8.29	0.938	0.995	3.97
35	9.29	7.08	0.879	0.998	2.92
40	12.41	8.36	0.756	0.992	4.22
MD100					
25	7.35	12.72	0.899	0.997	3.11
35	6.99	7.84	0.902	0.999	3.03
40	6.96	5.26	0.889	0.996	4.80
GA17-GM66-MD17					
25	6.80	17.36	0.962	0.994	3.17
35	8.93	12.73	0.907	0.997	3.49
40	6.39	23.09	0.965	0.996	4.76

Tabla 3.5. Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas.

T (°C)	M_0 (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	r^2	$E(\%)$
GA17-GM66-MD17 (F1)					
25	6.42	10.92	0.940	0.990	3.85
35	10.48	6.20	0.803	0.993	3.40
40	12.85	5.91	0.718	0.992	3.77
GA100 (F4)					
25	8.20	14.69	0.837	0.989	4.49
35	10.31	15.69	0.762	0.986	3.92
40	12.07	13.76	0.687	0.970	4.27

3.7. PROPIEDADES DIFERENCIALES DE LOS BIOPOLÍMEROS Y DE LAS MICROCÁPSULAS

Las propiedades termodinámicas diferenciales de los biopolímeros y de las microcápsulas se calcularon a partir de las isothermas de adsorción utilizando las ecuaciones 2.13 y 2.14. Los gráficos de las entalpías diferenciales (ΔH_{dif}) en función del contenido de humedad de los biopolímeros se presentan en la figura 3.8. Todos los valores de ΔH_{dif} fueron negativos dentro del intervalo de contenido de humedad y de temperatura estudiados.

Se puede apreciar que los materiales de barrera (GA100, GM100 y GA17-GM-66-MD17) incrementan su entalpía hasta un máximo y después disminuye rápidamente. Estos resultados pueden ser explicados considerando, que la adsorción de agua por las gomas conduce a un hinchamiento del biopolímero, lo que explica, por qué en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía, posteriormente al hincharse las gomas, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente, y que son ocupados por las moléculas de agua.

Los materiales de barrera pueden exhibir sitios activos con diferentes energías de enlace sobre su superficie (Rizvi y Benado, 1984). Las moléculas de agua fueron adsorbidas preferentemente en sitios activos con fuerzas de enlace atractivas más fuertes que produjeron los valores de entalpía diferencial más grandes -32, -26.30 y -36.50 kJ/mol para la GA100, GM100 y GA17-GM66-MD17 respectivamente, y todas a un contenido de humedad de 7.5 kg H₂O/100 kg s.s., aproximadamente.

Para la mezcla GA17-GM66-MD17 el hinchamiento resultó más grande que para las gomas puras (GA100 y GM100); lo que indica que la interacción de las moléculas de agua con el material de barrera (mezcla) es más fuerte que la interacción de las moléculas de agua entre sí.

La maltodextrina (MD100) ofreció un comportamiento totalmente distinto que el de los demás materiales de barrera, pues tuvo un ΔH_{dif} de -46.31 kJ/mol a un contenido de

humedad de 1 kg H₂O/100 kg s.s. prácticamente al inicio del proceso de adsorción; de lo que se infiere que las moléculas de agua se adsorben y penetran la matriz del biopolímero más fácilmente en comparación con las gomas y la mezcla, y que la interacción entre las moléculas de agua con la maltodextrina es más fuerte que la interacción entre las moléculas de agua entre sí. Conforme el contenido de humedad se fue incrementando, la entalpía diferencial disminuyó hasta un valor aproximado de -2 kJ/mol, de esto se infiere que las moléculas de agua se adsorben y penetran la matriz del biopolímero más difícilmente; lo que indica que la interacción de las moléculas de agua entre sí es más fuerte que la interacción de las moléculas de agua con las moléculas de la maltodextrina.

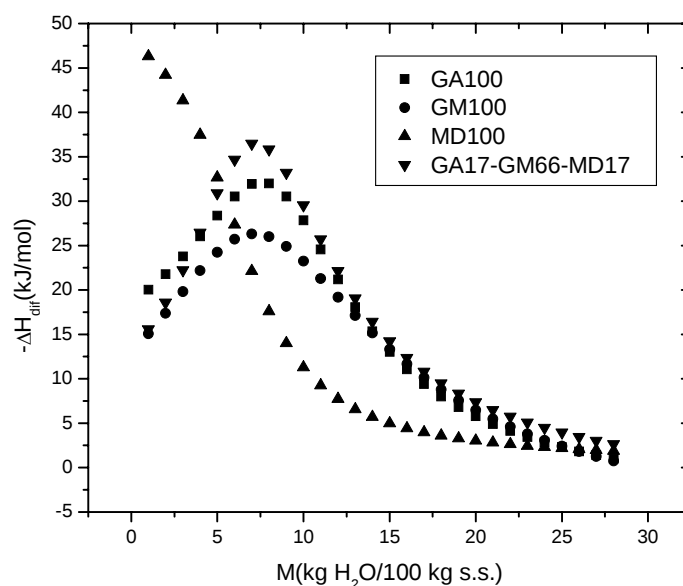


Figura 3.8. Calor isostérico de adsorción del agua en los materiales de barrera.

La adsorción de agua en las microcápsulas de colorantes lipodispersables e hidrodispersables, utilizando goma arábica y goma de mezquite es un fenómeno complejo, principalmente por tratarse de biopolímeros iónicos solubles en agua (polielectrolitos). La adsorción de agua posiblemente ocurre en diferentes grupos polares de los biopolímeros que proporcionan diferentes grupos preferenciales para la adsorción de agua, lo cual

produce cambios en la constitución, dimensión y otras propiedades de las cápsulas. Todo esto hace que la interpretación de las propiedades termodinámicas sea difícil; sin embargo, se pueden hacer algunas observaciones (Beristain, 1996).

La figura 3.9 muestra las variaciones de la entalpía diferencial en función del contenido de humedad para las microcápsulas (F1 y F4). Se puede apreciar que en ambas microcápsulas se incrementa su entalpía hasta un máximo y después disminuye rápidamente conforme aumenta el contenido de humedad. Estos resultados pueden explicarse de la misma manera que los materiales de barrera; es decir, que la adsorción de agua por las gomas conduce a un hinchamiento de las microcápsulas, lo que explica por qué en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía; posteriormente al hincharse las microcápsulas, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente.

Se aprecia que, en las microcápsulas, la variación del calor isostérico con la humedad es similar entre ellos, excepto que el sistema F1 (GA17-GM66-MD17) requiere menor energía (23.83 kJ/mol) para adsorber la misma cantidad de humedad (8.40 kg H₂O/100 kg s.s.) que F4 (GA100) (26.79 kJ/mol).

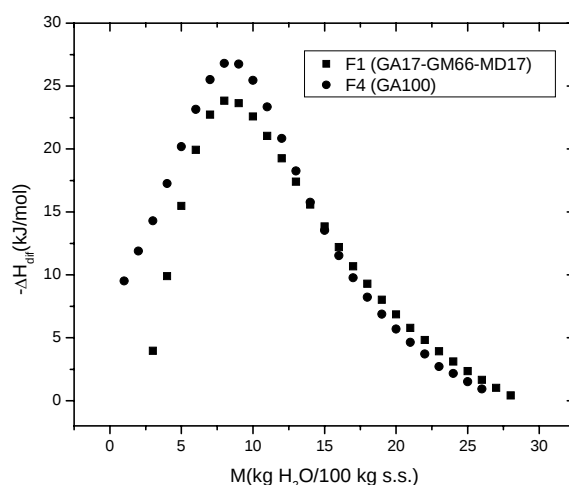


Figura 3.9. Calor isostérico de adsorción del agua en las microcápsulas.

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

En las figuras 3.10 y 3.11 se presenta la entropía diferencial en función del contenido de humedad a una temperatura de 25 °C para los materiales de barrera y para las microcápsulas respectivamente. La entropía diferencial tuvo un mínimo a 7.5 kg H₂O/100 kg s.s. aproximadamente para todos los materiales de barrera, a excepción de la maltodextrina y que fue similar al valor de la monocapa de GAB (8.11 kg H₂O/100 kg s.s. para la GA100, 7.5 kg H₂O/100 kg s.s. para la GM100, y 6.80 kg H₂O/100 kg s.s. para la mezcla (GA17-GM66-MD17). Este mismo comportamiento ocurrió para los materiales de barrera a 35 y 40 °C. El valor de la monocapa es la saturación de grupos polares correspondientes al agua adsorbida en la mayoría de los sitios activos de los materiales.

La MD100 tuvo un comportamiento diferente con respecto a los demás materiales de barrera, pues la entropía diferencial nunca presentó un mínimo de entropía y permaneció casi constante después de alcanzar un contenido de humedad mayor a 15 kg H₂O/100 kg s.s. Este comportamiento quizá se deba a que cuando comienza el hinchamiento de la maltodextrina por la adsorción de moléculas de agua, estas moléculas tienden a oprimir o presionar las cadenas moleculares de la maltodextrina, disminuyendo el orden estructural del material, mientras que la estructura del biopolímero trata de reestablecerse mediante la formación de entrecruzamientos (Apostolopoulos y Gilbert, 1990).

Las microcápsulas también presentaron un comportamiento similar al de los materiales de barrera, a diferencia de la maltodextrina (MD100). La entropía tuvo un mínimo a 9.0 kg H₂O/100 kg s.s. aproximadamente para F1 y F4, y este valor fue similar al de la monocapa

de GAB (6.42 kg H₂O/100 kg s.s. para F1 y 8.20 kg H₂O/100 kg s.s. para F4). Este mismo comportamiento ocurrió para las microcápsulas a 35 y 40 °C.

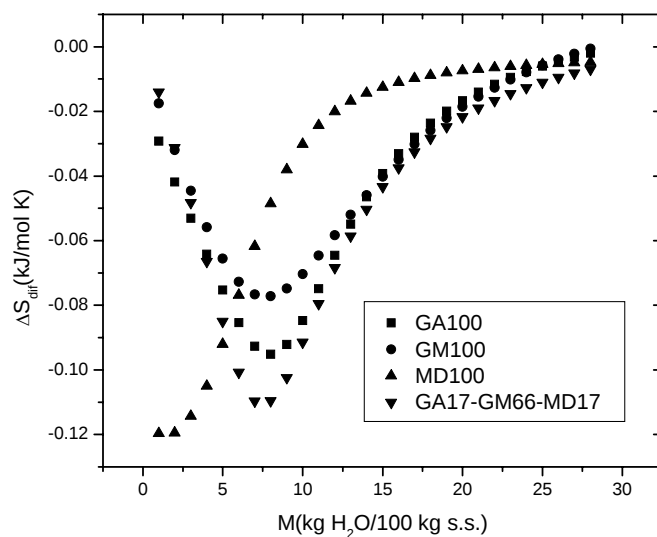


Figura 3.10. Entropía diferencial como función del contenido de humedad para los biopolímeros a 25 °C.

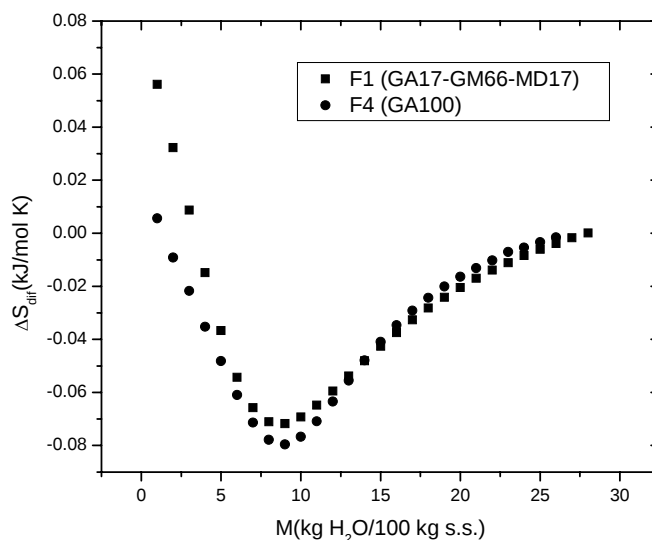


Figura 3.11. Entropía diferencial como función del contenido de humedad para las microcápsulas a 25 °C.

3.8. PROPIEDADES INTEGRALES DE LOS BIOPOLÍMEROS Y DE LAS MICROCÁPSULAS

Las propiedades termodinámicas integrales de los biopolímeros y de las microcápsulas se calcularon a partir de las isothermas de adsorción de agua en los biopolímeros y en las microcápsulas utilizando las ecuaciones 2.15 a 2.20.

Las figuras 3.12 y 3.13 muestran la variación de la energía libre de Gibbs en función del contenido de humedad para las microcápsulas (F1 y F4). Al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C se aprecia que las microcápsulas requieren menos energía libre para que se adsorba un mol de agua. También, todos los valores de energía libre fueron negativos, por lo que el proceso de adsorción de agua es espontáneo y exotérmico en todo el intervalo de contenido de humedad estudiado.

Aunque Beristain (1996) encontró que para microcápsulas de aceite esencial de naranja con goma de mezquite y goma arábica, como materiales de barrera, el proceso de adsorción de agua estuvo compuesto primero por un efecto exotérmico y, conforme aumentaba el contenido de humedad, el proceso se volvió endotérmico, debido a la solubilización de las gomas. Este efecto de solubilización se vio reflejado en que existió un cruzamiento entre las curvas de energía libre en función del contenido de humedad entre las de 25 °C y 45 °C, así como entre las de 35 y 45 °C.

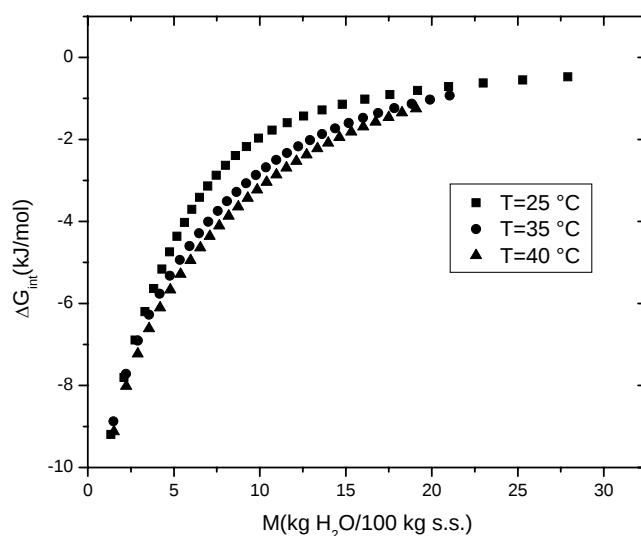


Figura 3.12. Energía libre de Gibbs como función del contenido de humedad para las microcápsulas con GA17-GM66-MD17

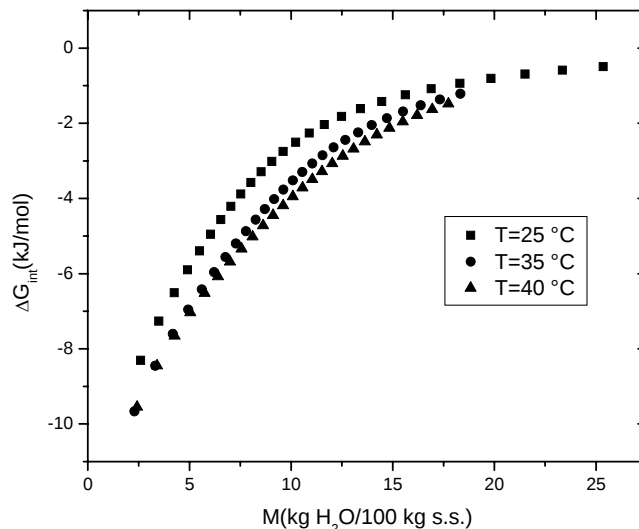


Figura 3.13. Energía libre de Gibbs como función del contenido de humedad para las microcápsulas con GA100.

Las figuras 3.14 y 3.15 muestran la variación de la entropía integral a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los biopolímeros y las microcápsulas, respectivamente. Conforme los polvos adsorben humedad, la entropía disminuye hasta un mínimo, punto que es considerado como el de estabilidad máxima, ya que es donde las moléculas de agua alcanzan un arreglo más ordenado dentro del sólido. Para los casos considerados, los valores de entropía integral se localizaron en $14.68\text{ kg } H_2O/100\text{ kg s.s.}$ para la GA100, $14.02\text{ kg } H_2O/100\text{ kg s.s.}$ para la GM100 y $13.84\text{ kg } H_2O/100\text{ kg s.s.}$ para GA17-GM66-MD17.

Para la MD100 no se pudo determinar un valor puntual o zona de estabilidad máxima, ya que, como se observa en la gráfica (figura 3.14), este material no presentó un mínimo, y por eso se considera un mal agente encapsulante.

La entropía integral mínima es interpretada como el contenido de humedad correspondiente a la monocapa (Hill y col., 1951; Nunes y Rotstein, 1991). El valor mínimo es esperado en donde ocurren fuertes enlaces entre el adsorbente y el adsorbato y, por lo tanto, donde el

agua esté menos disponible para participar en reacciones de deterioro. Se aprecia en la figura 3.14 que el valor recomendado para la goma arábiga, con base en la entropía integral mínima considerada como de estabilidad máxima, fue mayor que el correspondiente a la monocapa de GAB (8.11 kg H₂O/100 kg s.s.). Lo mismo sucedió para la goma de mezquite (7.49 kg H₂O/100 kg s.s.) y la mezcla (6.80 kg H₂O/100 kg s.s.).

La mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) y la goma arábiga (GA100) (figura 3.14) fueron los que exhibieron la entropía integral más baja, en comparación con la goma de mezquite (GM100) y la maltodextrina (MD100). Por lo que se presupone que tanto la mezcla como la goma arábiga son materiales de barrera más estables. Ahora bien, al comparar estos biopolímeros, ya como materiales de barrera en las microcápsulas, el valor del contenido de humedad recomendado con base en la entropía integral mínima para la mezcla (F1) se localizó en 13.33 kg H₂O/100 kg s.s. y para la goma arábiga (F4) en 13.55 kg H₂O/100 kg s.s., los cuales resultaron ser prácticamente iguales (ver figura 3.15); aunque la microcápsula F1 tuvo el valor de entropía integral más bajo, por lo que se puede concluir que esta microcápsula es más estable termodinámicamente.

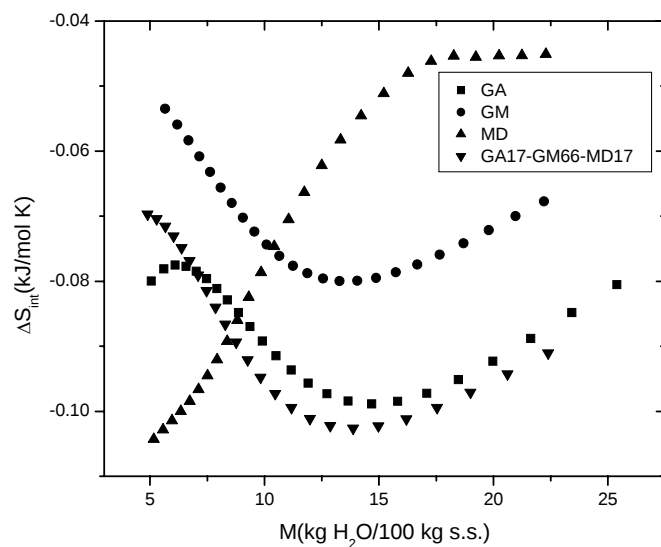


Figura 3.14. Entropía integral de los biopolímeros como función del contenido de humedad a 25 °C.

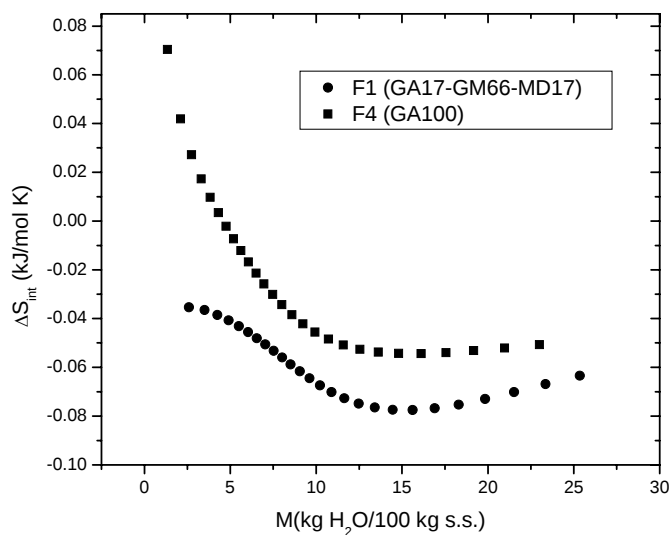


Figura 3.15. Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25 °C.

Para alimentos en general, los valores de humedad equivalentes a la entropía integral mínima le corresponden actividades de agua que dependen de la temperatura y del agente encapsulante. En las tablas 3.6 y 3.7 se presentan las condiciones de estabilidad máxima recomendadas por el estudio termodinámico para los biopolímeros y de las microcápsulas.

Al comparar los valores de contenido de humedad entre el material de barrera GA17-GM66-MD17 con las microcápsulas elaboradas con esta mezcla de biopolímeros, resultaron ser mayores los de las microcápsulas F1 a cualquier temperatura, las cuales pueden almacenarse en actividades acuosas mayores que las correspondientes al material de barrera. Lo mismo ocurrió con el material de barrera GA100 y las microcápsulas formadas con goma arábica (F4). También se aprecia que, conforme aumenta la temperatura, la actividad acuosa disminuye tanto en los materiales de barrera como en las microcápsulas. Por lo que se puede concluir, que si se quiere almacenar microcápsulas para prolongar su vida de anaquel, se deben colocar en actividades acuosas grandes (> 0.5) y temperaturas relativamente bajas (≤ 35 °C), o bien, en actividades acuosas menores a 0.5 y temperaturas mayores a 35 °C.

Tabla 3.6. Condiciones de estabilidad máxima para los materiales de barrera

T(°C)	GA100		GM100		GA17-GM66-MD17	
	M	a _w	M	a _w	M	a _w
	(kg H ₂ O/100 kg s.s.)		(kg H ₂ O/100 kg s.s.)		(kg H ₂ O/100 kg s.s.)	
25	14.68	0.574	14.02	0.554	13.84	0.553
35	12.66	0.386	14.27	0.507	13.29	0.440
40	12.23	0.316	12.12	0.329	11.37	0.281

Tabla 3.7. Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas

T (°C)	F1		F4	
	M	a _w	M	a _w
	(kg H ₂ O/100 kg s.s.)		(kg H ₂ O/100 kg s.s.)	
25	14.68	0.629	15.58	0.605
35	14.35	0.505	13.24	0.414
40	14.60	0.447	13.60	0.383

3.9. COMPENSACIÓN ENTALPÍA-ENTROPÍA

Una gráfica de ΔH_{dif} vs ΔS_{dif} fue elaborada para cada uno de los datos de adsorción de los materiales de barrera y de las microcápsulas. De las figuras 3.16 y 3.17 se observa que la ley de compensación es aplicable en el intervalo de humedades estudiado para los materiales de barrera y de las microcápsulas a 25 °C con coeficientes de correlación que se pueden considerar aceptables (tablas 3.8 y 3.9). Los valores de $(\Delta H_{dif})_T$ fueron correlacionados con la ecuación 3.2.

$$(\Delta H_{dif})_T = T_B (\Delta S_{dif})_T + \Delta G_B \quad (3.2)$$

donde T_B es la temperatura isocinética en escala absoluta (K), y ΔG_B es la medida de la energía libre a T_B .

La temperatura isocinética tiene un significado físico importante, ya que representa la temperatura a la cual todas las reacciones producidas proceden con la misma rapidez (Gabas y col., 2000). Puesto que hay un alto grado de linealidad entre la entalpía y la entropía, se supuso válida la teoría de compensación para la adsorción de los materiales de barrera y microcápsulas. Sin embargo, para confirmar la validez de esta compensación, se empleó la prueba de Krug y col. (1976a,b), la cual compara T_B con la media armónica T_{hm} , que se define como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (3.3)$$

donde n es el número total de isothermas empleadas. Un intervalo aproximado de confianza de $(1-\alpha)$ 100% para T_B puede calcularse como:

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (3.4)$$

donde:

$$T_B = \frac{\sum ((\Delta H_{dif})_T - (\overline{\Delta H_{dif}})_T) ((\Delta S_{dif})_T - (\overline{\Delta S_{dif}})_T)}{\sum ((\Delta S_{dif})_T - (\overline{\Delta S_{dif}})_T)^2} \quad (3.5)$$

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum ((\Delta H_{dif})_T - \Delta G_B - T_B (\Delta S_{dif})_T)^2}{(m-2) \sum ((\Delta S_{dif})_T - (\overline{\Delta S_{dif}})_T)^2} \quad (3.6)$$

y m es el número de pares de datos de $((\Delta H_{dif})_T, (\Delta S_{dif})_T)$; $(\overline{\Delta H_{dif}})_T$ es la entalpía promedio, y $(\overline{\Delta S_{dif}})_T$ es la entropía promedio.

De acuerdo a Krug y col. (1976a,b), existe una trayectoria lineal de compensación química si $T_B \neq T_{hm}$. Si T_{hm} cae dentro del intervalo de T_B , la distribución observada de los datos en el plano $((\Delta H_{dif})_T, -(\Delta S_{dif}))$ es una reflexión exclusivamente de la propagación de errores experimentales, no a factores químicos. En este trabajo se tomó un intervalo de confianza de 95% para todos los conjuntos de datos y poder calcular T_B . De acuerdo a Leffler (1955), si $T_B > T_{hm}$, el proceso es controlado por entalpía, de lo contrario si $T_B < T_{hm}$, entonces el proceso es controlado por entropía. En este trabajo, T_{hm} tuvo un valor de 306.60 K y todos los materiales presentaron dos líneas rectas (T_{B1} y T_{B2}) (ver figura 3.16); uno a bajo contenido de humedad (7 kg H₂O/100 kg s.s.) donde el proceso es controlado por entropía porque $T_{B1} < T_{hm}$; y la segunda línea recta, la cual cubre la mayoría del intervalo estudiado (contenido de humedad > 7 kg H₂O/100 kg s.s.) donde el proceso puede ser considerado que es controlado principalmente por entalpía porque $T_{B2} > T_{hm}$ (tabla 3.10). La MD sólo

presentó una trayectoria donde el proceso de adsorción fue controlado por entalpía, ya que $T_{B1} > T_{hm}$ (364.28 K > 306.60 K). Las microcápsulas presentaron dos trayectorias, una al inicio del proceso de adsorción controlada por entropía y el segundo controlado por entalpía (ver figura 3.17).

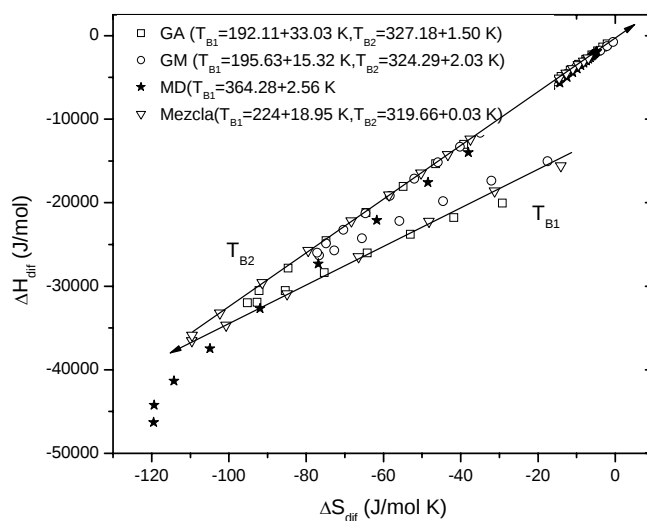


Figura 3.16. Relación entalpía-entropía para los materiales de barrera a 25 °C.

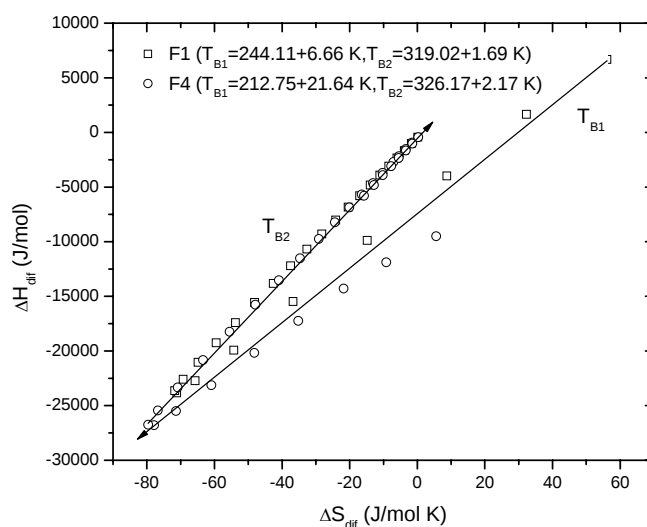


Figura 3.17. Relación entalpía-entropía para las microcápsulas a 25 °C.

Tabla 3.8. Temperaturas isocinéticas de los materiales de barrera.

Isoterma	25 °C		35 °C		40 °C	
	T_{B1} (K)	r^2	T_{B1} (K)	r^2	T_{B1} (K)	r^2
GA	192.11±33.03	0.995	200.26±38.49	0.995	204.74±42.83	0.995
GM	195.63±15.32	0.998	204.51±18.62	0.998	208.67±19.76	0.998
MD	364.28±2.56	0.999	365.81±2.98	0.999	367.83±2.34	0.999
MEZCLA *	224.00±18.95	0.998	237.75±24.97	0.998	240.70±25.04	0.998
	T_{B2} (K)	r^2	T_{B2} (K)	r^2	T_{B2} (K)	r^2
GA	327.18±1.50	0.999	352.48±2.51	0.999	365.54±2.19	0.999
GM	324.29±2.03	0.999	342.34±2.55	0.999	363.94±3.21	0.999
MD	-	-	-	-	-	-
MEZCLA *	319.66±0.03	0.999	339.26±0.14	0.999	357.12±0.06	0.999

* Mezcla, formada por GA17-GM66-MD17

Tabla 3.9. Temperaturas isocinéticas de las microcápsulas

Isoterma	25 °C		35 °C		40 °C	
	T_{B1} (K)	r^2	T_{B1} (K)	r^2	T_{B1} (K)	r^2
F1	244.11±6.66	0.999	259.47±0.06	0.998	264.41±9.15	0.999
F4	212.75±21.64	0.998	222.00±24.14	0.998	228.61±28.16	0.998
	T_{B2} (K)	r^2	T_{B2} (K)	r^2	T_{B2} (K)	r^2
F1	319.02±1.69	0.999	342.78±2.52	0.999	355.46±2.48	0.999
F4	326.17±2.17	0.999	351.28±4.07	0.999	364.28±3.07	0.999

3.10. ESTABILIDAD TÉRMICA OXIDATIVA DE LOS COLORANTES EN LAS MICROCÁPSULAS

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran gráficas representativas de flujo de calor en función de la temperatura para las diferentes tasas de calentamiento de los colorantes encapsulados con la mezcla de biopolímeros GA17-GM66-MD17 (F1) y GA100 (F4), respectivamente, con una relación de material de barrera con el material encapsulado de 4:1. Los termogramas

obtenidos para las otras relaciones mostraron formas similares a los presentados en las figuras 3.18 y 3.19 (ver Apéndice D). Para todos los tratamientos, las temperaturas máximas exotérmicas (T_{MP}) estuvieron por arriba de los 200 °C (ver tablas 3.10 y 3.11). En este contexto se ha reportado una temperatura máxima exotérmica con materiales de barrera hidrofílicos y ácidos grasos poliinsaturados (PUFA) encapsulados, tales como la albúmina de huevo, caseinatos y gelatina, ha sido de 185.14 °C, medidos por DSC; y el tiempo máximo de estabilidad de estos aceites fue de 6 semanas (Taguchi y col., 1992; Lin y col., 1995). Los resultados obtenidos, sugieren que, si se utiliza la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17), se podría extender la vida de anaquel de los PUFA's, ya que las temperaturas máximas exotérmicas en este estudio estuvieron por arriba de los 400 °C y los valores de las energías de activación fueron más altos que los reportados por Lin y col. (1995). Es importante enfatizar que en este trabajo la energía de activación representa la cantidad de energía requerida para que se inicie la oxidación del material encapsulado.

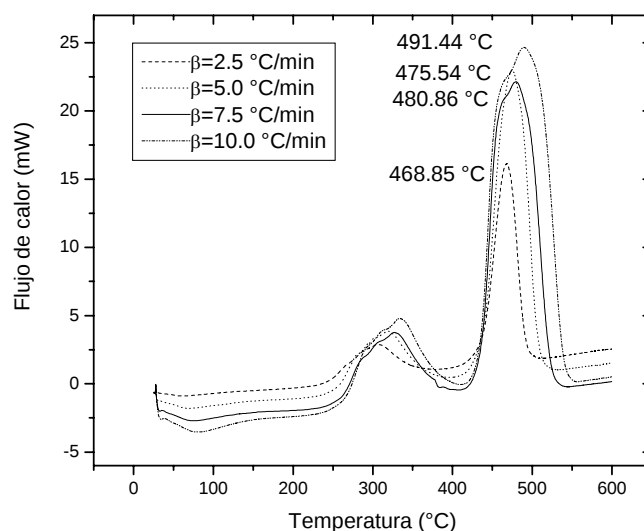


Figura 3.18. Termograma de la microcápsula con GA17-GM66-MD17 (F1)

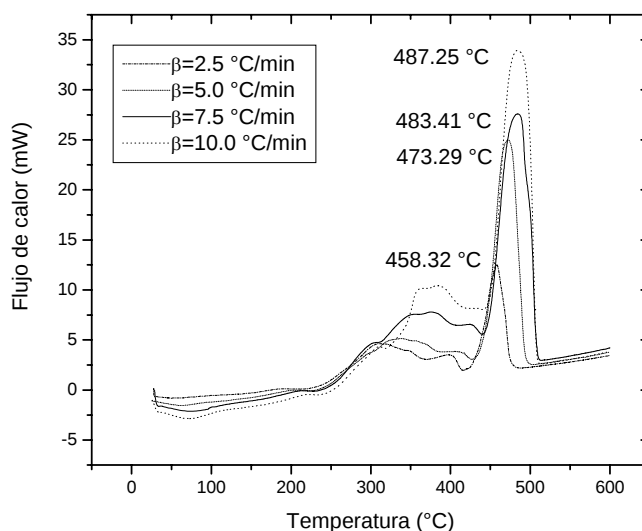


Figura 3.19. Termograma de la microcápsula con GA100 (F4)

De las tablas 3.10 y 3.11 se aprecia que los valores de energía de activación aumentan con la relación de material de barrera con el material encapsulado para F1 como para F4. Los valores de energía de activación para las microcápsulas formadas con la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) (F1) fueron más altas (160.40–271.00 kJ mol⁻¹) en comparación con las microcápsulas elaboradas con goma arábica (GA100) (F4) (108.90–202 kJ mol⁻¹). Estos resultados parecen indicar que la mezcla de biopolímeros afecta la estructura de la matriz de la microcápsula, obteniéndose una red más estructurada que las microcápsulas con pura goma arábica, retardando más la difusión del oxígeno hacia la cápsula, logrando una mejor estabilidad contra la oxidación, tal y como lo mostró la figura 3.4. Estos resultados concuerdan también con el método desarrollado por Pérez-Alonso y col. (2003) que permite seleccionar efectivamente materiales de uso potencial en la protección de lípidos contra la oxidación. Estos resultados son muy cercanos a los reportados por Pedroza-Islas y col. (2002) usando los mismos materiales en la encapsulación de aceite de bacalao.

Ahora bien, es importante señalar que la energía de activación se ve afectada por los cambios de actividad acuosa; esto no es nuevo, pues Labuza (1980) mencionaba que el

contenido de agua y la actividad acuosa pueden influir en los parámetros cinéticos (energía de activación, constante de rapidez y orden de reacción) de la rapidez de deterioro de los alimentos como es el caso de la oxidación. La energía de activación que se requiere para la formación de un complejo activado durante una reacción específica puede verse afectada si hay un cambio en la energía libre de Gibbs; para que esto ocurra, deben existir cambios en la entalpía y/o en la entropía de formación del complejo, y esto sólo sucede si hay cambios de actividad acuosa en el alimento (Labuza, 1980). Aunque no hay una tendencia generalizada para afirmar que la energía de activación aumenta o disminuye con un incremento o decremento en la a_w , la mayoría de los datos publicados muestran que, cuando aumenta la energía de activación, disminuye la actividad acuosa (Labuza, 1980; (Rockland y Beuchat, 1987). Esto trae como consecuencia que sólo se debe particularizar cada sistema en estudio.

Tabla 3.10. Parámetros cinéticos de los carotenoides en las microcápsulas utilizando como material de barrera GA17-GM66-MD17

Microcápsula	a_w	β (°C min ⁻¹)	T_{MP} (K)	E_{ao} (kJ mol ⁻¹)	Z (min ⁻¹)	k (min ⁻¹)
F1 (4:1)	0.215	2.5	729.38	220.39	9.00×10^{14}	0.2995
		5.0	739.94			
		7.5	749.32			
		10.0	756.53			
	0.536	2.5	742.00	271.00	2.36×10^{18}	0.3599
		5.0	748.69			
		7.5	754.01			
		10.0	764.59			
	0.654	2.5	729.19	230.01	4.77×10^{15}	0.3136
		5.0	737.77			
		7.5	748.60			
		10.0	754.31			
F2 (3:1)	0.215	2.5	737.86	185.98	2.02×10^{12}	0.2470
		5.0	744.67			
		7.5	758.30			
		10.0	768.36			
	0.536	2.5	731.42	253.22	2.16×10^{17}	0.3446
		5.0	738.78			
		7.5	747.89			
		10.0	754.65			
	0.654	2.5	734.07	187.85	2.88×10^{12}	0.2502
		5.0	748.14			
		7.5	755.53			
		10.0	767.30			
F3 (2:1)	0.215	2.5	732.88	148.07	3.41×10^9	0.1952
		5.0	750.49			
		7.5	764.04			
		10.0	773.34			
	0.536	2.5	730.17	169.58	1.55×10^{11}	0.2275
		5.0	742.44			
		7.5	757.66			
		10.0	763.76			
	0.654	2.5	731.86	160.40	2.74×10^{10}	0.2120
		5.0	754.99			
		7.5	759.91			
		10.0	769.54			

Tabla 3.11. Parámetros cinéticos de los carotenoides en las microcápsulas utilizando como material de barrera GA100

Microcápsula	a_w	β (°C min ⁻¹)	T_{MP} (K)	E_{ao} (kJ mol ⁻¹)	Z (min ⁻¹)	k (min ⁻¹)
F4 (4:1)	0.215	2.5	719.36	167.48	1.64×10^{11}	0.2310
		5.0	735.00			
		7.5	743.82			
		10.0	754.94			
	0.536	2.5	731.47	201.99	3.35×10^{13}	0.2709
		5.0	746.44			
		7.5	756.56			
		10.0	760.40			
	0.654	2.5	724.48	175.15	5.07×10^{11}	0.2390
		5.0	738.06			
		7.5	747.71			
		10.0	758.69			
F5 (3:1)	0.215	2.5	723.15	152.42	1.00×10^{10}	0.2064
		5.0	741.73			
		7.5	754.79			
		10.0	760.67			
	0.536	2.5	720.83	182.97	2.21×10^{12}	0.2522
		5.0	735.01			
		7.5	745.46			
		10.0	752.72			
	0.654	2.5	731.94	151.65	6.62×10^9	0.2010
		5.0	747.17			
		7.5	763.64			
		10.0	769.80			
F6 (2:1)	0.215	2.5	752.57	108.90	2.65×10^6	0.1346
		5.0	767.34			
		7.5	795.98			
		10.0	803.76			
	0.536	2.5	734.98	138.33	5.69×10^8	0.1798
		5.0	759.13			
		7.5	770.32			
		10.0	778.02			
	0.654	2.5	747.86	112.83	5.65×10^6	0.1411
		5.0	767.45			
		7.5	782.49			
		10.0	803.31			

Otro aspecto importante que hay que tomar en cuenta es el contenido de agua. Salwin (1959) mencionaba que la zona de estabilidad máxima de los alimentos deshidratados ocurría a contenidos de humedad cercanos a los valores de la monocapa de BET, que corresponden a valores de $a_w(s)$ entre 0.2 y 0.4; también decía que las moléculas de agua cubrían los sitios activos de los sólidos secos formando una película protectora contra el oxígeno. El agua presente en la monocapa está enlazada con el alimento y no puede actuar como reactante. Solo por arriba del valor de la monocapa, el agua puede reaccionar con el alimento. Labuza (1970) presentó un resumen de la influencia que tiene el agua en reacciones químicas de los alimentos. Por ejemplo, la rapidez de oxidación de lípidos puede verse afectada por la formación de enlaces de los hidroperóxidos con las moléculas de agua (Rockland y Beuchat, 1987).

Por lo tanto, es importante controlar la actividad acuosa, el contenido de humedad y la temperatura para minimizar el deterioro de las microcápsulas (oxidación, formación de conglomerados, disolución de la cápsula) (Beristain, 1996). Generalmente, las microcápsulas salen del secador por aspersión con humedades que oscilan entre los 4 y 8 kg $H_2O/100$ kg s.s. que corresponden a actividades acuosas menores a 0.329 a 25 °C aproximadamente, lo cual no es recomendable para almacenar microcápsulas, ya que es una temperatura muy baja para almacenar un producto perecedero (Beristain, 1996).

Aunque Anker y Reineccius (1988) encontraron que microcápsulas de aceite esencial de naranja con goma arábiga fueron muy estables almacenadas a 25 °C y una actividad de agua de 0.536. Además, estos autores mencionan que los productos comerciales nunca van a ser elaborados a $a_w(s)$ mayores a 0.5. Beristain y col. (2002) encontraron que las microcápsulas de aceite esencial de naranja con goma de mezquite fueron estables por un periodo de tiempo de 30 días cuando se almacenaron a 35 °C y una actividad acuosa de 0.628.

Con lo anteriormente expuesto, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede inferir que las microcápsulas más estables fueron las formuladas con GA17-GM66-MD17 como

agente encapsulante con una relación del material de barrera con el material encapsulado de 4:1. Estas microcápsulas deben almacenarse a 35 °C y una a_w de 0.536, ya que a estas condiciones, la energía de activación oxidativa fue la que tuvo el valor más alto (271 kJ/mol); siendo éste el parámetro de discriminación para establecer que encapsulado retarda más la oxidación de los carotenoides (ver tabla 3.10).

En las figuras 3.20 y 3.21 se muestra la energía de activación oxidativa para las microcápsulas con GA17-GM66-MD17 y GA100 en función de la actividad acuosa para las distintas relaciones de material de barrera con el material encapsulado. En ambos gráficos, se observa que a la actividad acuosa de 0.536, la energía de activación presentó el valor más alto; confirmando los resultados descritos anteriormente; es decir, que las microcápsulas almacenadas a actividades de agua de 0.536 retardan más la oxidación en los colorantes independientemente del grosor del material de barrera que cuando se almacenan a otros valores de actividad acuosa.

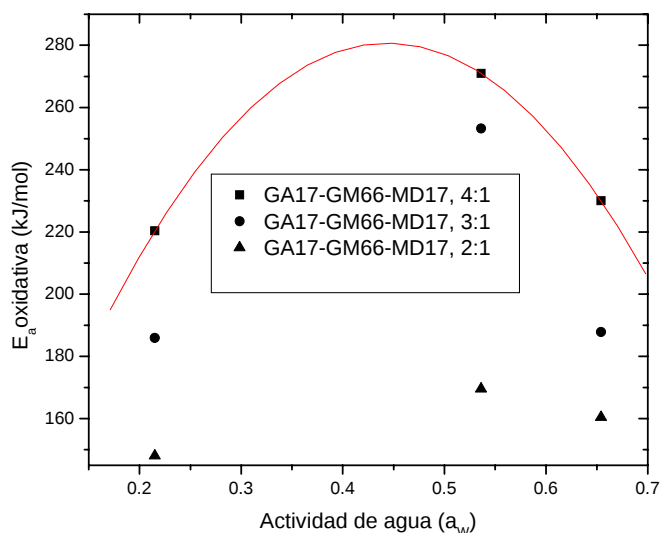


Figura 3.20. Energía de activación oxidativa de los carotenoides con F1 en función de la actividad acuosa.

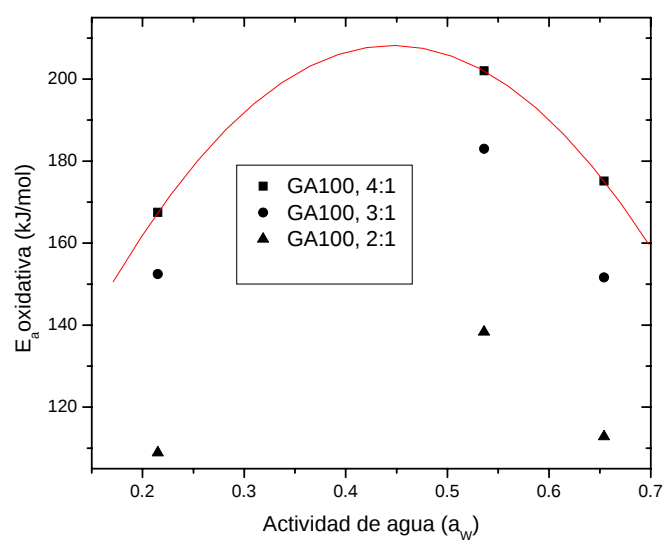


Figura 3.21. Energía de activación oxidativa de los carotenoides con F4 en función de la actividad acuosa

4. CONCLUSIONES

- La goma arábica, la goma de mezquite y la maltodextrina presentaron curvas de secado isotérmico tipo (1), por lo que dichos biopolímeros forman una película fina y densa al inicio del proceso de secado, y disminuyen los procesos difusionales al interior y del interior de los materiales de barrera y de las microcápsulas.
- La estimación de la energía de activación del proceso de secado de mezclas de polímeros de carbohidratos es un parámetro cuantitativo útil para seleccionar materiales de barrera para proteger lípidos (colorantes) contra deterioros oxidativos. Para ello, hay que considerar el encogimiento volumétrico de los biopolímeros, ya que es de suma importancia para obtener valores confiables de energía de activación. La suposición de que el encogimiento volumétrico de las mezclas puede ser estimado a partir de los volúmenes aditivos de los biopolímeros individuales resultó validada, pues los datos experimentales y los datos calculados coincidieron en la relación de humedad adimensional (M).
- La dificultad de usar este método radica en determinar experimentalmente el encogimiento volumétrico de cada mezcla de interés. Sin embargo, se podría obtener un banco de datos del encogimiento volumétrico de 10 o 15 materiales de barrera, de los más usados o potencialmente empleables, y, junto con los datos del secado isotérmico de cualquier mezcla, se estimaría el encogimiento volumétrico de la mezcla y la energía de activación de la misma.
- La ecuación de GAB describió la adsorción de humedad tanto de los biopolímeros como de las microcápsulas formuladas con GA17-GM66-MD17 y GA100 para el intervalo de $a_w(s)$ estudiado 0 – 0.846, a pesar de que se trabajó en condiciones de pseudo-equilibrio. De acuerdo al estudio termodinámico, la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) resultó ser más estable al tener el valor más bajo en el mínimo

de entropía integral que los polímeros individuales, es por ello que dicha mezcla se consideró como el mejor material para la encapsulación de los colorantes.

- Los microencapsulados elaborados con GA17-GM66-MD17 como material de barrera resultaron ser más estables que los de pura goma arábica (GA100) de acuerdo a la entropía integral, que es la propiedad termodinámica que determina el punto o zona de estabilidad máxima de un alimento. Esto no sólo reafirma los resultados obtenidos del estudio termodinámico de los biopolímeros, sino que también confirmó el análisis térmico, ya que este mostró que la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) es un excelente material de barrera y que proporciona una mejor protección contra la oxidación de lípidos, pues la energía de activación de la mezcla (30.6 kJ/mol) fue más grande que la de la goma arábica (18.1 kJ/mol).
- La evaluación de la energía de activación por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico proporciona un criterio útil para evaluar la estabilidad térmica oxidativa de los colorantes en las microcápsulas. De acuerdo a los resultados obtenidos, este parámetro cinético valida el estudio térmico planteado al inicio del trabajo, pues las microcápsulas elaboradas con la mezcla de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) tuvieron una mayor protección contra la oxidación de los carotenoides que los fabricados con goma arábica (GA100) y fueron más estables cuando se almacenaron a una actividad acuosa de 0.536 independientemente del grosor del material de barrera.

CONCLUSIONES GLOBALES

- La energía de activación determinada a partir del proceso de secado isotérmico de las mezclas de biopolímeros sirvió como parámetro de selección de materiales de barrera para la formación de microcápsulas de colorantes naturales. A mayor energía de activación existió una mayor resistencia a la difusión de oxígeno a través de la pared de las microcápsulas, lo que fue indicativo de la presencia de interacciones sinérgicas entre los biopolímeros utilizados, originando que la pared esté conformada por una red de estructura densa y fina.
- El análisis térmico del proceso de secado de los biopolímeros coincidió con el análisis termodinámico. Estos análisis fueron utilizados como criterio de selección *a priori* de la mezcla de biopolímeros más idónea para ser utilizada en la encapsulación de carotenoides, y se corroboraron mediante la determinación de la energía de activación en el proceso de oxidación de los colorantes una vez encapsulados. En todos los análisis realizados la mejor mezcla fue la que contenía 17% p/p de goma arábiga con 66% p/p de goma de mezquite y 17% p/p de maltodextrina.

5. PERSPECTIVAS A FUTURO

Al término de este proyecto de investigación, es recomendable proponer algunos temas que considero interesantes para seguir estudiándolos. En primer lugar, sería conveniente realizar el análisis termodinámico de las microcápsulas de carotenoides naturales, utilizando como materiales de barrera las restantes ocho mezclas que faltaron por realizar, según el diseño experimental de simple centroide que se propuso. Esto sería de utilidad para reafirmar los resultados y conclusiones a los que se llegaron del análisis térmico, donde se estableció que la mejor mezcla de biopolímeros para la encapsulación es la que tiene el valor de energía de activación (entalpía de vaporización) más alto.

En segundo lugar, convendría continuar determinando la estabilidad térmica oxidativa de los carotenoides en las microcápsulas por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico, pero también hacerlo isotérmicamente, para conocer las desviaciones que se tienen al hacerlo de una forma u otra, y poder conocer las ventajas y desventajas que ofrecen cada uno de ellos.

En tercer lugar, si se pudiese cuantificar la pérdida de color de los carotenoides, o por lo menos, de uno de los componentes de ellos, mediante cromatografía de líquidos, se podría establecer completamente la cinética de oxidación; es decir, conoceríamos el orden de reacción, los parámetros cinéticos y podríamos calcular el grado de conversión o deterioro de los carotenoides.

Finalmente, propongo que se podrían realizar los mismos análisis de este trabajo, pero utilizando otros tipos de biopolímeros como los hidrolizados de suero de leche, albúmina de huevo, en conjunto con alguna de las gomas utilizadas, ya que estos tipos de hidrocoloides se consideran buenos materiales de pared para encapsular lípidos. De esta forma se podría tratar de generalizar la metodología que se propuso en esta tesis.

6. RESULTADOS PARCIALES DURANTE LA ELABORACIÓN DE LA PRESENTE TESIS

Durante la elaboración de la tesis se publicaron dos artículos internacionales y otro más está por mandarse a revisión.

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 the use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers* 53:197-203.

Báez-González J.G., Pérez-Alonso C., Beristain C., Vernon-Carter E.J. y Vizcarra-Mendoza M.G. (2004). Effective moisture diffusivity of biopolymer drops by regular regime theory. *Food Hydrocolloids* 18: 325-333.

Pérez-Alonso C., Beristain C.I., Pedroza-Islas R. y Vernon-Carter E.J. Thermodynamics of water adsorption of biopolymers. *Food Technology*

También se presentaron trabajos en diferentes congresos nacionales e internacionales:

Effective Diffusivity as selection criteria of wall materials for natural colorant microencapsulation by spray-drying. IFT Annual Meeting & Food Expo. Anaheim, Cal., USA., 15-19 de Junio de 2002.

Effective Diffusivity of biopolymers solutions using regime method coupled with image analysis. IFT Annual Meeting & Food Expo. Anaheim, Cal., USA., 15-19 de Junio de 2002.

Effect of pH on effective diffusivity of biopolymer electrolytes solutions using regular regime method. IFT Annual Meeting & Food Expo. Chicago, Illi., USA., 12-16 de Julio de 2003.

Obtention of Thermo-oxidative stable microcapsules containing carotenoids. Cuarto Congreso Europeo de Ingeniería Química (ECCE). Granada, España., Septiembre de 2003.

Termoestabilidad de microcápsulas que contienen carotenoides mediante calorimetría diferencial de barrido. XXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Puerto Vallart, Jal., 4 al 7 de Mayo de 2004.

7. REFERENCIAS

- Aboul-Ghekt A.K. y Summan A.H.M. (1989). Investigation of the Thermo-oxidation stability of lubricating base oils and commercial engine oils by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 152: 427-431.
- Adhikari B., Howes T., Bhandari B.R., Yamamoto S. y Truong V. (2002). Application of a simplified method based on regular regime approach to determine the effective moisture diffusivity of mixture of low molecular weight sugars and maltodextrin during desorption. *Journal Food Engineering* 54: 157-165.
- Aguerre R.J., Suárez C. y Viollaz P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenoma: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal Food Science* 51: 1547-1549.
- Aguerre R.J., Suárez C. y Viollaz P.E. (1988). The temperature dependence of isosteric heat of sorption of some cereal grains. *International Journal Food Science and Technology* 23: 141-145.
- Aguerre R.J., Suárez C. y Viollaz P.E. (1989). New BET type multilayer sorption isotherms. Part II: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 22: 192-195.
- Anker M.H. y Reineccius G.A. (1988). Influence of spray dryer air temperature on the retention and half life of encapsulated orange oil, pp78-86. En: Flavor Encapsulation. S.J. Risch & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C., E.U.A.
- Apostolopoulos D. y Gilbert S.G. (1990). Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal Food Science* 55: 475-477.
- ASTM. (1984). Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials E 698-79. En *Annual book of ASTM standards*. Filadelfia, EUA. American Society for Testing and Materials 1014-1021.
- Baduí S.D. (1996). *Química de los Alimentos*. 3a. Ed. Alambra Mexicana, México, D.F.
- Báez-González J.G. (2002). Tesis de maestría: *Estudio del proceso difusivo durante el secado isotérmico para la selección adecuada de los materiales de pared para la microencapsulación*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.

- Bangs W.E. y Reineccius G.A. (1990). Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *Journal of Food Science* 55: 1356-1358.
- Bauernfeind J.C., Smith E.G. y Bunnell R.H. (1958). Coloring fat-base foods with β -carotene. *Food Technology* 12: 527-537.
- BeMiller J.N. y Whistler R.L. (1996). Carbohydrates, in *Food Chemistry*. 3a. edición. Fennema O.R., Ed., Marcel Dekker, Nueva York, EUA.
- Beristain C.I. y Azuara E. (1990). Maximum stability in dehydrated products. *Ciencia* 41: 229-236.
- Beristain C.I., Diaz 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 Vernon-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. y Vernon-Carter E.J. (1995). Studies on the interaction of arabic (*Acacia senegal*) and mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology* 13: 455-461.
- Beristain C.I. (1996). Tesis de Doctorado: Estudio de las Propiedades Termodinámicas de Microencapsulados por Hidrocoloides Naturales obtenidos por Secado por Aspersión y de la Relación con su Estabilidad. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.
- Beristain C.I., García H.S. y Azuara E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal Food Engineering* 30: 405-415.
- Beristain C.I., García H.S. y Vernon-Carter E.J. (1999). Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and maltodextrin blends as wall materials for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Food Science and Technology International* 5: 353-356.
- Beristain C.I., García H.S. y Vernon-Carter E.J. (2001). Spray-dried encapsulation of cardamom (*Ellearia cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 34: 398-401.
- Beristain C.I., Azuara E. y 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 Food Science* 67: 206-211.

- Brennan J.G., Butters J.R., Cowell N.D. y Lilly A.E.V. (1976). Food Engineering Operations. London: Applied Science Publishers Limited.
- CpKelco. (2004). www.cpkelco.com/industrial.
- Crank J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
- Damodaran S. (1997). Food Protein: An overview, in *Food Proteins and Their Applications*. Marcel Dekker. Nueva York, EUA.
- Delgado-Vargas F., Jiménez A.R. y Paredes-López O. (2000). Natural pigments: Carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, biosynthesis processing, and stability. *Critical Review Food Science Nutrition* 40: 173-289.
- Delgado-Vargas F. y Paredes-López O. (2003). Natural colorants for foods and nutraceutical uses. Boca Raton, FL: CRC Press. pp 327.
- Desobry S.A., Netto F.M. y Labuza T.P. (1999). Influence of maltodextrin systems at an equivalent 25DE on encapsulated β -carotene loss during storage. *Journal of Food Processing and Preservation* 23: 39-55.
- Dickinson E. y Stainsby G. (1982). *Colloids in Foods*. Applied Science Publishers. Londres, Inglaterra.
- Dickinson E. (1992). *Introduction to Food Colloids*. Oxford University Press. Oxford.
- Dickinson E. y McClements D.J. (1995). *Advances in Food Colloids*. Chapman & Hall. Londres, Inglaterra.
- Dickinson E. y McClements D.J. (1996). *Advances in Food Colloids*. Blackie Academic & Professional, Londres, Inglaterra.
- Dickinson E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids* 17: 25-39.
- 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 Food Science* 61: 204-208.
- Dziezak J.D. (1988). Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*. 42: 136-136-140, 142-143, 146-148, 151.
- Florence A.T. y Whitehill D. (1981). Some Features of Breakdown in Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 79: 243-256.

- Fennema O.R. (2000). *Química de los Alimentos*. 2a. Ed. Editorial Acribia, España.
- Ferro-Fontan C., Chirife J., Sancho E. y Iglesias H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal Food Science* 47: 1590-1594.
- Friberg S. y Larsson K. (1997). *Food Emulsions*. 3a. edición. Marcel Dekker. Nueva York, EUA.
- Gabas A.L., Telis R.J. y Menegalli F.C. (1999). Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology* 17: 961-974.
- 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 Food Science* 65: 680-684.
- García-Garibay M., Quintero R.R. y López M.A. (1993). *Biotecnología Alimentaria*. Limusa. México.
- Garti N. (1997). Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 30: 222-235.
- Giese J. (1993). Packing, storage, and delivery ingredients. *Food Technology* 47: 54-58. See also pages 60, 62-63.
- Hameyer P. y Jenni R.K. (1996). Emulsifiers for multiple emulsions. *Cosmetics & Toiletries* 111: 39-48.
- Hernández J.A., Pavón G. y García M.A. (2000). Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. *Journal Food Engineering* 45: 1-10.
- Hill S.E., Ledward D.A. y Mitchell J.R. (1998). *Functional Properties of Food Macromolecules*. 2a. edición. Aspen publishers, Inc. Maryland, EUA.
- Hill T.L. (1949). Statistical mechanics of adsorption.V. Thermodynamics and heat of adsorption. *Journal of Chemical Physics* 17: 520-535.
- Hill T.L. (1950). Statistical mechanics of adsorption. IX. Adsorption thermodynamics and solution thermodynamics. *Journal of Chemical Physics* 18: 246-256.
- 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 American Chemical Society* 73: 5102-5107.

- Iglesias H.A. y Chirife J. (1982). *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press. Nueva York, EUA.
- Imagi J., Kako N.D., Nakanishi K. y Matsuno R. (1990). Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. *Journal Food Engineering* 12: 207-222.
- Imagi J., Yamanouchi T., Okada K., Tanimoto M. y Matsuno R. (1992a). Properties of agents that effectively entrap liquid lipids. *Bioscience, Biotechnology Biochemistry* 56: 477-480.
- Imagi J., Muraya K., Yamashita D., Adachi S. y Matsuno R. (1992b). Retard oxidation of liquid lipids entrapped in matrixes of saccharides or proteins. *Bioscience, Biotechnology Biochemistry* 56: 1236-1240.
- Karel M. (1975). Water activity and food preservation. En: *Physical Principles of Food Preservation*. Principles of Food Science part 2. M. Karel, O.R. Fennema y D.B. Lund. Marcel Dekker, Nueva Cork, EUA. Pp 237-263.
- Kenyon M.M. (1995). Modified starch, maltodextrin, and corn syrup as wall materials for food encapsulation. In S.J. Risch & G.A. Reineccius (Eds.), (pp. 42-50). *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS Symposium Series 590, American Chemical Society, Washington, D.C., E.U.A.
- King A.H. (1995). Encapsulation of food ingredients. In S.J. Risch & G.A. Reineccius (Eds.), (pp. 26-39). *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. Washington D.C.: ACS Symposium Series 590, American Chemical Society.
- Kiranoudis C.T, Maroulis Z.B. y Marinos-Kouris D. (1992). Model selection in air drying of foods. *Drying Technology* 10: 1097-1106.
- Knert P., Järvinen R., Teppo L., Aromaa A. y Seppänen R. (1999). Role of various carotenoids in lung cancer prevention. *Journal Nature Cancer Institute* 91: 182-184.
- Kobertein-Hadja A. y Dickinson E. (1996). Stability of water-in-oil-in-water emulsions containing faba bean proteins. *Food Hydrocolloids* 10: 251-254.
- Kowalski B. (1989). Determination of oxidative stability of edible vegetable oils by pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 156: 347-358.
- Kowalski B. (1990). Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats. DSC studies. *Thermochimica Acta* 184: 49-57.

- Krug R.R., Hunter W.G. y Grieger R.A. (1976a). Enthalpy-entropy compensation. 1-Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. *Journal Physics Chemical* 80: 2335-2341.
- Krug R.R., Hunter W.G. y Grieger R.A. (1976b). Enthalpy-entropy compensation. 2-Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal Physics Chemical* 80: 2341-2351.
- Labuza T.P. (1970). Properties of water as related to the keeping quality of foods, pp 618. *Proceedings of the Third International Congress of Food Science & Technology*. Washington, D.C., EUA.
- Labuza T.P. (1975). *Oxidative changes in foods at low and intermediate moisture levels. In Water Relations of Foods*. Duckworth, R.B. (Ed.). Academic Press, Nueva York, E.U.A.
- Labuza T.P. (1980). The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology* 34: 36-41.
- Labuza T.P. (1980). Enthalpy-entropy compensation in food reactions. *Food Technology* 34: 67-77.
- Labuza T.P., Kaanane A. y Chen J.Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal Food Science* 50: 385-391.
- Labuza T.P. y Schmidl M.K. (1985). Accelerated shelf life testing of foods. *Food Technology* 39: 57-64, 131.
- Lang K.W., McCune T.D. y Steinberg M.P. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal Food Science* 46: 936-938.
- Leffler J.E. (1955). The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal Organic Chemical* 20: 1202-1231.
- Lehninger A.L., Nelson D.L. y Cox M.M. (1993). *Principles of Biochemistry*. 2a. edición. Worth publishers. Nueva York, EUA.
- Lin C., Lin S. y Hwang L.S. (1995). Microencapsulation of squid oil with hydrophilic macromolecules for oxidative and thermal stabilization. *Journal Food Science* 60: 36-39.
- Litwinienko G., Kasprzycka-Guttman T. y Jaros-Jarszewska M. (1995). Dynamic and isothermal DSC investigation of the kinetics of thermooxidative decomposition of some edible oils. *Journal of Thermal Analysis* 45: 741-750.

- Lomauro G.J., Bakshi A.S. y Labuza T.P. (1995). Evaluation of food moisture sorption isotherms equations. Part I: Fruit, vegetables and meat products. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 18: 111-117.
- Madamba P.S., Driscoll R.H. y Buckle K.A. (1996). Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. *Journal Food Engineering* 28: 109-119.
- Magdassi S., Frenkel M., Garti N. y Kasan R. (1984). Multiple emulsions II: HLB shift caused by emulsifier migration to external interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 97: 375-379.
- Marisol F. (1998). Chemical Market Report. 253: 10-11.
- Market Research.com. (2001). *Colorants market research-heavy industry*. Industry report.
- Matsumoto S., Kita Y. e Yonezawa D. (1976). An attempt at preparing water-in-oil-in-water multiple-phase emulsions. *Journal Colloid Interface Science* 57: 353-361.
- Matsumoto S., Kohda M. y Murata S. (1977). Preparation of lipid vesicles on the basis of a technique for providing W/O/W emulsions. *Journal Colloid Interface Science* 62: 149-157.
- Matsuno R. y Adachi S. (1993). Lipid encapsulation technology-techniques and applications to foods. *Trends Food Science Technology* 4: 256-261.
- McClements D.J. (1999). Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques. CRC Press. Boca Raton, FL., EUA.
- McLaughlin C.P. y Magee T.R.A. (1998). The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal Food Engineering* 35: 267-280.
- McNamee B.F., O'Riordan E.D. y O'Sullivan M. (2001). Effect of partial replacement of gum arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 3385-3388.
- Mulet A. (1994). Drying modeling and water diffusivity in carrots and potatoes. *Journal Food Engineering* 22: 329-348.
- Newsome R.L. (1990). Natural and synthetic coloring agents. In "Food Additives," ed. A.L. Branen, P.M. Davidson, and S. Salminen, pp 326-346. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, EUA.
- Nishino H., Tokuda H., Satomi Y., Masuda M., Bu P., Onozuka M., Yamaguchi S., Okuda Y., Takayasu J., Tsuruta J., Okuda M., Ichiisi E., Murakoshi M., Kato T., Misawa N.,

- Narisawa T., Takasuka N. y Yano M. (1999). Cancer prevention by carotenoids. *Pure Applied Chemistry* 71: 2273-2278.
- Nunes R.V. & Rotstein E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology* 9: 113-117.
- Ohwaki T., Nitta K., Ozawa H., Kawashima Y., Hino T., Takeuchi H. y Niwa T. (1992). Improvement of the formation percentage of water-in-oil-in-water multiple emulsion by addition of surfactants in the internal aqueous phase of the emulsion. *International Journal of Pharmaceutics* 85: 19-28.
- Orozco-Villafuerte J., Cruz-Sosa F., Ponce-Alquicira E. y Vernon-Carter E.J. (2003). Mesquite gum: Fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees. *Carbohydrate Polymers* 54: 327-333.
- Othmer D.F. (1940). Correlating vapor pressure and latent heat data. *Industrial and Engineering Chemistry* 32: 841-856.
- Pedroza-Islas R., Vernon Carter E.J., Durán-Domínguez C. y Trejo-Martínez S. (1999). Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation-I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure. *Food Research International* 32: 367-374.
- Pedroza Islas R., Alvarez Ramírez J. y Vernon Carter E.J. (2000). Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation-II: dissolution and floatability kinetics as selection criteria. *Food Research International* 33: 119-124.
- Pedroza-Islas R., Macías-Bravo S. y Vernon-Carter E.J. (2002). Oil thermo-oxidative stability and surface oil determination of biopolymer microcapsules. *Revista Mexicana en Ingeniería Química* 1:37-42.
- 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 the use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers* 53:197-203.
- Popplewell J., Black J.B., Norris L.M. y Porcio M. (1995). Encapsulation system for flavors and colors. *Food Technology* 49:76-82.
- Prybilsky C., De Luca M., Grossiord J.L. y Vaution C. (1991). W/O/W multiple emulsions, manufacturing and formulation considerations. *Cosmetics & Toiletries* 106: 97-100.
- Pszczola D.E. (2003). Getting more fruits and vegetables into foods. *Food Technology* 57: 52-63.

- Raghavan G.S.V., Tulasidas T.N., Sablani S.S. y Ramaswamy H.S. (1995). A method of determination of concentration dependent effective moisture diffusivity. *Drying Technology* 13: 1477-1488.
- Ré M.I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology* 16: 1195-1236.
- Risch S.J. (1995). Encapsulation: overview of uses and techniques. En: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. Eds. Risch, S.J. y Reineccius, G.A. Cap. 1. ACS Symposium Series 590.
- 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: Rao NA, Rizvi SSH, editors. *Engineering Properties of Foods*. Nueva York: Marcel Dekker Inc. pp 133-214.
- Rockland L.B. y Nishi S.K. (1980). Influence of water activity on food product quality and stability. *Food Technology* 34: 42-51, 59.
- Rockland L. y Beuchat L.R. (1987). *Water Activity: Theory and Applications to Food*. Marcel Dekker, Nueva York, EUA.
- Rodd A.B., Dunstan D.E. y Boger D.V. (2000). Characterization of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers* 42: 159-174.
- 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 Food Science* (en prensa).
- Rosenberg M., Kopelman J.I. y Talmon Y. (1990). Factors affecting in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal Agriculture of Food Chemistry* 38: 1288-1294.
- Salwin H. (1959). Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. *Food Technology* 13: 594.
- Samant S.K., Singhal R.S., Kulkarno P.R. y Rege D.V. (1993). Protein-polysaccharide interactions: a new approach in food formulations. *International Journal of Food Science and Technology* 28: 547-562.
- Sankarikutty B., Sreekumar M.M., Narayanan C.S. y Mathew A.G. (1988). Studies on microencapsulation of Cardamom oil by spray drying technique. *Journal Food Science and Technology International* 25: 352-356.

- Schoeber W.J.A.H. (1976). *Regular regimes in sorption processes*, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.
- Schubert H., A.K. y Behrend O. (2003). Product engineering of dispersed systems. *Trends in Food Science & Technology* 14: 9-16.
- Scott W.J. (1957). Water relations of food spoilage microorganisms. *Advanced Food Research* 7: 83-127.
- Shahidi F. y Han X. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Review Food Science Nutrition* 33: 501-547.
- Sosa F.J. (2004). Tesis de maestría: *Desarrollo de emulsiones múltiples W/O/W estables conteniendo colorantes hidro y lipodispersables como precursores de microencapsulados*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México.
- Taguchi K., Iwami K., Ibuki F. y Kawabata M. (1992). Oxidative stability of sardine oil embedded in spray-dried egg white powder and its use for n-3 unsaturated fatty acid fortification of cookies. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* 56: 560-563.
- Thevenet F. (1995). Acacia gums: Natural encapsulation agent for food ingredients. In S.J. Risch & G.A. Reineccius (Eds.), (pp. 51-59). *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS Symposium Series 590, American Chemical Society. Washington D.C., E.U.A.
- Timmermann E.O., Chirife J. e Iglesias H.A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?. *Journal Food Engineering* 48:19-31.
- Tolstoguzov V. (2003). Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocolloids* 17: 1-23.
- Trubiano P.C. (1995). The role of specialty food starches in flavour emulsions. *American Chemical Society Symposium Series* 610: 199-209.
- Vázquez-Dávila F. (1999). El retorno a los colorantes naturales. *Periodismo de Ciencia y Tecnología*. Investigación y Desarrollo.
- Vernon-Carter E.J., Gómez S.A., Beristain C.I., Mosqueira G., Pedroza-Islas R. y Moreno-Terrazas R.C. (1996). Color degradation and coalescence kinetics of Aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or arabic gums and their blends. *Journal of Texture Studies* 27: 625-641.

- Vernon-Carter E.J., Pedroza-Islas R. y Beristain C.I. (1998). Stability of *Capsicum annuum* oleoresin-in-water emulsions containing *Prosopis* and *Acacia* gums. *Journal of Texture Studies* 29: 553-567.
- Vernon-Carter E.J., Beristain C.I. y Pedroza-Islas R. (2000). Mesquite gum (*Prosopis* gum). In G. Doxastakis, & V. Kiosseoglou (Eds.), (pp. 217-238). *Novel Macromolecules in Food Systems*. Amsterdam: Elsevier.
- Vernon-Carter E.J., Poce-Palafox J.T., Arredondo-Figueroa J.L. y Pedroza-Islas R. (2001). Development of microcapsules containing water and lipid soluble natural colorants for trout pigmentation. *Journal Aquatic Food Product Technology* 10: 59-74.
- Wagner L.A. y Warthesen J.J. (1995). Stability of spray-dried encapsulated carrot carotenes. *Journal Food Science* 60: 1048-1053.
- Zogzas N.P., Maroulis Z.B. y Marinos-Kouris D. (1994). Moisture diffusivity methods of experimental determination: A review. *Drying Technology* 12: 483-515.

APÉNDICES

Apéndice A

Secado isotérmico de biopolímeros y mezclas.

En las figuras A.1 y A.2 se presentan las curvas de secado isotérmico de los biopolímeros y sus mezclas obtenidas de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.5.

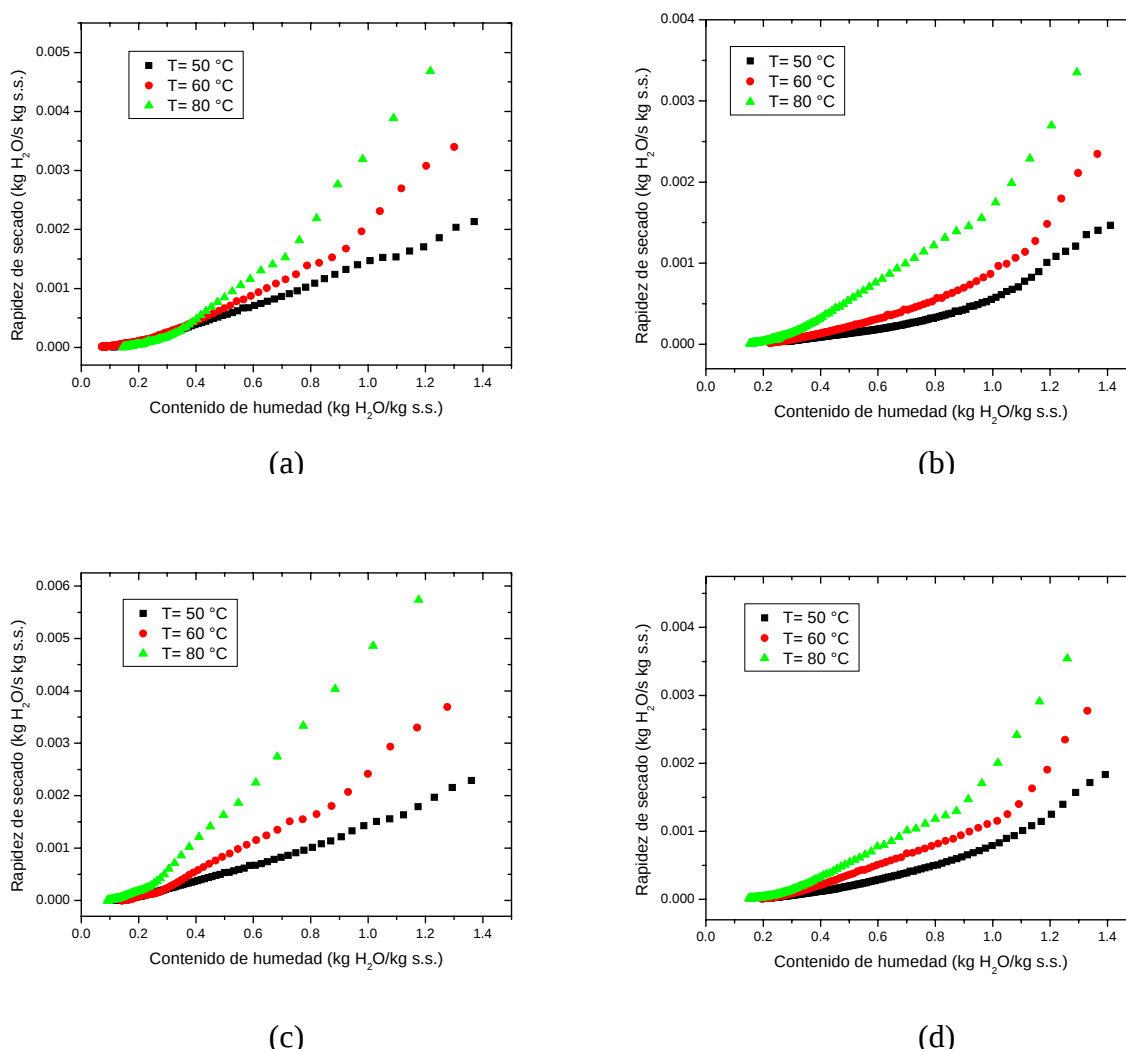
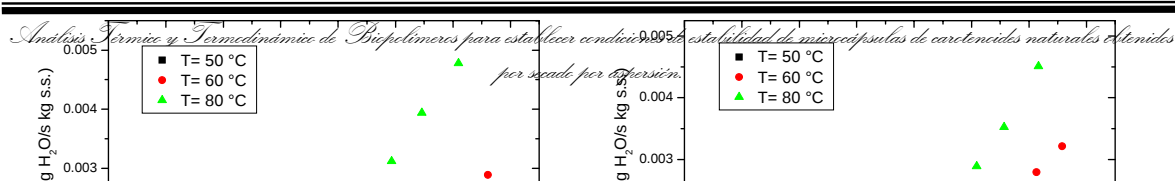
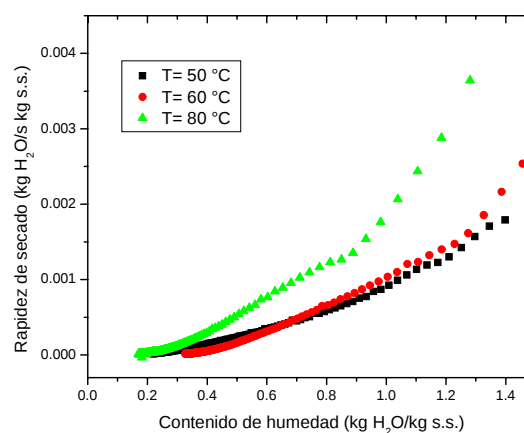


Figura A.1. Curvas de secado isotérmico de biopolímeros y mezclas, (a) GM100, (b) MD100, (c) GA50-GM50, (d) GA50-MD50.





(c)

(d)

Figura A.2. Curvas de secado isotérmico de biopolímeros y mezclas, (a) GM50-MD50, (b) GA33-GM33-MD33, (c) GA66-GM17-MD17, (d) GA17-GM17-MD66.

Apéndice B

Programa para calcular coeficientes de difusión efectiva (Matlab)

%Cálculo del coef de difusión con el método de Newton Raphson

```
%
matriz=[
    T seg      R (m)dex      Mreal (adim)
    0          0.001498469    1
    30         0.001499923    0.976344483
    60         0.001501349    0.9088893
    90         0.001497246    0.8220292
    120        0.001487608    0.74237664
    150        0.00147521     0.675660691
    180        0.001461809    0.619848457
    210        0.001448344    0.572722232
    240        0.001435146    0.532064313];

[aa,bb] = size(matriz); t_seg=matriz(:,1);
Rdex=matriz(:,2); M_real=matriz(:,3);

for hh=2:aa
    tiempo=t_seg(hh);      R=Rdex(hh); M=M_real(hh);
    Defsup=3e-11; funcion=0.01; % Método de Newton
    while abs(funcion)>=0.000000001
        Def=Defsup;
        for k=1:500 %calculo de la funcion
            termino(k)=(exp(-((k*pi)^2)*Def*tiempo/R^2))/(k^2);
            %calculo de la derivada de la funcion
            terminoder(k)=exp(-((k*pi)^2)*Def*tiempo/R^2);
        end
        hum_adim_teo=(6/pi^2)*(sum(termino));
        derivada=(-6*tiempo/R^2)*(sum(terminoder));
        funcion=hum_adim_teo-M;
        Defnuevo=Def-funcion/derivada;
        Defsup=Defnuevo;
    end
    Defcalculada(hh-1)=Defsup;
    M_teorica(hh-1)=hum_adim_teo;
    Funcionn(hh-1)=funcion;
    clear termino, clear terminoder, clear funcion
end
```

Apéndice C

Análisis termodinámico de la goma arábica

En esta sección se ilustra la metodología y los cálculos que se llevaron a cabo para determinar las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales del biopolímero goma arábica (GA100).

Algoritmo de solución.

- 1) Se ajustaron los datos de las isothermas de adsorción de agua en la goma obtenidas a 25, 35 y 40 °C al modelo de la ecuación de GAB con el paquete de programación polimath (versión 5.1), el cual resuelve regresiones no-lineales. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción, los parámetros ajustados y el porcentaje de error entre los valores experimentales y teóricos se presentan en las tablas C.1 y C.2, respectivamente.
- 2) Se determinaron con los parámetros de la ecuación de GAB los valores correspondientes de actividad acuosa (a_w) para cada isoterma en el rango de contenido de humedad (1-28 kg H₂O/100 kg s.s.).
- 3) Se graficaron los datos de cada isoterma ($\ln a_w$ vs $1/T$) a un contenido de humedad constante y se ajustaron los valores a una línea recta que dio una pendiente ($\Delta H_{dif}/R$) (ver ecuación 2.13). Posteriormente se obtuvieron los valores de entalpía diferencial que se muestran en la tabla C.3.
- 4) Por medio de la ecuación 2.14 se calcularon los valores de la entropía diferencial para cada temperatura estudiada. Los resultados se presentan en las tablas C.4, C.5 y C.6.

- 5) Para determinar las propiedades integrales, primero se obtuvieron los potenciales de superficie de cada isoterma de adsorción de acuerdo a la expresión 2.19 (ver tabla C.7) utilizando el paquete de programación polimath versión 5.1.
- 6) Se obtuvieron los datos de actividad acuosa correspondientes a cada temperatura de trabajo a un valor de potencial de superficie constante, para ello se resolvió la ecuación 2.19 mediante el método de Newton Raphson, utilizando el paquete de programación polimath versión 5.1 (ver tabla C.8).
- 7) Se graficaron los datos de $\ln a_w$ vs $1/T$ a un potencial de superficie constante y se ajustaron los datos a una línea recta dando una pendiente igual a $\Delta H_{int} / R$ (ver ecuación 2.17). Posteriormente se obtuvieron los valores de entalpía diferencial que se muestran en la tabla C.8.
- 8) Por medio de la ecuación 2.20 se calcularon los valores de la entropía integral para cada temperatura estudiada. Los resultados se presentan en las tablas C.9, C.10 y C.11.
- 9) Finalmente se obtuvieron los valores de energía libre con la ecuación 2.15. Los valores de ΔG_{int} se presentan en las tablas C.9, C.10 y C.11.

Tabla C.1. Datos de las isotermas de adsorción de agua en el biopolímero GA100

25 °C	25 °C	25 °C	35 °C	35 °C	35 °C	40 °C	40 °C	40 °C
a_w	M_{EXP} (kg H ₂ O/kg s.s.)	M_{TEO} (kg H ₂ O/kg s.s.)	a_w	M_{EXP} (kg H ₂ O/kg s.s.)	M_{TEO} (kg H ₂ O/kg s.s.)	a_w	M_{EXP} (kg H ₂ O/kg s.s.)	M_{TEO} (kg H ₂ O/kg s.s.)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1317	5.9339	6.0570	0.1298	6.1781	7.5019	0.1255	7.2018	7.98590
0.1826	6.7702	7.1113	0.1940	9.5296	9.0167	0.1921	9.3997	9.71260
0.1905	7.5816	7.2591	0.2059	9.8586	9.2624	0.2341	11.0102	10.6167
0.2254	7.9465	7.8824	0.2325	10.1278	9.7894	0.2410	11.1323	10.7580
0.2484	8.5785	8.2755	0.2443	10.2106	10.0159	0.2488	11.2960	10.9160
0.4109	11.3283	11.0684	0.2650	10.7892	10.4060	0.2517	11.4420	10.9743
0.4149	11.4301	11.1431	0.4166	13.1820	13.2643	0.3399	12.7590	12.6936
0.4817	11.6140	12.4748	0.4422	13.9753	13.7861	0.4063	14.0653	14.0028
0.4847	11.6260	12.5389	0.4550	14.0814	14.0547	0.4455	15.0002	14.8137
0.5037	13.2797	12.9557	0.4481	14.2010	13.9092	0.4553	15.3444	15.0227
0.6662	18.9135	17.5700	0.5171	14.5099	15.4475	0.5732	16.5517	17.8220
0.7739	21.1951	22.4646	0.5978	16.9957	17.5544	0.6480	19.2995	19.9867
0.8097	25.2812	24.6878	0.7140	21.4318	21.5071	0.7292	23.6883	22.8617
			0.7366	22.9249	22.4573			

Tabla C.2. Parámetros de ajuste de la ecuación de GAB para las isotermas de adsorción de agua en GA100

T (°C)	M_0 (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	r^2	Varianza	% E
25	8.1054	15.8979	0.8411	0.9894	0.5390	4.1271
35	9.9676	18.6205	0.7781	0.9905	0.3511	4.1440
40	11.0026	18.8277	0.7399	0.9894	0.3896	4.1440

Tabla C.3. Datos de Entalpía diferencial de la GA100

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	$\Delta H / R$	Factor de correlación (r)	$R \text{ (kJ/mol K)} \times 10^{-3}$	$\Delta H_{\text{dif}} \text{ (kJ/mol)}$
1	2410.7854	0.9888	8.314	20.0432
2	2619.7469	0.9904	8.314	21.7805
3	2860.5826	0.9918	8.314	23.7828
4	3130.4451	0.9931	8.314	26.0265
5	3413.8745	0.9944	8.314	28.3829
6	3672.2415	0.9958	8.314	30.5310
7	3840.0662	0.9972	8.314	31.9263
8	3848.6185	0.9986	8.314	31.9974
9	3672.5427	0.9996	8.314	30.5335
10	3349.8816	1.0000	8.314	27.8509
11	2952.9243	0.9998	8.314	24.5506
12	2547.3565	0.9995	8.314	21.1787
13	2172.9260	0.9992	8.314	18.0657
14	1845.4590	0.9990	8.314	15.3431
15	1566.3809	0.9990	8.314	13.0228
16	1330.7925	0.9990	8.314	11.0642
17	1132.0009	0.9991	8.314	9.4114
18	963.5406	0.9992	8.314	8.0108
19	819.8452	0.9994	8.314	6.8161
20	696.3534	0.9996	8.314	5.7894
21	589.4121	0.9997	8.314	4.9003
22	496.1087	0.9999	8.314	4.1246
23	414.1290	0.9999	8.314	3.4430
24	341.6187	0.9999	8.314	2.8402
25	277.0908	0.9996	8.314	2.3037
26	219.3386	0.9988	8.314	1.8235
27	167.3791	0.9967	8.314	1.3915
28	120.4060	0.9908	8.314	1.0010

Tabla C.4. Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 25 °C.

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T(°C)	T(K)	ΔH_{dif} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	a_w	$\ln a_w$	ΔS_{dif} (kJ/mol K)
1	25	298.15	20.0432	8.314	0.0103	-4.5727	-0.0292
2	25	298.15	21.7805	8.314	0.023	-3.7554	-0.0418
3	25	298.15	23.7828	8.314	0.0402	-3.2134	-0.0530
4	25	298.15	26.0265	8.314	0.0622	-2.7765	-0.0642
5	25	298.15	28.3829	8.314	0.0913	-2.3933	-0.0752
6	25	298.15	30.5310	8.314	0.1292	-2.0460	-0.0853
7	25	298.15	31.9263	8.314	0.1767	-1.7329	-0.0926
8	25	298.15	31.9974	8.314	0.2322	-1.4600	-0.0951
9	25	298.15	30.5335	8.314	0.29174	-1.2319	-0.0921
10	25	298.15	27.8509	8.314	0.3510	-1.0469	-0.0847
11	25	298.15	24.5506	8.314	0.4072	-0.8984	-0.0748
12	25	298.15	21.1787	8.314	0.4588	-0.7789	-0.0645
13	25	298.15	18.0657	8.314	0.5056	-0.6818	-0.0549
14	25	298.15	15.3431	8.314	0.5477	-0.6019	-0.0464
15	25	298.15	13.0228	8.314	0.5855	-0.5352	-0.0392
16	25	298.15	11.0642	8.314	0.6195	-0.4788	-0.0331
17	25	298.15	9.4114	8.314	0.6501	-0.4306	-0.0279
18	25	298.15	8.0108	8.314	0.6777	-0.3889	-0.0236
19	25	298.15	6.8161	8.314	0.7028	-0.3526	-0.0199
20	25	298.15	5.7894	8.314	0.7256	-0.3206	-0.0167
21	25	298.15	4.9003	8.314	0.7464	-0.2923	-0.0140
22	25	298.15	4.1246	8.314	0.7655	-0.2671	-0.0116
23	25	298.15	3.4430	8.314	0.7831	-0.2444	-0.0095
24	25	298.15	2.8402	8.314	0.7992	-0.2240	-0.0076
25	25	298.15	2.3037	8.314	0.8142	-0.2054	-0.0060
26	25	298.15	1.8235	8.314	0.8281	-0.1886	-0.0045
27	25	298.15	1.3915	8.314	0.8410	-0.1731	-0.0032
28	25	298.15	1.0010	8.314	0.8530	-0.1589	-0.0020

Tabla C.5. Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 35 °C.

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T(°C)	T(K)	ΔH_{dif} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	aw	ln aw	ΔS_{int} (kJ/mol K)
1	35	308.15	20.0432	8.314	0.0075	-4.8796	-0.0244
2	35	308.15	21.7805	8.314	0.0168	-4.0853	-0.0367
3	35	308.15	23.7828	8.314	0.0281	-3.5698	-0.0474
4	35	308.15	26.0265	8.314	0.0423	-3.1623	-0.0581
5	35	308.15	28.3829	8.314	0.0602	-2.8091	-0.0687
6	35	308.15	30.5310	8.314	0.0831	-2.4870	-0.0784
7	35	308.15	31.9263	8.314	0.1123	-2.1859	-0.0854
8	35	308.15	31.9974	8.314	0.1490	-1.9036	-0.0880
9	35	308.15	30.5335	8.314	0.1932	-1.6440	-0.0854
10	35	308.15	27.8509	8.314	0.2434	-1.4127	-0.0786
11	35	308.15	24.5506	8.314	0.2970	-1.2138	-0.0695
12	35	308.15	21.1787	8.314	0.3510	-1.0467	-0.0600
13	35	308.15	18.0657	8.314	0.4032	-0.9081	-0.0510
14	35	308.15	15.3431	8.314	0.4524	-0.7931	-0.0431
15	35	308.15	13.0228	8.314	0.4979	-0.6972	-0.0364
16	35	308.15	11.0642	8.314	0.5397	-0.6166	-0.0307
17	35	308.15	9.4114	8.314	0.5780	-0.5481	-0.0259
18	35	308.15	8.0108	8.314	0.6130	-0.4893	-0.0219
19	35	308.15	6.8161	8.314	0.6449	-0.4385	-0.0184
20	35	308.15	5.7894	8.314	0.6742	-0.3940	-0.0155
21	35	308.15	4.9003	8.314	0.7011	-0.3549	-0.0129
22	35	308.15	4.1246	8.314	0.7259	-0.3202	-0.0107
23	35	308.15	3.4430	8.314	0.7487	-0.2893	-0.0087
24	35	308.15	2.8402	8.314	0.7698	-0.2615	-0.0070
25	35	308.15	2.3037	8.314	0.7893	-0.2364	-0.0055
26	35	308.15	1.8235	8.314	0.8075	-0.2137	-0.0041
27	35	308.15	1.3915	8.314	0.8244	-0.1930	-0.0029
28	35	308.15	1.0010	8.314	0.8402	-0.1740	-0.0018

Tabla C.6. Datos de Entropía diferencial de la GA100 a 40 °C.

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T(°C)	T(K)	ΔH_{dif} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	a_w	$\ln a_w$	ΔS_{dif} (kJ/mol K)
1	40	313.15	20.0432	8.314	0.0070	-4.9481	-0.0228
2	40	313.15	21.7805	8.314	0.0155	-4.1642	-0.0349
3	40	313.15	23.7828	8.314	0.0257	-3.6608	-0.0455
4	40	313.15	26.0265	8.314	0.0381	-3.2673	-0.0559
5	40	313.15	28.3829	8.314	0.0533	-2.9299	-0.0662
6	40	313.15	30.5310	8.314	0.0724	-2.6249	-0.0756
7	40	313.15	31.9263	8.314	0.0962	-2.3404	-0.0824
8	40	313.15	31.9974	8.314	0.1259	-2.0717	-0.0849
9	40	313.15	30.5335	8.314	0.1622	-1.8187	-0.0823
10	40	313.15	27.8509	8.314	0.2049	-1.5847	-0.0757
11	40	313.15	24.5506	8.314	0.2529	-1.3744	-0.0669
12	40	313.15	21.1787	8.314	0.3039	-1.1907	-0.0577
13	40	313.15	18.0657	8.314	0.3556	-1.0337	-0.0490
14	40	313.15	15.3431	8.314	0.4061	-0.9010	-0.0415
15	40	313.15	13.0228	8.314	0.4542	-0.7891	-0.0350
16	40	313.15	11.0642	8.314	0.4993	-0.6945	-0.0295
17	40	313.15	9.4114	8.314	0.5411	-0.6140	-0.0249
18	40	313.15	8.0108	8.314	0.5798	-0.5449	-0.0210
19	40	313.15	6.8161	8.314	0.6155	-0.4852	-0.0177
20	40	313.15	5.7894	8.314	0.6484	-0.4332	-0.0148
21	40	313.15	4.9003	8.314	0.6787	-0.3875	-0.0124
22	40	313.15	4.1246	8.314	0.7067	-0.3470	-0.0102
23	40	313.15	3.4430	8.314	0.7326	-0.3110	-0.0084
24	40	313.15	2.8402	8.314	0.7566	-0.2788	-0.0067
25	40	313.15	2.3037	8.314	0.7789	-0.2497	-0.0052
26	40	313.15	1.8235	8.314	0.7997	-0.2234	-0.0039
27	40	313.15	1.3915	8.314	0.8190	-0.1995	-0.0027
28	40	313.15	1.0010	8.314	0.8371	-0.1777	-0.0017

Tabla C.7. Datos de Potencial de superficie de la GA100.

M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	T(K)	a _w	Φ	T(K)	a _w	Φ	T(K)	a _w	Φ
1	298.15	0.0304	844.1907	308.15	0.0300	1131.1322	313.15	0.0298	1222.6192
2	298.15	0.0609	1498.1555	308.15	0.0600	1991.2250	313.15	0.0597	2159.6898
3	298.15	0.0913	2037.8930	308.15	0.0900	2692.5425	313.15	0.0896	2926.8971
4	298.15	0.1218	2501.7251	308.15	0.1200	3289.8282	313.15	0.1195	3581.7157
5	298.15	0.1523	2911.7350	308.15	0.1500	3813.9559	313.15	0.1494	4156.9366
6	298.15	0.1827	3281.8440	308.15	0.1800	4284.0865	313.15	0.1793	4673.0707
7	298.15	0.2132	3621.4211	308.15	0.2100	4712.9582	313.15	0.2092	5143.8263
8	298.15	0.2437	3937.0969	308.15	0.2400	5109.4900	313.15	0.2391	5578.8399
9	298.15	0.2741	4233.7598	308.15	0.2700	5480.1916	313.15	0.2690	5985.1617
10	298.15	0.3046	4515.1385	308.15	0.3000	5829.9798	313.15	0.2989	6368.1225
11	298.15	0.3351	4784.1649	308.15	0.3300	6162.6767	313.15	0.3288	6731.8688
12	298.15	0.3655	5043.2069	308.15	0.3600	6481.3322	313.15	0.3587	7079.7036
13	298.15	0.3960	5294.2265	308.15	0.3901	6788.4360	313.15	0.3886	7414.3194
14	298.15	0.4265	5538.8911	308.15	0.4201	7086.0679	313.15	0.4185	7737.9543
15	298.15	0.4569	5778.6529	308.15	0.4501	7376.0001	313.15	0.4484	8052.5057
16	298.15	0.4874	6014.8083	308.15	0.4801	7659.7760	313.15	0.4783	8359.6134
17	298.15	0.5179	6248.5463	308.15	0.5101	7938.7683	313.15	0.5082	8660.7209
18	298.15	0.5483	6480.9855	308.15	0.5401	8214.2238	313.15	0.5381	8957.1237
19	298.15	0.5788	6713.2074	308.15	0.5701	8487.3002	313.15	0.5680	9250.0066
20	298.15	0.6093	6946.2885	308.15	0.6001	8759.0984	313.15	0.5979	9540.4748
21	298.15	0.6397	7181.3285	308.15	0.6301	9030.6879	313.15	0.6278	9829.5818
22	298.15	0.6702	7419.4836	308.15	0.6601	9303.1335	313.15	0.6577	10118.3509
23	298.15	0.7006	7662.0015	308.15	0.6901	9577.5204	313.15	0.6876	10407.7989
24	298.15	0.7311	7910.2653	308.15	0.7201	9854.9809	313.15	0.7175	10698.9567
25	298.15	0.7616	8165.8466	308.15	0.7501	10136.7224	313.15	0.7474	10992.8924
26	298.15	0.7920	8430.5779	308.15	0.7802	10424.0637	313.15	0.7773	11290.7347
27	298.15	0.8225	8706.6469	308.15	0.8102	10718.4745	313.15	0.8072	11593.7017
28	298.15	0.8530	8996.7343	308.15	0.8402	11021.6300	313.15	0.8371	11903.1340

Tabla C.8. Datos de Entalpía integral de la GA100.

	T=25 °C	T=25 °C	T=35 °C	T=35 °C	T=40 °C	T=40 °C			
Φ	aw	ln aw	aw	ln aw	aw	ln aw	$\Delta H / R$	Fac.correl (r)	ΔH_{int} (kJ/mol)
844	0.0224	-3.7958	0.0090	-4.7062	0.0066	-5.0138	7701.7106	0.9971	64.0320
1135	0.0391	-3.2407	0.0213	-3.8454	0.0178	-4.0280	5000.9985	0.9951	41.5783
1426	0.0564	-2.8741	0.0340	-3.3790	0.0292	-3.5311	4174.1936	0.9951	34.7042
1717	0.0745	-2.5967	0.0471	-3.0539	0.0410	-3.1930	3786.8280	0.9953	31.4836
2008	0.0933	-2.3713	0.0606	-2.8020	0.0531	-2.9344	3574.5788	0.9955	29.7190
2299	0.1130	-2.1799	0.0746	-2.5950	0.0656	-2.723	3451.0117	0.9956	28.6917
2590	0.1336	-2.0123	0.0890	-2.4181	0.0784	-2.5450	3379.4515	0.9958	28.0967
2881	0.1553	-1.8620	0.1040	-2.2629	0.0917	-2.3889	3341.7483	0.9959	27.7832
3172	0.1781	-1.7251	0.1195	-2.1239	0.1054	-2.2499	3327.8929	0.9900	27.6681
3463	0.2022	-1.5984	0.1356	-1.9974	0.1195	-2.1239	3331.9006	0.9960	27.7014
3754	0.2276	-1.4799	0.1524	-1.8808	0.1342	-2.0083	3349.9565	0.9961	27.8515
4045	0.2546	-1.3680	0.1699	-1.7722	0.1493	-1.9011	3379.3690	0.9961	28.0960
4336	0.2832	-1.2615	0.1882	-1.6702	0.1651	-1.8008	3418.0204	0.9960	28.4174
4627	0.3136	-1.1595	0.2073	-1.5735	0.1815	-1.7061	3463.9219	0.9962	28.7990
4918	0.3459	-1.0615	0.2273	-1.4813	0.1986	-1.6162	3514.860	0.9960	29.2225
5209	0.3801	-0.9672	0.2483	-1.3929	0.2164	-1.5304	3568.0863	0.9963	29.6650
5500	0.4162	-0.8763	0.2704	-1.3076	0.2350	-1.4479	3619.9816	0.9960	30.0965
5791	0.4541	-0.7893	0.2937	-1.2250	0.2545	-1.3684	3665.9193	0.9966	30.4784
6082	0.4934	-0.7064	0.3182	-1.1447	0.2749	-1.2913	3700.3063	0.9969	30.7643
6373	0.5335	-0.6282	0.3442	-1.0665	0.2963	-1.2163	3717.0890	0.9972	30.9038
6664	0.5738	-0.5553	0.3715	-0.9900	0.3187	-1.1431	3710.6550	0.9977	30.8503
6955	0.6137	-0.4881	0.4003	-0.9153	0.3424	-1.0716	3676.8818	0.9982	30.5695
7246	0.6525	-0.4269	0.4306	-0.8425	0.3673	-1.0015	3613.9249	0.9987	30.0461
7537	0.6897	-0.3714	0.4622	-0.7716	0.3934	-0.9328	3522.4149	0.9992	29.2853
7828	0.7251	-0.3214	0.4950	-0.7030	0.4208	-0.865	3405.1476	0.9996	28.3103
8119	0.7585	-0.2762	0.5287	-0.6372	0.4494	-0.7996	3266.4902	0.9999	27.1575
8410	0.7901	-0.2350	0.5629	-0.5745	0.4793	-0.7354	3111.7616	1.0000	25.8710
8701	0.8197	-0.1986	0.5971	-0.5155	0.5100	-0.6731	2946.6873	0.9999	24.4987
8992	0.8477	-0.1651	0.6310	-0.4604	0.5416	-0.6131	2776.943	0.9997	23.0875

Tabla C.9. Datos de Entropía integral de la GA100 a 25 °C.

Φ	T(°C)	T(K)	ΔH_{int} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	a_w	$\ln a_w$	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
844	25	298.15	64.0320	8.314	0.0224	-3.7958	-0.1832	-9.4093
1135	25	298.15	41.5783	8.314	0.0391	-3.2407	-0.1125	-8.0332
1426	25	298.15	34.7042	8.314	0.0564	-2.8741	-0.0925	-7.1244
1717	25	298.15	31.4836	8.314	0.0745	-2.5967	-0.0840	-6.4368
2008	25	298.15	29.7190	8.314	0.0933	-2.3713	-0.0799	-5.8782
2299	25	298.15	28.6917	8.314	0.1130	-2.1799	-0.0781	-5.4037
2590	25	298.15	28.0967	8.314	0.1336	-2.0123	-0.0775	-4.9881
2881	25	298.15	27.7832	8.314	0.1553	-1.8620	-0.0777	-4.6157
3172	25	298.15	27.6681	8.314	0.1781	-1.7251	-0.0784	-4.2762
3463	25	298.15	27.7014	8.314	0.2022	-1.5984	-0.0796	-3.9621
3754	25	298.15	27.8515	8.314	0.2276	-1.4799	-0.0811	-3.6684
4045	25	298.15	28.0960	8.314	0.2546	-1.3680	-0.0828	-3.3910
4336	25	298.15	28.4174	8.314	0.2832	-1.2615	-0.0848	-3.1270
4627	25	298.15	28.7990	8.314	0.3136	-1.1595	-0.0869	-2.8743
4918	25	298.15	29.2225	8.314	0.3450	-1.0615	-0.0891	-2.6314
5209	25	298.15	29.6650	8.314	0.3801	-0.9672	-0.0914	-2.3975
5500	25	298.15	30.0965	8.314	0.4162	-0.8763	-0.0936	-2.1724
5791	25	298.15	30.4784	8.314	0.4541	-0.7893	-0.0956	-1.9565
6082	25	298.15	30.7643	8.314	0.4934	-0.7064	-0.0973	-1.7510
6373	25	298.15	30.9038	8.314	0.5335	-0.6282	-0.0984	-1.5572
6664	25	298.15	30.8503	8.314	0.5738	-0.5553	-0.0988	-1.3765
6955	25	298.15	30.5695	8.314	0.6137	-0.4881	-0.0984	-1.2101
7246	25	298.15	30.0461	8.314	0.6520	-0.4269	-0.0972	-1.0582
7537	25	298.15	29.2853	8.314	0.6897	-0.3714	-0.0951	-0.9207
7828	25	298.15	28.3103	8.314	0.7251	-0.3214	-0.0922	-0.7967
8119	25	298.15	27.1575	8.314	0.7585	-0.2762	-0.0887	-0.6848
8410	25	298.15	25.8710	8.314	0.7901	-0.2355	-0.0848	-0.5839
8701	25	298.15	24.4987	8.314	0.8197	-0.1986	-0.0805	-0.4925
8992	25	298.15	23.0875	8.314	0.8477	-0.1651	-0.0760	-0.4094

Tabla C.10. Datos de Entropía integral de la GA100 a 35 °C.

Φ	T(°C)	T(K)	ΔH_{int} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	aw	ln aw	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
844	35	308.15	64.0320	8.314	0.0090	-4.7062	-0.1686	-12.0571
1135	35	308.15	41.5783	8.314	0.0213	-3.8454	-0.1029	-9.8518
1426	35	308.15	34.7042	8.314	0.0340	-3.3790	-0.0845	-8.6569
1717	35	308.15	31.4836	8.314	0.0471	-3.0539	-0.0767	-7.8239
2008	35	308.15	29.7190	8.314	0.0606	-2.8020	-0.0731	-7.1787
2299	35	308.15	28.6917	8.314	0.0746	-2.5950	-0.0715	-6.6483
2590	35	308.15	28.0967	8.314	0.0890	-2.4181	-0.0710	-6.1952
2881	35	308.15	27.7832	8.314	0.1040	-2.2629	-0.0713	-5.7975
3172	35	308.15	27.6681	8.314	0.1195	-2.1239	-0.0721	-5.4414
3463	35	308.15	27.7014	8.314	0.1356	-1.9974	-0.0732	-5.1173
3754	35	308.15	27.8515	8.314	0.1524	-1.8808	-0.0747	-4.8186
4045	35	308.15	28.0960	8.314	0.1699	-1.7722	-0.0764	-4.5404
4336	35	308.15	28.4174	8.314	0.1882	-1.6702	-0.0783	-4.2790
4627	35	308.15	28.7990	8.314	0.2073	-1.5735	-0.0803	-4.0313
4918	35	308.15	29.2225	8.314	0.2273	-1.4813	-0.0825	-3.7951
5209	35	308.15	29.6650	8.314	0.2483	-1.3929	-0.0846	-3.5686
5500	35	308.15	30.0965	8.314	0.2704	-1.3076	-0.0867	-3.3501
5791	35	308.15	30.4784	8.314	0.2937	-1.2250	-0.0887	-3.1385
6082	35	308.15	30.7643	8.314	0.3182	-1.1447	-0.0903	-2.9328
6373	35	308.15	30.9038	8.314	0.3442	-1.0665	-0.0914	-2.7323
6664	35	308.15	30.8503	8.314	0.3715	-0.9900	-0.0918	-2.5365
6955	35	308.15	30.5695	8.314	0.4003	-0.9153	-0.0915	-2.3451
7246	35	308.15	30.0461	8.314	0.4306	-0.8425	-0.0905	-2.1584
7537	35	308.15	29.2853	8.314	0.4622	-0.7716	-0.0886	-1.9768
7828	35	308.15	28.3103	8.314	0.4950	-0.7030	-0.0860	-1.8011
8119	35	308.15	27.1575	8.314	0.5287	-0.6372	-0.0828	-1.6324
8410	35	308.15	25.8710	8.314	0.5629	-0.5745	-0.0791	-1.4719
8701	35	308.15	24.4987	8.314	0.5971	-0.5155	-0.0752	-1.3207
8992	35	308.15	23.0875	8.314	0.6310	-0.4604	-0.0710	-1.1796

Tabla C.11. Datos de Entropía integral de la GA100 a 40 °C.

Φ	T(°C)	T(K)	ΔH_{int} (kJ/mol)	R (kJ/mol K) $\times 10^{-3}$	a_w	$\ln a_w$	ΔS_{int} (kJ/mol K)	ΔG_{int} (kJ/mol)
844	40	313.15	64.0320	8.314	0.0066	-5.0138	-0.1627	-13.0538
1135	40	313.15	41.5783	8.314	0.0178	-4.0280	-0.0992	-10.4870
1426	40	313.15	34.7042	8.314	0.0292	-3.5311	-0.0814	-9.1934
1717	40	313.15	31.4836	8.314	0.0410	-3.1930	-0.0739	-8.3131
2008	40	313.15	29.7190	8.314	0.0531	-2.9344	-0.0705	-7.6400
2299	40	313.15	28.6917	8.314	0.0656	-2.7238	-0.0689	-7.0915
2590	40	313.15	28.0967	8.314	0.0784	-2.5450	-0.0685	-6.6260
2881	40	313.15	27.7832	8.314	0.0917	-2.3889	-0.0688	-6.2198
3172	40	313.15	27.6681	8.314	0.1054	-2.2499	-0.0696	-5.8577
3463	40	313.15	27.7014	8.314	0.1195	-2.1239	-0.0708	-5.5297
3754	40	313.15	27.8515	8.314	0.1342	-2.0083	-0.0722	-5.2288
4045	40	313.15	28.0960	8.314	0.1493	-1.9011	-0.0739	-4.9496
4336	40	313.15	28.4174	8.314	0.1651	-1.8008	-0.0757	-4.6884
4627	40	313.15	28.7990	8.314	0.1815	-1.7061	-0.0777	-4.4420
4918	40	313.15	29.2225	8.314	0.1986	-1.6162	-0.0798	-4.2080
5209	40	313.15	29.6650	8.314	0.2164	-1.5304	-0.0820	-3.9845
5500	40	313.15	30.0965	8.314	0.2350	-1.4479	-0.0840	-3.7698
5791	40	313.15	30.4784	8.314	0.2545	-1.3684	-0.0859	-3.5627
6082	40	313.15	30.7643	8.314	0.2749	-1.2913	-0.0875	-3.3619
6373	40	313.15	30.9038	8.314	0.2963	-1.2163	-0.0885	-3.1667
6664	40	313.15	30.8503	8.314	0.3187	-1.1431	-0.0890	-2.9763
6955	40	313.15	30.5695	8.314	0.3424	-1.0716	-0.0887	-2.7901
7246	40	313.15	30.0461	8.314	0.3673	-1.0015	-0.0876	-2.6076
7537	40	313.15	29.2853	8.314	0.3934	-0.9328	-0.0857	-2.4287
7828	40	313.15	28.3103	8.314	0.4208	-0.8655	-0.0832	-2.2533
8119	40	313.15	27.1575	8.314	0.4494	-0.7996	-0.0800	-2.0818
8410	40	313.15	25.8710	8.314	0.4793	-0.7354	-0.0765	-1.9147
8701	40	313.15	24.4987	8.314	0.5100	-0.6731	-0.0726	-1.7525
8992	40	313.15	23.0875	8.314	0.5416	-0.6131	-0.0686	-1.5964

Apéndice D

Curvas de flujo de calor.

En las figuras D.1 y D.2 se presentan las curvas de flujo de calor y las temperaturas máximas exotérmicas de los carotenoides en las microcápsulas a diferentes actividades acuosas, utilizando como material de barrera la mezcla GA17-GM66-MD17.

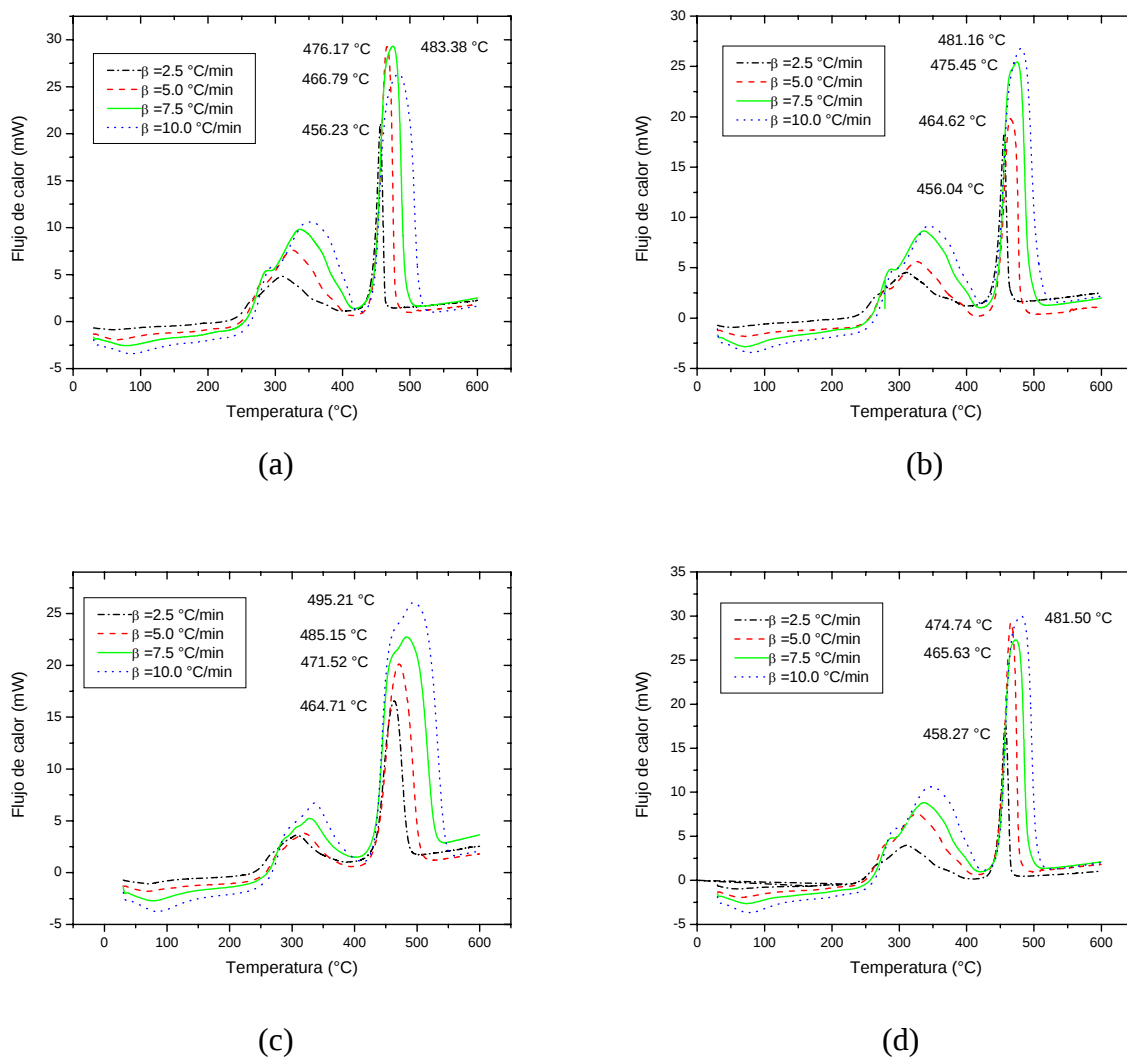
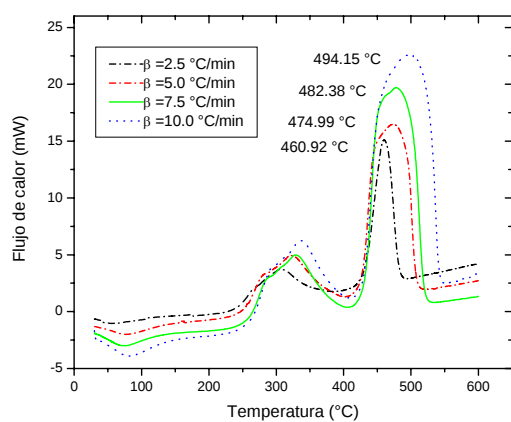
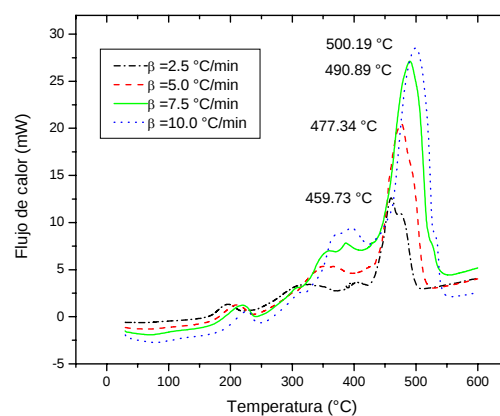


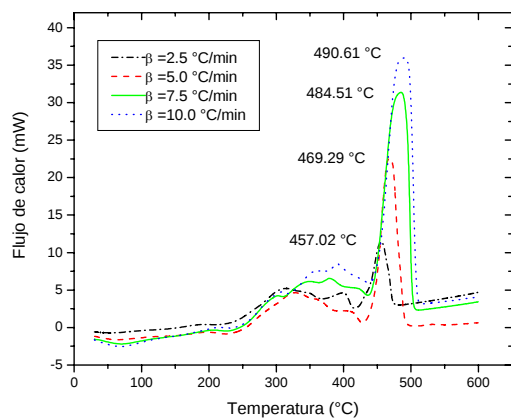
Figura D.1. Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F1-a_w=0.215$, (b) $F1-a_w=0.654$, (c) $F2-a_w=0.215$, (d) $F2-a_w=0.536$.



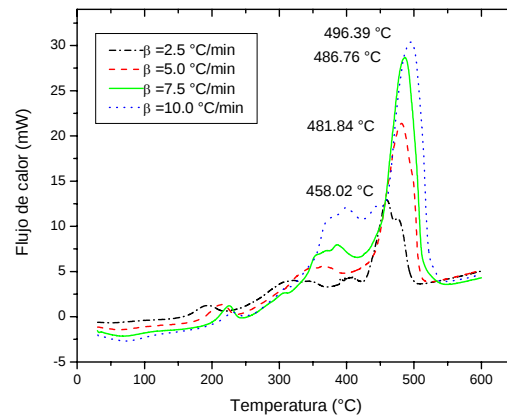
(a)



(b)



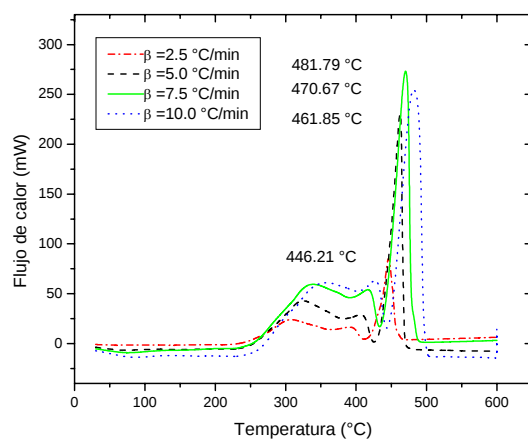
(c)



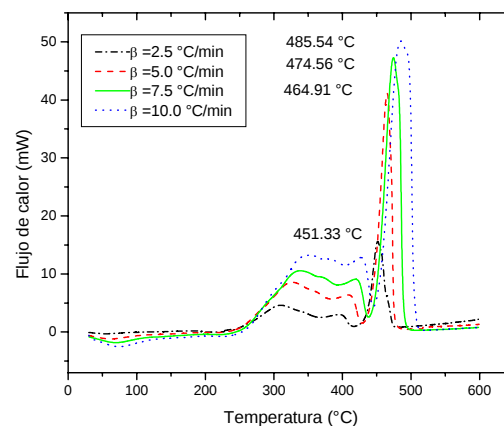
(d)

Figura D.2. Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F2-a_W = 0.654$, (b) $F3-a_W = 0.215$, (c) $F3-a_W = 0.536$, (d) $F3-a_W = 0.654$.

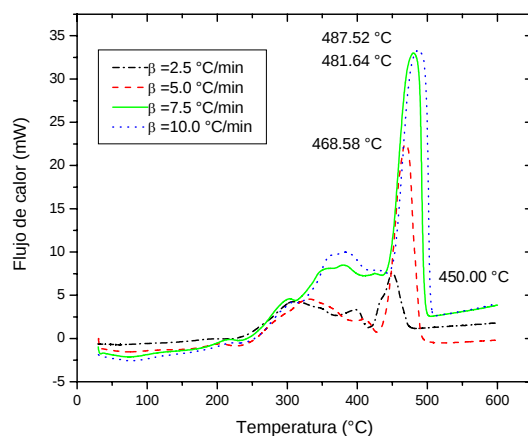
En las figuras D.3 y D.4 se presentan las curvas de flujo de calor y las temperaturas máximas exotérmicas de los carotenoides en las microcápsulas a diferentes actividades acuosas, utilizando como material de barrera la mezcla GA100.



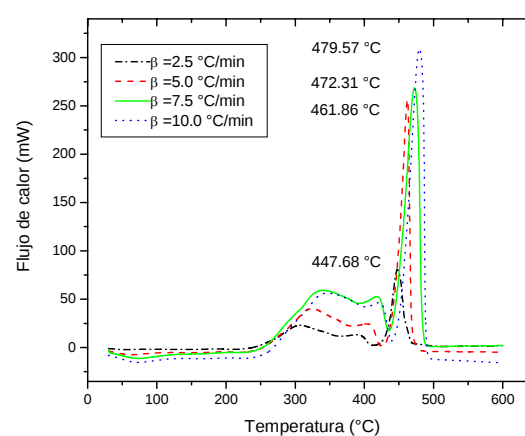
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura D.3. Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F4-a_w = 0.215$, (b) $F4-a_w = 0.654$, (c) $F5-a_w = 0.215$, (d) $F5-a_w = 0.536$.

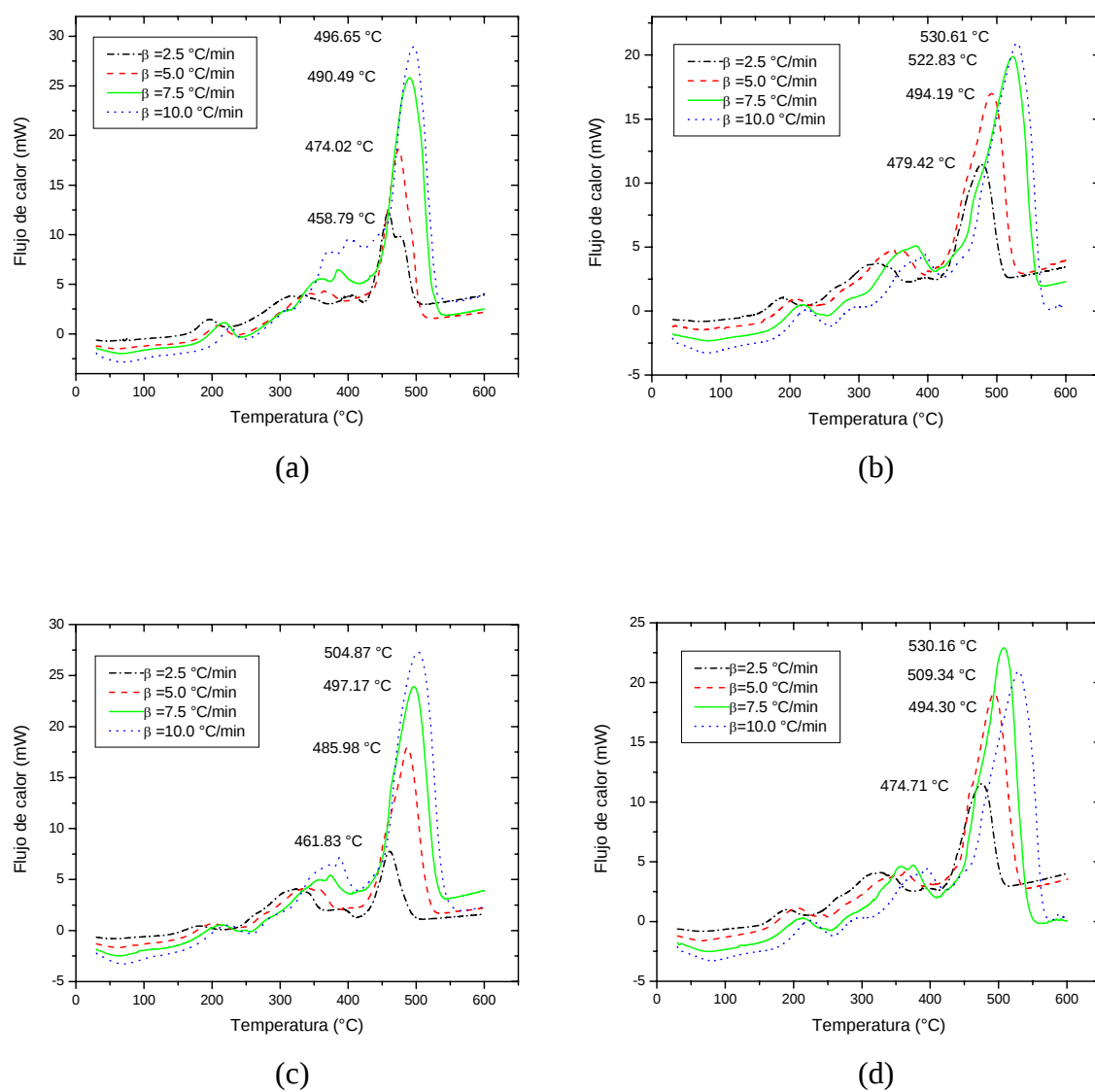


Figura D.4. Curvas de flujo de calor en función de la temperatura, (a) $F5-a_W = 0.654$, (b) $F6-a_W = 0.215$, (c) $F6-a_W = 0.536$, (d) $F6-a_W = 0.654$.

Apéndice E

Parámetros cinéticos de los carotenoides

En esta sección se ilustra la metodología y los cálculos que se llevaron a cabo para determinar los parámetros cinéticos de los carotenoides en las microcápsulas elaboradas con GA17-GM66-MD17 como material de barrera y colocadas a una actividad acuosa de 0.215.

Algoritmo de solución.

- 1) Se obtienen de los termogramas los valores de la temperatura máxima exotérmica para cada una de las tasas de calentamiento que se trabajaron ($\beta = 2.5, 5.0, 7.5$ y 10 °C/min).
- 2) Se realiza una gráfica de $\ln (1/T_{MP})$ vs $\log (\beta)$ y se ajustan los datos a una línea recta, donde la pendiente es igual a $\frac{d \log \beta}{dT_{MP}^{-1}}$.
- 3) Se determina la energía de activación oxidativa empleando la ecuación 2.22 y empleando las tablas que vienen en el método de la ASTM (1984).
- 4) Se calcula la constante de velocidad de oxidación (k) y el factor preexponencial de la ley de Arrhenius (Z) utilizando las ecuaciones 2.21 y 2.23, respectivamente. Los resultados se muestran en la tabla E.1.

Tabla E.1. Parámetros cinéticos de los carotenoides con GA17-GM66-MD17 y $a_w=0.215$.

β (°C/min)	Log (β)	T_{MP} (K)	$1/T_{MP}$ (K ⁻¹)	$\frac{d \log \beta}{dT_{MP}^{-1}}$	r^2	E_{a0} (kJ mol ⁻¹)	k (min ⁻¹)	Z (min ⁻¹)
2.5	0.398	729.38	0.00137	-12160.6	0.987	220.39	9×10^{14}	0.2995
5.0	0.699	739.94	0.00135					
7.5	0.875	749.32	0.00133					
10.0	1.000	756.53	0.00132					

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

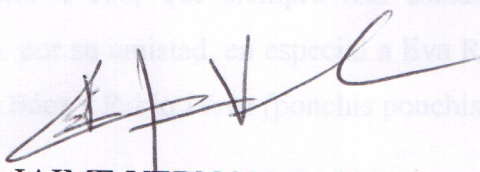
DOCTORADO EN CIENCIAS

**ANÁLISIS TÉRMICO Y TERMODINÁMICO DE BIOPOLÍMEROS
PARA ESTABLECER CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE
MICROCÁPSULAS DE CAROTENOIDES NATURALES
OBTENIDOS POR SECADO POR ASPERSIÓN.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

P R E S E N T A
CÉSAR PÉREZ ALONSO



ASESOR: DR. E. JAIME VERNON CARTER

CO-ASESOR: DR. C. IGNACIO BERISTAIN GUEVARA

México D.F. a 15 de Noviembre de 2004