

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS  
DE MICROENCAPSULADOS POR HIDROCOLOIDES  
NATURALES OBTENIDOS POR SECADO POR  
ASPERSION Y DE LA RELACION CON SU  
ESTABILIDAD**

**TESIS QUE PRESENTA**

**CESAR IGNACIO BERISTAIN GUEVARA**

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**OCTUBRE DE 1996**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

## AGRADECIMIENTO

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt),  
por su apoyo económico brindado a través de la beca  
otorgada para la realización de los estudios de doctorado.  
(Registro No 84667)

Al Dr. Jaime Vernon Carter  
por su apoyo y dirección ofrecidos

A los Doctores: Mario G. Vizcarra M.  
Francisco Guzmán  
Gretchen Lapidus  
Jorge E. Puig A.  
Jorge F. Toro V.

por la revisión de la tesis.

## DEDICATORIA

A mis padres por darme  
la oportunidad de vivir.

A Paty por darme su apoyo  
y amor a cada instante.

A Brenda, Erick y Alejandro  
por ser el motivo de mi existencia y  
la fuente de ánimo y energía que  
necesité en los momentos más difíciles.

## RESUMEN

Se estudió el potencial de la goma de mezquite como agente encapsulante, para lo cual se microencapsuló aceite esencial de naranja utilizando emulsiones preparadas con goma de mezquite; como modelo y patrón de comparación, a la goma arábica. Las emulsiones preparadas con la goma de mezquite fueron estables durante el proceso de encapsulación al igual que las preparadas con la arábica. La capacidad de encapsulación de la goma de mezquite fue de 80.5% del aceite inicial, mientras que para la arábica se obtuvo el 93.5%. También se microencapsularon emulsiones de las mezclas de ambas gomas en relaciones 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20% de arábica-mezquite. La mayor cantidad de aceite encapsulado, correspondió a la mezcla de 60:40% arábica-mezquite, obteniéndose la misma capacidad que cuando se utilizó únicamente la goma arábica.

Se hizo un diseño factorial de 2x2x3 y se analizó el efecto de la temperatura del aire de entrada (200 y 240°C), la presión de atomización (4.5 y 5.5 bar) y el agente encapsulante utilizado (goma arábica, de mezquite y una mezcla 60:40 arábica-mezquite) en las características de los microencapsulados (aceite total y superficial, contenido de humedad y densidad). La evaluación estadística, mostró que el agente encapsulante y la temperatura influyeron en la retención del aceite, obteniéndose la mayor retención a 200°C, tanto para la goma arábica como para la mezcla de ambas que no mostraron diferencia significativa ( $\alpha < 0.05$ ) entre ellas, pero sí, con referencia a la goma de mezquite. Con respecto al aceite superficial, contenido de humedad y densidad, se encontró un efecto interactivo de la

temperatura y la presión, no habiendo influencia del agente encapsulante en estas variables de respuesta.

Un panel de jueces entrenados, evaluaron la aparición del sabor oxidado de los microencapsulados procesados en diferentes condiciones; encontrándose que cuando se usa la goma arábica o la mezcla 60-40% arábica-mezquite a 200°C y 4.5 bar, no se desarrolla el sabor oxidado en treinta días de almacenamiento a 35°C, mientras que al microencapsulado con goma de mezquite, se le detectó el sabor oxidado en el trigésimo día.

Se determinaron las isoterms de los microencapsulados de goma arábica y de mezquite obtenidos a 200°C y 4.5 bar, y se calcularon las funciones termodinámicas diferenciales e integrales, con las que se analizaron los cambios que sufren los microencapsulados en el proceso de sorción, y se determinó la 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 los microencapsulados a 35°C y a actividades de agua ( $a_w$ ) de 0.215 a 0.628, evaluando la aparición del sabor oxidado sensorialmente; las mejores condiciones de almacenamiento obtenidas fueron para los microencapsulados almacenados a  $a_w$  de 0.628, correspondientes al contenido de humedad en donde se encuentra la entropía mínima integral. Se analizó también, la formación de óxido de limoneno en los microencapsulados almacenados a 35°C y  $a_w(s)$  de 0.215, 0.318, 0.515 y 0.628, encontrando que en la medida que aumenta el  $a_w$ , la cantidad de óxido de limoneno disminuye. La menor formación de óxido de limoneno se obtuvo a la misma actividad de agua que corresponde a la entropía mínima.

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	i
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	vi
<b>LISTA DE TABLAS</b>	viii
<b>INTRODUCCION</b>	ix
<b>1.0 MARCO TEORICO</b>	1
1.1 Procesos de encapsulación.	1
1.1.1 Separación de fases o coacervación.	2
1.1.2 Proceso de extrusión centrífuga de multiorificio.	3
1.1.3 Aspersión en frío.	3
1.1.4 Inclusión compleja.	4
1.1.5 Proceso de fusión solidificación.	5
1.1.6 Cocrystalización.	5
1.1.7 Secado por aspersión.	6
1.2 Encapsulación de sabores.	8
1.3 Selección de agentes encapsulantes.	9
1.4 La goma de mezquite como agente encapsulante.	10
1.5 Aceite esencial de naranja.	12
1.6 Estabilidad.	14
1.6.1 Actividad de agua y velocidad de reacción.	14
1.7 Análisis Preliminar	19
<b>2.0 MATERIALES Y METODOS</b>	22
2.1 Materia Prima.	22
2.2 Viscosidad.	22
2.3 pH de los agentes encapsulantes.	22
2.4 Capacidad de absorción de agua y aceite.	23

2.5	Curvas de secado de las gomas.	24
2.6	Estabilidad de la emulsión.	24
2.7	Preparación de las soluciones.	25
2.8	Secado por aspersión.	25
2.9	Diseño experimental.	25
2.10	Contenido de humedad.	26
2.11	Densidad del polvo.	26
2.12	Aceite total.	27
2.13	Aceite superficial.	27
2.14	Isotermas de adsorción.	27
2.15	Almacenamiento.	29
2.16	Evaluación sensorial.	30
2.17	Determinación de óxido de limoneno.	31
2.18	Determinación de parámetros termodinámicos.	31
<b>3.0</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>35</b>
3.1	Viscosidad.	36
3.2	pH de los agentes encapsulantes.	37
3.3	Absorción de aceite y agua.	37
3.4	Curva de secado de las gomas	45
3.5	Estabilidad de la emulsión.	48
3.6	Microencapsulación.	51
3.6.1	Aceite total.	53
3.6.2	Aceite superficial.	55
3.6.3	Humedad.	55
3.6.4	Densidad.	56
3.7	Isotermas de adsorción.	57
3.8	Propiedades termodinámicas de los microencapsulados.	64

3.9 Almacenamiento y estabilidad.	79
3.9.1 Sabor oxidado.	79
3.9.2 Variables del proceso en el sabor oxidado	81
3.9.3 Efecto de la temperatura de almacenamiento en la oxidación.	82
3.9.4 Efecto de la humedad relativa de equilibrio en la oxidación.	85
<b>4.0 CONCLUSIONES.</b>	<b>91</b>
4.1 Recomendaciones	93
<b>5.0 NOMENCLATURA.</b>	<b>97</b>
<b>6.0 REFERENCIAS.</b>	<b>100</b>

## LISTA DE FIGURAS

### Figura

3.1	Absorción de agua de la goma arábica en función del tiempo	40
3.2	Absorción de agua de la goma de mezquite en función del tiempo	42
3.3	Absorción de aceite por la goma arábica en función del tiempo	43
3.4	Absorción de aceite de la goma de mezquite en función del tiempo	44
3.5	Contenido de humedad (b.s.) en función del tiempo para las gomas de arábica y de mezquite a 60°C.	46
3.6	Velocidad de secado de la goma arábica y de mezquite a 60°C.	47
3.7	Efecto en el porcentaje de mezcla en la retención de aceite esencial de naranja.	52
3.8	Isotermas de la goma arábica.	58
3.9	Isotermas de la goma de mezquite	59
3.10	Isotermas de los microencapsulados con goma arábica.	60
3.11	Isotermas de los microencapsulados con goma de mezquite.	61
3.12	Variación de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad en el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma arábica.	67
3.13	Variación de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad en el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma de mezquite.	68
3.14	Variación del calor isostérico de adsorción con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábica y de mezquite.	70
3.15	Variación de la entalpía integral a 25°C con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja con goma arábica y de mezquite.	71
3.16	Variación de la entropía integral y diferencial con el contenido de humedad para el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma arábica a 25°C.	73
3.17	Variación de la entropía integral y diferencial con el contenido de	74

	humedad para el microencapsulado de aceite esencial de naranja usando goma de mezquite a 25°C.	
3.18	Variación de la entropía integral con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábica.	76
3.19	Variación de la entropía integral con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma de mezquite.	77
3.20	Concentración de la mezcla de carvona y óxido de limoneno (1:1) en aceite esencial de naranja para inducir el sabor oxidado cuando es degustado a 50 ppm de nivel de aceite en agua.	80
3.21	Vida de anaquel del aceite de naranja encapsulado.	84
3.22	Efecto de la actividad de agua a 35°C en la formación de óxido de limoneno del encapsulado de aceite esencial de naranja usando goma arábica.	87
3.23	Efecto de la actividad de agua a 35°C en la formación de óxido de limoneno del encapsulado de aceite esencial de naranja usando goma de mezquite.	88

## LISTA DE TABLAS

### Tabla

2.1	Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.	29
3.1	Viscosidades de las soluciones acuosas al 30% de las mezclas de goma arábica y de mezquite.	36
3.2	pH de las soluciones acuosas preparadas con goma arábica y de mezquite.	37
3.3	Parámetros de absorción de agua y aceite para la goma arábica y de mezquite.	39
3.4	Efecto de las condiciones de proceso sobre las características de los microencapsulados.	53
3.5	Parámetros estimados a través de regresión no lineal para las ecuaciones de BET y GAB en gomas arábica y de mezquite.	63
3.6	Parámetros estimados a través de regresión no lineal para la ecuaciones de BET y GAB en microencapsulados con goma arábica y de mezquite.	64
3.7	Vida de anaquel de los microencapsulados de aceite esencial de naranja en función de la temperatura.	83
3.8	Vida de anaquel de los microencapsulados de aceite esencial de naranja a 35°C en función de la actividad de agua.	86

## INTRODUCCION

La industria de saborizantes representa sólo una pequeña parte pero muy representativa dentro de la alimentaria, debido a que el sabor de un producto es el factor más importante y determinante para que el consumidor adquiera ese producto nuevamente. Científicos e ingenieros han tratado de desarrollar productos económicos que presenten un sabor de frescura y que además tengan una vida de anaquel prolongada, por lo que se continúa trabajando en la generación de nuevos conocimientos para la encapsulación de sabores.

La idea es simple, y consiste en atrapar compuestos volátiles en pequeñas cápsulas que los mantengan intactos hasta que éstos sean necesitados por el consumidor; sin embargo, los conocimientos científicos y tecnológicos para lograr que esto sea posible, están aún en desarrollo.

En el presente trabajo se propuso a la goma de mezquite como un nuevo agente encapsulante usando secado de aspersion como método de encapsulación, y se estudiaron las causas que afectan el deterioro de los microencapsulados durante su almacenamiento. Fueron puestos en consideración tres aspectos:

Primero se utilizó la goma de mezquite (*Prosopis juliflora*), la cual es un hidrocoloide natural y se analizó su potencial como agente encapsulante, tomando en consideración que su distribución dentro de la República Mexicana es abundante, por lo que puede traer mayores beneficios económicos y sociales que los logrados tradicionalmente con otros materiales. La goma de mezquite se puede utilizar como sustituto parcial o total de la goma arábica, la cual es el hidrocoloide natural más extensamente usado en

el mundo, siendo un producto de importación proveniente principalmente de Sudán. La goma arábica se ha escaseado en los últimos años, lo que ha ocasionado un aumento en su precio, debido a las tremendas sequías que han sufrido las regiones tradicionalmente productoras de este producto.

En segundo lugar; se utilizó secado por aspersion como método de encapsulación, el cual fue el primer proceso y el que más se ha utilizado para la encapsulación de sabores (Reineccius, 1988). Se estudiaron las condiciones de procesamiento que afectan la calidad de los microencapsulados usando goma de mezquite y mezclas de goma arábica y de mezquite como coadyuvantes, lo cual es de importancia científica y económica para todos aquellos interesados en la encapsulación de sabores.

Finalmente a través de propiedades termodinámicas diferenciales e integrales, se estudiaron las características de sorción de agua de los microencapsulados, para poder explicar los cambios físicos y químicos que sufren los productos; además, se presenta una metodología para predecir las condiciones de máxima estabilidad de los microencapsulados.

Mediante los estudios realizados en este trabajo, se pueden hacer las recomendaciones de las condiciones adecuadas de almacenamiento y empaquetado de los microencapsulados de aceite esencial de naranja con el propósito de que el producto se encuentre en las mejores condiciones posibles.

## 1.0 MARCO TEORICO

La encapsulación es el proceso a través del cual un material activo es envuelto con una película continua y compacta de un polímero o es uniformemente distribuido en la matriz del material (Moreau y Rosenberg, 1993). Cuando el tamaño de partícula del producto terminado es menor a 500  $\mu\text{m}$  se le denomina microcápsula, y al proceso microencapsulación. La microencapsulación, es la tecnología que se utiliza para empacar materiales sólidos, líquidos o gaseosos, en microencápsulas cerradas que pueden liberar su contenido, a una velocidad controlada bajo condiciones específicas (Sparks, 1981). En el encapsulado, la porción activa se denomina núcleo, fase interna o relleno y al material encapsulante, se le llama coraza que es el recubrimiento o pared del material, el cual puede variar en su espesor o en el número de capas (Diziezak, 1988).

Los propósitos generales para microencapsular son: hacer que los líquidos se comporten como sólidos para separar materiales reactivos, reducir la toxicidad de materiales, proteger compuestos del medio ambiente, reducir la volatilidad y flamabilidad de líquidos y, finalmente; enmascarar el sabor de compuestos amargos (Balassa y Fanger 1971).

### 1.1 Procesos de encapsulación.

Existen numerosos procesos de encapsulación que han sido desarrollados. En esta sección la discusión está limitada solo a aquellos que han sido evaluados o comercializados para la microencapsulación de sabores (aceites esenciales de cítricos, oleoresinas de especias, aceite de ajo y cebolla, etc.). Estos incluyen coacervación, extrusión, atomización en frío,

inclusión compleja, fusión-solidificación, cocrystalización y secado por aspersion. Este último es el proceso más utilizado en la industria.

#### 1.1.1 Separación de fases o coacervación.

El proceso consiste en tres etapas: primero; se mezclan la fase continua, el material que va a ser encapsulado y el agente encapsulante. En la segunda etapa, el agente encapsulante forma una capa uniforme alrededor del producto que se desea encapsular, lo cual se logra variando el pH, temperatura o composición, y como resultado se precipitan las microcápsulas (coacervación), finalmente; el agente encapsulante es solidificado aplicando calor o removiendo el solvente (Bakan, 1973). Las microcápsulas son usualmente colectadas por filtración o centrifugación, y posteriormente pueden requerir algún tratamiento adicional para remover el exceso de humedad. La coacervación simple únicamente contiene un soluto coloidal (por ejem., gelatina) y la coacervación compleja, que involucra más de un soluto (por ejem., gelatina y goma de acacia).

El método de coacervación es muy eficiente pero muy costoso y no es utilizado en la industria alimentaria. Su potencial ha sido evaluado en la encapsulación de sabores; sin embargo, la tecnología no es factible comercialmente debido a su costo y a las dificultades encontradas con la cantidad de producto que puede ser incorporado en las microcápsulas y a las dificultades de encontrar un agente encapsulante que sea aprobado por los organismos internacionales para aplicarse en los productos alimenticios (Dziezak, 1988).

### 1.1.2. Proceso de extrusión centrífuga de multiorificio.

Este proceso ha sido utilizado comercialmente para transformar sabores; principalmente, aceites esenciales en materiales sólidos, lo que resulta particularmente útil para sustancias termolábiles.

El proceso de extrusión centrífuga de multiorificio es un método de encapsulación a bajas temperaturas, que trabaja con una mezcla formada por un material de relleno y algún carbohidrato fundido; la mezcla se introduce en un baño de líquido deshidratante por un tiempo determinado, de manera que al contacto con el líquido, el material de cubierta que forma la matriz encapsulada se endurezca y entrampe al núcleo. Los sabores que se encapsulan de esta forma son solubles en agua fría o caliente, por lo que se aplican a las mezclas secas para pastel y a los postres de gelatina. Aproximadamente 100 sabores han sido encapsulados por extrusión (Dziezack, 1988), aunque la cantidad del producto encapsulado es mucho menor que aquel que se encapsula mediante el secado por aspersion.

### 1.1.3 Aspersion en frío.

Este método es muy similar al secado por aspersion, ya que en ambos se involucra la dispersion del núcleo dentro de una cubierta emulsionada en un ambiente controlado. La diferencia principal se encuentra en la temperatura del aire utilizado en la cámara; y en segundo lugar, en el tipo de recubrimiento usado. En secado por aspersion se utiliza aire caliente, el cual volatiliza al solvente de la dispersion que contiene al núcleo. En contraste, el método de aspersion en frío utiliza aire a temperatura ambiente o de refrigeración, (i.e., a temperaturas menores que el punto de solidificación del

recubrimiento, el cual es normalmente una grasa fundida o una cera). También se utilizan otros materiales de encapsulación con puntos de fusión relativamente bajos.

El encapsulado obtenido de esta forma es insoluble en agua, pero desprende su contenido cuando la temperatura se aproxima a la del punto de fusión del material usado en la coraza. Por esta razón, el producto es usado para proteger materiales solubles en agua. Este método se utiliza para la encapsulación de sabores en estado sólido, y también para aquellos materiales que no son solubles en soluciones acuosas (Dziezak, 1988).

#### 1.1.4 Inclusión Compleja.

La inclusión compleja, también conocida como encapsulación molecular, utiliza beta ciclodextrinas para atrapar moléculas cíclicas formadas por polímeros de glucosa que consisten en siete unidades de glucopiranosas unidas en la posición 1-4 (Paginton, 1985). Este tipo de moléculas tienen una estructura en forma de dona con un hueco en el centro, el cual permite que se formen complejos con muchos sabores y vitaminas. La beta ciclodextrina tiene una solubilidad limitada, un centro hidrofóbico y una superficie exterior relativamente hidrofílica, los cuales intervienen en la formación de compuestos complejos. Las moléculas de beta ciclodextrina forman compuestos de inclusión con compuestos que pueden acoplarse dimensionalmente dentro de su cavidad. Estos complejos se producen mediante una reacción que se lleva a cabo en presencia de agua. Las moléculas de agua, que ocupan la cavidad no polar de la molécula de la beta ciclodextrina, son rápidamente sustituidas por moléculas de menor polaridad correspondientes a los compuestos del sabor o a las vitaminas. El complejo

obtenido es muy estable, precipita en la solución y puede ser recuperado por filtración, y después secado por métodos convencionales. El contenido del material encapsulado es generalmente del 8 al 10% p/p respecto al producto final (Westing et al., 1988).

#### 1.1.5. Proceso de fusión-solidificación.

Recientemente, se introdujeron al mercado de los Estados Unidos de América, productos obtenidos mediante una nueva tecnología llamada fusión-solidificación (Popplewell et al. (1995). Este es un proceso versátil, escalable y económico, en donde los productos pueden ser formulados con una gran variedad de sabores, colores y matrices de diferentes materiales. Los productos se reportan con una vida de anaquel prolongada y pueden ser obtenidos del tamaño requerido de acuerdo a una aplicación específica.

El proceso involucra las siguientes etapas: mezcla en seco de los ingredientes de la matriz, calentamiento para inducir la fusión de la matriz, mezclado del saborizante o colorante dentro de la matriz fundida y moldeado del producto del tamaño y forma deseado. La patente de este proceso está pendiente y los detalles del proceso se mantienen en secreto por el fabricante.

#### 1.1.6. Cocrystalización.

La cocrystalización ha sido catalogada como una de las áreas más estimulantes de la investigación en encapsulación (Jackson y Lee, 1991), ya que el método es relativamente simple y requiere de un medio de encapsulación que no es costoso. El método consiste en una cristalización en la cual, la estructura de cristal de la sacarosa es modificada para producir un

conglomerado, ya que los cristales típicos de sacarosa son sólidos, monoclinicos y esféricos en su forma, y no permiten la encapsulación. La cocrystalización consiste, en concentrar un jarabe de sacarosa y sobresaturarlo hasta que se encuentre en la zona labil para inducir la formación de aglomerados irregulares, los cuales resultan de una velocidad de cristalización incontrolable (Beristain et al., 1994). Esta última estructura irregular provee una configuración porosa que permite la adición del material que se desea encapsular (Chen et al., 1988). La adición de este segundo material es muy importante (Awad y Chen, 1993) ya que juega dos papeles muy importantes en la producción de cocrystalizados: primero; inhibe una cristalización prematura, permitiendo que el proceso se efectúe a velocidades reproducibles y segundo; mejora la funcionalidad del producto. La cocrystalización ha sido usada para entrapar sabores de alimentos tales como aceites esenciales, jugos de frutas y sabores secos (Chen et al., 1988, Beristain et al., 1994b; Beristain et al., 1995).

#### 1.1.7. Secado por aspersion.

Existen varios métodos de encapsulación de sabores para su aplicación en alimentos pero el secado por aspersion continúa dominando a nivel comercial (Popplewell, 1995), además de ser el método de encapsulación que más se utiliza para la obtención de sabores secos (Reineccius, 1988). Aunque es considerado con frecuencia como un proceso de deshidratación, también puede ser utilizado como un proceso de encapsulación (Dziezac, 1988). La etapa inicial en el secado por aspersion, es la selección del material coadyuvante. Una vez que ha sido seleccionado el coadyuvante, es hidratado para alcanzar el nivel óptimo de sólidos.

Se ha visto que un incremento en el nivel de los sólidos de la solución de entrada, no solo mejora la retención del sabor, sino aumenta el rendimiento; sin embargo, existe un nivel óptimo en los sólidos de la solución de alimentación que depende del coadyuvante usado (Kerkhof y Thijssen, 1977). El incremento de sólidos a la entrada afecta las características de evaporación y generalmente se tiene un incremento en el tamaño de partícula y en la densidad del producto (Masters, 1985). Una vez hidratado el coadyuvante se mezcla con el material saborizante para formar una emulsión, la cual se alimenta a un secador y se atomiza dentro de una corriente de aire, evaporándose el agua rápidamente. Las partículas del coadyuvante forman una pared alrededor de los constituyentes volátiles del sabor, y algunas partículas del sabor se distribuyen sobre el coadyuvante (Mutka y Nelson, 1988). El polvo se recobra a través de ciclones colectores, se atomiza, y finalmente se empaca.

El efecto del coadyuvante en el secado, se debe a que algunos coadyuvantes llegan a formar soluciones muy viscosas a contenidos bajos de sólidos, lo que proporciona una pobre retención ; además, los que son buenos emulsificantes y formadores de películas, producen una mejor retención, que aquellos que carecen de estas propiedades. Cargas con alto contenido de saborizantes por lo general dan una pobre retención (Reineccius, 1988). Debido a este fenómeno, la mayoría de los productos son deshidratados en una relación 4:1 de sólidos-sabor.

Los microencapsulados obtenidos usando secado por aspersión, contienen cierta cantidad de material saborizante en el exterior de la superficie de las partículas y se les denomina aceite superficial. Se supone que el aceite superficial debe ser minimizado, porque influye en la estabilidad del producto; sin embargo, varios estudios realizados (Anandaraman y

Reineccius, 1986; Risch y Reineccius, 1988; Anker y Reineccius, 1988) muestran que no tiene influencia. Subramaniam (1984) menciona que los procesos de encapsulación patentados no son muy diferentes desde el punto de vista del proceso. Pero sí, en la selección del agente encapsulante así como en los niveles de sabor utilizado.

## 1.2 Encapsulación de sabores

La encapsulación de sabores ha sido utilizada extensivamente en la industria de los alimentos. Los sabores se encapsulan por varias razones (Reineccius, 1991): a) primordialmente para retener las propiedades saborizantes del alimento durante su almacenamiento, ya que como los sabores son volátiles, éstos se pueden evaporar en forma rápida de la matriz del alimento durante su almacenamiento; b) dar protección al sabor de las interacciones no deseables con el alimento; c) minimizar las interacciones sabor-sabor, pues si el sabor contiene constituyentes reactivos aldehídos y aminas que pueden formar bases de Schiff, el sabor se puede dividir en dos partes, una conteniendo aldehídos y la otra aminas, por lo que cada sabor se puede encapsular por separado y mezclarlos en el producto terminado; d) proteger al producto en contra de reacciones inducidas por la luz u oxidación, ya que la oxidación es el principal problema que se presenta en los productos que contienen aceites cítricos; y e) controlar la liberación del sabor.

Algunos componentes del sabor son muy susceptibles a la isomerización, autooxidación y degradación fotoquímica.

### 1.3. Selección de agentes encapsulantes.

La encapsulación de sabores depende principalmente del agente encapsulante. Los agentes encapsulantes son seleccionados dependiendo de la naturaleza química de los componentes del sabor, del proceso de encapsulación utilizado y del uso que se le dé a las microcápsulas. Las cápsulas de sabores son adicionadas a los alimentos, de ahí que un requisito fundamental es que el material de la pared debe ser comestible, no tóxico y libre de olores fuertes. Otra consideración importante es que la matriz debe de ser relativamente inerte a los compuestos del sabor, así como a los componentes del alimento.

Existen un gran número de agentes encapsulantes disponibles que se utilizan en la encapsulación de sabores; pero cada uno de estos materiales tiene sus limitaciones (Inglett et al., 1988). Los almidones modificados químicamente han demostrado tener una excelente retención de volátiles durante el secado, pero una protección pobre a la oxidación; los almidones parcialmente hidrolizados (por ejem., maltodextrinas y jarabe de sólidos de glucosa) dan una excelente protección en contra de la oxidación del sabor encapsulado pero pobre retención de volátiles, y sus propiedades emulsificantes son malas. La goma arábiga ha sido el agente encapsulante seleccionado por muchos años por tener excelentes propiedades emulsificantes y buena retención de volátiles. Sin embargo, la protección en contra de la oxidación del encapsulado es limitada, aunado a que en años recientes su costo y disponibilidad han sido limitantes para su uso (Trubiano y Lacourse, 1988; Inglett et al., 1988). La selección de mezclas comercialmente disponibles es una alternativa que puede dar una retención y vida de anaquel aceptables. Sin embargo, las investigaciones continúan en desarrollo para

obtener un agente encapsulante de igual o mejor calidad que la goma arábica pero a un precio más reducido.

#### **1.4 La goma de mezquite como agente encapsulante.**

La goma de mezquite es un polielectrolito; es decir, una macromolécula que posee una cantidad de grupos ionizables ( $-\text{COO}^-\text{H}^+$ ). Sus moléculas en disolución se disocian formando un macroión polivalente y una gran cantidad de contraiones de carga contraria. El macroión posee una carga que da origen a un potente campo eléctrico que atrae a los contraiones; la naturaleza e intensidad de esta interacción influye grandemente en la conformación que adoptará el polielectrolito en solución.

Análisis de la goma de mezquite (*Prosopis juliflora*) indican que es una sal neutra de un polisacárido ácido altamente ramificado constituido principalmente por residuos de L-arabinosa, D-galactosa, ácido 4-O metil-D-glucurónico y L-ramnosa en una relación molar 2:4:1:1 (Aspinall y Whitehead, 1970).

La goma arábica (*Acacia senegal*) se encuentra constituida prácticamente por los mismos grupos que integran a la goma de mezquite, pero en una relación molar 4:2:1:1. En este respecto resulta sorprendente que la estructura y composición de la goma de mezquite sea más parecida a la de *Acacia senegal* que a la de cualquier otra acacia, considerando que existen más de 900 especies de este género en el mundo (Anderson y Weiping, 1990).

El peso molecular promedio de la goma arábica está en el intervalo de 250 000 a 580 000 daltons (Meer, 1976), y existen valores reportados que van desde 250 000 hasta 1 200 000 daltons (Enriquez

et al., 1989). En términos generales, se reporta que la goma de mezquite tiene un peso mayor que la arábica (Smith y Montgomery, 1959; Vernon Carter et al., 1986). Los pesos moleculares calculados, usando a la viscosidad intrínseca y empleando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Ross-Murphy, 1994), son de 584 000 y 2 120 864 daltons para las gomas arábica y de mezquite, respectivamente. La viscosidad intrínseca de las gomas es de 17 ml/gr para la arábica y de 34 ml/gr para la de mezquite (Anderson y Weiping, 1989; 1990); las constantes de Staudinger usadas en la ecuación fueron las reportadas para la goma arábica por Glicksman, (1969).

El mezquite es una planta originaria de México, típica de las zonas áridas y se encuentra principalmente en los Estados del Norte y Centro, así como en las planicies costeras (Martínez et al., 1976). En muchos lugares de nuestro país esta planta ha sido considerada como maleza indeseable y es combatida en algunas regiones debido a que se le atribuye una gran agresividad y competencia con especies forrajeras. El mezquite (*Prosopis juliflora*) pertenece a la familia de las leguminosas, y desde la antigüedad constituyó una fuente de obtención de diversos productos para los pobladores de las zonas áridas del Norte de América. En la actualidad se siguen obteniendo algunos beneficios, pero en escala reducida.

La goma de mezquite fue estudiada como emulsificante y estabilizante de soluciones de aceite-agua (Vernon y Sherman, 1980a,b; 1981a,b,c ; Vernon et al., 1984; Vernon et al., 1986, b,c), encontrándose que la goma de mezquite se puede utilizar total o parcialmente en lugar de la arábica como agente estabilizador de emulsiones, llegando incluso a brindar una estabilidad mayor a los sistemas que la incorporan. Las propiedades reológicas de las emulsiones y de las películas interfaciales de ambas gomas son influenciadas por el pH y el tiempo de añejamiento.

Con respecto a la factibilidad como agente encapsulante, está reportado un trabajo sobre la elaboración de microcápsulas con goma de mezquite por el método de coacervación de tipo complejo (Vernon et al., 1986a), en donde se encontraron que las microcápsulas elaboradas con una razón de goma de mezquite-gelatina 4.75:1, 5:1 y 10:1, fueron perfectamente esféricas al ser observadas en el microscopio. También reportaron que la permeabilidad de las microcápsulas hechas con goma de mezquite-gelatina fue menor a la de la goma arábica-gelatina. En las pruebas de rancidez oxidativa, estos autores encontraron que no existe diferencia entre la porosidad de las películas formadas de goma arábica-gelatina con las de goma de mezquite-gelatina, ya que ambas microcápsulas previenen la rancidez oxidativa por un tiempo de 22-28 días, comparadas con 8 días del aceite de maíz sin encapsular. Es importante señalar que el método de coacervación compleja, es muy eficiente, pero no es usado en la industria alimentaria debido a su costo alto (Dziezac, 1988).

### **1.5 Aceite esencial de naranja**

El aceite esencial de naranja consiste en una mezcla de mono y sesquiterpenos, aldehídos y alcoholes. Los hidrocarburos monoterpénicos representan más del 96% del aceite. El principal constituyente es el de limoneno que varía del 83 al 97% (Shaw, 1979.)

La fracción de hidrocarburos está constituida por varios hidrocarburos insaturados, los cuales varían en el grado de insaturación. Los terpenos tienden a deteriorarse rápidamente y a desarrollar sabores indeseables como resultado de la susceptibilidad a oxidarse y a transformaciones fotoquímicas.

Debido a la compleja naturaleza de los aceites esenciales en general, monitorear la degradación de los terpenos ha sido un reto para la investigación.

La determinación de peróxido de hidrógeno durante el almacenamiento del aceite esencial, ha sido un método utilizado para medir la estabilidad en general, sin medir la estabilidad de algún hidrocarburo determinado.

Widmark y Blohm (1957) investigaron la relación entre el valor de peróxido e hidrocarburos terpénicos  $\Delta^3$ -careno,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno y d-limoneno. Estos autores encontraron que el  $\Delta^3$ -careno es el terpeno que más fácilmente se oxida, seguido del  $\alpha$ -pineno y del d-limoneno. El  $\beta$ -pineno mostró una oxidación más lenta.

Pokorny et al., (1972) monitorearon la oxidación del aceite esencial de naranja usando evaluación sensorial y absorción de oxígeno y reportaron que 300 microequivalentes de oxígeno por gramo de aceite esencial causa significantes cambios en la calidad del sabor.

Anandaraman y Reineccius (1986) estudiaron la estabilidad del aceite esencial de naranja encapsulado con maltodextrinas de diferentes equivalentes de dextrosa y midieron con cromatografía de gases, la formación de óxido de limoneno y de carvona, que se reportan como los primeros compuestos que aparecieron. Estos fueron tomados como indicadores de la oxidación de aceite. La concentración de óxidos de limoneno y de carvona fueron relacionados con datos de evaluación sensorial, con el propósito de obtener un índice de oxidación. La concentración de óxido de limoneno al final de la prueba de vida de anaquel osciló entre 1.42 y 4.48 mg/g de aceite, y del óxido de carvona fue de 2.5 a 4 mg/g de aceite. Estos autores proponen que se puede utilizar 2 mg de óxido de limoneno o de carvona por g de aceite

esencial como un valor práctico para el final de una prueba de vida de anaquel.

## 1.6 Estabilidad

Durante el almacenamiento y procesamiento de alimentos existen cambios físicos, químicos y microbiológicos, los cambios son particularmente influenciados por el contenido de humedad de los alimentos, la actividad de agua ( $a_w$ ) y la temperatura durante el almacenamiento. La actividad del agua de los alimentos a temperaturas altas juega un papel importante durante el procesamiento por secado y el almacenamiento, especialmente en países tropicales (Bandyopadhyay et al., 1980).

### 1.6.1 Actividad del agua y velocidad de reacción.

Las isotermas de sorción representan la relación fundamental entre la actividad del agua y el contenido de humedad del alimento a presión constante. Las isotermas son usadas extensamente para estudiar las propiedades de sorción de materiales alimenticios. La isoterma típica de forma sigmoideal tiene tres regiones: una región inicial convexa que llega a valores de  $a_w$  de 0.1-0.2, una porción lineal que abarca desde 0.2 hasta aproximadamente 0.5, y una región final cóncava para valores superiores (Mazza, 1980; Van de Berg y Bruin, 1981).

La influencia de la actividad del agua en la velocidad de reacción en sistemas de alimentos ha sido estudiada extensivamente. El agua contenida en la región de monocapa, es mantenida por fuertes enlaces hidrofílicos en sitios polares del alimento, lo que hace que no se encuentre disponible para

solvatar reactantes. En la segunda región, el agua se encuentra más débilmente ligada mediante enlaces de hidrógeno dentro de los poros o estructura de la matriz, y su movilidad se incrementa; por lo que la velocidad de reacción aumenta, ya que el agua actúa como un medio en el cual existe suficiente movilidad de los reactantes, permitiéndoles interactuar. Esta región de multicapas puede ser considerada como la fase de transición entre la región inicial y final de la isoterma. El agua menos firmemente ligada, se encuentra a actividades superiores a 0.5. En esta región, el agua condensada está mecánicamente atrapada en los espacios vacíos del alimento. Como la actividad del agua se incrementa, la velocidad de algunas reacciones disminuye como resultado de la dilución de algunas especies reaccionantes en la fase acuosa disponible.

Regiones específicas de actividad del agua están asociadas frecuentemente con la susceptibilidad a reacciones químicas, cambios físicos y crecimiento microbiológico.

Las relaciones de equilibrio de la goma de mezquite y de las condiciones ambientales requeridas para interpretar los diferentes mecanismos que contribuyen a la selección de las condiciones de almacenamiento (humedad y temperatura), no se encuentran en la literatura. Por lo tanto, tampoco están disponibles las relaciones de equilibrio para los microencapsulados de naranja. Consecuentemente, en el presente trabajo se tuvieron que elaborar las isotermas de sorción para la goma de mezquite así como de los microencapsulados de aceite esencial de naranja.

Las ecuaciones más utilizadas en la predicción de las condiciones de máxima estabilidad de un alimento deshidratado son la de BET y la de GAB (Labuza, 1974; Toupin et al., 1983; Bizot, 1983; Iglesias y Chirife, 1984; Aguerre et al., 1984; Mazza, 1986). La ecuación de BET (Brunauer et al.,

1938) fue obtenida a partir de un modelo de adsorción cinético multicapa que no toma en cuenta la atracción entre las moléculas del adsorbato. Esta ecuación ha sido utilizada en el intervalo de  $a_w$  de 0.0 a 0.5, para calcular el valor de monocapa considerado por algunos autores como punto de máxima estabilidad. Por otro lado, otros autores han demostrado que no es aplicable en muchos casos (Karel y Nickerson, 1964; Labuza, 1968). En los últimos años ha sido utilizada ampliamente la ecuación de Guggenheim, Anderson and Boer (GAB) para describir el comportamiento de sorción de los alimentos (Bizot, 1983; Lomauro et al., 1985 a, b). La ecuación de tres parámetros de GAB se ajusta a las isothermas de los alimentos en un intervalo de  $a_w$  de 0.1-0.9. Esta ecuación introduce un estado de sorción del agua diferente para las moléculas de agua, postulando que el estado de las moléculas en la segunda y tercera capa son iguales entre sí, pero diferentes al agua en estado líquido. En la ecuación clásica de BET, las moléculas de sorbato en la primera y segunda capa son iguales que la del estado líquido, mientras que la isoterma de GAB contiene una tercera constante que mide las diferencias entre el potencial químico estándar de las moléculas del segundo estado de sorción y la del agua líquida; la ecuación de GAB evalúa mejor el valor de monocapa, sin embargo, no ha sido aplicable a algunos productos como la piña y el ácido galacturónico (Bizot, 1983).

La Termodinámica se ha empleado con éxito para entender el comportamiento y la estructura del agua de la superficie y del interior de los alimentos (Rizvi y Benado, 1984). Dado que existe la controversia de si la isoterma de adsorción o la de desorción representan un verdadero equilibrio termodinámico, al menos puede suponerse un estado de pseudoequilibrio (Nunes y Rotstein, 1991) cuyos valores numéricos no son exactos, pero se consideran como buenas aproximaciones. Además, varios autores (Johnston

y Duchworth, 1985; Bizot et al., 1985; Weisser, 1986) han encontrado evidencia experimental de que las isotermas de adsorción representan estados de verdadero equilibrio termodinámico.

Las isotermas de sorción de agua de los alimentos son de considerable interés práctico y han sido sujetas a varios tratamientos matemáticos y termodinámicos (Iglesias et al., 1976; Hill y Rizvi, 1982; Beristain y Azuara, 1990; Nunes y Rotstein, 1991; Azuara et al., 1992a; Beristain et al., 1992).

De las isotermas 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 alimento seco-agua; 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.

Los parámetros termodinámicos pueden ser relacionados para establecer las condiciones óptimas de almacenamiento de productos deshidratados, y en los últimos años se han reportado trabajos que abordan el problema desde el punto de vista termodinámico (Rizvi y Benado, 1984; Lemaguer, 1985; Rizvi, 1986; Beristain y Azuara, 1990). Algunos de ellos se han dirigido al cálculo de los cambios de entalpía ( $\Delta H$ ), de entropía ( $\Delta S$ ) y de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ); y otros, a encontrar una ecuación que represente adecuadamente toda la isoterma del alimento (Rotstein y Cornish, 1978; Ratti, et al., 1989).

Un método alternativo para calcular calores isostéricos fue desarrollado por Othmer (1940), en el cual se supone que el calor de sorción puede variar

una boquilla neumática, atomiza partículas dentro de la cámara de secado, en la cual se pone en contacto con aire caliente. Posteriormente, por efecto del aire, el producto es llevado hasta el ciclón en donde se realiza la separación del aire caliente y el producto. El aire es descargado hacia la atmósfera y el producto es depositado en un colector.

Aunque existen varios factores que controlan la encapsulación, la mayoría de los trabajos han sido realizados variando un solo factor y manteniendo constante el resto de las condiciones de procesamiento (Rish y Reineccius, 1988; Anker y Reineccius, 1988; Chang et al., 1988; Bangs y Reineccius, 1990); motivo por el cual, en el desarrollo de la metodología descrita en el capítulo de Materiales y Métodos, se toma en consideración el estudio de la interacción existente entre la temperatura del aire, presión de atomización y agente encapsulante para obtener las condiciones en donde se tiene la menor pérdida de aceite esencial encapsulado.

La temperatura del aire a la entrada del secador, fue seleccionada con base a lo recomendado en la bibliografía, ya que la mayoría de los estudios realizados con aceite esencial de naranja utilizan 200°C. También se utilizó una temperatura mayor, dado que Anker y Reineccius, (1988) mencionan temperaturas de 280°C como buenas para la retención de sabores. En el equipo utilizado para este trabajo, se observa que a temperaturas de 250°C o mayores, el producto se pega en las paredes y también cambia a un color ligeramente más oscuro; por lo cual, se escogieron las temperaturas de 200 y 240°C como las temperaturas de operación.

La presión de atomización recomendada por el manual de operación del equipo es de 4.5 bar y la presión máxima de 8 bar. En las pruebas preliminares se observó que al utilizarse presiones de atomización mayores a 6 bar, se dificulta la obtención del producto, ya que éste se pega mucho sobre

las paredes por lo cual, se seleccionaron como presiones de operación 4.5 y 5.5 bar.

Para estudiar el efecto del agente encapsulante, se consideró comparar a la goma de mezquite con la goma arábica, y también hacer una combinación de ambas para analizar el efecto de la mezcla.

De acuerdo a lo anterior se planteó un diseño factorial de  $2 \times 2 \times 3$ , el cual está descrito en los Materiales y Métodos.

Para el almacenamiento con un control de la humedad relativa, se seleccionó la temperatura de  $35^{\circ}\text{C}$  por ser la temperatura que recomienda Labuza y Schimidl, (1985) como temperatura apropiada para pruebas de vida de anaquel; y además, por ser esta temperatura muy cercana a la utilizada ( $37^{\circ}\text{C}$ ) por Anker y Reineccius (1988), el cual es el único trabajo que ha reportado almacenamiento de microencapsulados de naranja a diferentes humedades relativas.

Durante el almacenamiento, además de la evaluación sensorial realizada a los microencapsulados, se cuantificó la formación de óxido de limoneno, con el propósito de tener una referencia de la formación del sabor oxidado ya que el óxido de limoneno es un compuesto precursor de este sabor.

## **2.0 MATERIALES Y METODOS.**

### **2.1 Materia Prima.**

Se recolectaron exudados de goma de mezquite en forma de lágrimas en el Estado de San Luis Potosí. La goma cruda fue limpiada manualmente y clasificada en distintos grados de acuerdo a su color, utilizándose aquellas de color más claro. La goma fue dispersada en agua destilada, clarificada por filtración y secada en un secador de aspersion, en donde las temperaturas de entrada y salida fueron de 180 y 90°C, respectivamente. El producto obtenido era un polvo fino y limpio. La goma arábica fue adquirida de Industrias Ragar, S.A. (México D.F.). El aceite esencial de naranja fue obtenido de Derivados Veracruzanos, S.A. de C.V. (La Orduña, Veracruz). Las soluciones acuosas empleadas en las pruebas analíticas se prepararon con gomas arábica y de mezquite libres de humedad. La humedad de las gomas se eliminó poniéndolas en contacto con  $P_2O_5$  por dos semanas.

### **2.2 Viscosidad.**

La viscosidad relativa de la solución a  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  se determinó en un viscosímetro Brookfield RTV a 50 r.p.m. usando la aguja No. 2.

### **2.3 pH de los agentes encapsulantes.**

El pH de los agentes encapsulantes en estado seco fue determinado por el método descrito por Gran (1952). Se prepararon soluciones acuosas a 5, 10, 20 y 40% de sólidos (p/p) y se les determinó el pH usando un

potenciómetro Orion modelo 420 A. El pH del agente encapsulante seco se estimó por extrapolación.

#### **2.4 Capacidad de absorción de agua y aceite.**

La absorción espontánea de agua de la goma arábiga y de mezquite en forma de polvo fue determinada a 23, 35 y 45°C, usando un equipo similar al propuesto por Torgersen y Toledo (1977). El equipo consiste de una pipeta de un ml graduada en 1/100 ml, la cual se conecta a través de una manguera Tygon a un monitor bacteriológico de campo de material plástico (Corporación Millipore, Milford, Mass, E.U.A.). El monitor de campo tiene 4 mm de diámetro y 5 mm de profundidad entre el fondo y la tapa. El filtro del monitor fue removido y reemplazado con papel filtro Whatman No 1.

Para medir el agua o el aceite absorbido, la pipeta se coloca en una posición horizontal al mismo nivel que el papel filtro. La pipeta y la manguera se llenan con agua o aceite según sea el caso, a través del monitor abierto hasta que el menisco pase la marca cero en la pipeta. Posteriormente se coloca el papel filtro en el monitor de campo y se permite que sea mojado por el agua. El exceso de agua es removido con material absorbente (Kimpwipes) hasta que el menisco se desplaza a la marca cero de la pipeta. Después de balancear el equipo, se colocan exactamente 0.2 g de muestra sobre el papel filtro en el monitor bacteriológico y se le coloca la tapa. Para medir el volumen de líquido absorbido por la muestra, se observa el movimiento del menisco en función del tiempo y se toma el volumen desplazado en ml en la pipeta. A temperaturas elevadas, la absorción fue corregida por pérdida de agua por evaporación, corriendo contra un blanco (equipo sin muestra).

## 2.5 Curvas de secado de las gomas.

Se prepararon soluciones acuosas a 40% (b.h) de las gomas de mezquite y arábica. Se tomaron alicuotas de 15 g de las soluciones y se colocaron en cajas petri por duplicado, las cuales se secaron isotérmicamente en una estufa a 60°C. Las muestras se removieron periódicamente para pesarse en una balanza Ohaus 420 A y determinarse la pérdida de humedad. A las muestras se les determinó visualmente, la formación de una película en la superficie para cuantificar el periodo de velocidad constante de acuerdo a lo reportado por Menting y Hoogstad (1967) y Bangs y Reineccius (1990).

## 2.6 Estabilidad de la emulsión.

La estabilidad de la emulsión preparada con goma arábica o de mezquite fue realizada de acuerdo a lo propuesto por Elizalde et al. (1988). Para ello, se mezclaron 50 ml de aceite de maíz y 50 ml de una solución de goma arábica o de mezquite al 1% (p/p), utilizando un agitador Cole Parmer a su máxima velocidad 5000 rpm durante 3 min. Durante la agitación, la temperatura se mantuvo a 4 - 5°C. Se almacenaron por duplicado 10 ml de las emulsiones preparadas a 45°C durante 24 h y se tomaron 5 ml del fondo de la emulsión para determinarse el contenido de humedad por el método de destilación con tolueno (Rish y Reineccius, 1988). La estabilidad de la emulsión (EI), después de las 24 h se calculó como sigue:

$$EI = \frac{Me^{24h} - Mi}{Mi} \quad (2.1)$$

donde  $M^{24h}$  es el contenido de humedad en la emulsión después de 24 h y  $M_i$  el contenido inicial de humedad en la emulsión.

## **2.7 Preparación de las soluciones.**

Se prepararon soluciones al 30% (p/p) de goma arábica, de goma de mezquite y de mezclas de ambas gomas en proporciones de 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20% (p/p) en agua deionizada mediante calentamiento a 80° C y agitación constante. Las soluciones se cubrieron y se dejaron reposar una noche a temperatura ambiente.

Las emulsiones se prepararon homogenizando el aceite esencial de naranja en una relación de 25 g de aceite/100 g de sólidos, utilizando un homogenizador Ultraturax T 25 (Yastral, Alemania) hasta que las gotas de la emulsión fueron menores que 2.5 $\mu$ m., medidas con un analizador de tamaño de partícula Malvern 2600.

## **2.8 Secado por aspersión.**

Muestras de las emulsiones (400 g), fueron secadas por aspersión en un Mini Spray Dryer Büchi modelo 190 con temperatura de entrada y salida de 200 $\pm$ 5°C y 110 $\pm$ 5°C, respectivamente, y presión de atomización de 4.5 bar.

## **2.9 Diseño Experimental.**

Una vez seleccionada la mezcla con la cual se obtuvo el mayor rendimiento de encapsulación, se hizo un diseño factorial 3x2x2, con dos

repeticiones por tratamiento (Box y Hunter, 1978), con los siguientes niveles: temperatura del aire de entrada en el secador de 200 y 240°C, presión de atomización de 4.5 y 5.5 bar, y como agente encapsulante: goma arábica, goma de mezquite y una mezcla de ambas. Las variables de respuesta fueron: contenido de humedad, densidad del polvo, aceite total y aceite superficial. El análisis de varianza para cada una de las variables de respuesta, fue el del modelo general lineal, usando el paquete estadístico Minitab 8.2. Para analizar la diferencia entre tratamientos, se usó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey (Gacula y Singh, 1984).

### **2.10 Contenido de humedad.**

La humedad se determinó por el método de destilación con tolueno (Risch y Reineccius, 1988). Para esto, se adicionaron 30 g de muestra en polvo a 250 ml de tolueno en un matraz de 500 ml. Se conectó el matraz a una trampa Bidwell-Sterling y la muestra se destiló durante 3 hr. El volumen del agua fue medido directamente en la trampa.

### **2.11 Densidad del polvo.**

Se vertieron 2 g de polvo en un vaso de precipitado de 10 ml graduado, el cual, fue golpeado sobre una superficie plana hasta que el polvo contenido en el vaso no varió su volumen. La densidad fue calculada dividiendo el peso del polvo entre el volumen del recipiente ocupado.

### 2.12 Aceite total.

Se colocaron 20 g de muestra en un matraz balón de fondo plano de 200 ml, adicionando 100 ml de agua destilada. Fueron utilizados una trampa de Clevenger y un condensador, y la mezcla fue sometida a ebullición. El aceite se midió después de 4 h. (Tubiano y Lacourse, 1988).

### 2.13 Aceite superficial.

El aceite superficial extractable se determinó por gravimetría. Se tomaron 30 g de polvo en un dedal de extracción y se cubrió con lana de vidrio. El aceite se extrajo del polvo con hexano durante 4 h. El material extraído fue evaporado a sequedad en un baño maría a 30°C usando una corriente de nitrógeno. El producto se terminó de secar en una estufa de vacío a 60° C. El residuo o aceite superficial se cuantificó pesando el residuo.

### 2.14 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción se determinaron a 25, 35 y 45°C utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de humedad de 0.115 a 0.846, utilizando sales de grado analítico como fuente de humedad relativa conocida (Lang et al., 1981). Se tomó el efecto de la temperatura sobre la variación en la  $a_w$  de las sales (Labuza et al., 1985). Las muestras se colocaron en pentóxido de fósforo para eliminarles la humedad; posteriormente, se tomaron por triplicado 2 g de muestra y se colocaron en celdas de cristal conteniendo soluciones saturadas de sales en el intervalo de  $a_w$  de 0.11 a 0.85 (Tabla 2.1). Las soluciones se observaron cada siete días para

asegurarse que estuvieran saturadas. Se consideró que las muestras lograron el equilibrio cuando dos muestras consecutivas variaron menos de 1 mg/g. Los datos de las isothermas obtenidos, fueron ajustados usando la ecuación de GAB (Ec. 2.2). Los ajustes se realizaron utilizando regresión no lineal a través del paquete estadístico Systat 5.1.

La ecuación de GAB ha sido ampliamente utilizada para describir las isothermas de sorción de muchos alimentos hasta actividades de agua de 0.95 (Van den Berg, 1984; Saravacos et al., 1986). La ecuación de tres parámetros es descrita como:

$$M = \frac{CKa_wMo}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (2.2)$$

donde  $a_w$  es la actividad de agua, M es el contenido de humedad de equilibrio en base seca y  $M_o$  es la humedad en la monocapa. Los parámetros C y K, dependen de la temperatura. C está relacionada con la interacción energética entre el agua y los alimentos y K está relacionada con la interacción energética entre las capas múltiples del agua.

Tabla 2.1 Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.

Sales	25°C	35°C	45°C
LiCl	0.115	0.108	0.103
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.234	0.215	0.197
MgCl <sub>2</sub>	0.329	0.318	0.309
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.443	0.436	0.429
MgNO <sub>3</sub>	0.536	0.515	0.496
NaNO <sub>2</sub>	0.654	0.628	0.599
NaCl	0.765	0.743	0.727
KCl	0.846	0.821	0.786

### 2.15 Almacenamiento.

Los microencapsulados de goma arábica y de mezquite se almacenaron a 35 ° C utilizando celdas de equilibrio, a las condiciones de humedad relativa de equilibrio obtenidas a través del análisis termodinámico y del valor correspondiente al valor de monocapa de GAB. A estos microencapsulados se les hizo un seguimiento de la aparición del sabor oxidado, el cual fue detectado con un panel de catado entrenado, compuesto por 8 panelistas.

La formación de óxido de limoneno de los aceites encapsulados con goma arábica y de mezquite se cuantificó cada cinco días durante un mes cuando éstos se almacenaron a 35°C y una  $a_w(s)$  de 0.215, 0.318, 0.515 y 0.628.

## 2.16 Evaluación sensorial.

La evaluación sensorial de las muestras se llevó a cabo a través de la prueba de comparación en pares de un panel de catadores de 6 a 8 miembros. Todos los catadores fueron entrenados previamente en evaluar muestras con sabor oxidado.

Las muestras almacenadas de los microencapsulados de aceite esencial de naranja fueron disueltas en agua fría, de tal forma que la concentración final de aceite en la solución fue de 50 ppm. Las muestras control fueron preparadas disolviendo el polvo seco almacenado a 4°C. A los jueces se les sirvieron 25 ml de cada muestra y se les preguntó que escogieran la muestra con sabor oxidado. También se les permitió que enjuagaran sus bocas con agua entre cada muestra. Cuando el 100% de los jueces consideró que la muestra tuvo sabor oxidado, se dió por terminada la prueba.

El umbral del óxido de limoneno de la dl-carvona y de una mezcla 1:1 de estos compuestos fue determinado por comparación de pares. A 1 g de aceite fresco de aceite esencial de naranja, se le añadió 3,5,10,15,18,20, y 25 mg de la mezcla. Las muestras de aceite fueron dispersadas en agua hasta obtener 50 ppm de aceite. Las muestras control fueron preparadas con aceite fresco. A los jueces se les preguntó que seleccionaran la muestra con sabor oxidado. El porcentaje de respuestas correctas fue graficado en función de la concentración de los compuestos en el aceite. La mínima concentración requerida para obtener una decisión unánime fue considerada como el umbral de detección.

### 2.17 Determinación de Óxido de limoneno.

La cuantificación de óxido de limoneno se realizó por cromatografía de gases a través de la técnica propuesta por Anker y Reineccius (1988) para lo cual se disolvieron 0.15 g de polvo en 0.85 g de agua destilada en un vial con tapón de rosca; además, se adicionaron lentamente mientras se agitaba 4 ml de acetona que contenía 0.25 mg/ml de 2-octanona como estándar interno. Posteriormente se añadieron 0.10 g de Mg SO<sub>4</sub> anhidro al contenido del vial. El sobrenadante fue inyectado a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5890 series II, provisto de un detector de ionización de flama. La cantidad de óxido de limoneno se determinó por el método de estándar interno.

Las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes:

Columna: Hp-1

Gas acarreador: Helio

Temperatura del la columna: 130-210°C 8° C/min

Temp. del inyector y detector: 340°C

Tamaño de muestra : 1 µl

### 2.18 Determinación de los parámetros termodinámicos .

Propiedades diferenciales. Los cambios de entalpía diferencial ( $\Delta H_{dif}$ ) en la interfase agua-sólido a diferentes etapas del proceso de adsorción, fueron determinados usando la ecuación de Othmer (1940):

$$\frac{d \ln P_v}{d \ln P_v^{\circ}} = \frac{H_v(T)}{H_v^{\circ}(T)} \quad (2.3)$$

cuando la sustancia absorbida es agua,  $P_v$  es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente,  $P_v^\circ$  es la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura,  $H_v(T)$  es el calor isostérico de adsorción del agua, y  $H_v^\circ(T)$  es el calor de condensación del agua pura. La ecuación (2.3) puede ser integrada a humedad constante (M):

$$\ln P_v = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^\circ(T)} \right)_M \ln P_v^\circ + c \quad (2.4)$$

Al graficar  $\ln P_v$  vs  $\ln P_v^\circ$ , se obtiene una línea recta si la relación  $H_v(T)/H_v^\circ(T)$  se mantiene constante a través del intervalo de temperaturas estudiado.

El calor isostérico neto de adsorción o entalpía diferencial es definido por la siguiente ecuación:

$$(\Delta H_{\text{dif}})_T = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^\circ(T)} - 1 \right)_M H_v^\circ(T) \quad (2.5)$$

Othmer y Sawyer (1943) probaron esta relación para diferentes sistemas y concluyeron que la variación del calor isostérico y del calor de condensación del agua con la temperatura es la misma.

Calculando  $H_v(T)/H_v^\circ(T)$  de la ecuación 2.4 y sustituyendo en la ecuación 2.5, es posible obtener el calor isostérico neto de adsorción a diferentes temperaturas; siempre y cuando esté disponible una cierta representación de  $H_v^\circ(T)$  para el agua, como la dada por Wexler (1976) representada en la ecuación 2.6 o usando tablas de vapor:

$$H_v^\circ(T) \text{ cal/mol-K} = 1.47 \times 10^4 - 22.5 T + 4.24 \times 10^{-2} T^2 - 4.86 \times 10^{-5} T^3 \quad (2.6)$$

Con los valores obtenidos para el cambio de entalpía, se puede calcular la variación de entropía diferencial molar  $(\Delta S_{\text{dif}})_T$  usando la ecuación 2.6:

$$(\Delta S_{\text{dif}})_T = S_1 - S_L = -\frac{(\Delta H_{\text{dif}})_T - \Delta G}{T} \quad (2.7)$$

La energía libre  $\Delta G$  fue calculada a partir de la ecuación de Gibbs (Rockland, 1969 ; Iglesias et al., 1976)

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (2.8)$$

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

Propiedades integrales.- La entalpía molar integral se calcula usando una expresión similar a la de entalpía diferencial, manteniendo constante la presión de difusión.

$$(\Delta H_{\text{int}})_T = \left( \frac{H_{\text{vi}}(T)}{H_{\text{vo}}(T)} - 1 \right)_{\theta} H_{\text{vo}}(T) \quad (2.9)$$

donde  $\theta$  puede ser obtenida como [Nunes y Rotstein, (1991)] :

$$\theta = \mu_{\text{ap}} - \mu_{\text{a}} = RT \frac{W_{\text{ap}}}{W_{\text{v}}} \int_0^{a_{\text{w}}} M \, d \ln a_{\text{w}} \quad (2.10)$$

$$\theta = \alpha_1 T \int_0^{a_{\text{w}}} M \, d \ln a_{\text{w}} \quad (2.11)$$

donde  $\theta$  es la presión de difusión o potencial de superficie del alimento,  $\mu_{\text{ap}}$  es el potencial químico del adsorbente puro,  $\mu_{\text{a}}$  es el potencial químico del adsorbente participando en la fase condensada,  $W_{\text{ap}}$  es el peso molecular del adsorbente,  $W_{\text{v}}$  es el peso molecular del agua,  $H_{\text{vi}}(T)$  es el calor integral molar del agua adsorbida en el alimento;  $\alpha$  no puede ser evaluada por que  $W_{\text{ap}}$  no se conoce, pero siendo constante, un proceso a  $\theta/\alpha_1$  constante es lo mismo que un proceso a  $\theta$  constante.

Una vez que los valores para  $(\Delta H_{\text{int}})$  son obtenidos, los cambios de la entropía molar integral pueden ser calculados usando la ecuación (2.12):

$$(\Delta S_{\text{int}})_T = S_{\text{S}} - S_{\text{L}} = -\frac{(\Delta H_{\text{int}})_T}{T} - R \ln a_{\text{w}} \quad (2.12)$$

donde  $S_{\text{S}}(S/N_1)$  es la entropía integral del agua adsorbida en el alimento.

### 3.0 RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1 Viscosidad.

La solución al 30% (p/p) de goma de mezquite tiene una viscosidad baja de 146 cp, la cual, es menor que la de la goma arábica de 200 cp. La estructura globular y muy ramificada de ambas gomas, es la responsable de las viscosidades bajas de sus soluciones en comparación con soluciones de hidrocoloides tales como guar, tragacanto y carragenina, que tienen una organización molecular principalmente lineal (Thevenet, 1988). En la tabla 3.1 se presentan las viscosidades de soluciones acuosas de mezclas de goma arábica y de mezquite en diferentes proporciones. Para facilitar el análisis de los datos, la viscosidad medida fue comparada contra la viscosidad esperada mediante una simple regla de mezclado (Kaletunc-Gencer y Peleg, 1986):

$$\eta_{mez} = X_A \eta_A + (1 - X_A) \eta_B \quad (3.1)$$

donde  $X_A$  es la fracción en peso de la goma arábica libre de agua y  $\eta_A$  y  $\eta_B$  son las viscosidades de las soluciones de goma arábica y de mezquite respectivamente a la misma concentración en peso.

Tabla 3.1 Viscosidades de las soluciones acuosas al 30% (p/p) de la mezclas de goma arábica y de mezquite.

Viscosidad(cp)	100% A	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20: 80	100% B
Esperada	200	189	179	168	157	146
Observada	200	193	178	175	157	146

A. Goma arábica, B Goma de mezquite

Se encontró a través de una prueba de t apareada, que con un 95% de confianza, la viscosidad observada fue igual que la esperada para una concentración total de gomas de 30% (p/p). No se observó efecto antagonista ni sinergista en la viscosidad como ha sido reportada para otras mezclas de gomas (Kalentunc-Genger y Peleg, 1986).

### 3.2 pH de los agentes encapsulantes.

En la tabla 3.2 se pueden observar los valores de pH de las soluciones acuosas de las gomas arábica y de mezquite. El pH, el cual se estimó con el método de Gran fue de 3.21 para la goma de mezquite y 3.29 para la arábica. El pH de las gomas puede afectar la estabilidad del aceite cuando son utilizadas para encapsular. A valores de pH bajos, varios terpenos insaturados pueden isomerizarse o hidratarse (Primo Yufera, 1979), desarrollando compuestos no deseables. De ahí, que el pH es una variable que influye

la estabilidad del aceite esencial encapsulado, lo cual también depende del  $a_w$  del microencapsulado.

Tabla 3.2 pH de las soluciones acuosas preparadas con goma arábica y de mezquite.

Concentración % (p/p)	pH Arábica	pH Mezquite
5	4.40	4.18
10	4.31	4.09
15	4.22	4.03
20	4.14	3.97
25	4.09	3.92
30	4.06	3.90
35	4.01	3.88
40	3.98	3.86

### 3.3 Absorción de aceite y agua.

Las figuras 3.1 y 3.2, muestran la representación gráfica de los datos experimentales de absorción de agua para las gomas arábica y de mezquite; y las figuras 3.3 y 3.4 para la absorción de aceite. El modelo propuesto por Azuara et al. (1992b), predice en forma adecuada los datos experimentales. Este modelo consiste de una ecuación de dos parámetros que se desarrolló a partir de un balance de materia y fue utilizada para predecir la cinética de

donde  $m_j$  y  $m_{pj}$  son los valores experimentales y calculados respectivamente, y  $n$  es el número de datos experimentales. Se considera generalmente, que los valores de  $P$  menores al 10% dan un ajuste razonablemente buenos para usos prácticos (Aguerre et al., 1989a). Como puede observarse en la tabla 3.2, para la absorción de agua y de aceite, los valores de  $P$  fueron menores al 10%, a excepción de la goma de mezquite a 23°C que tuvo un valor ligeramente mayor a 10% para la absorción de agua.

Tabla 3.3 Parámetros de absorción de agua y de aceite para la goma arábica y de mezquite

Material	Absorción	T (°C)	$WL_{\infty}$ ml/g goma	$Sp_1$ (s <sup>-1</sup> )	r	P (%)
Goma arábica	Agua	23	0.2880	0.00715	0.991	4.30
		35	0.4040	0.00834	0.992	4.20
		45	0.4350	0.00868	0.989	5.30
	Aceite	23	1.4190	0.00817	0.997	5.30
		35	1.2095	0.02240	0.992	3.22
		45	0.8830	0.03920	0.996	7.99
Goma de Mezquite	Agua	23	0.5099	0.00310	0.984	10.94
		35	0.5699	0.00330	0.982	8.99
		45	0.7705	0.00322	0.988	7.17
	Aceite	23	2.3070	0.00670	0.989	8.08
		35	1.6250	0.03250	0.993	2.59
		45	1.3280	0.04080	0.993	2.68

Se puede apreciar en la figura 3.1 que la absorción de agua para la goma arábica es mayor al aumentar la temperatura de 23 a 45°C, el efecto endotérmico es tres veces mayor en el intervalo de 23 a 35°C que en el de 35 a

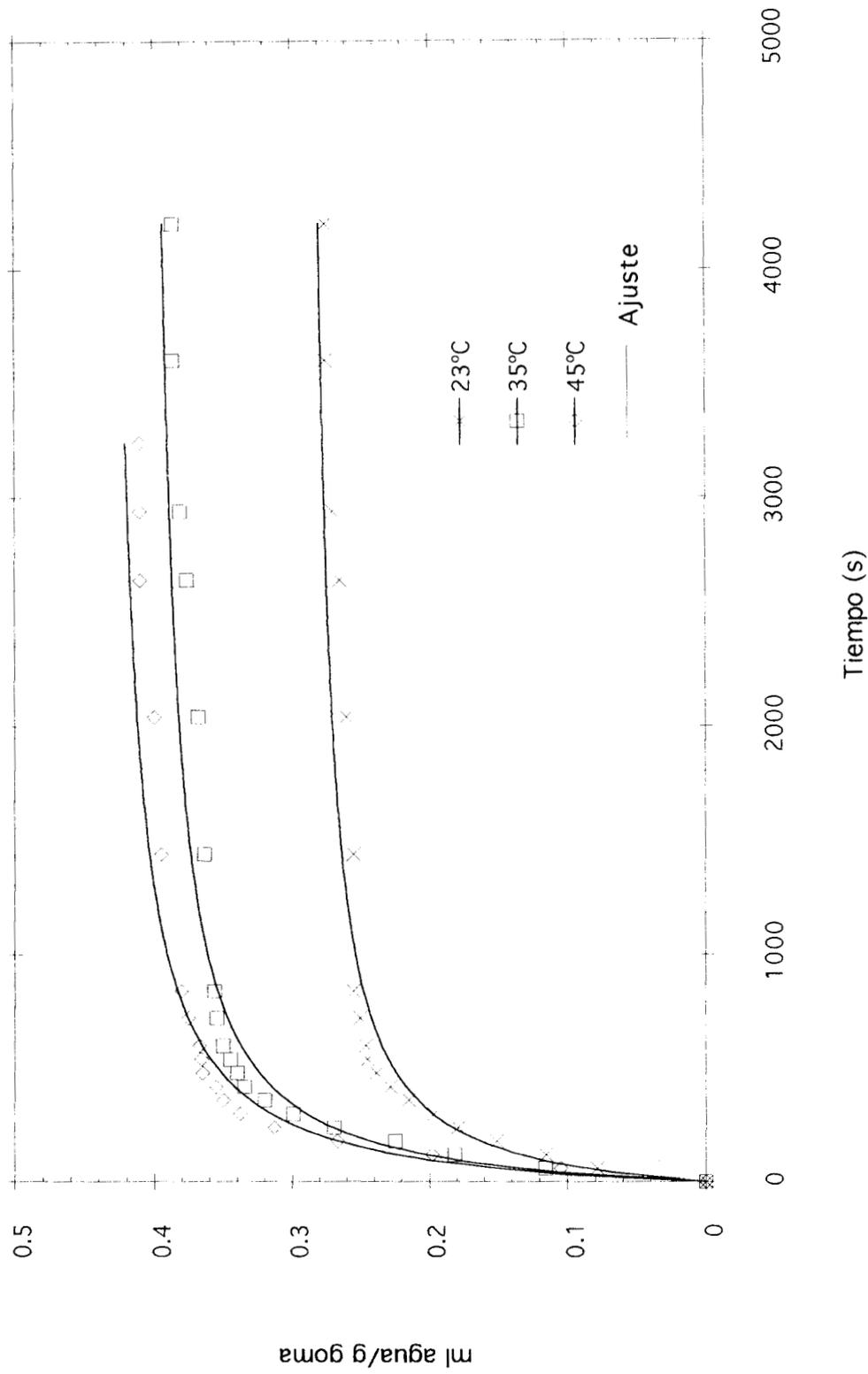


Fig 3.1 Absorción de agua de la goma arábica en función del tiempo. Los símbolos corresponden a los valores observados y las líneas sólidas al ajuste del modelo.

45°C. La figura 3.2 muestra la absorción de agua para la goma de mezquite, donde se observa también, un efecto endotérmico; sin embargo, en comparación con la goma arábica, la absorción de agua es cinco veces mayor para el intervalo de temperatura de 35 a 45°C que en el de 23 a 35°C. Además la capacidad de absorción es mayor en la goma de mezquite que en la arábica para las tres temperaturas estudiadas.

La figura 3.3 presenta la cinética de absorción de aceite para la goma arábica; la tendencia que presenta es muy diferente a la mostrada para la absorción de agua. La goma arábica absorbe 4.5, 3.0 y 2.0 veces más aceite que agua por gramo de goma al alcanzar el equilibrio a 23, 35 y 45°C respectivamente. En el intervalo 23 a 35°C, la absorción de aceite es endotérmica hasta 1.1 ml de aceite absorbido por gramo de goma y después de este punto, el proceso cambia a exotérmico. La absorción de aceite en la goma de mezquite (Fig 3.4), muestra un comportamiento similar que el de la goma arábica; sin embargo, la goma de mezquite a 23°C absorbe hasta 2.1 ml aceite/g; mientras que la goma arábica, sólo 1.3 ml aceite/g al alcanzar el equilibrio. La goma de mezquite absorbe 4.4, 3.2 y 2.0 veces más aceite por gramo de goma que agua al alcanzar el equilibrio. La relación de aceite absorbido y agua absorbida, es similar para ambas gomas a las tres temperaturas estudiadas; haciendo notar que la goma de mezquite tiene una mayor capacidad de absorción de agua y aceite en todas las condiciones experimentales estudiadas (Tabla 3.3).

Las diferencias en la absorción de agua, se deben posiblemente a la diferente proporción de residuos de ácido glucurónico, que provocan presiones osmóticas inducidas por las contracciones. La goma arábica y la de mezquite, purificadas tienen únicamente una carga pequeña por molécula, y el grado de disociación de los grupos carboxilo es mínimo en el agua pura. La

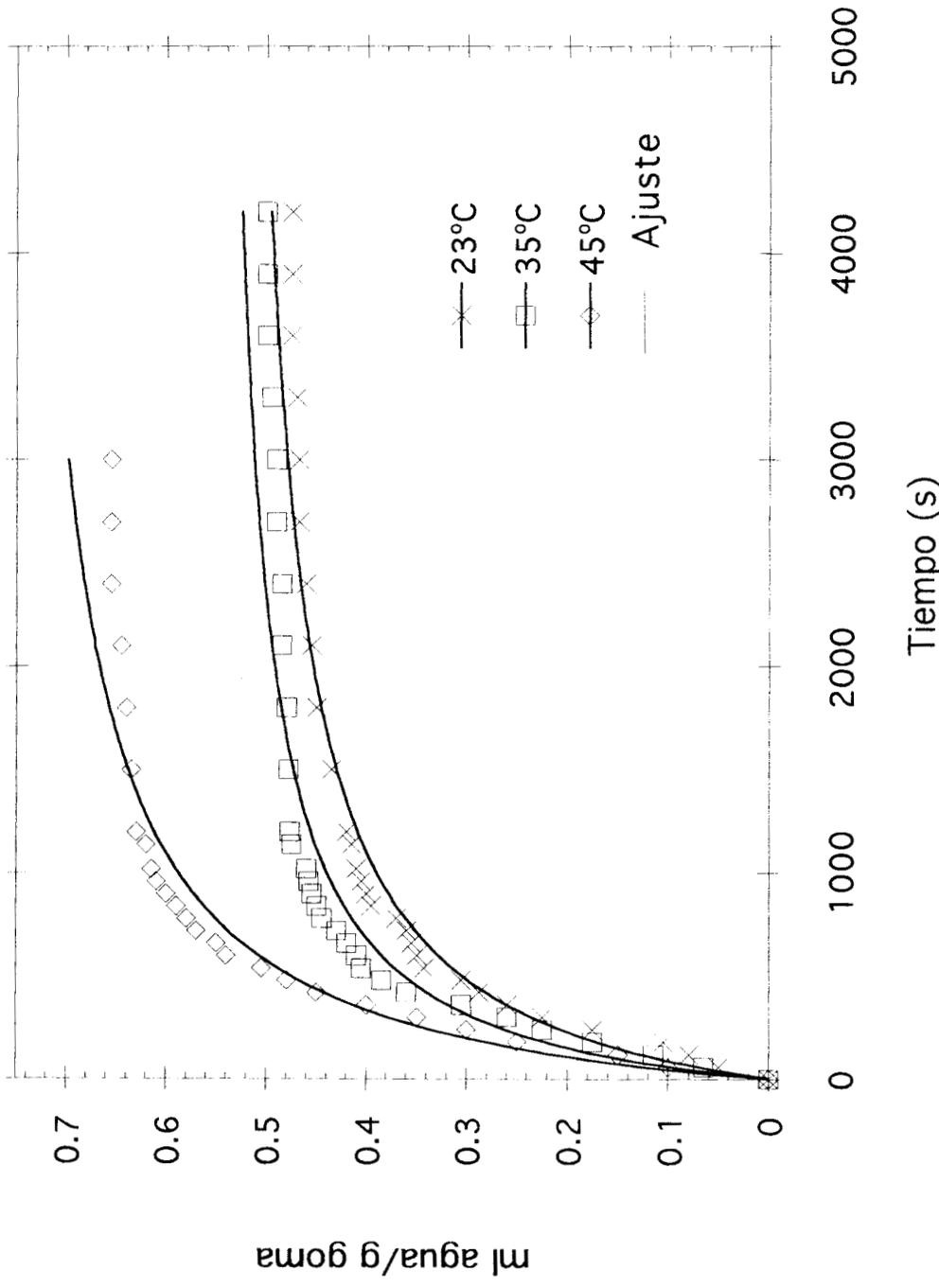


Fig 3.2 Absorción de agua de la goma de mezquite en función del tiempo. Los símbolos corresponden a los valores observados y las líneas sólidas al ajuste del modelo.

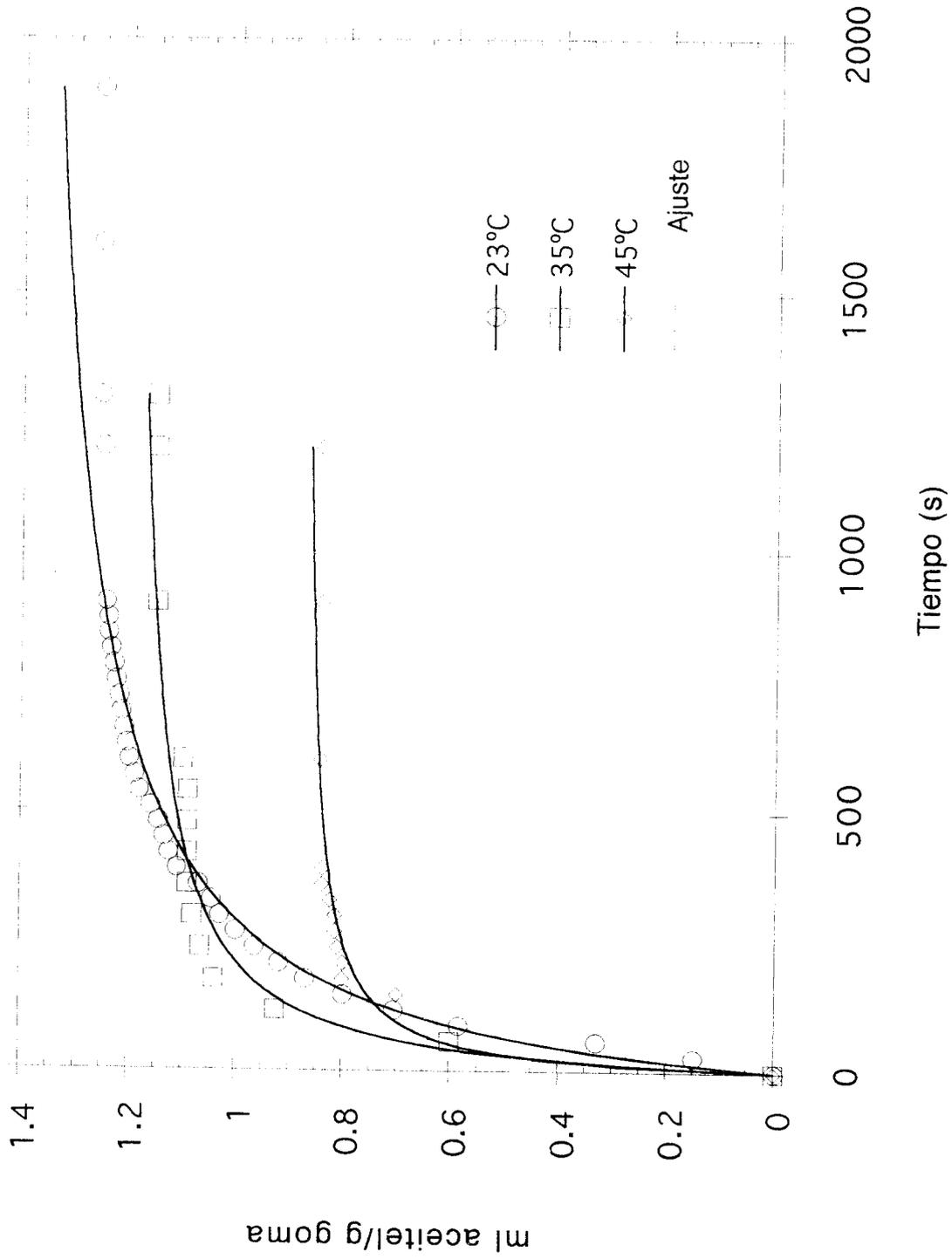


Fig 3.3 Absorción de aceite por la goma arábica en función del tiempo. Los símbolos corresponden a los valores observados y las líneas sólidas al ajuste del modelo.

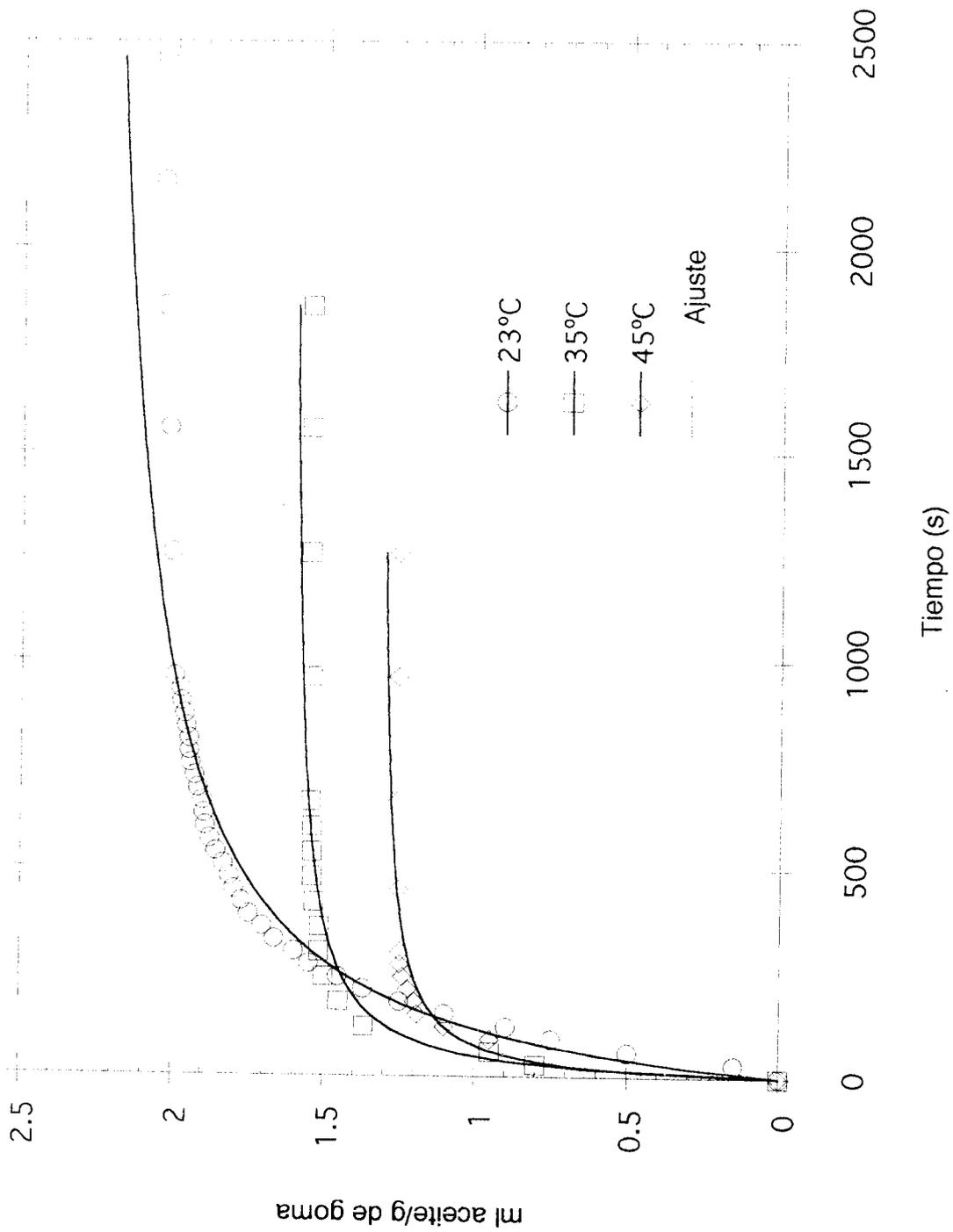


Fig 3.4 Absorción de aceite por la goma de mezquite en función del tiempo. Los símbolos corresponden a los valores observados y las líneas sólidas al ajuste del modelo.

presencia de cualquier carga negativa en las moléculas de la goma debido a una incipiente ionización, inhiben la movilidad de los  $H^+$  contraiones, los cuales permanecen unidos a los sitios cargados. Cuando hay dilución, los grupos carboxilos se ionizan y forman un macroión  $-(COO^-)_n$  y contraiones positivos ( $H^+$ ); como un resultado de la densidad de carga presente en todo el polímero, se produce un campo eléctrico que causa la interacción de los contraiones con el macroión. Las propiedades de los polielectrolitos dependen del grado de ionización del polielectrolito.

Se puede suponer, que la goma de mezquite se ioniza más que la goma arábica, lo cual induce mayores presiones osmóticas causadas por una mayor concentración de contraiones, originando que se absorba más agua. Con respecto a la absorción de aceite, este proceso puede ser controlado por la parte hidrofóbica de la proteína y también por los grupos metilo de las moléculas de ácido glucurónico. Estos grupos, están presentes en mayor proporción en la goma de mezquite (Anderson y Weiping, 1989, 1990).

### **3.4 Curva de secado de las gomas.**

Los resultados mostraron, que la formación de la película que correspondió al periodo de velocidad constante para las gomas de mezquite y arábica fue de 20 y 17 min respectivamente. La reducción del periodo de velocidad constante mejora la retención de volátiles (Menting y Hoogstad, 1976; Kerkhof y Thijssen, 1977); Bangs y Reineccius, (1990). Ellos encontraron que en condiciones similares a las de este trabajo, el final del periodo de velocidad constante fue de 20 min para la goma arábica, mientras que para otros agentes encapsulantes, tales como capsul y maltodextrina 10DE, fue de 25 y 30 min respectivamente; lo que indica, que en ambas

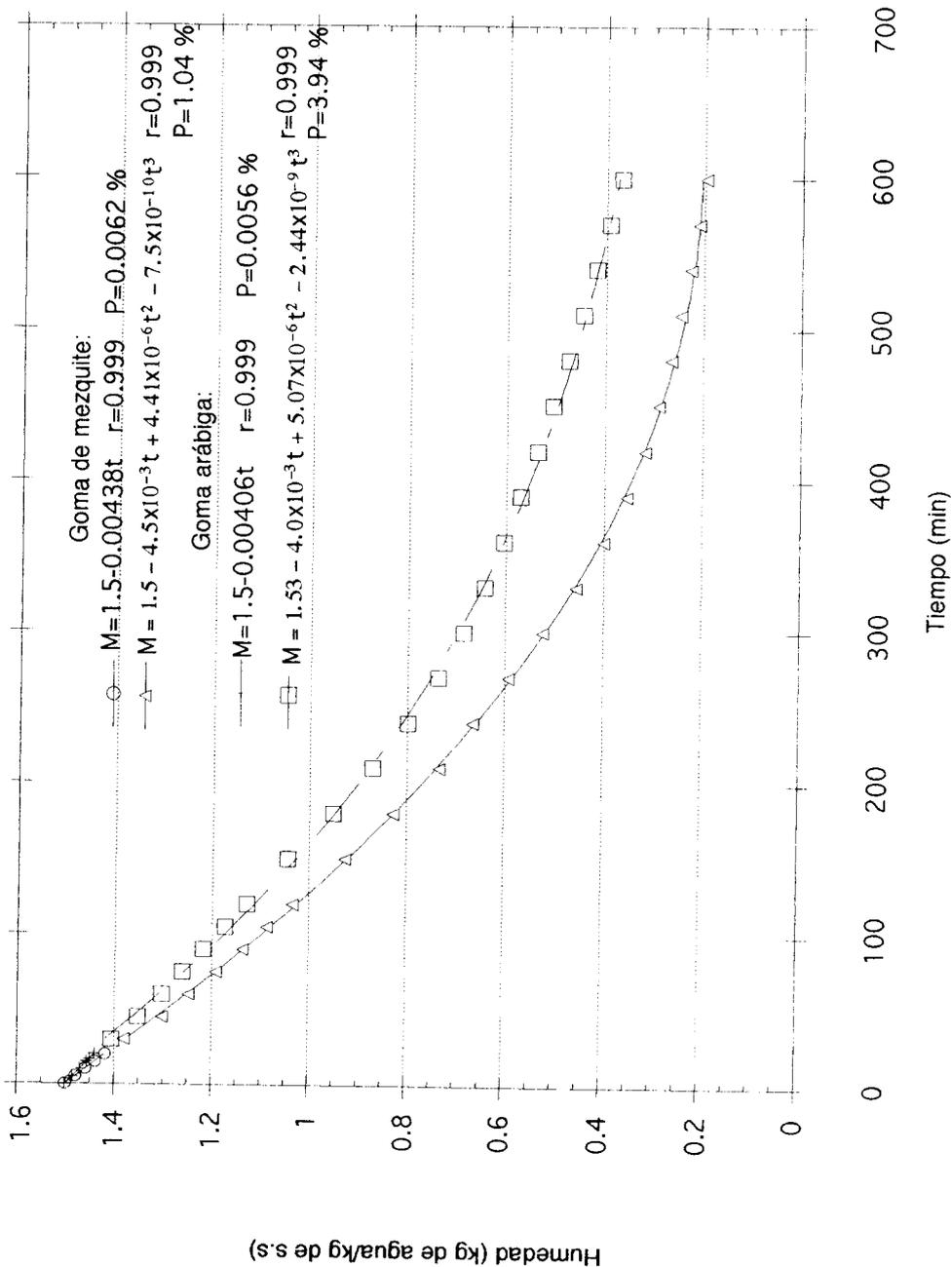


Fig 3.5 Contenido de humedad (b.s) en función del tiempo para la goma arábica y de mezquite a 35°C. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas los ajustados.

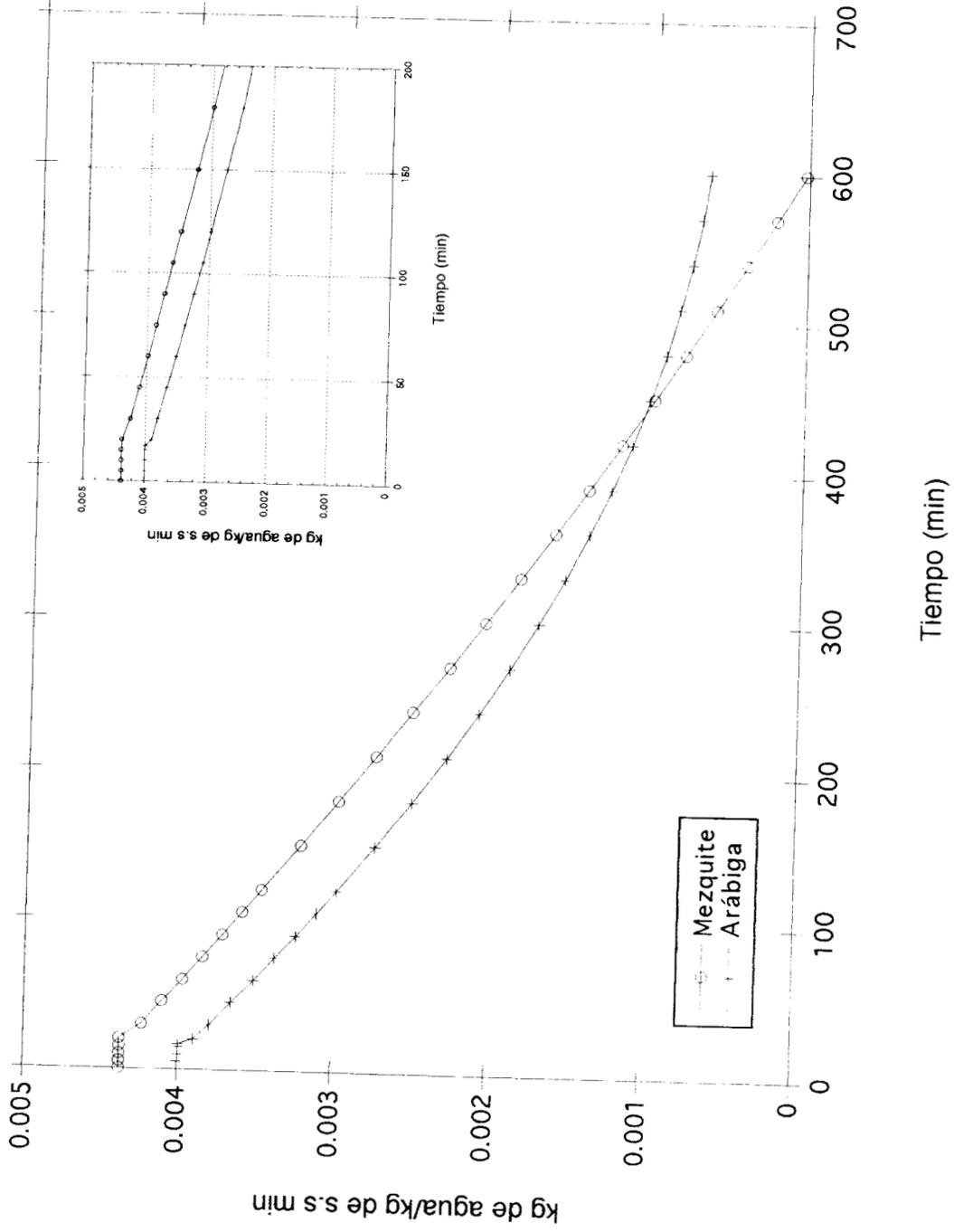


Fig 3.6 Velocidad de secado de la goma arábica y de mezquite a 60°C

gomas se forma más rápidamente la película superficial, y que depende posiblemente del mayor peso molecular de éstas. En la figura 3.5, se observa cómo la goma de mezquite pierde más humedad en el mismo periodo de tiempo que la goma arábica, después de 10 h de secado, las soluciones acuosas de las gomas perdieron 74.0 y 86.7% respectivamente con respecto a la humedad inicial. La curva de velocidad de secado, se muestra en la figura No 3.6. Se observa que la velocidad de secado para la goma de mezquite fue mayor que para la goma arábica. La velocidad en el periodo constante fue de  $4.38 \times 10^{-3}$  y  $4.0 \times 10^{-3}$  kg de agua/kg de s.s min para la goma de mezquite y arábica respectivamente.

La velocidad mayor de pérdida de agua de la goma de mezquite se debe a que ésta se encuentra ligada con menor energía que la arábica.

Para la construcción de la curva de velocidad de secado, se obtuvo la humedad en función del tiempo y se ajustó el periodo de velocidad constante a una línea recta y el decreciente a un polinomio de tercer orden, los cuales se derivaron con respecto al tiempo para calcular las velocidades de secado y graficarlas contra el tiempo.

### **3.5 Estabilidad de la emulsión.**

La emulsión preparada con goma de mezquite presentó una mejor estabilidad que la arábica, ya que el índice de estabilidad para la emulsión con goma de mezquite fue de 65.3% vs 71.55% para la correspondiente con arábica. En esta prueba propuesta por Elizalde et al., 1988; de antemano se sabe que las emulsiones formadas son inestables ya que la cantidad de goma utilizada no es suficiente para obtener una emulsión estable.

La estabilidad de la emulsión, es importante únicamente durante el proceso de encapsulación porque tiene que permanecer bien formada durante el secado; es decir, la emulsión no se debe romper en la línea de alimentación o en el recipiente que alimenta el secador (Reineccius, 1991). Las emulsiones generalmente son preparadas antes de secarse y no se almacenan por varios días. La utilización de maltodextrinas y sólidos de maíz en la encapsulación de aceites esenciales, es una prueba de que lo más importante, son las propiedades encapsulantes ya que estos agentes no tienen efecto emulsificante.

En las pruebas preliminares, se formaron las emulsiones de aceite esencial de naranja y de goma arábica y de mezquite con un agitador Cole Parmer a su velocidad máxima 5000 rpm durante 5 minutos, y se midió el tamaño de partícula con un analizador Malvern 2600 obteniéndose tamaños de partícula (promedio de tres repeticiones) de 2.45 y 2.98  $\mu\text{m}$  para las gomas de mezquite y arábica respectivamente. La polidispersidad obtenida para las emulsiones fue mínima de acuerdo a los valores del llamado "Span" de 1.04, 1.08 y 1.1 para las emulsiones con goma de mezquite, mientras que para las emulsiones con goma arábica el "Span" fue de 1.21, 1.26 y 1.19.

Las emulsiones preparadas con la goma arábica y de mezquite, se almacenaron a 50°C durante 16 h y a la emulsión preparada con la goma de mezquite no se le observó aceite superficial, mientras que a la emulsión preparada con goma arábica sí presentó. En estudios reológicos realizados por Vernon et al. (1986a), se reporta también que con la goma de mezquite se obtienen emulsiones de agua en aceite más estables y que el módulo elástico de corte instantáneo fue mayor para las emulsiones estabilizadas con goma de mezquite que para aquellas conteniendo goma arábica a cualquier pH y tiempo de añejamiento.

Dickinson et al., (1988) reportó que el módulo superficial de elasticidad y la viscosidad interfacial aumentaron con el peso molecular para emulsiones de aceite en agua de varias muestras comerciales, y mencionan que existe una correlación entre la viscosidad interfacial y la estabilidad de la emulsión. De acuerdo a los últimos estudios estructurales (Thevenet, 1995), la goma arábiga consiste en una asociación de varias fracciones con distintos pesos moleculares; así mismo reportó que las propiedades de emulsificación de la goma están dadas por la fracción proteica de arabinogalactana que representa menos del 10% de la molécula y que tiene un peso molecular de  $1.5 \times 10^6$  daltons y un contenido de 10% de proteína, y la fracción de glicoproteína que contiene 50% de proteína con un peso molecular de  $2.5 \times 10^5$  daltons y solo representa aproximadamente el 1% de la molécula. La proteína de estas fracciones es hidrofóbica y se adsorbe en las gotas de aceite. Así mismo los residuos de los carbohidratos hidrofílicos se orientan hacia la fase acuosa, formando una capa alrededor de la gota de aceite dando lugar a una repulsión estérica. El ácido glucurónico que se encuentra parcialmente en forma de sal, y parcialmente neofilado tiene una carga negativa alrededor del aceite, lo que hace que exista repulsión entre las gotas y que ayuda a la estabilización de la emulsión. Las propiedades formadoras de película son impartidas por la fracción de arabinogalactana que representa el 90% de la molécula, tiene un peso molecular de  $3.0 \times 10^5$  daltons y un contenido de proteína del 0.5%, su viscosidad es baja y la solubilidad elevada de esta fracción son las responsables de la película que funciona como barrera, la cual es formada después de la evaporación.

Los datos de proteína reportados por Anderson y Weiping, (1989) para la goma arábiga proveniente de Senegal, y para la goma de mezquite Mexicana, muestran que la goma de mezquite tiene un mayor contenido de

proteína, de 2.62 vs 2.2%, lo que puede explicar, porqué las emulsiones preparadas con goma de mezquite son más estables; además, la goma de mezquite forma películas más gruesas y más elásticas que la goma arábica (Vernon carter et al., 1986), lo que causa una repulsión estérica mayor.

### 3.6 Microencapsulación.

En la figura 3.7, se puede observar el efecto de mezclar las gomas arábica y de mezquite en la retención del aceite total encapsulado. La retención en el proceso de encapsulación, está definida como la relación del material del núcleo en la microcápsula final seca y aquél que contenía en la emulsión antes de encapsularse (Ec. 3.5):

$$Re = \frac{\text{Material del núcleo en la microcápsula (g / 100 g sólidos)}}{\text{Material del núcleo en la emulsión (g / 100 g sólidos)}} \quad (3.5)$$

Se observó un fuerte incremento en la retención conforme aumenta la concentración de goma arábica. Sin embargo, a relaciones de 60:40 arábica-mezquite, se obtuvo un rendimiento de 93.5%, el cual es similar al que se obtuvo cuando se utilizó únicamente goma arábica. De ahí, que se puede concluir que es posible sustituir la goma arábica en un 40% con goma de mezquite.

En la tabla 3.4 se puede apreciar el efecto del agente encapsulante, de la temperatura del aire a la entrada del secador y de la presión de atomización en las características de los microencapsulados obtenidos.

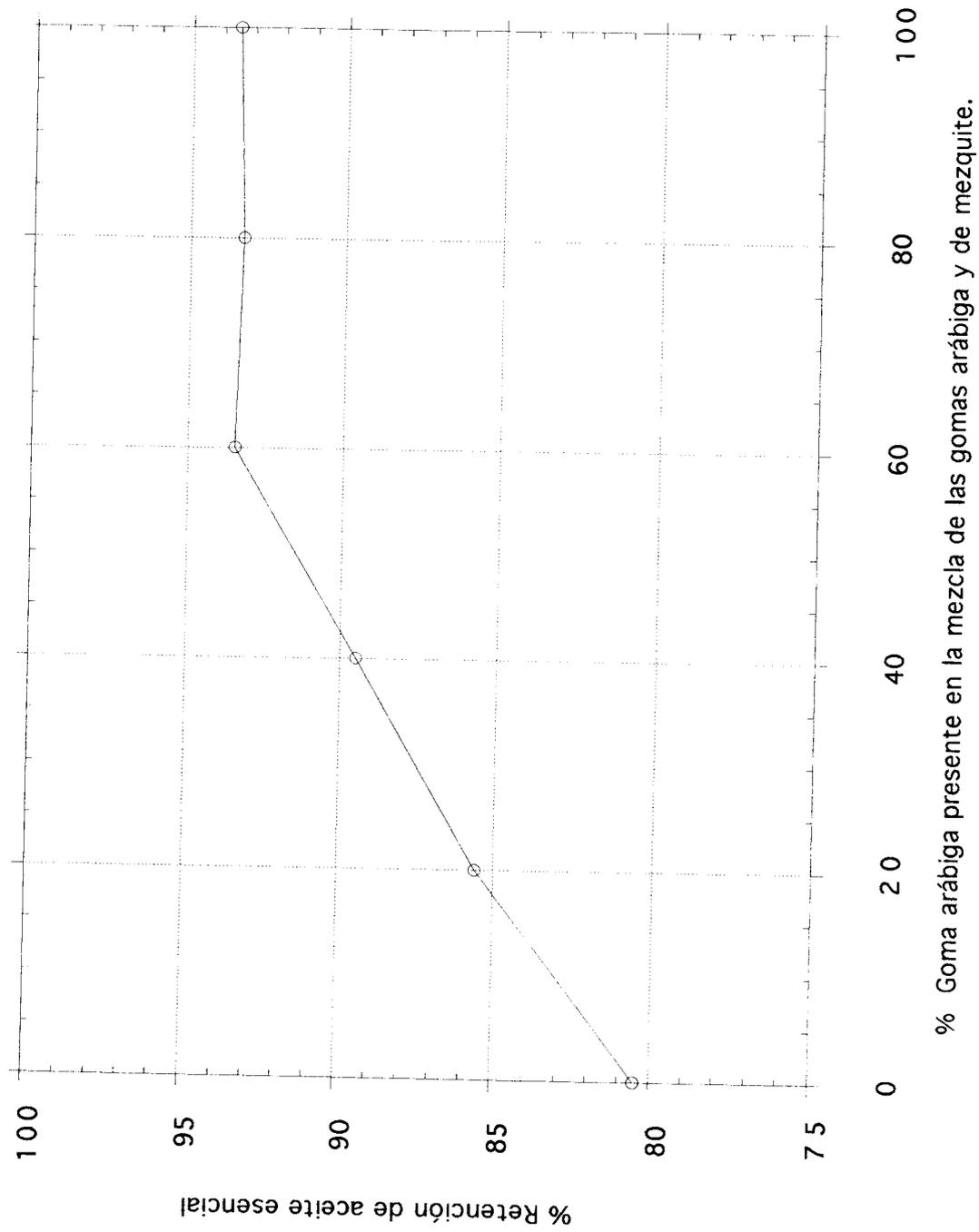


Fig 3.7 Efecto del porcentaje de mezcla de mezcla en la retención de aceite esencial de naranja (Concentración del agente encapsulante 30% (p/p); relación encapsulante-sabor 4:1)

Tabla No 3.4 Efecto de las condiciones de proceso sobre las características de los microencapsulados. (Promedio de dos repeticiones)

Experi- mento. No.	Agente encap- sulante	Temp. de entrada (°C)	Presión (bar)	Aceite total. g/100 g	Aceite superfi- cial. mg/100 g	Hume - dad. (% b.h.)	Densi - dad. (g/cm <sup>3</sup> )
1	A	200	4.5	18.70	78.0	4.500	0.4760
2	A	200	5.5	17.55	76.0	5.250	0.4377
3	A	240	4.5	17.55	115.0	5.550	0.3720
4	A	240	5.5	18.19	85.0	4.500	0.3704
5	M	200	4.5	16.10	104.0	4.775	0.4880
6	M	200	5.5	17.55	80.0	5.500	0.4450-
7	M	240	4.5	15.41	130.0	5.000	0.3851
8	M	240	5.5	15.41	90.0	4.775	0.4043
9	AM	200	4.5	18.83	106.0	4.550	0.4633
10	AM	200	5.5	17.97	90.0	5.100	0.4174
11	AM	240	4.5	17.55	140.0	4.900	0.3868
12	AM	240	5.5	17.12	100.0	4.350	0.3846

A. Arábiga  
M. Mezquite  
AM. Arábiga 60%- Mezquite 40%

Error estandar:  
Aceite total (g/100g) = 0.2016  
Aceite superficial (mg/100g) = 1.2305  
Humedad (% b.h.) = 0.2217  
Densidad (g/cm<sup>3</sup>) = 0.0043

### 3.6.1. Aceite total.

El análisis de varianza mostró con un nivel de confianza del 95%, que el tipo de agente encapsulante y la temperatura influyen en la retención del aceite esencial. La presión de atomización no tiene influencia. La prueba de comparaciones múltiples de Tukey, mostró que la goma arábica y la mezcla de ambas gomas no tuvieron diferencia estadística significativa ( $\alpha < 0.05$ ), pero a su vez tuvieron una mayor retención de aceite que la goma de mezquite; ya que con ésta, sí existió diferencia significativa. Las temperaturas mostraron diferencia significativa ( $\alpha < 0.1$ ), obteniéndose una mayor retención a 200°C.

Trabajos anteriores han demostrado que la retención de materiales volátiles se incrementa con la temperatura (Rosenberg et al., 1990). Aún así, la elevación de la temperatura debe de ser evaluada, ya que pueden presentarse efectos adversos en la integridad de la cápsula debido a que se forma vapor en el interior de la gota que se está secando; además, de que cuando se encapsulan materiales termolábiles, el incremento en la retención puede venir acompañado de una degradación del núcleo. Entre mayor es la temperatura, más rápido se produce el secado, el cual se realiza en menor tiempo hasta que se forma una película alrededor de la gota. La película actúa como una membrana semi-permeable, que es la que retiene las moléculas de los componentes del sabor, pero la formación de vapor en el interior, puede causar que la gota se infle como un globo produciendo una película de pared delgada que hace que no tenga la misma retención que una pared normal. Se han reportado temperaturas de entrada de 160-210°C (Reinneccius, 1988), como las óptimas en la retención de sabores, y se han considerado que temperaturas de 210°C disminuyen la retención del sabor, aunque otros autores (Anker y Reinneccius, 1988) han indicado que temperaturas de 280°C son muy buenas en la retención.

Con respecto a la presión de atomización, a mayor presión, menor es el tamaño de partícula y las cápsulas tienen relativamente más área de superficie para una transferencia de masa, lo que ha causado controversia en la influencia de la retención del sabor. Algunos autores mencionan que mejora la retención (Chang et al., 1988), otros que disminuye (Zilberboim et al., 1986), y otros más (Reinneccius y Coulter, 1969) no encontraron influencia. En el presente trabajo tampoco se encontró diferencia estadística significativa, por lo que se puede concluir que la presión no influye en la retención de sabor. Aunque no exista relación entre la retención del sabor y el

tamaño de partícula, es frecuentemente deseado, producir partículas grandes para facilitar la rehidratación.

### 3.6.2 Aceite superficial.

En el análisis estadístico, se encontró un efecto interactivo de la presión y de la temperatura en el contenido de aceite superficial. Del análisis para determinar la interacción de cada factor en sus diferentes niveles (Box y Hunter, 1978), el menor contenido de aceite superficial se obtuvo a una temperatura inferior (200°C) y una presión mayor (5.5 bar). Chang et al. (1988) encontraron al igual que en este trabajo, que a un tamaño menor de partícula, el contenido de aceite superficial disminuye. Por su parte, Anker y Reineccius (1988) encontraron que al aumentar la temperatura de entrada, el contenido de aceite superficial es menor. Aún así, en ambos trabajos se estudió en forma aislada el efecto del tamaño de partícula y de la temperatura sin considerar la interacción de estas dos variables.

### 3.6.3 Humedad.

En el análisis estadístico se observó que la temperatura y la presión tienen un efecto interactivo sobre esta variable de respuesta, y en el análisis para determinar la interacción de cada factor a sus diferentes niveles, se obtuvo que el mayor efecto interactivo es causado a una temperatura de 200°C y una presión de 5.5 bar, obteniéndose un mayor contenido de humedad en estas condiciones; mientras que el menor contenido se obtiene a 240°C y 5.5 bar. En el trabajo realizado por Chang et al. (1988), no se encontró influencia del tamaño de partícula en el contenido de humedad. Estos autores

encontraron que la diferencia de la temperatura del aire a la entrada y a la salida afectan el contenido de humedad, disminuyendo ésta, al ser menor el diferencial. En este trabajo el diferencial de temperatura fue similar para las dos temperaturas de entrada estudiadas.

#### 3.6.4 Densidad.

En el análisis de varianza se encontró que existe efecto interactivo de la presión y de la temperatura y que no existe diferencia significativa ( $\alpha < 0.05$ ) entre los agentes encapsulantes. El mayor efecto interactivo que corresponde a una densidad mayor se obtiene a la temperatura de 200°C y presión de 4.5 bar. Las densidades encontradas fueron mayores a las reportadas por Chan et al. (1988) para el capsul.

A mayor temperatura, se incrementa la tendencia a expandirse y formar espacios vacíos internos, lo que hace que cambie la densidad. Se ha observado a través de microscopía electrónica que al aumentar la temperatura, se encuentran espacios vacíos, con mayor frecuencia en el interior de las microcápsulas (Rosenberg et al., 1988). En este estudio las mejores condiciones se obtuvieron a la menor temperatura. Las partículas de mayor densidad de los polvos secos facilitan la rehidratación, ya que las partículas de menor densidad tienden a dispersarse pobremente y a formar grumos (Reineccius, 1988).

### 3.7 Isotermas de adsorción.

La sorción de humedad a 25, 35 y 45°C para la goma arábica y la de mezquite, se muestra en las figuras 3.8 y 3.9 respectivamente. Aquí se observa que para las temperaturas estudiadas, la goma arábica siempre adsorbe más humedad que la de mezquite. Las isotermas de ambas gomas tienen un comportamiento sigmoideal. También se aprecia que la isoterma correspondiente a 45°C, se cruza a las otras isotermas a actividades de agua superiores a 0.6, lo cual implica que cambian de un comportamiento exotérmico a un endotérmico, que es debido a la solubilización de las gomas. El cruzamiento de isotermas ha sido reportado para diferentes alimentos (Berlin et al., 1969; Maroulis et al., 1988 y Ayrancy et al, 1990), y el punto de intersección depende de la composición del alimento y de la solubilidad de algunos de los componentes que provocan el efecto endotérmico (Weisser, et al., 1982). En las isotermas de los microencapsulados (Fig 3.10 y 3.11), se observa que no hubo cambio aparente en la forma de la isoterma con respecto a la de las gomas, y que estas isotermas de los microencapsulados tienen un menor contenido de humedad que el agente encapsulante correspondiente, lo que es debido al contenido de aceite que pasa a formar parte de los sólidos; ya que la humedad se expresa como g de agua/100 g de sólidos. En las isotermas de los microencapsulados se aprecia también que la isoterma de 45°C se cruza a las de 25 y 35°C, por lo que también existe solubilización de los microencapsulados a  $a_w(s)$  elevadas. Cuando se determinó experimentalmente a la isoterma de los microencapsulados a 45°C, se observó que a una  $a_w$  de 0.727 se presentó disolución de la goma, lo que ayuda a explicar el cruzamiento de esta isotema, ya que a 35°C, la disolución se presenta a una  $a_w$  de 0.821.

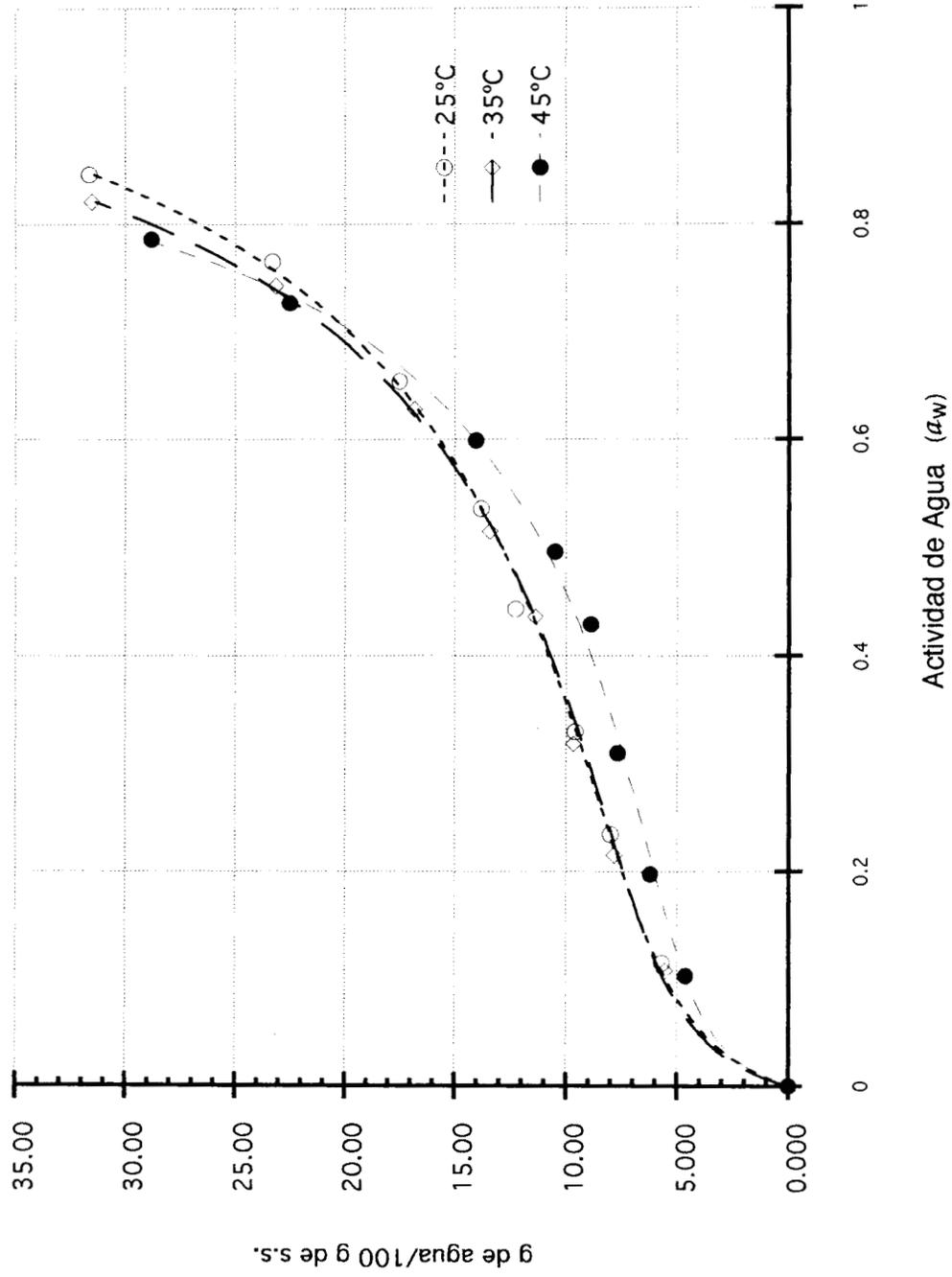


Fig 3.8 Isothermas de la goma arábica. Los símbolos representan a los valores observados y las líneas al ajuste del modelo de GAB.

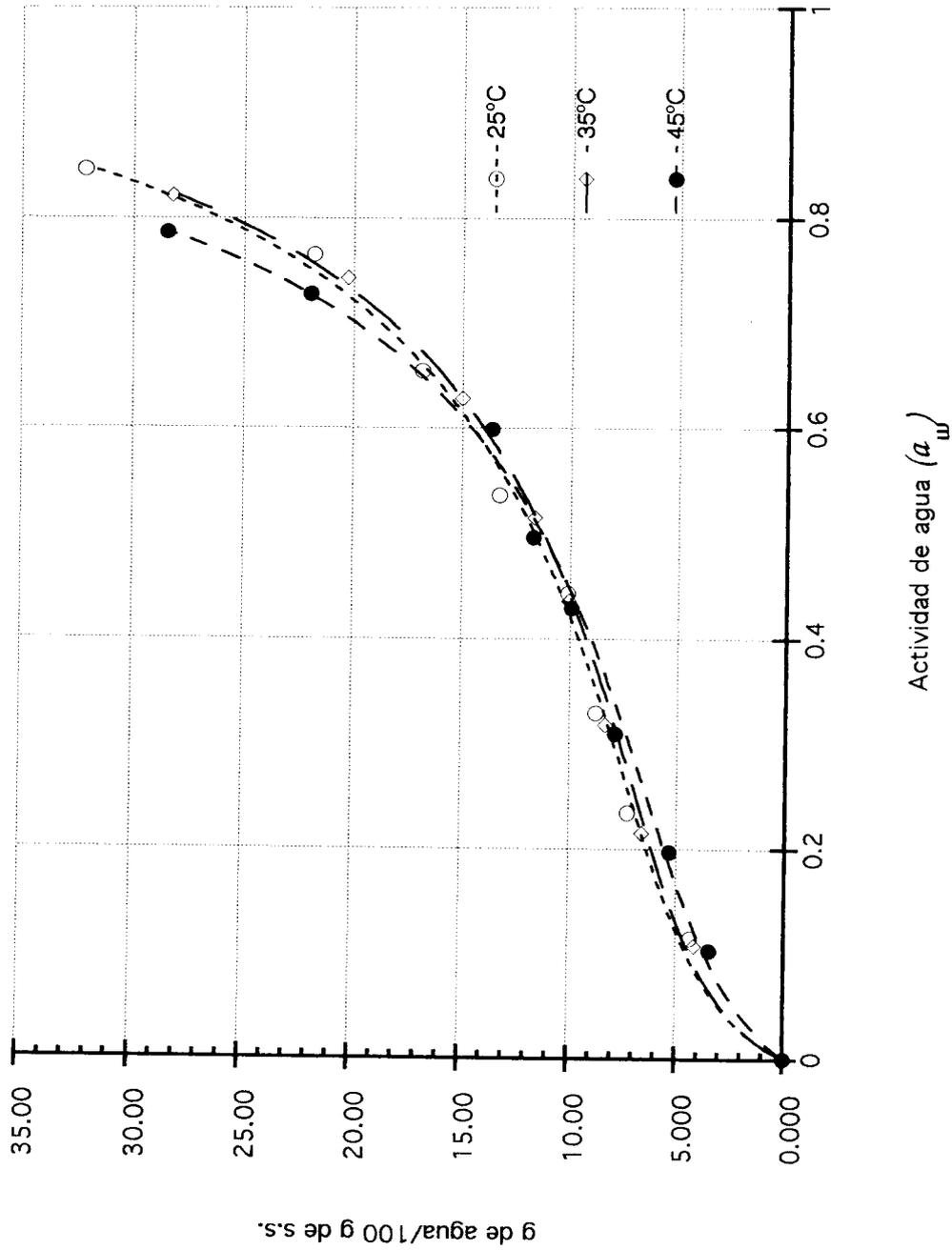


Fig 3.9 Isothermas de la goma de mezquite. Los símbolos representan a los valores observados y las líneas al ajuste del modelo de GAB.

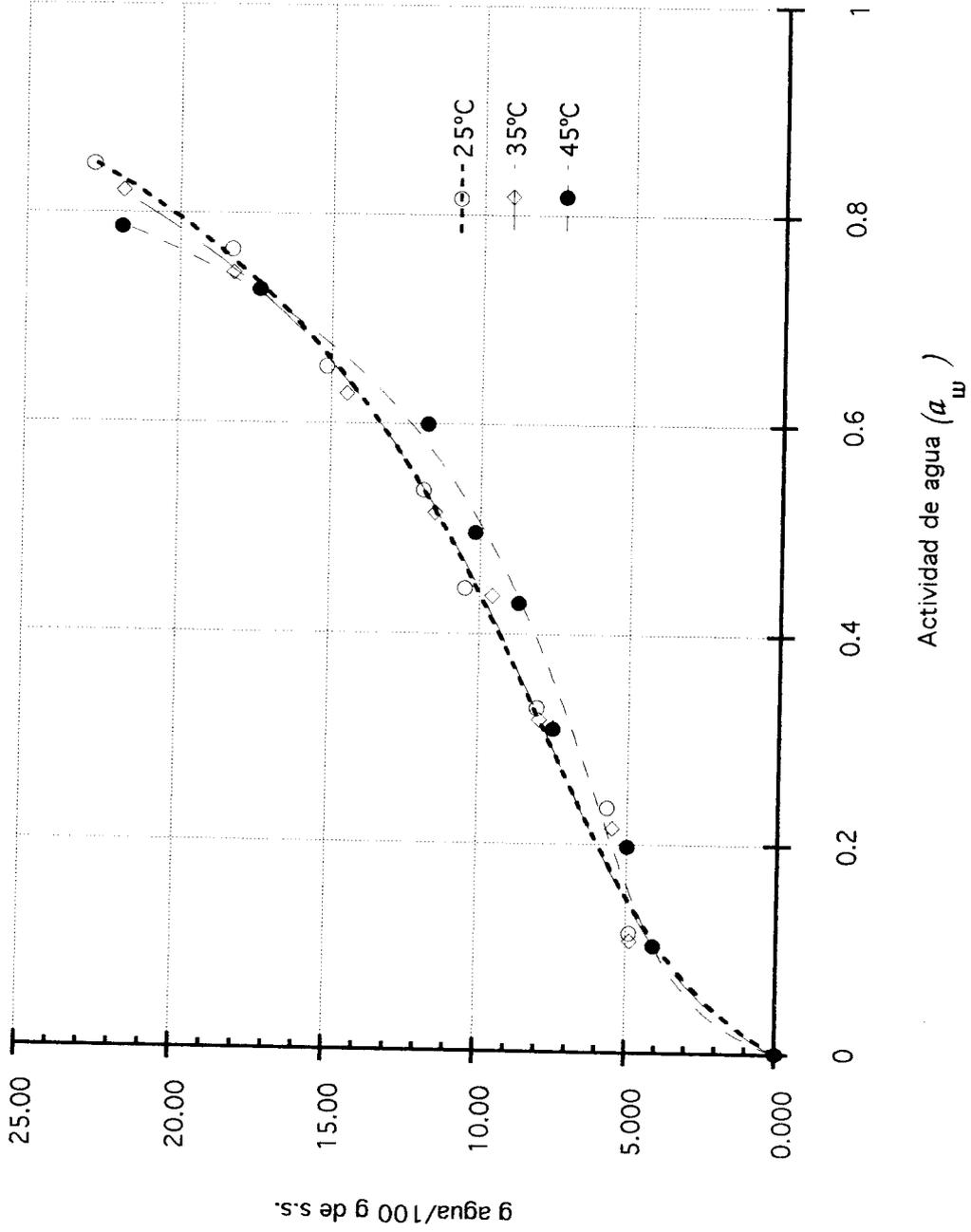


Fig 3.10 Isothermas de los microencapsulados con goma arábica. Los símbolos representan a los valores observados y las líneas al ajuste del modelo de GAB.

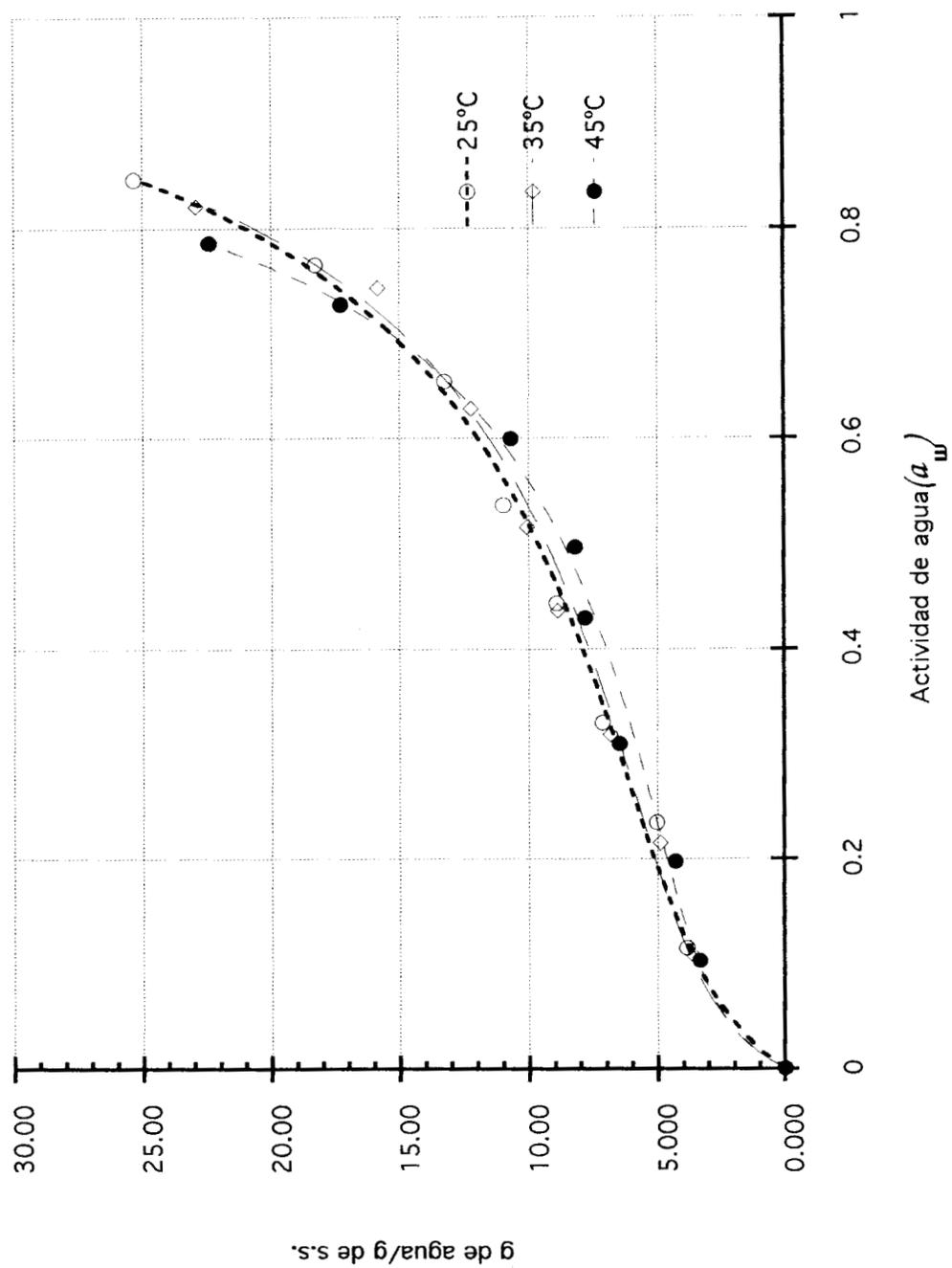


Fig 3.11 Isothermas de los microencapsulados con goma de mezquite. Los símbolos representan a los valores observados y las líneas al ajuste del model de GAB.

Los parámetros obtenidos de la ecuación de GAB (2.2) se encuentran resumidos en la tabla 3.5 para las gomas, y en la 3.6 para los microencapsulados. Es de interés particular, el valor de monocapa ( $M_0$ ) que indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida a 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 g de agua/100 g de s.s. Los resultados encontrados aquí, indican que el valor de monocapa varía de 4 a 8 g de agua/100 g de s.s., disminuyendo su valor al aumentar temperatura. La variación del valor de monocapa con la temperatura indica que existen menos sitios activos de adsorción con el incremento de ésta, lo cual puede ser resultado de los cambios estructurales. Las constantes C y K aumentaron con la temperatura a excepción de la goma de mezquite, en donde se obtuvo un valor menor para C a 45°C (Tablas 3.5 y 3.6). Se considera que entre mayor es el valor de C, la interacción entre 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. Chirife y Suárez (1984) estudiaron 31 alimentos y encontraron que en el 74% de los mismos no se incrementó el valor de C al disminuir la temperatura. Mencionan que pudo deberse a cambios irreversibles que ocurren con el aumento de la temperatura, tales como oscurecimiento por reacciones enzimáticas, entrecruzamiento y desnaturalización de proteínas. También es posible que de acuerdo a la tendencia observada por C, ésta no tenga ningún significado físico, y que solo exista una compensación matemática entre parámetros como sucede en cualquier procedimiento para ajustar curvas. El valor de K supone que las moléculas en las multicapas tienen interacción con el adsorbente entre el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua

líquida. Los valores de K oscilaron entre 0.798-1.035. Cuando  $K=1$  las multicapas tienen propiedades del agua líquida, como es el caso de las isoterma a 45°C.

Tabla 3.5 Parámetros estimados a través de regresión no lineal para la ecuación de GAB en gomas arábica y de mezquite.

GAB (°C)	Intervalo de ajuste ( $a_w$ )	$M_0$ (g de agua/100 g sólido seco)	C	K	P(%)
Arábica	0-0.846				
25		7.46	20.53	0.905	1.684
35		7.09	24.19	0.945	1.93
45		5.47	26.69	1.035	2.86
Mezquite	0-0.846				
25		6.66	15.32	0.938	4.62
35		6.35	15.69	0.946	3.04
45		6.20	10.21	1.00	14.38

Tabla 3.6 Parámetros estimados a través de regresión no lineal para la ecuación de GAB en microencapsulados con goma arábica y de mezquite.

GAB (°C)	Intervalo de ajuste ( $a_w$ )	Mo (g de agua/100 g sólido seco)	C	K	P(%)
Microen-capsulado con goma arábica	0-0.846				
25		7.75	9.86	0.798	4.87
35		7.36	10.91	0.827	4.68
45		5.46	18.91	0.957	3.71
Microen-capsulado con goma mezquite	0-0.846				
25		5.74	12.04	0.918	3.94
35		5.34	15.33	0.933	4.74
45		4.45	18.9	1.023	4.33

### 3.8 Propiedades termodinámicas de los microencapsulados.

La determinación de parámetros termodinámicos permite una interpretación más completa de las isothermas, proporcionando una mejor visión de los mecanismos de sorción. La energía libre  $\Delta G$  indica la afinidad de los encapsulados con el agua y da el criterio para saber si el proceso es espontáneo ( $-\Delta G$ ) o no espontáneo ( $\Delta G$ ).

El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) proporciona la medida de los cambios de energía que ocurren cuando se mezclan las moléculas de agua con las microcápsulas durante el proceso de sorción. La variación de entalpía indica hasta que grado la interacción agua-microencapsulado es mayor que la interacción entre las moléculas de agua.

Los cambios de entropía  $\Delta S$  están asociados con arreglos estructurales que suceden en la interfase agua-microcápsula, y es útil en la interpretación de procesos tales como disolución, cristalización e hinchamiento.

La energía de sorción puede ser expresada en dos formas de acuerdo a Rizvi y Benado, (1984). El calor integral de sorción  $\Delta H_{int}$  es la cantidad total de calor por unidad de peso de adsorbente para  $N_1$  moles de sustancia adsorbida en el sistema, y el calor diferencial de sorción  $\Delta H_{dif}$  como su nombre lo indica representa el valor límite de la cantidad  $d\Delta H/dN_1$ .

La entropía al igual que la entalpía pueden también expresarse como entropía integral  $\Delta S_{int}$  o entropía diferencial  $\Delta S_{dif}$ .

Las propiedades termodinámicas de los microencapsulados se calcularon a partir de las isotermas de adsorción utilizando las ecuaciones 2.4 a 2.7 para las propiedades diferenciales y de la 2.9 a 2.12 para las integrales. La energía libre se calcula con la ecuación 2.8.

La sorción de agua en los microencapsulados de aceite esencial, utilizando goma arábica y de mezquite es un fenómeno complejo, principalmente por tratarse de polímeros iónicos solubles en agua (polielectrolitos).

La sorción de agua posiblemente ocurre en diferentes grupos polares de los polímeros que proporcionan diferentes grupos preferenciales para la sorción de agua, lo cual produce cambios en la constitución, dimensión y otras propiedades. La sorción de agua también produce transformación de los

azúcares. Todo esto, hace que la interpretación de las propiedades termodinámicas sea difícil; sin embargo, se pueden realizar algunas observaciones.

En las figuras 3.12 y 3.13 se muestra la variación de  $\Delta G$  vs contenido de humedad para el microencapsulado de goma arábica y de mezquite respectivamente. Para el microencapsulado con goma arábica, se aprecia que se necesita más energía libre para que se adsorba una molécula de agua al aumentar la temperatura de 25 a 45°C hasta llegar a la humedad de 11.8 g de agua/100 g de s.s. en donde se cruzan las líneas de 35 y 45°C, mientras que las correspondientes a 25 y 45°C se cruzan a 15 g de agua/100 g de s.s. lo que significa que se necesita menos energía para que se adsorban las moléculas de agua al incrementarse la temperatura. Esto indica que inicialmente el proceso es exotérmico, y a humedades mayores, el proceso se convierte en endotérmico. Aunque el proceso de adsorción de agua siempre es exotérmico, existen otros procesos que son endotérmicos como lo es la solubilización de los azúcares, que al sumarse algebraicamente los calores correspondientes, predomina el de mayor valor. El microencapsulado con goma de mezquite (Fig 3.13 ), muestra un comportamiento similar al observarse primero un efecto exotérmico de 25 a 45°C desde la humedad inicial hasta 12.5 g de agua/ g de s.s. en donde el proceso se torna en exotérmico. El efecto de la temperatura es mayor de 45 a 35°C que de 35 a 25°C donde prácticamente, se sobreponen las curvas en los intervalos de 5 a 11 g de agua/100 g de s.s. y de 14 a 20 g de agua/100 g de s.s.

La figura 3.14 muestra las variaciones de la entalpía diferencial o calor isostérico para los casos considerados, (se grafican como cantidades positivas por seguir la convención establecida por Hill (1949). Se puede apreciar que ambas gomas incrementan su entalpía hasta un máximo y

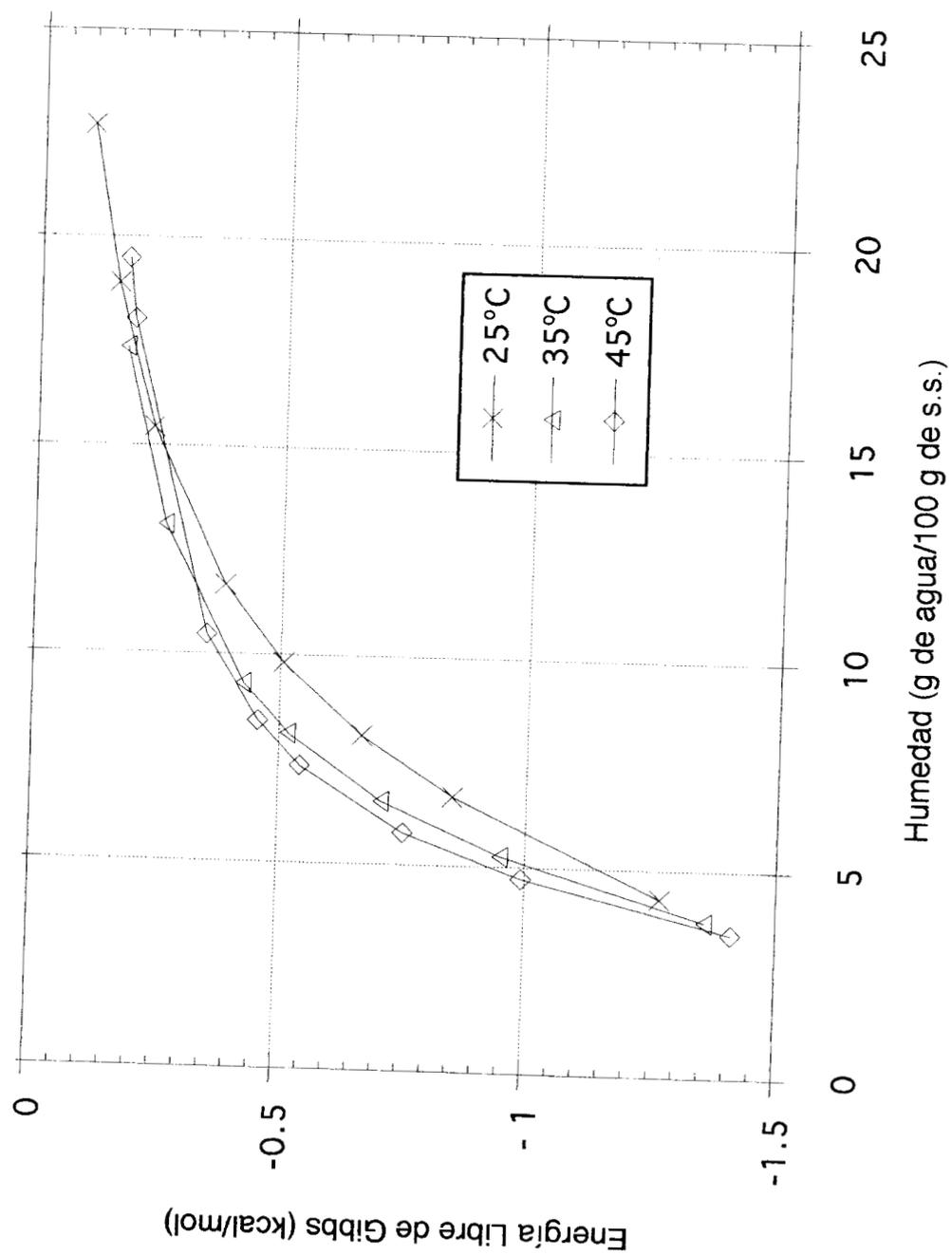


Fig 3.12 Variación de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad en el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma arábica.

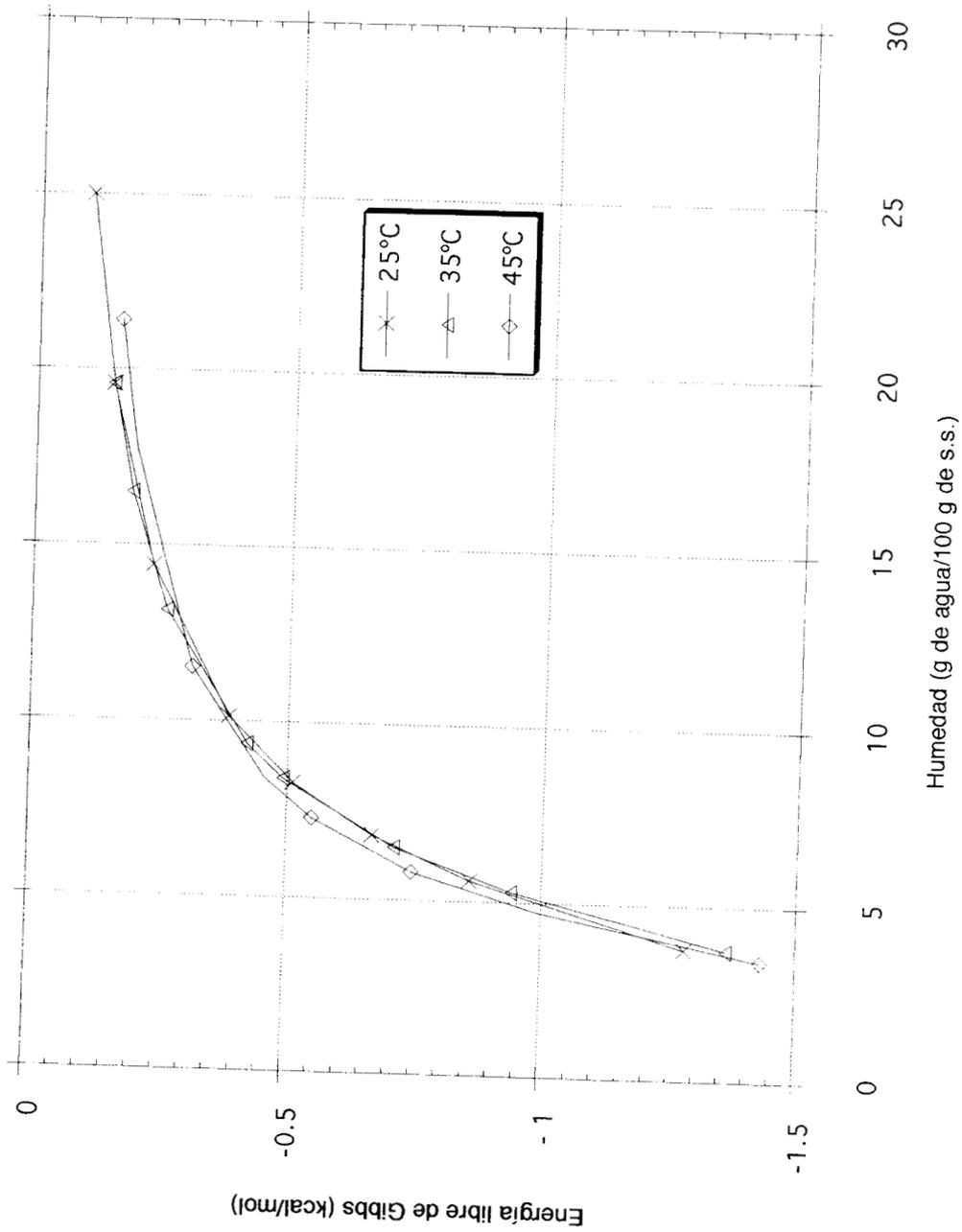


Fig 3.13 Variación de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma de mezquite.

después disminuye rápidamente. Estos resultados pueden ser explicados considerando que la sorción de agua por la goma conduce a un hinchamiento del polímero (Iglesias y Chirife, 1976), lo que explica porqué en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía; posteriormente al hincharse la goma, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente cuando estos sitios son ocupados. El proceso de sorción ocurre en sitios de menor energía lo cual da un menor calor isostérico. Se aprecia que en los microencapsulados de goma arábica y de mezquite, el comportamiento de la variación del calor isostérico con la humedad es similar; únicamente, que la goma arábica tiene la capacidad de adsorber más humedad al hincharse. El calor latente de vaporización se hace mayor que el calor isostérico en ambas gomas a una humedad mayor a 15 g de agua/100 g de s.s., lo que se interpreta como el cambio en el proceso de exotérmico a endotérmico. Un calor isostérico mayor que el calor de vaporización indica que la energía de interacción entre el sorbato y los sitios de sorción son mayores que la energía que mantiene a las moléculas de sorbato juntas en estado líquido (Iglesias y Chirife, 1976). En consecuencia, el nivel del contenido de humedad, en el cual el calor diferencial se hace menor que el calor de vaporización del agua pura, puede ser tomado como indicativo de que las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua son mayores que las del microencapsulado y el agua.

La figura 3.15 muestra los cambios de  $\Delta H_{int}$  con respecto al contenido de humedad. Aquí se presenta el efecto neto de los microencapsulados de goma arábica y de mezquite durante el proceso de adsorción de agua por los microencapsulados. Se observa que ambos microencapsulados tienen un comportamiento similar, aunque la goma arábica presenta mayores valores de entalpía que la de mezquite, lo que indica también que la interacción

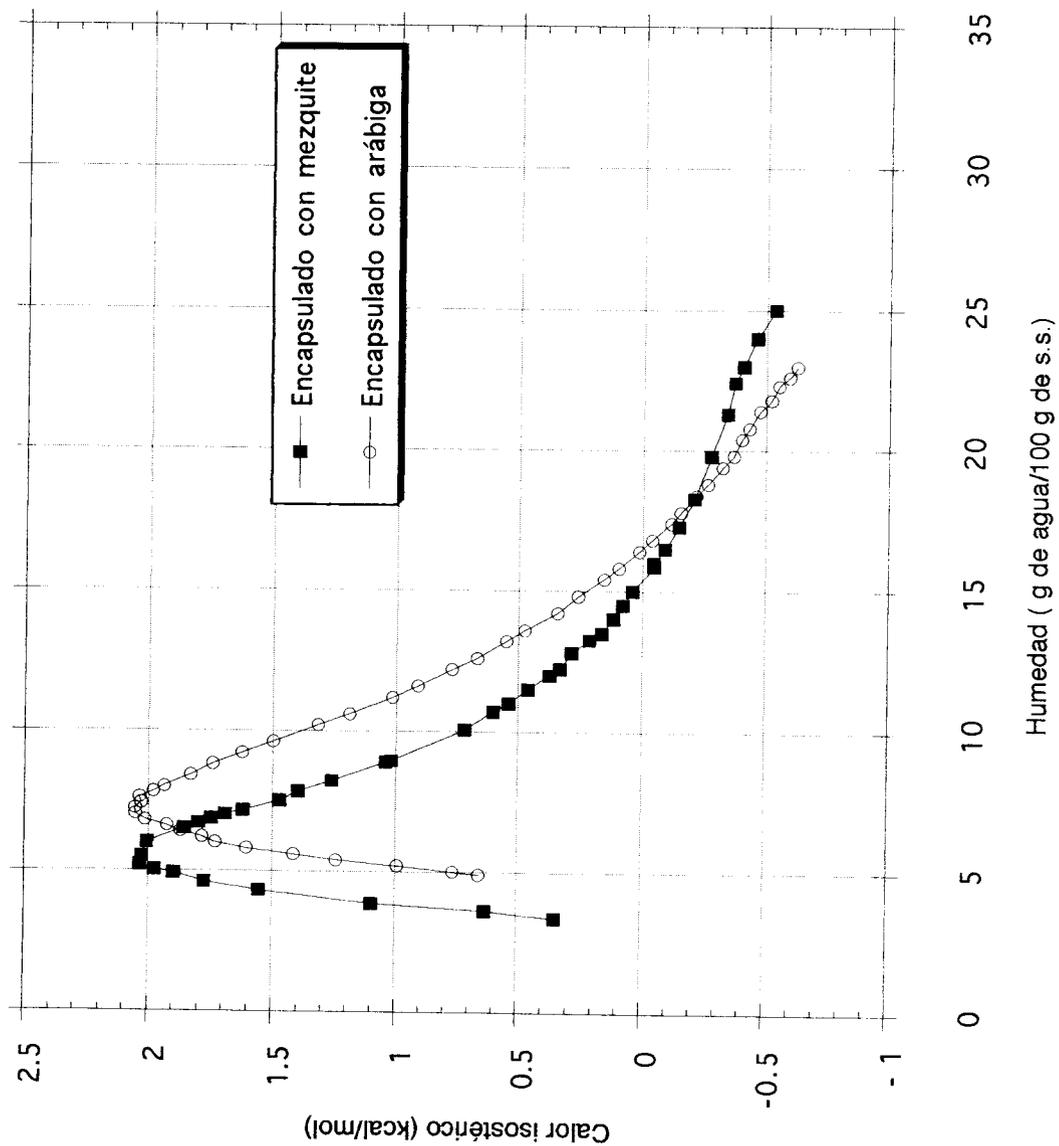


Fig 3.14 Variación del calor isostérico de adsorción con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábigo y de mezquite.

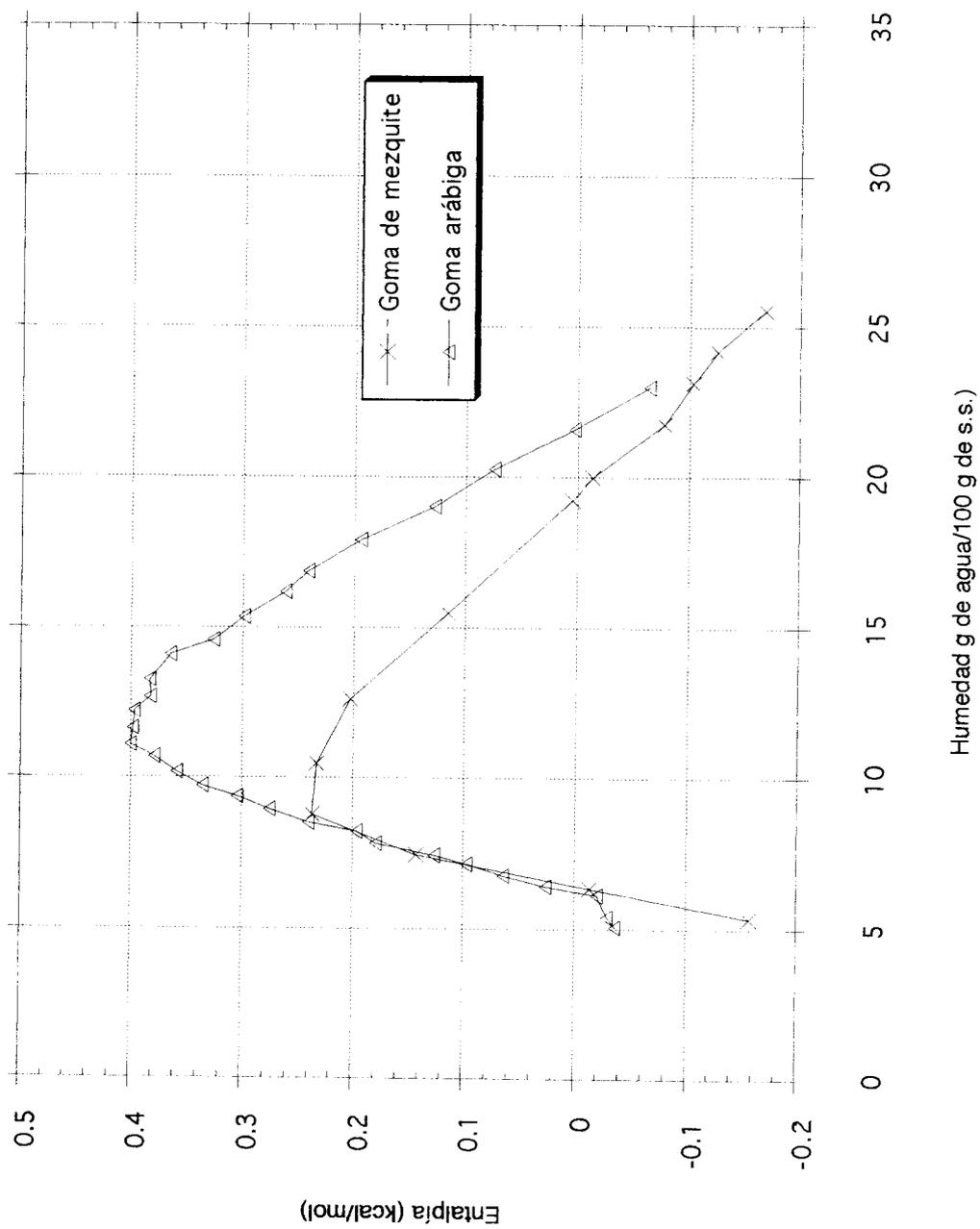


Fig 3.15 Variación de la entalpía integral a 25°C con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja con goma arábica y de mezquite.

energética entre el agua y el microencapsulado es mayor con la arábica que con la de mezquite.

Lo anterior se puede interpretar como sigue: al inicio del proceso, esto es a humedades bajas, las interacciones polímero-polímero son mayores, y en el máximo, las interacciones polímero-agua son las que predominan. Finalmente, a humedades altas, cuando el calor integral de adsorción es mayor que el calor latente de vaporización del agua pura, las interacciones agua-agua son las más importantes.

En las figuras 3.16 y 3.17, se muestran las variaciones de las entropías diferencial e integral a 25°C para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábica y de mezquite, respectivamente, como agentes microencapsulantes. Se observa que la intersección de las curvas se encuentra en el mínimo de entropía integral. Al analizar las curvas de entropía integral, se observa que en la medida que el producto adsorbe humedad, disminuye la entropía hasta el mínimo, lo que se considera como condición de máxima estabilidad ya que es en donde más ordenadas se encuentran las moléculas de agua con respecto al microencapsulado. En los casos considerados, esto es, de 14.25 g de agua/100 g de s.s. para el microencapsulado con goma arábica y de 13.5 g de agua/100 g de s.s para el microencapsulado con goma de mezquite, la entropía mínima puede ser interpretada como el contenido de humedad correspondiente a la monocapa (Hill et al. 1951; Nunes y Rotstein, 1991). El valor mínimo es esperado en donde existen fuertes enlaces entre el adsorbente y el adsorbato (Nunes y Rotstein, 1991), y por lo tanto, el agua esté menos disponible para participar en reacciones de deterioro.

Aunque el valor de la entropía mínima puede ser único, existen alimentos en los cuales se presenta una zona en la cual el mínimo no varía

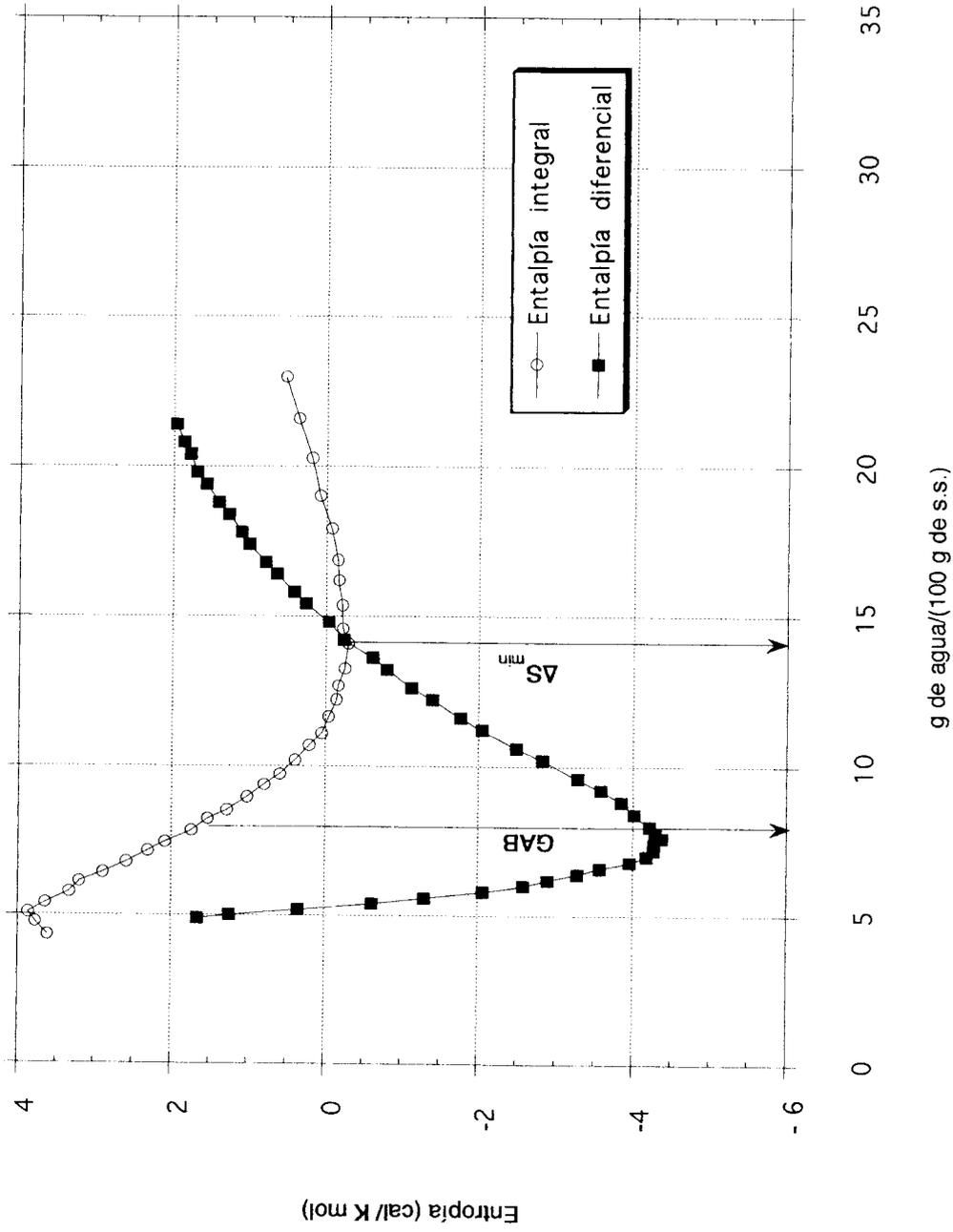


Fig 3.16 Variación de la entropía integral y diferencial con el contenido de humedad para el microencapsulado de aceite esencial de naranja con goma arábica a 25°C.

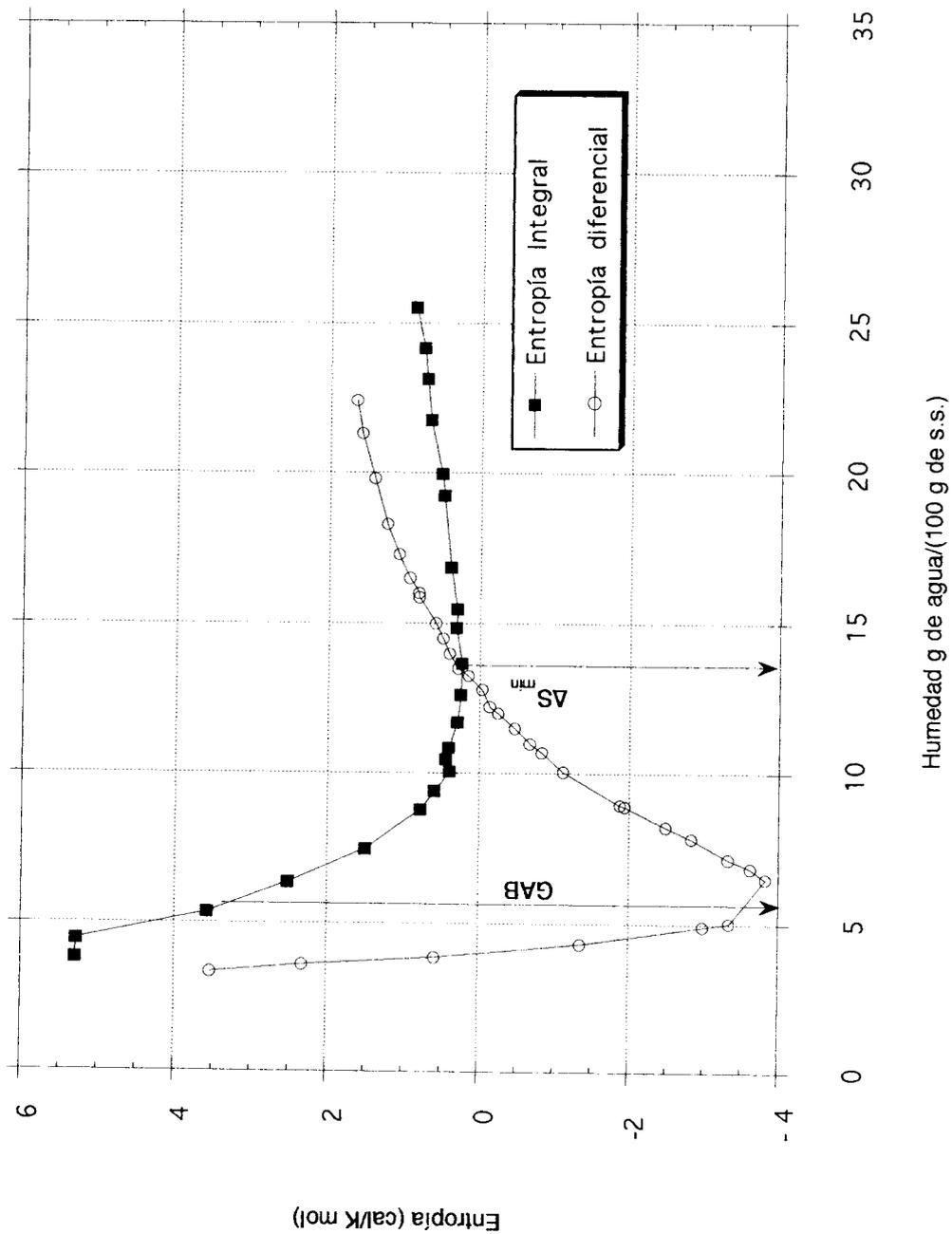


Fig 3.17 Variación de la entropía integral y diferencial con el contenido de humedad para el microencapsulado de aceite de naranja usando goma de mezquite 25°C.

apreciablemente con la humedad (Beristain y Azuara, 1990; Beristain et al., 1994a ). En las figuras 3.16 y 3.17 también se puede apreciar que el valor de humedad recomendado para el microencapsulado con goma arábica con base en la entropía integral mínima considerada como de máxima estabilidad, es mayor que el correspondiente a la monocapa de GAB de 7.75 g de agua/100 g de s.s. Lo mismo sucede para el microencapsulado con goma de mezquite en donde el valor de monocapa de GAB obtenido fue 5.74 g de agua/ 100 g de s.s.

En las figuras 3.18 y 3.19, se puede observar la variación de la entropía integral con el contenido de humedad a 25, 35 y 45°C. Se aprecia que en la medida que los microencapsulados adsorben humedad, disminuye la entropía hasta un mínimo que corresponde a la misma humedad independientemente de la temperatura. La entropía integral, antes de llegar a la zona de mínima entropía, disminuye al aumentar la temperatura; lo que significa que al incrementarse la temperatura, se necesita más energía para que se adsorba una molécula de agua, y la energía que se libera en forma de calor es menor, provocando un cambio más pequeño en la entropía de las moléculas adsorbidas. Para el microencapsulado de goma arábica, la curva de 25°C cruza a la de 35°C a una humedad de aproximadamente 11 g de agua/100 g de s.s., y después, la de 25°C se une con la de 45°C mientras que para el microencapsulado con goma de mezquite también se cruzan las curvas de 25 y 35°C a una humedad de aproximadamente 10g/100g de s.s., y posteriormente se unen las curvas a las tres temperaturas. En los microencapsulados de ambas gomas, las curvas de las tres temperaturas se separan a una humedad superior de 15 g de agua/100 g de s.s., quedando en medio la curva correspondiente a 25°C. El cruzamiento de las curvas es esperado, ya que las isotermas de adsorción de los microencapsulados

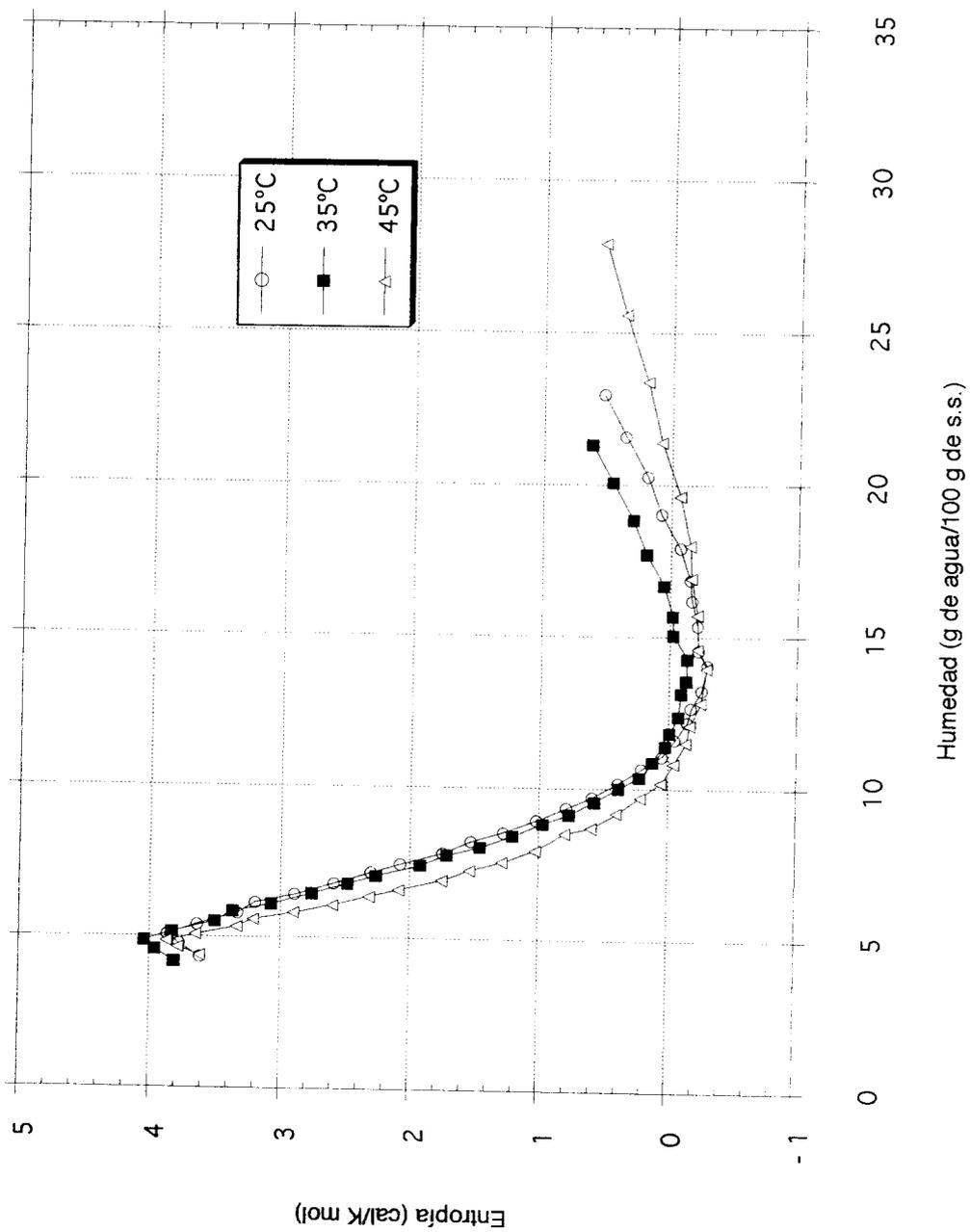


Fig 3.18 Variación de la entropía integral con el contenido de humedad para los microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábica.

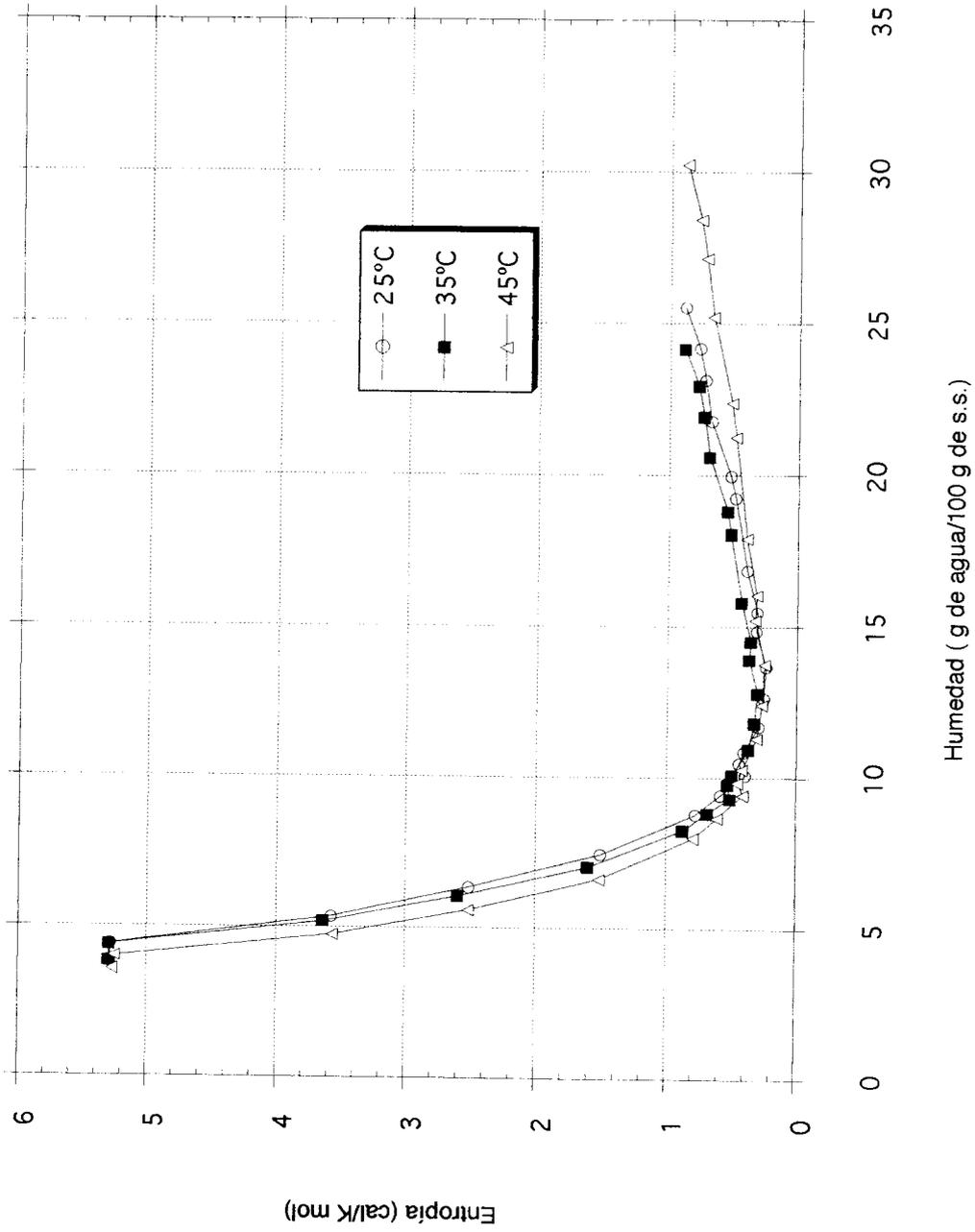


Fig 3.19 Variación de la entropía integral con el contenido de humedad para el microcapsulado de aceite esencial de naranja con goma de mezquite.

presentaron cruzamientos que también han sido reportados para otros productos (Berlin et al., 1969; Saravacos et al., 1980 ; Hubinger et al., 1992). Una explicación posible es que la energía involucrada en la sorción es la suma algebraica de los calores exotérmicos y endotérmicos que se presentan, por lo que el efecto neto dependerá de la magnitud de ambos. La adsorción de agua, la solvatación de iones que son fenómenos exotérmicos y efectos tales como hinchamiento y solución de solutos, que son endotérmicos.

También se observa en las figuras 3.18 y 3.19 que la variación de la entropía mínima integral para el microencapsulado con mezquite es ligeramente negativa mientras que la de mezquite es positiva. Las entropías positivas corresponden a sistemas más desordenados y las negativas a más ordenados (Apostolopoulos y Gilbert, 1990).

Para alimentos en general, los valores de humedad equivalentes a la mínima entropía corresponden a actividades de agua que dependen de la temperatura y del agente encapsulante. Para los microencapsulados de arábica y mezquite, los valores de  $a_w$  oscilan entre 0.631 y 0.655 y 0.649 y 0.662, respectivamente. Al comparar los valores de humedad correspondientes a la mínima entropía con los valores de monocapa obtenidos con GAB (Tabla 3.6), se puede observar que los obtenidos a través de Análisis termodinámico son mayores a los obtenidos por ambas ecuaciones. Con base al estudio termodinámico y a los valores de monocapa obtenidos con la ecuación de GAB, se propuso estudiar a los microencapsulados almacenados a una temperatura de 35°C y a actividades de agua de 0.215 a 0.628.

### 3.9 Almacenamiento y Estabilidad.

#### 3.9.1 Sabor oxidado.

Se estudió la contribución del óxido de limoneno y la carvona en el sabor oxidado por lo que se determinó el umbral de detección de la mezcla 1:1 de estos dos compuestos. La concentración correspondiente al 100% de respuestas correctas, se seleccionó como el umbral de detección de la mezcla. Se puede apreciar en la figura 3.20 que al aumentar la concentración, el % de detección aumenta, llegando al 100% cuando la concentración es de 18.0 mg/g de aceite. Este valor es ligeramente superior al valor reportado (15 mg/g) por Subramaniam (1984). De acuerdo a este autor, el óxido de limoneno contribuye más al sabor oxidado que la carvona, ya que el sabor oxidado se detecta a 15 mg de óxido de limoneno, mientras que en la carvona, a los 20 mg/g. Sin embargo, este autor encontró que en los encapsulados de aceite esencial de naranja usando maltodextrinas de diferente dextrosa equivalente como agentes encapsulantes, se detectó el sabor a oxidado en un intervalo de concentraciones de carvona y de óxido de limoneno de 2.45 a 7.26 mg/g y de 1.42 a 7.48 mg/g, respectivamente. Esto indica que estos dos compuestos no son los primeros responsables del desarrollo del sabor oxidado, ya que las concentraciones de óxido de limoneno y de carvona detectadas en los microencapsulados difieren en más del doble con respecto a los valores obtenidos al usarse el óxido de limoneno y la carvona únicamente. Sin embargo, en varios trabajos se ha tomado al óxido de limoneno como indicador de la oxidación del los aceite esenciales (Anandaraman y Reineccius, 1886; Risch y Reineccius, 1988; Anker y Reineccius, 1988; Chang et al., 1988; Westing et al., 1988).

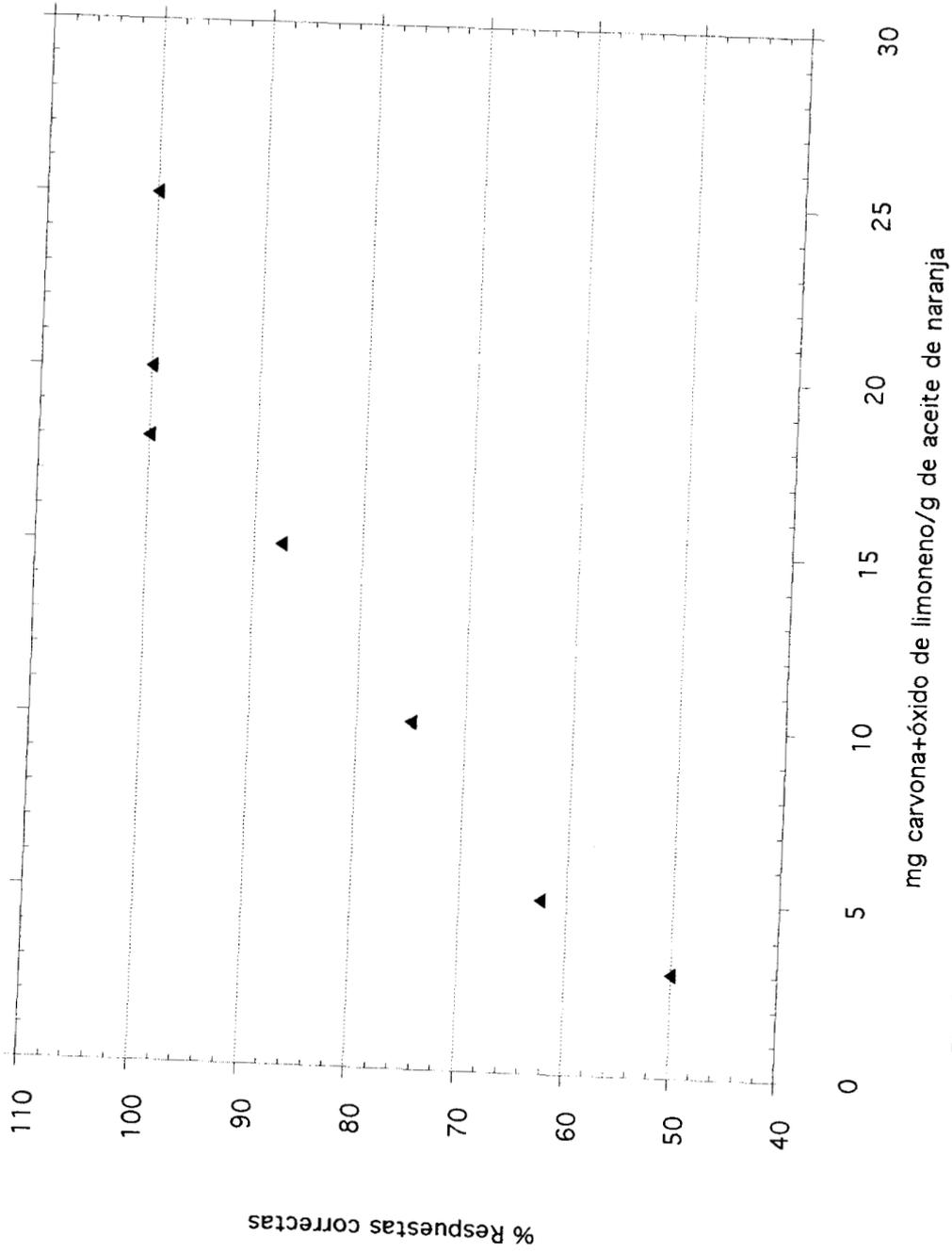


Fig 3.20 Concentración de la mezcla de Carvona y Oxido de Limoneno (1:1) en aceite esencial de naranja para inducir el sabor oxidado cuando es degustado a 50 ppm de nivel de aceite en agua.

### 3.9.2 Variables del proceso en el sabor oxidado.

De acuerdo a la evaluación sensorial realizada cada cinco días en los microencapsulados almacenados a 35°C, se obtuvo que las muestras encapsuladas con goma de mezquite que fueron procesadas a 240°C y presiones de atomización de 4.5 y 5.5 bar, presentaron sabor oxidado en el quinto día. Las muestras del microencapsulado con goma arábica y del combinado de ambas gomas procesadas también a 240°C y a 4.5 y 5.5 bar, presentaron sabor oxidado en el décimo día. La muestra de goma de mezquite procesada a 200°C y 5.5 bar, también tuvo sabor oxidado en este mismo periodo. La muestra del combinado de ambas gomas procesada a 200°C y 5,5 bar, presentó sabor oxidado en el vigésimo día al igual que la goma arábica procesada en estas mismas condiciones. A los treinta días, el microencapsulado de goma de mezquite procesado a 200°C y 4.5 bar presentó sabor oxidado, mientras que los microencapsulados de goma arábica y del combinado de ambas gomas bajo las mismas condiciones de procesamiento, no presentaron sabor oxidado. De lo anterior, se pudo deducir que el agente encapsulante, la temperatura y la presión de atomización influyen en el desarrollo del sabor oxidado, ya que los microencapsulados con goma de mezquite son los más susceptibles a la oxidación, mientras que los encapsulados con goma arábica y del combinado, no tuvieron sabor oxidado durante un mes de almacenamiento. Se observó que a mayor temperatura, todos los microencapsulados se oxidaron más rápido. También se observó que al aumentar la presión de atomización de 4.5 a 5.5 bar, los productos desarrollaron más rápido el sabor a oxidado. La presión de atomización, influye posiblemente debido a que esta variable participa en la definición del

tamaño de partícula, lo que a su vez define la forma en que se seca la nube de alimentación para obtener el polvo del microencapsulado. A mayor presión, menor es el tamaño de partícula. Chang et al. (1988) también encontraron que los microencapsulados de aceite esencial de naranja que mayor protección tuvieron contra la oxidación, fueron los de tamaño de partícula mayores.

### 3.9.3 Efecto de la temperatura de almacenamiento en la oxidación.

Los resultados de la evaluación sensorial se encuentran en la Tabla 3.7. El desarrollo del sabor oxidado fue más rápido para el microencapsulado con goma de mezquite para las tres temperaturas estudiadas. Los microencapsulados de goma arábica y los del combinado mostraron prácticamente el mismo comportamiento ya que a 25 y 35°C el sabor oxidado se detectó en el mismo intervalo de tiempo, y a 45°C la diferencia fue de un sólo día. La gráfica semilogarítmica (fig 3.21) de la vida de anaquel en función de la temperatura, es lineal para los tres agentes encapsulantes estudiados. La goma arábica y el combinado prácticamente presentan la misma línea. Es importante hacer notar que en esta prueba no se tuvo control de la humedad relativa, por lo que los microencapsulados se almacenaron a la humedad que obtuvieron a la salida del secador de aspersion. Las muestras almacenadas a 25°C se evaluaron cada diez días; y diariamente después de los cincuenta días. Las almacenadas a 35°C, cada cinco días y diariamente después de los veinticinco días. Las correspondientes a 45°C, se evaluaron cada dos días y diariamente al cumplir los diez días.

**Tabla 3.7 Vida de anaquel de los encapsulados de aceite esencial de naranja en función de la temperatura.**

Vida de anaquel (días)

Muestra	25°C	35°C	45°C
Arábiga	79	42	20
Mezquite	59	30	10
Combinado de ambas gomas	79	42	19

Regresiones:

$$\text{Arábiga } \ln(\text{días}) = -0.06871 (\text{temperatura, } ^\circ\text{C}) + 6.105 \quad r^2 = 0.996$$

$$\text{Mezquite } \ln(\text{días}) = -0.088 (\text{temperatura, } ^\circ\text{C}) + 6.365 \quad r^2 = 0.981$$

$$\text{Combinado } \ln(\text{días}) = -0.0712 (\text{temperatura, } ^\circ\text{C}) + 6.161 \quad r^2 = 0.995$$

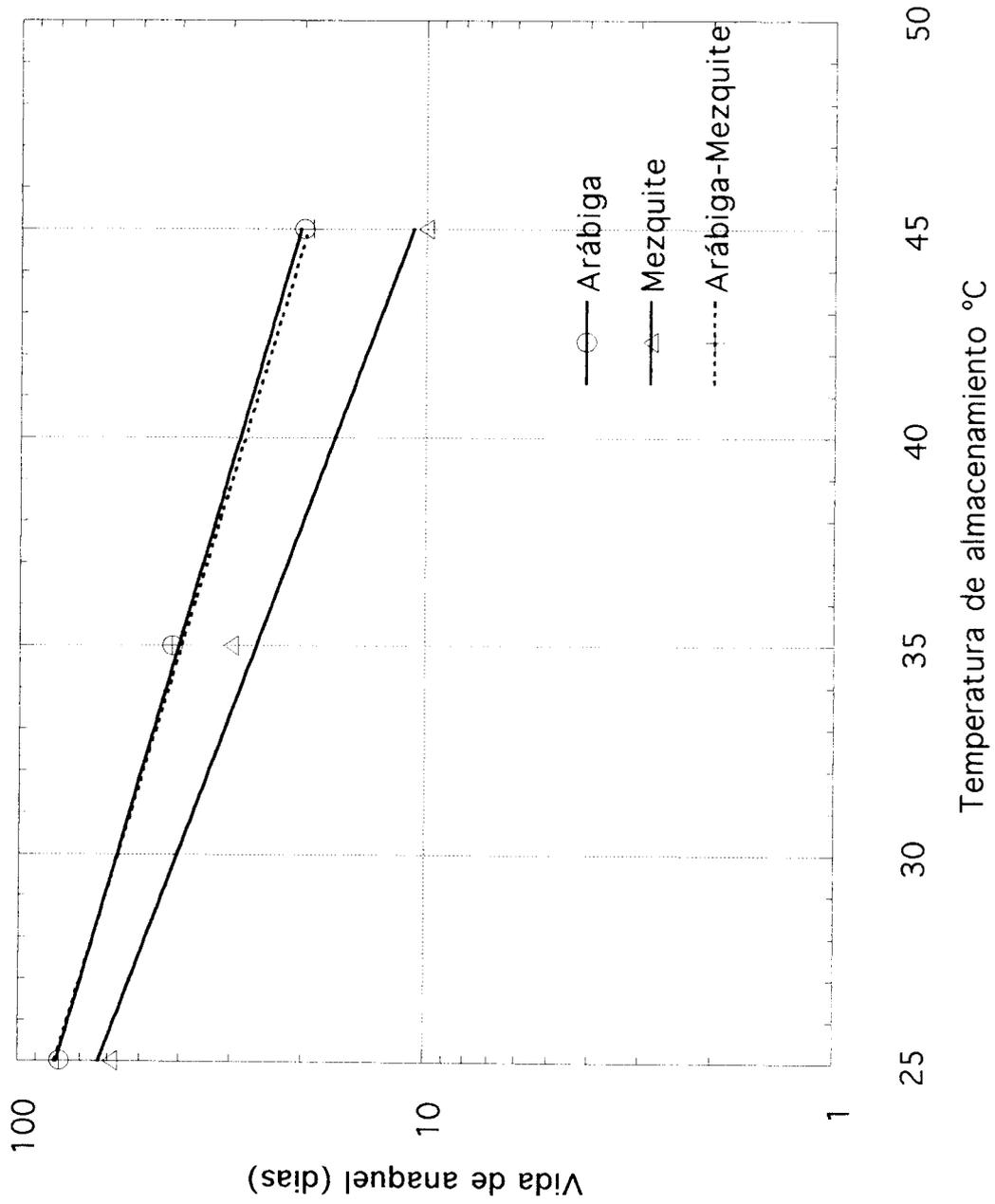


Fig 3.21 Vida de anaquel del aceite de naranja encapsulado.

### 3.9.4 Efecto de la humedad relativa de equilibrio en la oxidación.

Se almacenaron microencapsulados de goma arábica, goma de mezquite y del combinado de ambas a 35°C a actividades de agua de 0.215, 0.318, 0.436, 0.515 y 0.628. Estas actividades se seleccionaron de acuerdo a los valores de humedad correspondientes a la monocapa obtenidos a través de las ecuación de GAB, y tomando en consideración el criterio de mínima entropía. Las muestras fueron evaluadas cada cinco días. Los resultados de la evaluación sensorial realizados por comparación de pares en la tabla 3.8, indican que los microencapsulados almacenados a valores de  $a_w$  de 0.215, 0.318 y 0.413 se oxidan más rápidamente que a valores de 0.515 y 0.628. Los productos almacenados a un  $a_w$  de 0.628 no se les detectó sabor a oxidado en más de 50 días de almacenamiento. Lo anterior demuestra que al almacenar los microencapsulados al valor correspondiente a la monocapa de GAB, los productos se oxidan más rápidamente que los almacenados a las  $a_w(s)$  correspondientes a la de la zona de mínima entropía.

En virtud de que el óxido de limoneno ha sido reportado como el compuesto que más pronto aparece durante la oxidación, el cual forma parte en el desarrollo del sabor oxidado (Anandaraman y Reineccius, 1986), se tomó como un índice de la oxidación del aceite esencial de naranja en función del aumento de la actividad de agua. Además de la prueba de evaluación sensorial, se cuantificó la formación de óxido de limoneno para goma arábica y de mezquite a actividades de agua de 0.215, 0.318, 0.515 y 0.628. En las figuras 3.22 y 3.23 se aprecia el efecto de la  $a_w$  a 35°C en la vida de anaquel para los microencapsulados de goma arábica y de mezquite. Aquí se

**Tabla 3.8 Vida de anaquel de los microencapsulados de aceite esencial de naranja a 35°C en función de la Actividad de agua.**

Días a los que se detectó el sabor oxidado de los microencapsulados con la diferentes gomas:

$a_w$	Arábica	Mezquite	Combinado
0.218	40	30	40
0.318	45	30	45
0.436	50	40	50
0.515	>50	50	>50
0.628	>50	>50	>50

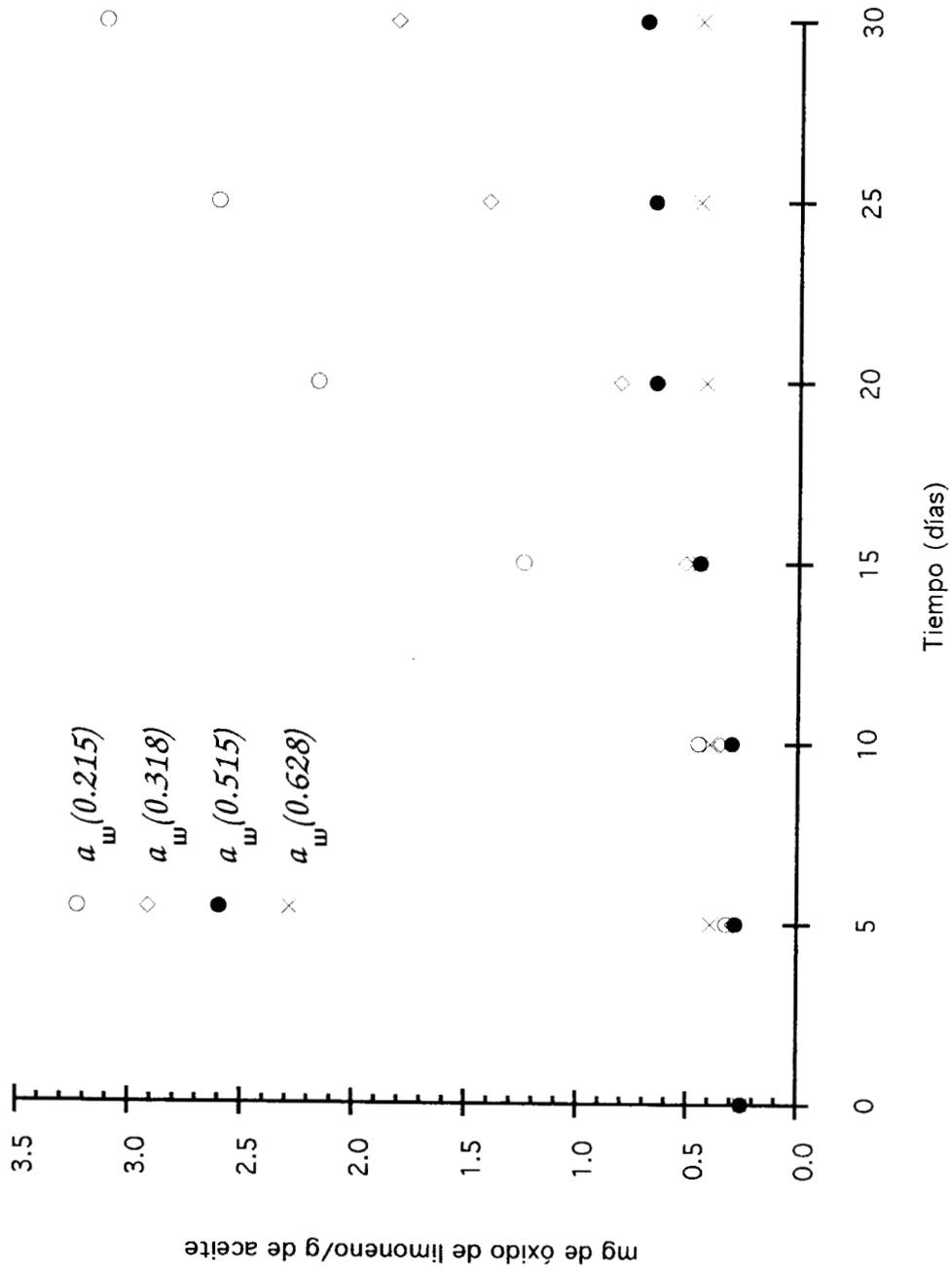


Fig 3.22 Efecto de la actividad de agua a 35°C en la formación de óxido de limoneno del encapsulado de aceite esencial de naranja usando goma arábica.

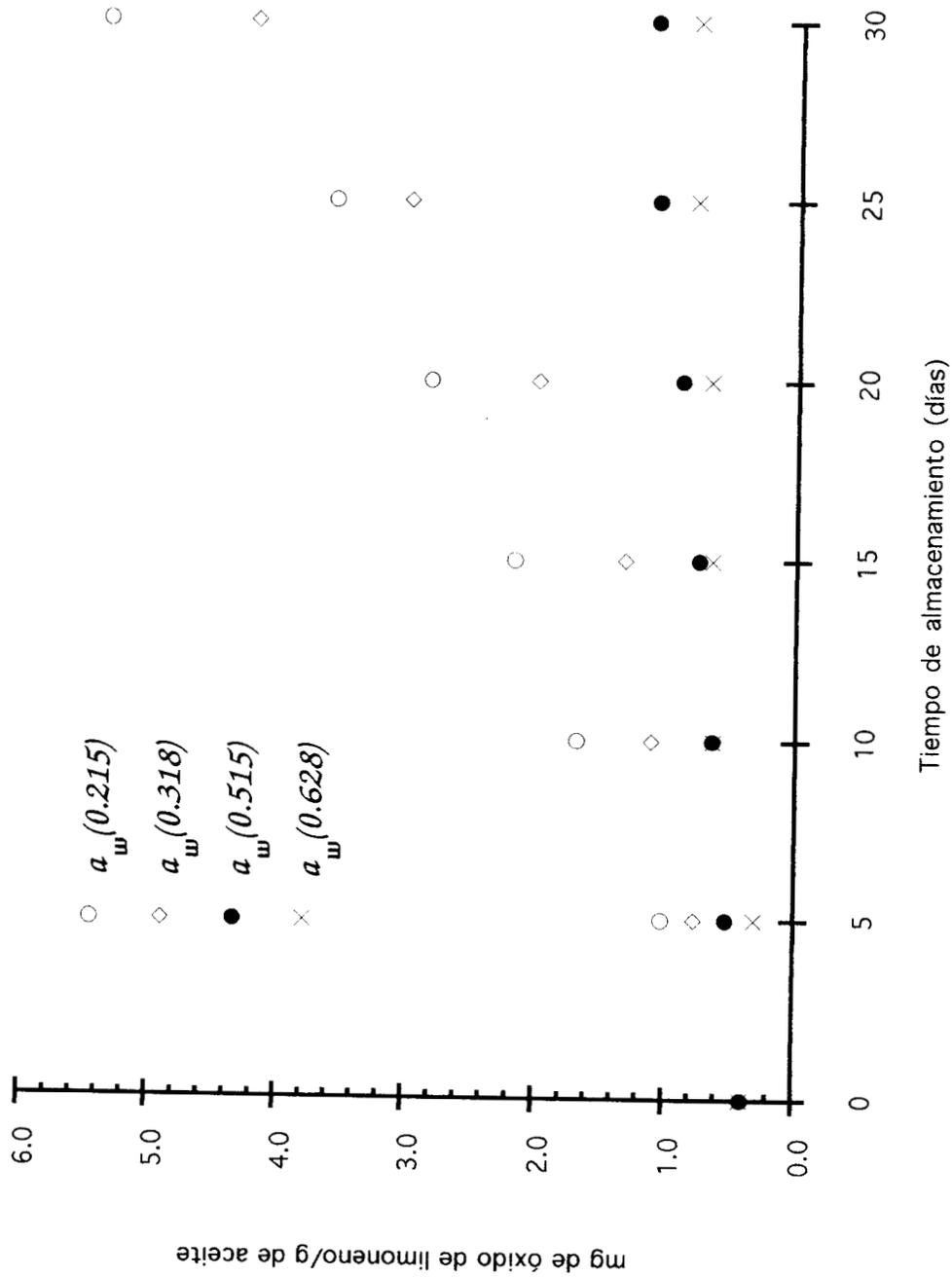


Fig 3.23 Efecto de la actividad de agua a 35°C en la formación de óxido de limoneno del encapsulado de aceite esencial de naranja usando goma de mezquite.

observa que a  $a_w(s)$  de 0.628 y 0.515, la formación de óxido de limoneno es menor para ambos microencapsulados, aunque es menor para la goma arábica que para la de mezquite. Anker y Reineccius (1988) encontraron resultados similares para microencapsulados de aceite esencial de naranja usando goma arábica almacenados a 37°C a actividades de agua de 0.1 a 0.5. Estos investigadores encontraron que la más estable fue a una actividad de 0.536 tomada a 25°C., ya que no realizaron pruebas a  $a_w(s)$  mayores por considerarlo impráctico. Además mencionan que los productos a comercializarse nunca van a ser elaborados a  $a_w(s)$  mayores a 0.5. También se encontró en este estudio que el  $a_w$  correspondiente a la máxima estabilidad, está arriba de los valores típicos de monocapa. Sin embargo, esta humedad relativa de equilibrio encontrada coincide con los valores obtenidos mediante el análisis termodinámico. Es importante mencionar que durante la construcción de las isothermas de los microencapsulados, se observó que a una actividad de 0.743 tomada a 35°C, éstos presentaron un cambio de color y la formación de aglomerados para ambas gomas; y que a un  $a_w$  de 0.821 presentan disolución, lo que está de acuerdo con lo reportado por Rosenberg et al. (1985), quienes mencionan que las microcápsulas de goma arábica y maltodextrina expuestas a 75 y 85% de humedad relativa sufren un hinchamiento y forman agregados, y que cuando las microcápsulas son almacenadas a un 97% de humedad relativa se destruyen completamente. Los volátiles son protegidos y retenidos por las paredes de las cápsulas mientras esté intacta. Una vez destruída como sucede a humedades altas, las cápsulas pierden su contenido volátil.

Los estudios realizados permiten afirmar que es importante controlar la humedad relativa a la cual se van a almacenar los microencapsulados, ya que por lo general éstos salen del secador con humedades que oscilan entre 4 y 7

g/100 g s.s. que corresponden a  $a_w$  (s) menores a 0.329 tomadas a 25°C, lo cual de acuerdo a lo discutido anteriormente, no es lo más recomendable para almacenar los microencapsulados. Los valores de  $a_w$ (s) > 0.5 que deben considerarse como los más adecuados para almacenar los microencapsulados, aparentemente son altos si se comparan con la mayoría de los productos deshidratados que se almacenan a  $a_w$ (s) < 0.5. Esto se puede explicar si se toma en consideración que las gomas que actúan en este caso como el envoltorio de los microencapsulados, adsorben humedad sin iniciar el proceso de disolución, y el agua adsorbida no permite la difusión de oxígeno hacia el aceite encapsulado, por lo que se limita la formación de compuestos oxidados.

#### 4.0 CONCLUSIONES

La viscosidad de las soluciones acuosas preparadas al 30% (p/p), depende de la concentración de cada goma presente en la mezcla. Cuando las gomas se mezclaron en diferentes proporciones, no se observaron efectos antagonistas ni sinergistas en la viscosidad. La goma de mezquite y la goma arábica formaron emulsiones estables que no presentaron ningún problema durante todo el proceso de encapsulación.

La absorción de agua y aceite fueron mayores para la goma de mezquite, lo cual puede ser una característica que se relaciona con la estabilidad, ya que también se obtuvo un mejor índice de estabilidad para las emulsiones preparadas con esta goma.

La goma de mezquite durante el secado tuvo una velocidad mayor de pérdida de agua que la arábica debido a que la energía de sorción de agua es menor en la de mezquite. También se observó en las entalpías integrales de las microcápsulas a un mismo contenido de humedad, que la entalpía integral es mayor para el microencapsulado con la goma arábica que el correspondiente a la de mezquite.

La goma arábica presentó una mejor retención que la de mezquite, posiblemente por que tuvo un periodo de velocidad constante menor, que es en donde se tiene la mayor pérdida de volátiles.

La combinación de ambas gomas produce diferentes porcentajes de retención, dependiendo de la relación de la mezcla. Cuando se combinaron 60% arábica y 40% mezquite, se obtuvo la misma retención que cuando solo se utilizaba la goma arábica.

La temperatura del aire a la entrada del secador influye en la retención de aceite, obteniéndose un rendimiento mejor a la menor temperatura usada (200°C). Por otro lado, la presión de atomización no tuvo efecto en la retención del sabor.

La ecuación de GAB describe la adsorción de humedad de las gomas arábica y de mezquite, así como de sus microencapsulados respectivos para todo el intervalo de  $a_w(s)$  estudiado (0-0.846).

En los microencapsulados de goma arábica y de mezquite, el valor de monocapa disminuyó al incrementarse la temperatura. La determinación de las isothermas de adsorción, permitió evaluar las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales. Las propiedades diferenciales son relativamente fáciles de evaluar; por otro lado, las propiedades integrales requieren la evaluación del potencial de superficie a diferentes temperaturas, lo que dificulta su cálculo.  $\Delta H_{int}$  es una propiedad que es análoga al calor de vaporización; la entropía integral mínima está relacionada con el valor de monocapa.

El umbral de detección de los jueces entrenados fue de 18 mg de la mezcla 1:1 de óxido de limoneno y de carvona por gramo de aceite esencial de naranja.

La evaluación sensorial mostró, que a la temperatura de entrada del aire al secador de 240°C, todos los microencapsulados se oxidaron más rápido. También se observó, que al aumentar la presión de atomización de 4.5 a 5.5 bar, los productos desarrollaron más rápido el sabor a oxidado.

Los microencapsulados que se almacenaron a 35°C a la actividad de agua (0.628) correspondiente a la mínima entropía, no tuvieron sabor a oxidado en más de cincuenta días de almacenamiento. Se observó, que la

formación de óxido de limoneno a 35°C, fue menor en los microencapsulados que se almacenaron a esta misma actividad de agua.

La humedad relativa de equilibrio es una variable que se debe de controlar al igual que la temperatura para minimizar el deterioro de los microencapsulados (sabor oxidado, formación de conglomerados, disolución de la cápsula y pérdida de volátiles). Sin embargo, por lo general se almacenan a la temperatura ambiente sin controlar la actividad de agua, y únicamente dependen del contenido de humedad que obtuvieron a la salida del secador. Es importante controlar la actividad del agua del microencapsulado, la cual se debe hacer a través de las condiciones de procesamiento. Esto se puede hacer, adecuando la humedad relativa de equilibrio antes de empacarse o en el empaque, y seleccionando ésta con la permeabilidad adecuada de acuerdo al tiempo que se desee almacenar.

#### **4.1 Recomendaciones.**

Con la experiencia adquirida durante el desarrollo del presente trabajo, se proponen temas que pueden resultar interesantes para las personas que deseen estudiar a los polielectrolitos y en particular a la goma de mezquite

Sería recomendable realizar estudios de microscopía electrónica para conocer la estructura interna y externa de los microencapsulados procesados y almacenados en diferentes condiciones, y observar los cambios estructurales de las microcápsulas cuando éstas adsorben humedad. Los resultados que se obtengan pueden proporcionar información sobre la calidad del proceso de encapsulación, así como del efecto de los factores externos tales como humedad y temperatura.

Para realizar lo anteriormente expuesto, es necesario encapsular el aceite esencial de naranja con goma de mezquite a diferentes condiciones de temperatura del aire de entrada y presiones de atomización, y analizar cómo influyen estas variables en la microestructura del producto. Los microencapsulados, se pueden almacenar a diferentes actividades de agua y observarse periódicamente los cambios de las microcápsulas. Para estudiar los cambios de la estructura interna y externa de las microcápsulas, es importante estar familiarizado con la técnica para la preparación de las muestras.

La temperatura de transición vítrea ha sido propuesta como un parámetro fisicoquímico de estabilidad, por lo que sería conveniente, determinar a diferentes humedades la temperatura de transición vítrea para la goma de mezquite y sus microencapsulados correspondientes, y relacionar este valor con la actividad de agua correspondiente a la mínima entropía integral.

Lo expuesto en el párrafo anterior, se puede hacer equilibrando a las microcápsulas sobre pentóxido de fósforo para desecarlas, y posteriormente rehumidificando a varias humedades relativas colocando las muestras sobre soluciones saturadas de sales. Determinando con un calorímetro diferencial de barrido los valores de temperatura de transición vítrea a los diferentes contenidos de humedad y de actividad de agua. Con los datos obtenidos; podemos relacionar la actividad de agua, temperatura de transición vítrea y el contenido de humedad correspondiente a la mínima entropía.

De la proteína presente en la goma de mezquite posiblemente dependan las características emulsificantes de la goma de mezquite, por lo que debería separarse la goma en diferentes fracciones de acuerdo a su masa molecular y determinar en qué fracción se encuentra la mayor proporción de

proteína; además, estudiar el efecto emulsificante y estabilizador de cada una de las fracciones.

La separación de la goma en fracciones se puede hacer usando cromatografía de permeación en gel. A cada fracción, se le puede cuantificar el contenido de nitrógeno, y también los aminoácidos presentes en la proteína. La distribución de la masa molecular, se puede determinar antes y después de emulsificar para cuantificar la adsorción de la goma en la interfase aceite-agua. Preparar emulsiones con cada fracción y estudiar su estabilidad. Observar cuál es la fracción de la goma con la cuál se tiene mejor estabilidad .

El pH es un factor importante en los polielectrolitos durante la emulsificación y seguramente en la encapsulación, por lo que sería recomendable que se estudiara el efecto de este factor en el rendimiento de la encapsulación, y cómo afecta la estabilidad fisicoquímica y sensorial de las microcápsulas.

Se pueden preparar emulsiones a pHs arriba del natural, y posteriormente procesarlas, para estudiar la capacidad de encapsulación y la estabilidad del producto. El pH afecta a la proteína y a la goma en general por ser un polielectrolito, por lo que posteriormente influye en la encapsulación y en la estabilidad. Es necesario, antes evaluar sensorialmente hasta que pH los microencapsulados mantienen su sabor.

Las propuestas que se mencionan en párrafos anteriores, son ideas que que se obtuvieron durante el desarrollo experimental y que no fueron planeadas como parte de este trabajo, ya que se requiere de equipo que no se contempló inicialmente; además de que estos puntos pueden ser temas de investigación para ser realizados como tesis de maestría o doctorado.

Finalmente, hay que señalar que el permiso del uso de la goma de mezquite en México fue otorgado en marzo de 1996 a través de la Secretaría

de Salubridad y Asistencia. El que su uso en México haya sido aceptado es un logro, pero se requiere de un esfuerzo mayor para la realización de los trámites y para que pueda regularse su consumo en otros países.

## 5.0 NOMENCLATURA.

$a_w$	Actividad de agua.
b.h.	Base húmeda.
BET	Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller.
C	Parámetro relacionado con la interacción energética agua-alimento.
EI	Índice de estabilidad de las emulsiones.
G	Energía libre de Gibbs.
GAB	Ecuación de Guggenheim-Anderson-deBoer.
$H_{dif}$	Entalpía diferencial o calor isostérico neto de adsorción.
$H_{int}$	Entalpía molar integral.
$H_v$	Calor isostérico de adsorción del agua.
$H_{v i}$	Calor integral molar del agua adsorbida
$H_{v^o}$	Calor de condensación del agua pura.
K	Parámetro relacionado con la interacción energética entre las múltiples capas del agua.
M.	Contenido de humedad.
$M_{e24}$	Contenido de humedad de la emulsión después de 24 h.
$M_i$	Contenido de humedad inicial de la emulsión.
$M_o$	Contenido de humedad en la monocapa.
$m_i$	Valores experimentales para evaluar ajustes con el módulo de desviación de la media relativa.
$m_{pi}$	Valores calculados para evaluar ajustes con el módulo de desviación de la media relativa.
$N_1$	Número de moles de agua adsorbida.
n	Número de datos experimentales.
$P_v$	Presión de vapor del agua sobre el adsorbente.

$P_V^o$	Presión de vapor del agua pura.
$R$	Constante Universal de los gases.
$Re$	Retención en el proceso de encapsulación.
$S$	Entropía total del agua adsorbida en el alimento.
$S_{dif}$	Entropía diferencial molar.
$S_{int}$	Entropía molar integral.
$S_L$	Entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor.
$S_s$	Entropía integral del agua adsorbida en el alimento.
$S_1$	Entropía diferencial molar del agua adsorbida en el alimento.
$Sp_1$	Parámetro relacionado con la absorción de aceite y agua.
s.s.	Sólido seco.
$T$	Temperatura.
$t$	Tiempo.
$WL$	Cantidad de agua o aceite absorbido.
$WL_{\infty}$	Cantidad de agua o aceite absorbido al equilibrio.
$W_v$	Peso molecular del agua.
$X_A$	Fracción en peso de la goma arábica.

#### Símbolos

$\alpha$	Intervalo de confianza.
$\alpha_1$	Constante relacionada con el potencial de superficie.
$\Delta$	Incremento ó decremento
$\theta$	Presión de difusión o potencial de superficie.
$\eta_A$	Viscosidad de la solución de goma arábica.

$\eta_B$	Viscosidad de la solución de goma de mezquite.
$\eta_{mez}$	Viscosidad de la solución de la mezcla de gomas arábica-mezquite.
$\mu_a$	Potencial químico del adsorbente participando en la fase condensada.
$\mu_{ap}$	Potencial químico del adsorbente puro.

## 6.0 REFERENCIAS.

Aguerre, R.J., Suarez, C. & Viollaz, P.E., 1989a. New BET type multilayer sorption isotherm. Part 1: Theoretical derivation of the model. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 22: 188-191.

Aguerre, R.J., Suarez, C. & Viollaz, P.E., 1989b. New BET type multilayer sorption isotherm. Part 2: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 22: 192-195.

Aguerre, R.J., Suárez, C. & Viollaz, P.E., 1984. Calculation of the variation of the heat of desorption with moisture content on the basis of the BET theory. *Journal of Food Technology*, 19: 325-331.

Aguerre, R.J., Suárez, C. & Viollaz, P.E., 1988. The Temperature dependence of isosteric of sorption of some cereal grains. *Journal of Food Science*, 23: 141-145.

Anandaraman, S. & Reineccius, G.A., 1986. Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technology*, 40: 88-93.

Anderson, D.M.W. & Weiping, W. 1989. The characterization of proteinaceous *Prosopis* (mesquite) gums which are not permitted food additives. *Food Hydrocolloids*, 3: 235-242.

Anderson, D.M.W. & Weiping, W. 1990., Acacia gum exudates from Somalia and Tanzania: the *Acacia senegal* complex. *Bioquimical Systematics and Ecology*, 18 : 413-418.

Anker, M.H. & Reineccius, G.A., 1988. Influence of spray dryer air temperature on the retention and shelf life of encapsulated orange oil, pp 78-86. En: *Flavor Encapsulation*. S.J. Risch & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C.

Aspinall, G.O. & Whitehead, C.C., 1970. Mesquite gum. I. The 4-O-methylglucuronogalactan core. *Canadian Journal of Chemistry*, 48: 3840-3849.

Awad, A. & Chen, C., 1993. A New generation of sucrose products made by cocrystallization. *Food Technology*, 47: 146-148.

Ayrancy, E., Ayrancy, G. & Dogantan, Z. 1990. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55:1591-1593,1625

Azuara, E., Beristain, C.I., Díaz R., Morales O.G. & Montejano, J.G., 1992a. Cálculo de propiedades termodinámicas de pasta surimi y chorizo surimi de lisa, pp 297-302. En: *Avances en Ingeniería Química*. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A.C.

Azuara, E., Cortés, R., García, H.S. & Beristain, C.I., 1992b. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology*, 27: 409-418.

Bakan, J.A., 1973. Microencapsulation of food and related products. *Food Technology*, 27: 34-44.

Balassa, L.L. y Fanger, G.O., 1971. Microencapsulation in the food Industry. C.R.C. *Critical Reviews in Food Technology*, 2: 245-265.

Bandyopadhyay, S., Weisser, H., & Loncin, M., 1980. Water adsorption Isotherms of foods at high temperatures. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 13: 182-185.

Bangs, W.E. & Reineccius, G.A., 1981. Influence of dryer infeed matrices on the retention of volatile flavor compounds during spray drying. *Journal Food Science*, 47: 254-259.

Bangs, W.E. & Reineccius, G.A., 1990. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *Journal of Food Science*, 55: 1356-1358.

Bell, N.L. & Hageman, M.J., 1994. Differentiating between the effects of water and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: Aspartame degradation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 42: 2398-2401.

Beristain, C.I. & Azuara, E., 1990. Estabilidad máxima en productos deshidratados. *Ciencia*, 41: 229-236

Beristain C.I., Canela J. & García H.S., 1992. Thermodynamic considerations for the water vapor sorption characteristics of raisins, figs, apricots prunes and currants., *Book of Abstracts*, 1992 IFT Annual Meeting. New Orleans, Louisiana. Trabajo 819. Institute of Food Technologists 221 N.

Beristain, C.I. Diaz, R. Garcia, H.S. & Azuara, E., 1994a. Thermodynamic behavior of green whole and decaffeinated coffee beans during adsorption. *Drying Technology*, 12: 1221-1233.

Beristain, C.I., Mendoza, R.E., García, H.S., Vázquez, A., 1994b. Cocrystallization of jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) granules. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie* 27: 347-349.

Beristain, C.I. Vazquez, A. Garcia, H.S. and Vernon-Carter, E.J., 1995. Encapsulation of orange peel oil by cocrystallization. Aceptado para publicarse en la *Lebensmittel Wissenschaft und -Technologie*.

Berlin, E., Anderson, B.A. & Pallansh, M.J., 1970. Effect of temperature on water vapor sorption by dried milk powders. *Journal of Dairy Science*, 53 : 146-149.

Bizot H., 1983. Using the GAB model to construct sorption Isotherms, pp 43-54. En: *Physical Properties of Foods*. R. Jowitt, F. Escher, M. Kent, B. McKenna & M. Roques (Ed). Applied Science Publishers, London.

Bizot, H., Buleon, A., Mouhous-Rio N. & Multon, J.L., 1985. Some facts concerning water vapour sorption on potato starch, pp 83-93. En: Properties of Water in Foods. D. Simato y J.L. Multon (Ed). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Box, E.P., Hunter, G.W., Hunter, S.J. 1978. Statistics for Experimenters, pp 306-351. Jhon Wiley & Sons Inc. Nueva York.

Brunauer, S., Emmeett, P.H. & Teller, E., 1938 . Adsorption of gases in multimoleccular layers. Journal of the American Chemical Society, 60: 309-319.

Chang, Y.I., Scire, J. & Jacobs, B., 1988. Effect of particle size and microestructure properties on encapsulated orange oil, pp 87-102. En: Flavor Encapsulation. S.J. Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Syposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C.

Chen, A.V., Veiga, M.F. & Rizzuto, A.B., 1988. Cocrystallization: An encapsulation process. Food Technolgy, 42(11): 87-90.

Chirife, J. Suarez, C. & Iglesias, H.A. 1986. The calculation of the heat of water sorption in foods on the basis of BET theory. Journal of Fodd Technology, 21:103-107

Chirife, J & Buera, M.P., 1994. Water activity glass transition and microbial stability in concentrated semimoist food systems. Journal of Food Science 59: 921-927.

Dickinson, E. & Stainsbay, G., 1988. Emusion stability, pp 1-44, En: Advances in Food Emulsions and Foams. E. Dickinson & G. Stainsby (Ed). Elsevier Applied Science. London

Dickinson, E., Murray, S.B. & Stainsbay, G., 1988. Protein adsorption at air-water and oil interfaces, pp 123-162, En: Advances in Food Emulsions and Foams. E. Dickinson & G. Stainsby (Ed). Elsevier Applied Science. London

Dziedzic J.D., 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology*, 42: 136-148,151.

Elizalde, B.E., De Kanterewicz, R.J., Pilosof, A.M.R. & Bartholomay, G.B., 1988. Physicochemical properties of food proteins related to their ability to stabilize oil in water emulsions. *Journal of Food Science*, 53: 845-848.

Enriquez, L.G., Hwand, J.W. Hong, G.P., Bati, N.A. & Flick, J.G. Plant and microbial food gums, pp 335-416, En: *Food Emulsifiers*, G. Charambous & Doxastakis (Ed) Elsevier.,Amsterdan.

Gacula, M, Jr. & Singh, J. *Statistical methods in Food and Consumer Research*, pp 335-416. Academic Press. Inc., Orlando.

Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*,77:661-664.

Glicksman, M (1969). *Gum Technology in the Food Industry*. pp 96-97. Academic Press. Nueva York.

Hill, P.E. & Rizvi, S.S.H., 1982. Thermodynamic parameter and storage stability of drum dried peanut flakes. *Lebensmittel Wissenchaft Technologie*, 15: 185-190.

Hill ,T.L., 1949. Statistical mechanics o 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. P.E., Emmett, P.H. & Joyner, L.G.,1951. Calculatifunctions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: Nitrogon of thermodynamic en on graphon. *Journal of American Chemical Society*,73: 5102-5107 .

Hubinger, M., Menegalli, F.C., Aguerre, R.J. & Suárez, C., 1992. Water adsorption Isotherms of guava, mango and pineapple. *Journal of Food Science*, 57(6): 1405-1407.

Iglesias, H.A., Chirife, J. & Viollaz, P., 1976. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. *Journal of Food Technology*, 11: 91-101.

Iglesias, H.A. & Chirife, J., 1984. Correlation of B.E.T. monolayer moisture content in food with temperature. *Journal of Food Technology*, 19: 503-506.

Iglesias, H.A. & Chirife, J., 1976. Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the Differential Heat Curves. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 9:116-122.

Iglesias, H.A., Chirife, J., and Viollaz, P., 1976 Thermodynamic of water vapor sorption by sugar beet root. *Journal of Food Technology*, 11:91-101.

Inglett, G.E., Gelbman, P. & Reineccius, G.A., 1988. Use of oligosaccharides from  $\alpha$ -amylase modified starches of maize, rice, cassava and potato on the encapsulation of range oil, pp 29-36. En: *Flavour Encapsulation*. S.J. Risch & Gary A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington.D.C.

Jackson, L.S. & Lee, K., 1991. Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*, 24: 289-297.

Johnston, K.A. & Duckworth, R.B., 1985. The influence of soluble components on water sorption hysteresis, pp 65-82. En: *Properties of Water in Foods*. D. Simato y J.L. Multon (Ed). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Kaletunc-Gencer, G. & Peleg, M., 1986. Rheological characteristics of selected food gum mixtures in solution. *Journal of Textures studies*, 17, 61-70.

Karel, M. & Nickerson, J.T.R., 1964. Effects of relative humidity, air, and vacuum on browning of dehydrated orange juice. *Food Technology*, 18: 1214-1218.

Karel, M., 1975. Water activity and food preservation, pp 237-263. En: Physical principles of food preservation. Principles of Food Science part 2. M. Karel, O.R. Fennema & D.B. Lund (Ed). Marcel Dekker, Nueva York

Kerkhof, P.J.A.M. & Thijssen, H.A.C., 1977. Quantitative study of the effects of processing variables on aroma retentions during the drying of liquid foods., ALChE Symposium Series 73(163): 33-46.

King W., Trubiano P., & Perry P., 1976. Modified starch encapsulating agents offer superior emulsification, film forming, and low surface oil. Food Product Development 10 : 54-57

Labuza, T.P., 1968. Sorption phenomena in foods. Food Technology, 22: 263-272.

Labuza, T.P., 1974. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water, pp 22-39, En: Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods. A. Spicer (Ed.). John Wiley & Sons, New York.

Labuza, T.P. & Schmidl, M.K., 1985. Accelerated shelf life testing of foods. Food Technology, 39(9): 57-64,131

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

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

Le Maguer, M., 1985. Solution thermodynamics and the starch-water system, pp 133-155. En: Properties of Water in Foods, D. Simato & J.L. Multon (Ed). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Levine, H. & Slade, L., 1989. Interpreting the behavior of low-moisture foods, 71-134. En: *Water and Food Quality*, T.M. Hardman, (Ed). Elsevier Applied Science, Londres.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. & Labuza, T.P., 1985a. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products, *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 8 : 111-117.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. & Labuza, T.P., 1985b. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part II: Milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods, *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 18: 118-124.

Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D. & Saravacos, G.D. 1988. Application of de GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 7:63-78.

Martínez E., Saldivar, C.M. & Delamo, S., 1976. El mezquite., Comunicado No. 6 sobre Recursos Bióticos Potenciales del País. INIREB.

Masters, K., 1985. *Spray Drying Handbook*, pp 44-55. John Wiley & Sons Inc., New York.

Mazza, G., 1980. Thermodynamic considerations of water vapor sorption by horseradish roots. *Lebensmittel Wissenschaft und-Technologie*, 13: 13-17.

Mazza, G., 1986. Sorption isotherms and monolayer moisture content of raw peas, and peas dehydrated after pressure cooking. *Journal of Food Technology*, 21: 503-507.

Menting, L.C. & Hoogstad, B., 1967. Volatiles retention during the drying of aqueous carbohydrates solutions. *Journal of Food Science*, 32: 87-90.

Meer, W., 1976. Gum arabic, pp 8-1-8-23, En: *Handbook of water-soluble gums and resins*, R. Davison (Ed). Mc Graw-Hill. Nueva York.

Moreau, D.L. & Rosenber, M. 1993. Microstructure and fat extractability in microcapsules based on whey proteins or mixtures of whey proteins and lactose. *Food Structure*,12: 457-468

Mutka, J.R. & Nelson, D.B., 1988. Preparation of encapsulated flavors with high flavor level. *Food Technology*, 42: 154-157.

Nelson, N.A. & Labuza, T.P.,1994. Water activity and food polymer science: Implications of state on Arrhenius and WLF models in predicting shelf life. *Journal of Food Engineering*. 22: 271-289.

Nunes, R.V. & Rotstein, E., 1991. Thermodynamics of the water foodstuff equilibrium. *Drying Technology*, 9 : 113-137.

Othmer, D.F., 1940. Correlating vapor pressure and latent heat data. *Industrial and Engineering Chemistry*, 32: 841-856.

Othmer, D.F. & Sawyer, F.G., 1943. Correlating adsorption data. Temperature, pressure, concentration, heat. *Industrial and Engineering Chemistry*, 35: 1269-1276.

Paginton, J.S., 1985. Molecular encapsulation with beta-cyclodextrin. *Food Flavors, Ingredients, Processing and Packaging* .7: 51-55.

Pokorny, J.; Wiewiorkova, D.; Nemeč.; Stepankova, H & Curda, D., 1972. Stability of Orange drink I. Oxidation of orange oil and its Influence on sensorial value of orange drink. *Sbornik Vysoke Skoly Chemicko-Technologicke V Praze*, E. 34: 5-19. *Food Science and Technology*. Abstract (1974) 6: 1H112.

Popplewell, M.L., Black, J.B., Norris, L.M. & Porcio, M., 1995. Encapsulation system for flavors and colors. *Food Technology*. 49 :76-82.

Primo Yufera, E.,1979. Cítricos y derivados, pp 373-442. En: *Química Agrícola III. Alimentos*. Primo Yufera (Ed), Alhambra, España.

Randall, R.C., Phillips, G.O. & Williams, P.A. 1988 The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 2:131-140.

Ratti, C., Crapiste, G.H. & Rotstein, E., 1989. A new water sorption equilibrium expression for solid foods based on thermodynamic considerations. *Journal of Food Sciences*, 54(3): 738-742, 747.

Reineccius, G.A. & Coulter, S.T., 1969. Flavor retention during drying. *Journal of Dairy Science*, 52, 1219-1223.

Reineccius, G.A., 1988. Spray-drying of food flavors, pp 55-66. En: *Flavor Encapsulation*. S.J. Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series No. 370, American Chemical Society, Washington D.C.

Reineccius, G.A., 1991. Carbohydrates for flavors encapsulation. *Food Technology*, 45(3): 144-146, 149.

Rish, S.J., & Reineccius, G.A., 1988. Effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability on spray dried orange oil, pp 67-77. En: *Flavor Encapsulation*, S.J. Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series No. 370, American Chemical Society, Washington D.C.

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

Rizvi, S.S.H., 1986. Thermodynamics properties of foods in dehydration, 133-214. En: *Engineering Properties of Foods*, Rao N.A. & Rizvi S.S.H. (Ed). Marcel Dekker, Nueva York.

Rosenberg, N., Kopelman, J.I. & Talmon, Y., 1985. A scanning electron microscopy study of microencapsulation. *Journal of Food Science*, 50:139-144.

Rosenberg, M., Talmon, Y. & Kopelman, I.J., 1988. The Microstructure of spray-dried microcapsules. *Food Microstructure*, 7:15-23.

Rosenberg, M., Kopelman, J.I. & Talmon, Y., 1990. Factors affecting in spray-drying microencapsulation of volatile materials. *Journal Agriculture of Food Chemistry*,38:1288-1294.

Rotstein, E. & Cornish, A.H.R., 1978. Prediction of the sorptional equilibrium relationship for the drying of foodstuffs. *ALChE Journal*. 24(6): 956-966.

Rockland, L.B., 1969. Water Activity and storage stability. *Food Technology*,23 :11-17.

Ross-Murphy, S.B. 1994. Rheological methods, pp 343-392. En: *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers*, Ross-Murphy, S.B. (Ed). Blackie Academic Professional, London

Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A. & Tsami, E., 1986. Effect of Temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of Food Science*, 51:381-387.

Slade, L.; Levine, H.; Finley, J.W., 1989. Protein-water interactions: Water as a plasticizer of gluten and other protein polymers, pp 9-124. En: *Protein Quality and the Effects of Processing*, Phillips, R. D. & Finley, J.W. (Ed). Marcel Dekker, New York.

Shaw, P.,1979. Review of quantitative analysis of citrus essential oils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*,27 : 246-257

Slade, L. & Levine, H., 1987. Structural stability of intermediate moisture foods-A new understanding, pp 9-124. En: *Food Estructure -Its Creation and Evaluation*, J.R. Mitchel & J.M.V. Blanshard (Ed). Butterworths, London.

Smith & Montgomery, 1959. *The Chemistry of Plant Gums and Mucilages*,pp 175,288-291. Reinhold Publishing Co.,New York.

Subramaniam, A., 1984. Encapsulation, analysis and stability of orange peel oil. Tesis de Doctorado. University of Minnesota.

Sparks, R.E., 1981. Microencapsulation. V.15,470, En: Enciclopedia of Chemical Technology. K. Othmer (Ed). John Wiley & Sons, Inc., New York

Thevenet, F., 1988. Acacia gums: Stabilizers for flavor encapsulation, pp 37-44. En: Flavor Encapsulation, S.J. Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C.

Torgensen, H. & Toledo, T., 1977. Physical properties of protein preparations related to their functional characteristics in comminuted meat systems. Journal of Food Science, 50: 578-279, 282.

Toupin, C.J., Le Maguer, M. & Mc Gregor, J.R., 1983. The Evaluation of BET constants from sorption isotherms data. Lebensmittel. Wissenschaft und-Technologie, 16: 153-156.

Trubiano, P.C. & Lacourse, N.L., 1988. Emulsion-stabilizing estarches: use in flavor encapsulation, pp 45-54. En: Flavor Encapsulation, S.J. Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series 370, American Chemical Society, Washington, D.C.

Van den Berg C. & Bruin S., 1981. Water activity and its estimation in food systems: Theoretical Aspects, pp 1-61. En: Water Activity: Influences on Food Quality, Rockland L.P. & Stewart G.F. (Ed). Academic Press, New York.

Van den Berg, C., 1984 Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption., pp 311-321. En : Engineering Sciences in the Food Industry, Vol 1 McKenna B.M. (Ed). Elsevier Applied Science. London.

Van der Berg, C., 1986. Water activity, pp 11-36, En: Concentration and drying of foods; Mac Carthy, D., Ed., Elsevier Applied Science, New York..

Vernon-Carter, E.J. & Sherman, P., 1980a. Rheological properties and application of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) Gum 1. Rheological properties of aqueous mesquite gum solutions. Journal of Texture Studies, 11:339-349.

Vernon-Carter, E.J. & Sherman P., 1980b. Rheological properties and application of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) Gum 2. Rheological properties and stability of o/w emulsions containing mesquite gum., Journal of Texture Studies 11: 351-365.

Vernon, E.J. & Sherman, P., 1981a. Rheological properties and applications of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) Gum. 3 the Influence of mesquite gum on the interfacial tension between oil and water. Journal of Food Dispersion Science and Technology, 2 (4): 381-397.

Vernon Carter, E.J. & Sherman, P., 1981b. Rheological properties and application of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) gum 4. Rheological properties of mesquite gum films at the oil-water interface. Journal of Food Dispersion Science and Technology, 2 (4):399-413.

Vernon Carter, E.J. & Sherman, P., 1981c. Rheological properties and application of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) Gum 5. Rheological properties and stability of corn oil in water emulsions stabilised by blends of mesquite gum and tween 60. Journal of Dispersion Science and Technology, 2( 4) :415-431.

Vernon, E.J., Guzmán, R. & González, H.E., 1984. A Comparative rheological study between arabic and mesquite gums as emulsifying and microencapsulation agents, 101-108, En: Advances in Rheology., Vol. IV. Applications. UNAM.

Vernon, E.J., Guzmán, R., González, H.E. & Almada, M.L., 1986a. La goma de mesquite como alternativa al uso de la goma arábica en la elaboración de microcápsulas. Cuaderno de Investigación. Departamento de Ciencias de la Nutrición y de los Alimentos. Universidad Iberoamericana, 1: 47-58

Vernon, E.J., González, H.E. & Jarquin, H., 1986b. Rheological properties of mesquite and arabic gum films at the oil-water interface., Theory and Applied Development Rheology: 51-61

Vernon, E.J., González, H.E. & Jarquín, C.H., 1986c. Estudio reológico comparativo de emulsiones e interfaces aceite-agua incorporando goma

arábiga o de mesquite. Avances en Ingeniería Química. Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.: 317-335.

Weisser, H., Weber, J. & Loncin, M. 1982. Water vapor sorption isotherms of sugar substitutes in the temperature range 25 to 80°C. Zeitschrift für Lebensmittel-Technologie und Verfahrenstechnik, 33: 89-97.

Weisser, H., 1986. Influence of temperature on sorption isotherms, pp 189-210. En: Food Engineering and Process Applications, M. Le Maguer & P. Jelen. (Ed). Elsevier Applied Science Publications, London.

Westing, L.L., Reineccius G.A. & Caporaso F., 1988. Effects of encapsulation by spray drying, extrusion and molecular inclusion on the shelf life of orange oil, pp 110-121. En: Flavor Encapsulation, S.J Rish & G.A. Reineccius (Ed). ACS Symposium Series No. 370, American Chemical Society, Washington D.C.

Wexler A., 1976. Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100°C. A Revisión., Journal of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry 80 : 775-785.

Widmark, G. & Blohm, S., 1957. A comparative study of the autoxidation of  $\Delta^3$  carene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and (+) limonene. Acta of Chemistry, 11: 392-394.

Zilbirboim, R., Kopelman, I.J. & Talmon, Y., 1986. Microencapsulation by dehydrating liquid: Retention of paprika oleoresin and aroma esters. Journal of Food Science, 51, : 1301-1306.

Resultados parciales durante la elaboracion de la presente tesis.

Beristain, C.I. & 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, (7): 1723-1733

Beristain, C.I. & Vernon-Carter, E.J., 1995. Studies of the interaction of arabic (*Acacia senegal*) and mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agents for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*, 13, (1 & 2):455-461.

Beristain, C.I., Azuara, E., Garcia, H.S. & Vernon-Carter, E.J. 1996 Kinetic model for water-oil absorption of mesquite (*Prosopis juliflora*) and arabic (*Acacia senegal*) gums. *International Journal of Food science & Technology*. En prensa.

Beristain, C.I. & Vernon-Carter, E.J., 1994. Utilization of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. IFT Annual meeting. Atlanta, Ge. Book of Abstracts. p 247.

El trabajo fue seleccionado como finalista en el "The George F. Steward International Research Paper Competition".

Beristain, C.I. Azuara, E. y Vernon-Carter, E.J., 1995. Modelo cinético de absorción de agua y aceite para las gomas arábica y de mezquite. XXVI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Sep. Acapulco, Gro. Revista de resúmenes ATAM p. 35.