

**EVALUACIÓN TERMOFÍSICA DE LOS MATERIALES
UTILIZADOS EN EMULSIONES Y MICROCÁPSULAS Y
ANÁLISIS DE SU EFECTO EN EL RETARDO DE LA
OXIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS POLIINSATURADOS DEL
ACEITE DE LINAZA**

TESIS QUE PRESENTA:

M en C. JUAN GABRIEL BÁEZ GONZÁLEZ

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS

**EVALUACIÓN TERMOFÍSICA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN
EMULSIONES Y MICROCÁPSULAS Y ANÁLISIS DE SU EFECTO EN EL
RETARDO DE LA OXIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS POLIINSATURADOS DEL
ACEITE DE LINAZA**

T E S I S

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

P R E S E N T A
JUAN GABRIEL BÁEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR: DR. E. JAIME VERNON CARTER

CODIRECTOR: DR. MARIO G. VIZCARRA MENDOZA

DEDICATORIA

A mis padres Avelino Báez Duarte (†) y Dominga González Palma porque siempre han sido fuente inagotable de amor, paciencia, sabiduría y comprensión, por haber sido y ser el apoyo incondicional que todo hijo necesita en su crecimiento personal y profesional.

A mi gran amiga y esposa Claudia Gallardo Rivera, por su amor, respeto, confianza y aliento constante. Por convertirse en mi compañera hacia la felicidad completa.

A mi hija Fátima, porque aún siendo tan pequeña es la razón más grande que tengo para alcanzar mis metas, convirtiéndose ahora en parte importante de mi vida.

A mis hermanos por su apoyo y cariño que me han demostrado a lo largo de toda mi vida.

A Angie y Rubén por ser de mis amigos y por haber sido colaboradores incondicionales en el desarrollo de ésta obra, porque sin su apoyo habría sido difícil terminar con éxito.

A todos mis amigos de la UAM-Iztapalapa, de la UMAR y especialmente a César, Hugo, Eristeo, Ofelia, Eva, Reyna, Juan Pablo, Judith, Juan Manuel y José Luis por haberme brindado su amistad, consejos y su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter y al Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza, por haber depositado en mí su confianza y sus conocimientos, por haber guiado mis esfuerzos y alcanzado de manera compartida éste triunfo con paciencia y con coraje. Sobre todo por brindarme su amistad y sus consejos.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez, al Dr. Alberto Tecante Coronel, al Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos y al Dr. Jorge Santos Welti Chanes, por su valiosa colaboración y observaciones emitidas en la vigilancia y terminación satisfactoria de uno de los trabajos de mi vida.

Al Dr. Humberto Vázquez Torres, por los conocimientos vertidos en mi investigación, invaluable para mí.

A todos los profesores del área de Ingeniería Química de la UAM Iztapalapa, por su compañerismo y saber, brindados en cada sesión de mi preparación.

Al Dr. J. D. Sepúlveda Sánchez del área de biotecnología de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud de la UAM-Iztapalapa, por su valiosa cooperación en la parte de microscopia electrónica de barrido.

Al Dr. Luis Espinosa por las muestras de aceite de linaza, marca olimu, que nos proporciono de forma generosa y que fueron parte importante para la realización de este proyecto.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de posgrado y por la beca otorgada para la terminación de esta tesis a través del proyecto U45992-Z “Estructuras y Propiedades Fisicoquímicas de Películas Interfaciales y su Interrelación con la Protección de Nutracéuticos Emulsificados y Microencapsulados”.

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1 Aceite de linaza	1
1.2 Beneficios a la salud	4
1.3 Oxidación de los PUFAs	5
1.4 Emulsiones	8
1.4.1 Oxidación de lípidos en emulsiones	12
1.5 Microencapsulación	13
1.5.1 Oxidación de lípidos microencapsulados	16
1.6 Actividad acuosa (a_w) y temperatura de transición vítrea (T_g) en la estabilidad de alimentos	18
1.7 Materiales utilizados en emulsiones y microcápsulas	20
1.7.1 Goma arábiga	21
1.7.2 Goma de mezquite	22
1.7.3 Quitosano	23
1.8 Selección de los materiales a través del coeficiente de difusión efectivo del agua	24
1.9 Obtención de parámetros termooxidativos en microcápsulas utilizando calorimetría diferencial de barrido	26
2. Antecedentes	
2.1 Obtención del coeficiente de difusión efectivo durante el proceso de secado isotérmico	28
2.1.1 Teoría del régimen regular	28
2.1.2 Factores que afectan la difusión de agua	32
2.1.2.1 Temperatura	32
2.2 Obtención de la temperatura de transición vítrea	33
2.3 Obtención de las isoterms de sorción	35
2.4 Obtención de los parámetros termooxidativos en microcápsulas	36
2.4.1 Método integral: Método de Flynn-Wall-Ozawa	38

2.4.2	Método diferencial: Método de Kissinger	40
2.4.3	Constante cinética y tiempo de vida media	41
3.		
3.1	Justificación	43
3.2	Objetivos	44
3.2.1	General	44
3.2.2	Particular	44
3.3	Hipótesis	46
4.	Materiales y métodos	
4.1	Materiales	47
4.2	Elaboración de emulsiones	47
4.3	Elaboración de microcápsulas	49
4.4	Mediciones en emulsiones y microcápsulas	53
4.4.1	Medición de viscosidad	53
4.4.2	Medición del potencial- ζ	53
4.4.3	Tamaño de partícula	53
4.4.4	Medición de hidroperóxidos en emulsiones	53
4.4.5	Medición de hidroperóxidos en microcápsulas	54
4.4.6	Estabilidad oxidativa de las microcápsulas a diferentes actividades acuosas	54
4.4.7	Caracterización de microcápsulas	54
4.4.7.1	Microestructura	54
4.4.7.2	Eficiencia de encapsulación	55
4.5	Determinación de las propiedades termofísicas	55
4.5.1	Soluciones acuosas de biopolímeros	56
4.5.2	Determinación del coeficiente de difusión efectivo	57
4.5.2.1	Secado isotérmico de biopolímeros y mezclas	57
4.5.2.2	Encogimiento volumétrico	57
4.5.2.3	Área de transferencia	59

4.5.2.4	Densidad de la gota durante el secado	60
4.5.3	Propiedades higroscópicas	60
4.5.4	Temperatura de transición vítrea	61
4.6	Parámetros termooxidativos en microcápsulas y aceite de linaza	62
5. Resultados y discusión		
5.1	Propiedades termofísicas	63
5.1.1	Coeficiente de difusión efectivo	63
5.1.1.1	Encogimiento	63
5.1.1.2	Volumen y área de transferencia y densidad como función del contenido de humedad	63
5.1.1.3	Curvas de secado isotérmico	66
5.1.1.4	Región del régimen regular	70
5.1.1.5	Difusividad efectiva	72
5.1.1.6	Comparación de D_{ef}	74
5.1.1.7	Cálculo de la energía de activación	78
5.1.2	Isotermas de sorción	80
5.1.3	Temperatura de transición vítrea	83
5.2	Mediciones en emulsiones y microcápsulas	85
5.2.1	Viscosidad en emulsiones	85
5.2.2	Potencial- ζ en emulsiones y soluciones acuosas de biopolímeros	91
5.2.3	Cinéticas de coalescencia	92
5.2.4	Oxidación en emulsiones	95
5.2.5	Oxidación en microcápsulas	100
5.2.6	Caracterización de microcápsulas	105
5.2.6.1	Eficiencia de encapsulación	105
5.2.6.2	Microestructura	106
5.3	Parámetros termooxidativos de microcápsulas y aceite de linaza	110
6. Conclusiones		
		117

7. Perspectivas	119
8. Agradecimientos	120
9. Bibliografía	121
10. Apéndices	137
Apéndice 1	137
Cálculo del número de Sherwood para una geometría esférica, $Sh_{d, \sin-encog}$	
Apéndice 2	141
Método integral: Método de Flynn-Wall-Ozawa	
Apéndice 3	144
Método diferencial: Método de Kissinger	
Apéndice 4	146
Constante cinética y tiempo de vida media	
Apéndice 5	148
Temperatura de transición vítrea: GM en función del contenido de plastificante	

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló una metodología teórica-experimental basada en el análisis de algunas propiedades termofísicas (coeficiente de difusión efectivo, temperatura de transición vítrea, propiedades higroscópicas y densidad de carga superficial), de los materiales utilizados en emulsiones y microcápsulas, para determinar su efecto sobre el retardo de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados del aceite de linaza. Se trabajó con goma arábica (GA) y goma de mezquite (GM), que son biopolímeros que en soluciones acuosas tienen una densidad de carga negativa, y quitosano (Q) que en solución acuosa ácida tiene una densidad de carga positiva. Estos biopolímeros pueden interactuar de forma electrostática entre sí y son capaces de modificar las propiedades de la membrana interfacial en emulsiones y de la matriz biopolimérica en microcápsulas.

Se utilizó la siguiente nomenclatura: GA-06Q, GM-06Q representa soluciones con el 10% de goma y 0.6% de quitosano, en el caso de emulsiones se trabajó con GA o GM al 10 % más 0.0 %Q, 0.2 %Q, 0.4%Q y 0.6 %Q; las emulsiones fueron elaboradas con dos métodos el método tradicional (MT) y el método de deposición electrostática capa por capa (DCC) obteniéndose así la siguiente nomenclatura: GA-00Q, GA-02Q-MT, GA-04Q-MT, GA-06Q-MT, GA-02Q-DCC, GA-04Q-DCC, GA-06Q-DCC y GM-00Q, GM-02Q-MT, GM-04Q-MT, GM-06Q-MT, GM-02Q-DCC, GM-04Q-DCC, GM-06Q-DCC, respectivamente. Las microcápsulas fueron obtenidas a partir de las emulsiones elaboradas con el método tradicional (MT) y el método de deposición electrostática capa por capa (DCC) utilizando solamente 0.0% Q y 0.6% Q obteniéndose así la siguiente nomenclatura: M-GA-00Q, M-GA-06Q-MT, M-GA-06Q-DCC y M-GM-00Q, GM-06Q-MT, GM-06Q-DCC, respectivamente.

Se evaluó el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}); se utilizó el método del régimen regular, que permite evaluar el D_{ef} como función del contenido de humedad y del encogimiento; después se evaluó la energía de activación del proceso de secado para cada sistema acuoso a base de biopolímero y se utilizó como un criterio de selección de los materiales utilizados en emulsiones y microcápsulas. Se encontró que el uso de una mezcla de goma arábica o de mezquite con

quitosano (GA-06Q, GM-06Q) en una relación $\frac{g_{gomas}}{g_{quitosano}} = 16.7$, disminuyó el coeficiente de difusión durante el proceso de secado isotérmico, obteniéndose así una mayor energía de activación del proceso de secado isotérmico.

Se evaluó la temperatura de transición vítrea (T_g) de GA y GM, se utilizó glicerol como plastificante, debido a que estos materiales presentaron una T_g mucho mayor a la temperatura de descomposición (200 y 240 °C, respectivamente). Se midió la T_g de la mezcla con un calorímetro diferencial de barrido, los valores de T_g de la mezcla biopolímero-glicerol fueron ajustados al modelo de Gordon-Taylor para predecir el valor de la T_g de cada biopolímero sin plastificante. Los valores encontrados fueron los siguientes: La T_g de la goma arábica fue 908 K y para la goma de mezquite fue 697 K, estos valores son una aproximación que puede estar alejada de la realidad.

Se evaluaron las isothermas de sorción de agua; se utilizó el método de celdas de equilibrio y los datos experimentales fueron ajustados al modelo de GAB, se encontró que el valor de la monocapa fue menor en las microcápsulas debido al aceite superficial comparado con los biopolímeros solos. El valor de la monocapa en los materiales que contienen quitosano también fue menor debido a que los sitios donde el agua tiende a adsorberse fueron menores. El almacenamiento de las microcápsulas a actividades acuosas entre 0.32 y 0.44, propicio la formación de una monocapa de agua adsorbida.

La viscosidad en las emulsiones exhibieron curvas de flujo correspondientes a materiales “estructurados” que están caracterizados por mostrar una viscosidad newtoniana a bajas tasas de corte, una región pseudoplástica en regiones intermedias de tasa de corte y una región viscosa newtoniana a altas tasas de corte, el mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Carreau-Yasuda; este modelo describe adecuadamente la dependencia de soluciones dispersas con respecto a la tasa de corte. Las emulsiones elaboradas con GA y el 0.6% Q no presentó la segunda viscosidad newtoniana en el intervalo de la tasa de corte del experimento, debido posiblemente al incremento de las interacciones entre la GA y el quitosano. En general al incrementar la concentración de quitosano aumento el tiempo de relajación, esto significa que la emulsión

requiere de mayor tiempo para que los floculos sean disgregados (rompimiento de interacciones) o se formen floculos más pequeños; este comportamiento se observó tanto en emulsiones con GA y GM.

Se midió la oxidación del aceite de linaza cuantificando los hidroperóxidos formados en el aceite de linaza emulsionado. Se elaboraron emulsiones por dos métodos: método tradicional que consistió en la mezcla de biopolímeros, con diferente densidad de carga superficial, que interactuaron de forma electrostática y difundiendo de forma mixta a la interfase durante la formación de la emulsión y el método de deposición electrostática capa por capa de los biopolímeros, que consiste en la formación de una emulsión primaria con una densidad de carga negativa, posteriormente esta emulsión se diluyó en una solución acuosa de quitosano para formar una segunda capa. La formación de hidroperóxidos fue menor en las emulsiones que contienen GM. Las emulsiones elaboradas con GM (10%) y Q (0.6%) con el método de deposición capa por capa presentaron la menor formación de hidroperóxidos. Los materiales con la mayor energía de activación del proceso de secado isotérmico (GM-06Q) mostraron la menor formación de hidroperóxidos, el de menor energía de activación (GA) presentó la mayor formación de hidroperóxidos.

Se midió la oxidación del aceite de linaza cuantificando los hidroperóxidos formados en microcápsulas elaboradas a partir de emulsiones hechas con el método tradicional y el método de deposición capa por capa. Las microcápsulas que contienen GA presentaron la menor formación de hidroperóxidos comparadas con las que contienen GM. Las microcápsulas obtenidas con una emulsión elaborada con el método de deposición capa por capa (M-GA-06Q-DCC) mostraron la menor formación de hidroperóxidos. Las microcápsulas están formadas por una matriz vítrea (sólido amorfo), se requiere cierta cantidad de energía para incrementar el movimiento molecular y así facilitar la difusión de agentes prooxidantes. También se determinó la cinética de formación de hidroperóxidos en las emulsiones encontrándose que las emulsiones estabilizadas con GA presentaron un orden de reacción menor comparado con el obtenido para las emulsiones que contienen GM; esto significa que la velocidad de formación de hidroperóxidos depende en menor grado de su concentración. A medida que se incrementó la concentración de quitosano el orden de reacción disminuyó ligeramente en las emulsiones de GA elaboradas por el método de

deposición electrostática capa por capa. Las emulsiones elaboradas con GA presentaron una constante de reacción mayor con respecto a las elaboradas con GM; por tal razón, las emulsiones elaboradas con GA presentaron una mayor oxidación. Estos resultados indican que la membrana interfacial que rodea a los glóbulos de aceite influyen directamente en la velocidad de formación de hidroperóxidos, porque todas las emulsiones se elaboraron y almacenaron bajo las mismas condiciones. Probablemente la membrana interfacial limitó la difusión de agentes prooxidantes hacia el aceite de linaza.

Las microcápsulas que fueron almacenadas a actividades acuosas entre 0.3 y 0.4 mostraron la menor formación de hidroperóxidos; estos resultados se correlacionan con los obtenidos por las isotermas de adsorción de agua, la monocapa actúa como una barrera contra la difusión de oxígeno.

Los parámetros termooxidativos fueron calculados con el método de Flynn-Wall-Ozawa corregido y el método de Kissinger, se encontró que el valor de la energía de activación fue similar entre el método de Kissinger y el método de Flynn-Wall-Ozawa corregido. La energía de activación, del proceso termooxidativo, en orden descendente fue el siguiente: M-GA-06Q-DCC, M-GA-06Q-MT, M-GA-00Q, M-GM-06Q-DCC, M-GM-06Q-MT y M-GM-00Q. Estos resultados tuvieron la misma tendencia mostrada en la medición de hidroperóxidos en las microcápsulas. Por lo tanto, se puede utilizar un DSC para evaluar los parámetros termooxidativos de microcápsulas con diferentes matrices poliméricas, para determinar qué biopolímero o mezcla de biopolímeros proporciona mayor protección contra la oxidación de lípidos encapsulados.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado el mercado de alimentos funcionales y se pronostica un mayor aumento en el desarrollo de éstos alimentos. Esto corresponde a una enorme demanda de productos de buen sabor y fáciles de usar, con una larga vida de anaquel y que se ajuste a las recomendaciones nutricionales, como son: una disminución en el contenido total de grasas saturadas y una mayor cantidad de ácidos grasos poliinsaturados de la familia omega 3 y 6. Estos requerimientos tienen el problema de la oxidación en los lípidos y enfatiza la necesidad de soluciones efectivas, asegurando la vida de anaquel y la calidad sensorial de nuevos productos.

Los ácidos grasos poliinsaturados (PUFA, por sus siglas en inglés), cumplen funciones fisiológicas importantes; los ácidos grasos esenciales no pueden sintetizarse en el cuerpo y es necesario consumirlos en la dieta. Hoy en día es conocido que el ácido alfa-linolénico (AAL) es esencial para un crecimiento y desarrollo normal, además juega un papel importante para la prevención y tratamiento de enfermedades coronarias, hipertensión, diabetes, artritis y desórdenes inflamatorios, participa en el transporte de oxígeno en la sangre, regula el índice de coagulación, dispersa el colesterol depositado en las venas e induce una actividad hormonal normal (Braverman, 1980; Hearn y col., 1987; Simopoulos, 2000).

El compuesto más importante de la familia omega 3 (n-3) es el ácido alfa-linolénico (ácido *cis*-9,12,15-octadecatrienoico), este compuesto es sintetizado sólo por algunas plantas, algas y el fitoplancton; algunos aceites de semillas contienen el AAL como son la linaza, canola, soya, entre otros (Gunstone y Padley, 1997).

1.1 ACEITE DE LINAZA

El aceite de linaza es obtenido de la semilla de linaza que proviene de la familia: linácea, Genero: *Linum*, Especie: *usitatissimum*, por lo que su nombre científico es: *Linum usitatissimum*. La linaza es una semilla ancestral que ha sido utilizada como alimento, crece aproximadamente en 50 países, principalmente en el hemisferio norte. Canadá produce cerca del 40% de la semilla de linaza en el mundo y es el mayor exportador de esta semilla en el comercio global de linaza

(Oomah, 2001). La semilla de linaza es una semilla aceitosa que contiene entre el 38-45% de aceite. El ácido alfa linolénico (AAL) está contenido en el aceite con cerca del 52%, también contiene el 20% de proteína y el 28% de fibra dietética (Clifford y col., 2006). Algunas de sus propiedades analíticas se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades analíticas del aceite de linaza.

Índice de refracción a 40 °C (η^{40}):	1.474-1.475
Valor de saponificación:	188-196
Porcentaje de materia insaponificable(%):	0.1-1.7
Punto de fusión(°C):	20 a 24
Valor de yodo(VI) ^a :	155-205.
Densidad (g/cm ³)*:	0.925-0.935

Fuente: Rossell y Pritchard, 1991.

^a El valor de yodo es la masa en gramos de yodo requerida para saturar los dobles enlaces de los carbonos en 100 g de aceite y puede ser calculado por la fórmula: $1.61(VI)=3.04(\% \text{ácido linolénico})+2.02(\% \text{ácido linoleico})+(\% \text{ácido oleico})$.

* Merk Index.

La semilla de linaza tiene un alto contenido de AAL, generalmente constituye entre el 50-62% del total de los ácidos grasos (Clifford y col., 2006; Oomah, 2001; Harper y col., 2006). Las propiedades del aceite de linaza dependen de su composición química. La mayor parte de los constituyentes del aceite son triacilglicéridos, triésteres de glicerol (1,2,3-propanotriol) con mezclas de ácidos grasos (Holčapek, 2003). Las estructuras de algunos ácidos grasos y del triacilglicerol se muestran en la figura 1.1.

Los aceites obtenidos a partir del prensado en frío están disponibles comercialmente, porque los consumidores prefieren productos naturales y seguros. El procedimiento de prensado en frío no utiliza calor y la materia prima pasa a través de una prensa de tornillo (Lawson, 1995) para disminuir los efectos perjudiciales debido a que no se utilizan los disolventes orgánicos, obteniéndose un producto libre de contaminantes químicos. El prensado en frío de una semilla rica en AAL podría ser una excelente fuente de PUFA pertenecientes al grupo n-3 (Parker y col., 2003).

La composición típica de 3 aceites ricos en PUFA se muestra en la tabla 1.2; en la tabla 1.3 se muestra la composición del aceite de linaza proveniente de diferentes países, las diferencias entre las composiciones dependen del lugar de procedencia (condiciones ambientales y nutricionales de la planta).

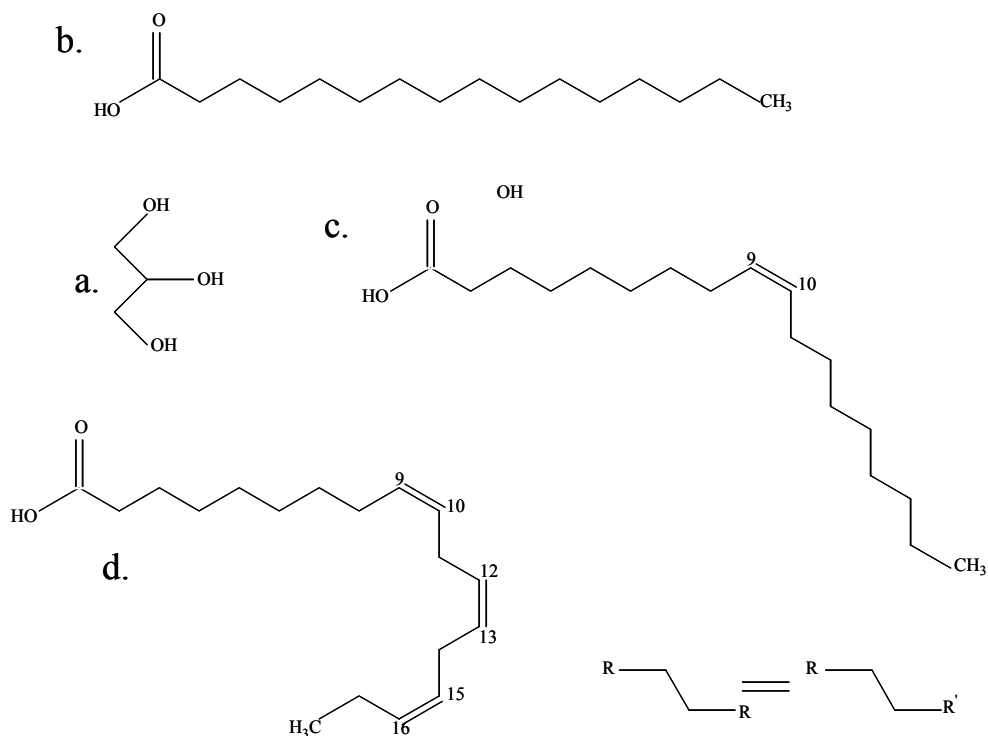


Figura 1.1. Estructuras de algunos ácidos grasos. a) Glicerol, b) Ácido palmítico (C16), c) Ácido oleico (C18:1), d) Ácido linolénico (C18:3).

Tabla 1.2. Composición típica de tres aceites de semillas.

Aceite	Ácidos grasos (% total)				
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Linaza	4-10	2-8	10-24	12-19	48-60
Amapola	9-11	1-2	11-18	69-77	3-5
Nuez	3-8	0.5-3	9-30	57-76	2-16

Fuente: Sultana, 1996.

Tabla 1.3. Composición de los ácidos grasos en el aceite de linaza de diferentes países.

Aceite	Ácidos grasos (% total)				
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Europa	4-6	2-3	10-22	12-18	56-71
Rusia	6-7	3-6	15-23	14-19	49-60
Canadá	5-6	3-4	19-20	14-16	54-61
India	9-10	7-8	10-21	13-15	50-61
Argentina	4-5	5-6	19-21	15-24	45-53

Fuente: Sultana, 1996.

1.2. BENEFICIOS A LA SALUD

Es ampliamente aceptado que una dieta adecuada puede cambiar significativamente la salud y la calidad de vida (Simopoulos, 1997). Los consumidores están más interesados en los factores que benefician la salud en los productos alimenticios, para prevenir enfermedades y promover una buena nutrición, para incrementar la salud general del ser humano. La ingesta de ácidos grasos n-3 proporciona beneficios para la salud en la prevención de cáncer, enfermedades del corazón, hipertensión y desórdenes autoinmunes (Connor, 2000; Hung y col., 2000; Aronson y col., 2001; Harel y col., 2002; Villa y col., 2002; Harper y col., 2006). Los ácidos grasos n-3 más comunes son AAL (18:3 n-3), ácido eicosapentaenoico (*cis*-5,8,11,14,17-20:5, AEP, n-3) y el ácido docosahexaenoico (*cis*-4,7,10,13,16,19-22:6, ADH, n-3). Entre éstos ácidos el AAL es un ácido graso esencial, que los humanos no pueden sintetizar en el cuerpo y tienen que obtenerlo a través de la dieta; mientras que el AEP y ADH pueden ser biosintetizados a partir del AAL provenientes de una fuente animal o vegetal. Cuando los PUFA son ingeridos por el humano, una parte es incorporada en los lípidos (sin sufrir cambios), un poco es oxidado y el resto es metabolizado por una serie de desaturaciones y elongaciones (introducción de grupos metileno) por la acción de enzimas como la ciclooxigenasa y lipoxigenasa, para hacer cadenas más grandes de los PUFA como es el AEP y el ADH los cuales elevan las concentraciones de glóbulos rojos y blancos en la sangre; se han demostrado beneficios potenciales en el tratamiento de artritis reumatoide, entre muchas otras aplicaciones (Gunstone y Padley, 1997).

Los PUFA son susceptibles a la oxidación lo que limita su empleo directo como aditivo alimentario. Además, los productos de la oxidación de los ácidos grasos no sólo dan origen a la ranciedad del aceite sino que son nocivos para la salud (Kinsela, 1986; Allen y Hamilton, 1994; Saskia y col., 1999; Coupland y McClements, 1996; McClements y Decker, 2000).

1.3. OXIDACIÓN DE LOS PUFA

La oxidación de los lípidos es la principal causa de deterioro en la calidad de los alimentos, porque conlleva al desarrollo de olores desagradables y se generan productos potencialmente tóxicos (Halliwell y col., 1995). Para desarrollar métodos que retarden la oxidación de los lípidos, es necesario tener un entendimiento de los mecanismos que ocurren durante la oxidación y cómo éstos son afectados por el ambiente fisicoquímico de los lípidos (Coupland y McClements, 1996).

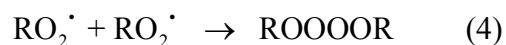
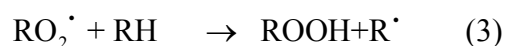
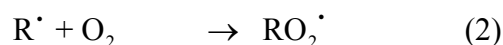
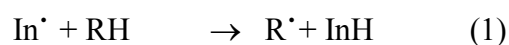
La velocidad de oxidación se ve afectada por el número, la posición y la geometría de los dobles enlaces. Los isómeros *cis* se oxidan más rápido que los *trans* y los dobles enlaces conjugados son más reactivos que los no conjugados. La autooxidación de los ácidos grasos saturados es sumamente lenta, a temperatura ambiente permanecen inalterados mientras que en los poliinsaturados se detecta la ranciedad; las velocidades de reacción de los ácidos araquidónico (4 dobles enlaces), linolénico (3 dobles enlaces), linoleico (2 dobles enlaces) y oleico (1 doble enlace) guardan entre sí, aproximadamente la siguiente relación: 40:20:10:1 (Allen y Hamilton, 1994).

La oxidación de lípidos es un término general que se utiliza para describir la secuencia compleja de cambios químicos, que resulta de la interacción de lípidos con especies de oxígeno activo. El mecanismo preciso de la oxidación de lípidos, en un alimento en particular, depende de la naturaleza de las especies presentes y de su ambiente fisicoquímico (Coupland y McClements, 1996; McClements y Decker, 2000).

La formación de hidroperóxidos se realiza vía una reacción autocatalítica entre el oxígeno y los ácidos insaturados produciendo radicales libres (iniciación, In). Cada radical libre puede combinarse con oxígeno y un grupo insaturado para producir un hidroperóxido y otro radical

libre, los cuales comienzan una reacción en cadena (propagación). Estas reacciones continúan hasta que los radicales libres son consumidos normalmente por la combinación con moléculas no reactivas (terminación) (Nawar, 1996).

Una característica importante de la autooxidación es que es un proceso autocatalítico, una vez que el proceso ha comenzado la velocidad de reacción incrementa conforme la reacción progresa. Al comienzo la velocidad es lenta y demasiado pequeña como para cuantificarlo (inducción, paso 1), durante la propagación (pasos 2 y 3) la velocidad de reacción aumenta, al igual que la terminación (pasos 4-6).



Los metilenos adyacentes a los dobles enlaces de los ácidos grasos poliinsaturados son susceptibles a la oxidación y pueden llegar a formar diferentes productos; un radical libre híbrido que se presenta por varias estructuras resonantes, por ejemplo para el ácido oleico se obtienen cuatro estructuras resonantes y en consecuencia se formarían cuatro hidroperóxidos que tendrían el grupo (-OOH) unido a las posiciones 8, 9, 10 y 11. Esta teoría se ha confirmado a través de la detección de los cuatro hidroperóxidos en el oleato autooxidado. En forma similar el ácido linoleico produce tres hidroperóxidos en las posiciones (9, 11 y 13); el ácido linolénico produce seis en las posiciones (9, 11, 12, 13, 14 y 16). Los hidroperóxidos son importantes como productos primarios en la oxidación, son no volátiles e insípidos. En la tabla 1.4 se muestran los hidroperóxidos y los aldehídos que pueden formarse durante la autooxidación en algunos ácidos grasos poliinsaturados (Keeney, 1962).

Tabla 1.4. Hidroperóxidos y aldehídos formados durante la oxidación de algunos PUFA.

Ácido graso	Grupo metileno involucrado	Hidroperóxidos formados	Aldehídos formados por la descomposición de los hidroperóxidos
Oleico	11	11-hidroperóxi-9-eno 9-hidroperóxi-10-eno	Octanal 2-decenal
	8	8-hidroperóxi-9-eno 10-hidroperóxi-8-eno	2-undecenal Nonanal
Linoleico	11	13-hidroperóxi-9, 11-dieno 11-hidroperóxi-9, 12-dieno 9-hidroperóxi-10, 12-dieno	Hexanal 2-octanal 2, 4-decadienal
Linoléico	14	16-hidroperóxi-9, 12, 14-trieno 14-hidroperóxi-9, 12, 15-trieno 12-hidroperóxi-9, 13, 15-trieno	Propanal 2-pentanal 2, 4-heptadienal
	11	13-hidroperóxi-9, 11, 15-trieno 11-hidroperóxi-9, 12, 15-trieno 9-hidroperóxi-10, 12, 15-trieno	3-hexanal 2, 5-octadienal 2, 4, 7-decatrienal

Fuente: Keeney, 1962.

Medir la oxidación en los lípidos es complicado, debido a que se forman muchos compuestos durante la oxidación. La oxidación de los lípidos se puede medir al cuantificar los peróxidos lipídicos utilizando técnicas espectrofotométricas (Shanta y Decker, 1994).

Una alternativa para retardar la oxidación de los lípidos es el empleo de emulsiones, debido a que las gotas de aceite son estabilizadas por tensoactivos de alto o bajo peso molecular. Estas dispersiones sufren reacciones de oxidación que son afectadas por la composición de los ácidos grasos y las condiciones de almacenamiento, el estado físico influye en gran medida, debido a que en la emulsión se incrementa el área superficial (Saskia y col., 1999).

1.4. EMULSIONES

Una emulsión está constituida por tres regiones, las cuales presentan propiedades fisicoquímicas diferentes: la fase dispersa, la fase continua y la interfase (membrana interfacial). Todas las moléculas o ingredientes de la emulsión se distribuyen de acuerdo con su concentración y polaridad, a lo largo de las regiones mencionadas anteriormente. Las moléculas polares tienden a localizarse en la fase acuosa, las moléculas no polares tienen afinidad por la fase oleosa, y las moléculas anfífilas se localizan en la interfase (McClements, 1999).

El agua y el aceite no se mezclan, o se disuelven entre sí, porque las moléculas de aceite no pueden establecer puentes de hidrógeno con el agua que las rodea; por lo que adoptan espontáneamente la forma termodinámica más estable, el contacto superficial entre el lípido y la fase acuosa tiende a ser minimizado para reducir la energía libre total de Gibbs del sistema. En una emulsión muchas gotas pequeñas son dispersadas en una fase continua, la interfase tiene una gran energía libre, por lo que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables. Sin embargo, es posible formar emulsiones que son cinéticamente estables (metaestables) por un intervalo razonable de tiempo (algunos días, semanas, meses, o años) mediante la incorporación de sustancias conocidas como emulsionantes. Los agentes emulsionantes, disminuyen la energía libre total del sistema al disminuir la tensión interfacial entre las dos fases. La formación de una emulsión estable requiere de una importante cantidad de energía y la presencia de moléculas que disminuyan la tensión interfacial. La energía puede ser suministrada por varias tecnologías, generando gotas pequeñas a través de esfuerzos de corte en flujo laminar o turbulento (Genot y col., 2003; Dickinson y Pawlowsky, 1996).

Un gran número de alimentos funcionales consisten en una fase del lípido disperso en un medio acuoso, que puede describirse como una emulsión aceite en agua (o/w), estas emulsiones son estabilizadas por el uso de emulsionantes y tensoactivos adsorbidos en la interfase aceite-agua. Se pueden utilizar polisacáridos con actividad superficial, proteínas y tensoactivos de bajo peso molecular, los cuales tienen un papel importante en la estabilización física de las emulsiones alimenticias. Las emulsiones son sometidas a varios tratamientos térmicos, mecánicos y varias condiciones de almacenamiento. Estos tratamientos inducen modificaciones de la estructura y

componentes de la emulsión, incluyendo la desestabilización física, desnaturalización, agregación y polimerización de proteínas, envejecimiento de la interfase y otras reacciones químicas.

Algunos mecanismos fisicoquímicos responsables de las alteraciones en las propiedades de una emulsión se representan en la figura 1.2.

- La sedimentación y el cremado son dos formas de separación por gravedad. El cremado describe la migración de las gotas hacia la parte superior del sistema debido a la diferencia de densidades en las fases. En la sedimentación ocurre un proceso inverso.
- La floculación y coalescencia son dos tipos de agregación de las gotas. La inestabilidad por floculación ocurre cuando dos o más gotas se agregan, debido a las colisiones provocadas por el movimiento browniano, conservando su individualidad. Mientras que en la coalescencia, la colisión de dos o más gotas forma una sola.
- La inversión de fases es el proceso mediante el cual una emulsión agua en aceite se convierte en una emulsión aceite en agua, o viceversa.

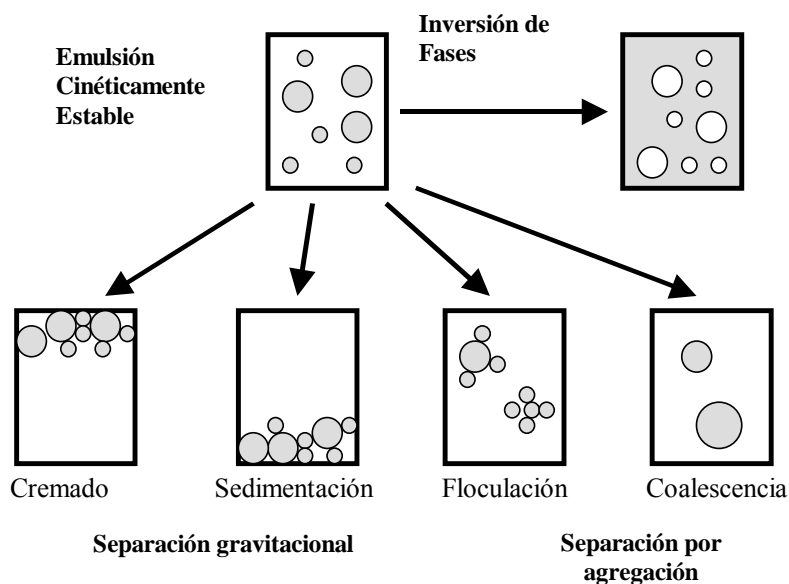


Figura 1.2. Mecanismos físicos de inestabilidad de una emulsión (McClements, 1999).

Los agentes emulsionantes son moléculas superficialmente activas que se adsorben en la superficie de las gotas, formando una membrana protectora que retarda la aproximación entre gotas y su agregación, fomenta la formación de la emulsión y estabilización a corto plazo por acción interfacial. Existen dos grandes grupos de agentes emulsionantes:

- Surfactantes de bajo peso molecular: Lecitina, ésteres de sacarosa, polisorbatos, monoglicéridos.
- Emulsionantes de alto peso molecular (macromoléculas, biopolímeros): Proteínas de huevo y leche, goma arábiga, goma de mezquite.

El empleo de biopolímeros con actividad superficial además de ayudar a la formación de la emulsión, le proporciona estabilidad básicamente por dos efectos: Por medio de una barrera electrostática, generando un potencial de repulsión que evita la floculación de las gotas de la fase dispersa; y el segundo, por una barrera mecánica que proporciona un carácter elástico adecuado, el cual evita la ruptura y coalescencia de las gotas de la emulsión (Garti y Reichman, 1993).

Las proteínas y los polisacáridos son dos tipos de macromoléculas que juegan un papel muy importante en la estabilización de emulsiones aceite-agua (O/W), como se muestra en la figura 1.3. La presencia de interacciones de repulsión o atracción proteína-polisacárido en las interfases aceite-agua pueden influir profundamente en las propiedades de estabilización.

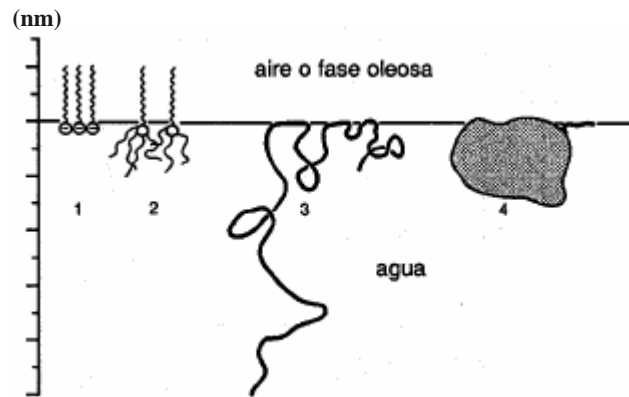


Figura 1.3. Mecanismo de adsorción de diversos surfactantes en la interfase aceite-agua o aire agua: 1, jabón; 2, Tween; 3, un polímero de tamaño razonable; 4, proteína globular (Fennema, 2000).

Un biopolímero es más efectivo, en la estabilización de emulsiones, si exhibe las siguientes características (Dickinson, 2003):

- 1) Fuerte adsorción. El polímero es anfifílico y tiene un grado sustancial de carácter hidrofóbico (por ejemplo, segmentos de cadena no polar o la mitad péptido/proteína).
- 2) Cubre la superficie completamente. Hay suficiente polímero presente para saturar completamente la superficie.
- 3) Forma una capa que estabiliza la emulsión estéricamente. El polímero es predominantemente hidrofílico y tiene un alto peso molecular (10^4 - 10^6 Da).
- 4) Forma una capa que estabiliza la emulsión electrostáticamente. La presencia de grupos cargados en el polímero que contribuyen a una interacción electrostática repulsiva entre las superficies de las partículas, especialmente a bajas fuerzas iónicas. (Esta característica es esencial sólo si la capa de polímero no es suficientemente gruesa).

Las características 1 a 3 no se cumplen para homopolímeros, donde todos los segmentos de la cadena son químicamente similares. Para la estabilización estérica es necesario que el bloque de

copolímero, esté compuesto de una pequeña fracción de segmentos hidrofóbicos fuertemente adsorbidos sobre la superficie de las gotas, y una fracción grande de segmentos hidrofílicos para conferir un grosor a la capa de biopolímero para estabilizar estéricamente la emulsión. La estabilización estérica y electrostática se da cuando se tiene una macromolécula con grupos ionizables, que provea una barrera energética repulsiva.

Una emulsión es estable cuando no hay cambios apreciables, con respecto al tiempo, de la distribución de tamaños de gota, agregación y arreglos espaciales en el tiempo de observación. Esta escala de tiempo puede variar de horas a meses dependiendo de la situación. El mecanismo dominante de inestabilidad es el cremado por gravedad, maduración de ostwald, floculación y la coalescencia de gotas (McClements, 1999).

La estabilidad de las gotas en la emulsión depende de las interacciones entre las capas estabilizadas, la superficie del biopolímero, el grosor de la capa, la densidad de carga en la superficie y las condiciones de la solución acuosa como son pH, fuerza iónica y el contenido de iones divalentes.

1.4.1. OXIDACIÓN DE LÍPIDOS EN EMULSIONES

Investigaciones recientes se enfocan en la oxidación de lípidos en emulsiones o en sistemas dispersos (Coupland y McClements, 1996; McClements y Decker, 2000); la oxidación de lípidos en emulsiones es afectada por un número adicional de factores, los cuales no están completamente entendidos. La membrana interfacial es muy importante en la oxidación de lípidos debido a que interactúan los compuestos solubles en el agua y en el lípido como son los peróxidos lipídicos, los antioxidantes y metales de transición (McClements, 1999; Chaiyasit y col., 2000; Mancuso y col., 2000; Silvestre y col., 2000). También influye el pH, la carga superficial (Hu y col., 2003; Donnelly y col., 1998; Mei y col., 1998) y el espesor de la membrana interfacial (Silvestre y col., 2000; Chaiyasit y col., 2000). La membrana interfacial actúa como una barrera contra la difusión de compuestos prooxidantes (Genot y col., 2003).

En los últimos años se ha desarrollado el método de deposición electrostática capa por capa (DCC) para manipular las características de la membrana interfacial, así como su composición química, espesor, carga eléctrica, permeabilidad (propiedades difusivas) y sus propiedades reológicas (McClements, 2005). Esta técnica se utilizó inicialmente para modificar las características de carga eléctrica en superficies planas. Se ha demostrado que es más eficiente manipular las características interfaciales de partículas coloidales. Esta tecnología puede combinar los beneficios de diferentes surfactantes para crear emulsiones con mayor estabilidad, por ejemplo, un surfactante aniónico se puede utilizar para formar una emulsión primaria y un biopolímero catiónico se puede utilizar para formar una segunda membrana de biopolímero que envuelve a la emulsión primaria. La emulsión obtenida por este método garantiza una mejor estabilidad física de la emulsión (Ogawa y col., 2004; Mun y col., 2005; Surh y col., 2005; McClements, 2005); además brinda una mayor protección contra la degradación de los lípidos (Gu y col., 2004; Klinkesorn, 2005a).

Otra manera de retardar la oxidación de los lípidos se logra con la tecnología de microencapsulación. Esta técnica es utilizada en la industria de los alimentos para proteger compuestos sensibles (aceites, sabores, aromas) de factores externos que provocan su deterioro (Oxígeno, luz, humedad y agentes prooxidantes). Con esta tecnología se puede convertir un líquido en un sólido fácil de manejar (Matsuno y Adachi, 1993; Shahidi y Han, 1993; Dziezak, 1988). El proceso de microencapsulación del aceite se basa en la preparación y el secado de una emulsión aceite en agua (O/W) para obtener un ingrediente en polvo en el cual las gotas de aceite son rodeadas por una matriz seca de proteínas o carbohidratos.

1.5. MICROENCAPSULACIÓN

La microencapsulación está definida como la tecnología de los sólidos o líquidos empacados en cápsulas que pueden liberar su contenido a tasas controladas bajo condiciones específicas. Generalmente las microcápsulas tienen la habilidad de proporcionar ciertas propiedades funcionales, modificando y mejorando la forma física y las propiedades de una sustancia (Shahidi y Han, 1993).

Las microcápsulas tienen un tamaño entre 0.2 y 5000 μm . Las microcápsulas están formadas por el material encapsulado y el material de pared; este material puede ser seleccionado de una amplia variedad de polímeros naturales o sintéticos, dependiendo del agente activo que se va a encapsular y las características deseadas en las microcápsulas finales (Ré, 1998).

Existen varias técnicas de encapsulación entre las que destacan el secado por aspersión, extrusión, aspersión en frío, lecho fluidizado, entre otros. Los materiales encapsulantes utilizados, están íntimamente ligados con el método utilizado para encapsular (Shahidi y Han, 1993; King, 1995; Risch, 1995).

El método más usado para la microencapsulación en la industria de los alimentos es el secado por aspersión ya que este proceso es flexible y económico, usa equipos fácilmente disponibles, y produce partículas de buena calidad (Judie, 1988). El proceso de formación de las microcápsulas por este método involucra las siguientes etapas.

1. Preparación de la emulsión.
2. Secado de la emulsión en un secador por aspersión.

La preparación de la emulsión es importante porque define las características y propiedades funcionales de las microcápsulas. Los materiales utilizados deben tener las siguientes propiedades (Shahidi y Han, 1993):

- Baja viscosidad a altas concentraciones y fácil manipulación durante el proceso de encapsulación.
- Capacidad para dispersar o emulsionar el material activo y estabilizar la emulsión producida.
- Que no sea reactivo con el material encapsulado durante el proceso de elaboración y almacenamiento.
- Capacidad conservar el material activo durante el proceso de encapsulación o almacenamiento.

- Capacidad para proveer la máxima protección al material activo contra las condiciones ambientales (oxígeno, calor, luz, humedad).

Los materiales de pared deben poseer la habilidad de formar emulsiones estables, con un tamaño de partícula homogéneo, además las emulsiones deben tener un alto contenido de sólidos para que el proceso de secado por aspersión sea un proceso rentable.

El secado de la emulsión, en un secador por aspersión, ha sido ampliamente empleado para el secado de alimentos sensibles al calor, fármacos y otras sustancias, debido a la rápida evaporación del disolvente. El secado por aspersión también puede ser utilizado como un método de encapsulación, cuando éste atrapa material “activo” dentro de una matriz protectora, la cual es esencialmente inerte al material que está siendo encapsulado. Comparado con otras técnicas convencionales de microencapsulación, esta técnica ofrece la atractiva ventaja de producir microcápsulas en un simple proceso continuo (Shahidi y Han, 1993).

La microencapsulación por la técnica de secado por aspersión es buena en la medida que alcance una alta retención del material encapsulado (buena eficiencia de encapsulación) durante el procesamiento y almacenamiento (Ré, 1998). Cuando se lleva a cabo el proceso de secado existe la formación de una red fina y densa (costra) en la superficie del material. Las pérdidas del material encapsulado están gobernadas por la difusión de la fase líquida en el material. Una vez que se forma la costra seca, las pérdidas pueden ocurrir si el material encapsulado puede pasar a través de ella por un mecanismo de difusión o el material se degrada por la difusión de oxígeno hacia el interior de la microcápsula (Ré, 1998).

1.5.1. OXIDACIÓN DE LÍPIDOS MICROENCAPSULADOS

Se ha demostrado que microencapsulando materiales susceptibles a la oxidación se puede retardar significativamente la misma (Anandaraman y Reineccius, 1986; Kagami y col., 2003). Una emulsión estable formada a partir de pequeñas gotas del material a encapsular en una solución de materiales de pared es un factor determinante durante la microencapsulación (Ré, 1998). A través de la microencapsulación de los PUFA pueden obtenerse productos en polvo que consisten en microgotas cubiertas por una matriz de carbohidratos, proteínas o mezclas de ellos. Esta matriz provee una barrera contra agentes externos como oxígeno, luz y temperatura, disminuyendo el proceso de oxidación y facilitando su empleo como suplemento nutritivo en una gran variedad de productos alimenticios.

La microencapsulación de los PUFA facilita su incorporación como un componente alimenticio (ingrediente). El uso de aceite microencapsulado no afecta la calidad sensorial de los productos. El método más común para obtener las microcápsulas es el de secado por aspersión, algunos investigadores han aplicado la técnica de liofilización obteniendo una alta estabilidad contra la oxidación de los PUFA en las microcápsulas (Heinzelmann y Franke, 1999)

La ventaja de la microencapsulación del aceite de pescado (PUFA) es que el aceite puede ser convertido a una forma de polvo y su vida útil puede ser extendida disminuyendo el contacto entre el aceite de pescado y los materiales prooxidantes, como el oxígeno atmosférico. Los reportes enfocados a la reducción de la velocidad de oxidación son pocos. Keogh y col. (2001) encapsuló aceite de pescado por el método de secado por aspersión usando tres diferentes tipos de caseinato como emulsionante. El grado de agregación de la caseína emulsionada aumentó, el volumen vacío de las microcápsulas disminuyó y la vida útil del aceite de pescado microencapsulado aumentó.

La oxidación de los lípidos en microcápsulas es importante porque se pierden los valores nutricionales y se desarrollan sabores que no son aceptados por los consumidores. Son pocas las investigaciones que se han publicado sobre las variables involucradas en la oxidación de éstos sistemas. El proceso de oxidación de lípidos lleva a la formación de muchos compuestos de

diferente polaridad y peso molecular, esto hace difícil la evaluación del grado de oxidación. Además están involucrados factores adicionales como son los componentes de la matriz (material de pared) y la distribución heterogénea de los lípidos. Muchas de las publicaciones se han enfocado a la influencia del tipo y concentración del material de pared, la cantidad del lípido, las condiciones de secado, el tamaño de las gotas de aceite, la eficiencia de encapsulación, y las características microestructurales de las microcápsulas (Shimada y col., 1991; Minemoto y col., 1997; Beristain y col., 2002; Márquez-Ruiz, 2003; Kagami y col., 2003)

En estudios recientes se han obtenido microcápsulas a partir del secado por aspersión de emulsiones elaboradas con el método de deposición capa por capa. La estabilidad fisicoquímica y oxidativa del aceite microencapsulado fue mayor, comparado contra el mismo aceite sin encapsular. La estabilidad oxidativa depende de las condiciones de almacenamiento, la cristalización de las azúcares y los productos de las reacciones de Maillard entre otras cosas (Klinkesorn, 2005a). Se ha demostrado que al secar por aspersión una emulsión sencilla y una emulsión elaborada con el método de deposición capa por capa, esta última es más estable contra la oxidación de los lípidos; también es importante el empleo de antioxidantes para lograr una mejor estabilidad contra la oxidación (Klinkesorn, 2005b).

La deshidratación de materiales biológicos, como en el secado por aspersión de la emulsión para formar microcápsulas, frecuentemente lleva a la formación de estructuras amorfas que muestran propiedades físicas y térmicas típicas de los materiales amorfos (Roos y Karel, 1991) como la temperatura de transición vítrea (T_g) donde el material sufre cambios estructurales al pasar de un estado vítreo (“glassy”) a un estado gomoso (“rubbery”); un material amorfo es metaestable y arriba de la T_g varios cambios dependientes del tiempo en las propiedades físicas pueden ser observados. Los cambios químicos en productos deshidratados son muy lentos; arriba de la T_g aumenta la movilidad interna de los reactantes y la difusión de oxígeno, acelerando las reacciones químicas; otra posible consecuencia es la cristalización del material de pared liberando los compuestos encapsulados dejándolos sin protección siendo susceptibles a la oxidación (Bhandari y Howes, 1999; Shimada y col., 1991).

1.6. ACTIVIDAD ACUOSA (a_w) Y TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T_g) EN LA ESTABILIDAD DE ALIMENTOS

Desde hace tiempo se sabe que existe una relación entre el contenido de agua de un alimento y su vida útil, esto se atribuye a la intensidad de asociación del agua con los constituyentes no acuosos (carbohidratos, proteínas) y juega un papel predominante en la forma, estructura, textura y propiedades fisicoquímicas de los alimentos; el agua implicada con asociaciones fuertes es menos susceptible o propensa a actividades degradativas, tales como el crecimiento de los microorganismos y las reacciones químicas. El término a_w se implantó para tener en cuenta la intensidad con que el agua se asocia con los diferentes componentes no acuosos (Fennema, 2000).

Durante la elaboración y almacenamiento, la calidad de las microcápsulas puede ser afectada por cambios en la actividad acuosa. Recientemente, los estudios se han enfocado al efecto de la humedad relativa sobre la oxidación en lípidos microencapsulados (Desobry y col., 1997; Minemoto y col., 1997; Ponginebbi y col., 2000)

La figura 1.4 muestra que durante la oxidación de lípidos insaturados con un valor de a_w por debajo de monocala la velocidad de oxidación aumenta debido a que probablemente haya mayor difusión de oxígeno; a una actividad acuosa intermedia (entre 0.2-0.5) existe un mínimo en la velocidad de reacción, se tiene una monocala absorbida que actúa como una barrera a la difusión de oxígeno. A valores mayores de a_w se incrementa la solubilidad del oxígeno y hay mayor movilidad de los catalizadores presentes en el agua (iones metálicos), además de un hinchamiento y expansión de la muestra (microcápsulas).

Un aspecto interesante es el efecto del contenido de humedad sobre los cambios físicos de la matriz sólida de las microcápsulas que puede afectar la distribución del aceite y como consecuencia la accesibilidad del oxígeno. Después del secado, una matriz sólida es formada y se le conoce como el estado vítreo. La protección que provee el estado vítreo amorfo ha sido reportado recientemente (Orlien y col., 2000; Selim y col., 2000). Sin embargo, cuando se

incrementa el contenido de humedad o la temperatura, el sólido puede cambiar del estado vítreo al estado gomoso amorfo propiciando una alta movilidad molecular.

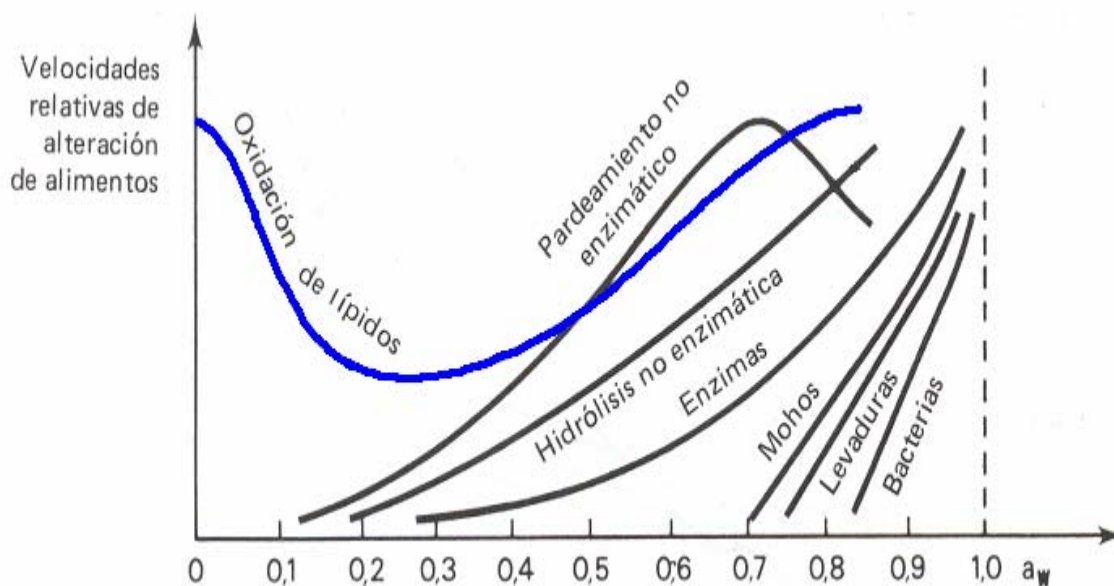


Figura 1.4. Diagrama de estabilidad en función de la actividad acuosa (Labuza, 1971).

La temperatura en la cual se lleva a cabo el cambio del estado vítreo al estado gomoso se llama la temperatura de transición vítrea (T_g), depende de la naturaleza de la matriz sólida y disminuye cuando se incrementa el contenido de agua (Roos y col., 1996), porque la movilidad molecular se incrementa por el efecto plastificante del agua o por el incremento en la temperatura y pueden ocurrir diferentes sucesos tales como la cristalización de los azúcares y el colapso de las microcápsulas (Chuy y Labuza, 1994). Este cambio físico está asociado con la liberación parcial del lípido encapsulado (Karel, 1980).

Una selección adecuada de los materiales empleados en el proceso de elaboración de emulsiones y microcápsulas, es muy importante debido a que el material debe tener capacidad de adsorberse en la interfase aceite-agua, estabilizar los glóbulos formados y debe ser capaz de formar una matriz polimérica que retarde la difusión de agentes prooxidantes hacia el aceite para incrementar la estabilidad oxidativa de los lípidos emulsionados y microencapsulados.

1.7. MATERIALES UTILIZADOS EN EMULSIONES Y MICROCÁPSULAS

En la formulación de sistemas emulsionados sobresalen dos tipos de ingredientes: el agente emulsionante y el agente estabilizante (Dickinson, 1992). El agente emulsionante es una especie química (o mezcla de especies) que promueven la formación de emulsiones y la estabilización en corto tiempo por acción interfacial. Hay dos clases de agentes emulsionantes utilizados en el procesamiento de alimentos. Surfactantes de bajo peso molecular (monoglicéridos, polisorbatos, ésteres de sacarosa, lecitina) y emulsionantes de alto peso molecular (proteínas y polisacáridos). Un agente estabilizante puede ser definido (Dickinson, 1992) como un componente químico (o mezcla) que confiere estabilidad a la emulsión a largo plazo, posiblemente por un mecanismo de adsorción, aunque no necesariamente. Los estabilizantes normalmente son biopolímeros, proteínas o polisacáridos; los surfactantes de bajo peso molecular no confieren estabilidad a largo plazo. Los polisacáridos modifican principalmente la viscosidad de la fase continua, para disminuir la movilidad de los glóbulos en la emulsión. Las proteínas y algunos polisacáridos tienden a adsorberse en interfases aceite-agua, para formar capas estables alrededor de las gotas de aceite, y actúan como emulsionantes y estabilizantes (Dickinson, 1988; 2003)

Un biopolímero tiene actividad superficial si es anfifílico, debe tener grupos hidrofóbicos en número suficiente y accesibles sobre una escala de tiempo corto para que estas moléculas se adsorban en la interfase. Los biopolímeros adsorbidos alrededor de las gotas deben formar una barrera macromolecular robusta en la interfase.

Las gomas naturales se han empleado ampliamente para una gran variedad de aplicaciones industriales debido a sus propiedades emulsionantes, microencapsulantes, espesantes, estabilizantes, y formadoras de películas, entre otras (Beristain y Vernon-Carter, 1994; Vernon-Carter y col., 2000; Beristain y col., 2001).

Tradicionalmente los tres principales agentes encapsulantes utilizados en combinación con la técnica de secado por aspersión han sido la goma arábiga (*Acacia senegal*), los almidones modificados y las maltodextrinas (Shahidi y Han, 1993; Kenyon, 1995). La goma arábiga históricamente ha sido el agente microencapsulante más extensamente utilizado en la técnica de

secado por aspersión debido a sus magníficas propiedades de retención de aceites, de formador de películas y de vida de anaquel que le provee a los materiales encapsulados (Kenyon, 1995).

Las maltodextrinas carecen de propiedades lipofílicas, por lo que son pésimos agentes emulsionantes, aunque brindan una buena protección al aceite que logran encapsular (Kenyon, 1995). La goma arábiga y la goma de mezquite se caracterizan por formar emulsiones estables y microcápsulas de buena calidad (Vernon-Carter y col, 1996). La goma arábiga y la goma de mezquite se consideran agentes emulsionantes; tienen una pequeña fracción proteínica ligada a través de enlaces covalentes a la estructura macromolecular de los sacáridos, que le confiere cierta actividad superficial. Tienen la capacidad de adsorberse en la interfase; proporcionándole a los sistemas dispersos estabilidad por un mecanismo electrostático y por un mecanismo estérico, debido a que éstos materiales son de peso molecular grande, además tienen la capacidad de formar películas viscoelásticas alrededor de los glóbulos de aceite, resistentes a fuerzas de corte, presiones y desviaciones de la esfericidad.

1.7.1. GOMA ARÁBIGA

La goma arábiga (GA) es el hidrocoloide aniónico más utilizado en las industrias de los alimentos y farmacéutica. Se obtiene del exudado de la corteza del árbol *Acacia senegal*. La adsorción de la GA sobre una gota de emulsión produce una membrana interfacial gruesa y cargada negativamente que estabiliza la emulsión a través de interacciones estéricas y electrostáticas. La GA es una mezcla compleja de carbohidratos que contienen una pequeña porción de proteína unida a través de enlaces covalentes. Se ha clasificado como un complejo arabinogalactana-proteína (AGP). La GA es un heteropolisacárido ramificado que contienen cerca del 2% de un polipéptido, la parte de los carbohidratos está compuesta por D-galactosa (~40%), L-arabinosa (~24%), L-ramnosa (~13%), y dos ácidos urónicos, responsables del carácter polianiónico de la goma, el ácido D-glucorónico (~21%) y el ácido 4-O-metil-D-glucorónico (~2%). La estructura de la goma arábiga es compleja y no es conocida completamente. La estructura principal está formada por bloques de cadena β -galactopiranososa con enlaces 1,3 y unidades 1,6-galactopiranososa de cadenas colgantes unidas con β -D-glucoronopiranososa y 4-O-

metil- β -D-glucoronopiranosas, también α -L-arabinofuranosa y α -L-rhamnopiranosas son enlazados a través de enlaces 1,3 y 1,4, respectivamente (Islam y col., 1997).

La goma arábiga puede formar películas, lleva a la formación de una capa macromolecular estable alrededor de la gota de aceite. La actividad superficial es realmente baja, comparada con las proteínas, es necesario utilizar una relación alta de goma a aceite, por ejemplo, 1:1 comparado con 1:10 para la emulsión equivalente estabilizada con proteínas. La GA es un ingrediente caro, por lo que se ha propuesto que se reemplace por otros polímeros con capacidad emulsionante como los almidones modificados (Trubiano, 1995) y la goma de mezquite (Vernon-Carter y col., 1998).

1.7.2. GOMA DE MEZQUITE

La goma de mezquite (GM) es el exudado en forma de lágrima producida por el árbol de mezquite (*Prosopis leavigata*). Las emulsiones con goma de mezquite se estabilizan a través de una membrana interfacial gruesa (interacciones estéricas) y con carga negativa (interacciones electrostáticas). La goma de mezquite químicamente es una sal neutra de un polisacárido, aniónico, ramificado; la goma de mezquite es considerada como una AGP (polisacárido unido covalentemente a proteína). El componente polisacárido se ha descrito como una cadena central de unidades de D-galactosa, enlazadas por uniones (1 \rightarrow 3) y β (1 \rightarrow 6) a la cual se le unen cadenas laterales en el O (6) de algunos de los residuos de D-galactosa. Estas ramificaciones consisten en mono u oligosacáridos de D-galactosa, L-arabinosa, ácido D-glucorónico y ácido 4-O-metil-glucorónico (White, 1946, 1947a, b, 1948; Cuneen y Smith, 1948a, b). Esta estructura muy ramificada genera una conformación molecular, con alta solubilidad en agua. Además de los componentes polisacáridos, la goma de mezquite tiene una fracción proteica que oscila entre 2 y 4,8% (Goycoolea y col., 1998; Orozco-Villafuerte y col., 2003; López- Franco y col., 2004).

La goma de mezquite es un agente emulsionante muy efectivo, propiedad que está relacionada con su contenido de proteína, y que le permite tener una buena actividad superficial; además la gran masa molecular del componente polisacárido le provee a los sistemas dispersos una estabilidad a largo plazo, debido a factores estéricos (Vernon-Carter y col., 2000).

1.7.3. QUITOSANO

El quitosano es un polisacárido que actúa como agente estabilizante mediante el aumento de la viscosidad de la fase continua, disminuyendo el movimiento de las gotas de la emulsión; además de que posee actividad microbiana, funguicida, bactericida y nematicida (Chen y col., 2003; No y col., 2002; Coma y col., 2002). Este compuesto es la forma N-desacetilada de la quitina de la que se obtiene tras hidrolizar los grupos acetamida. El quitosano es un polisacárido catiónico de alto peso molecular, químicamente está constituido de unidades de glucosalina parcialmente desacetilada (2 amino-2 deoxi-D-glucosa), es biodegradable, no tóxico y soluble en soluciones ácidas. Su peso molecular varía en el intervalo de 10,000 a 1,000,000 g/mol (Fredheim y Christensen, 2003).

En los últimos años, el quitosano ha recibido un interés especial debido a su capacidad de formar complejos polielectrolíticos con proteínas, los cuales pueden ser usados como agentes emulsionantes y estabilizantes de emulsiones O/W (Ogawa y col., 2004). Las propiedades de estabilización del quitosano dependen de su peso molecular y grado de desacetilación. El quitosano puede adsorberse en la interfase agua-aceite cuando su estructura presenta zonas ricas en N-acetil-glucosamina. También se han reportado interacciones del quitosano con tensoactivos lipofílicos aniónicos, cuyos complejos pueden ser usados en la formulación de alimentos con un alto contenido nutricional y bajo contenido en colesterol.

Una forma de seleccionar adecuadamente a los materiales para ser utilizados en emulsiones y microcápsulas, se basa en la evaluación cualitativa y cuantitativa de la forma de las curvas de secado de una solución acuosa de éstos materiales. Este procedimiento se describe a continuación.

1.8. SELECCIÓN DE LOS MATERIALES A TRAVÉS DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO DEL AGUA

Varios investigadores han tratado de medir la capacidad de retención de los materiales de pared estudiando las curvas isotérmicas de secado, pero sólo lo han hecho de una forma cualitativa (Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col., 1990; Matsuno y Adachi, 1993). La tendencia de los materiales para formar una red fina y densa durante el secado es difícil de evaluar. El secado isotérmico de una solución de materiales de pared se caracteriza por la dependencia de la rapidez de secado isotérmico sobre el contenido de humedad.

Matsuno y Adachi (1993) describieron las curvas características de los materiales de pared durante el secado isotérmico y su relación con el grado de protección contra la oxidación de lípidos y las agruparon dentro de 4 tipos, como se muestra en la figura 1.5.

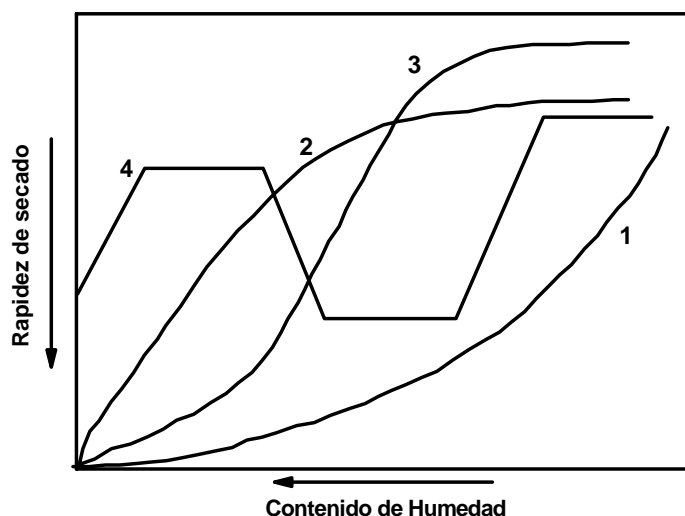


Figura 1.5. Curvas características del secado isotérmico.
(Matsuno y Adachi, 1993)

La curva tipo 1 es característica de aquellos materiales que al inicio del secado presentan rapidez de secado alta y disminuye rápidamente conforme el contenido de humedad decrece, presentando pendientes positivas que disminuyen conforme el material se seca. Estos materiales tienden a

formar una película fina y densa inmediatamente después de que se inicia el proceso de secado, la cual actúa como barrera contra la transferencia de las moléculas de agua. La maltodextrina, pululana, goma arábiga y gelatina, todas ellas forman una red densa debido a su estructura bidimensional y dan como resultado tales curvas.

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

Matsuno y Adachi (1993) encontraron que los materiales que tienen el comportamiento tipo 1 presentaron una mayor estabilidad contra la oxidación de los lípidos. Varios materiales de pared, incluyendo polisacáridos, proteínas y tensoactivos de alto y bajo peso molecular, han sido utilizados como materiales de pared. Este método sólo determina cualitativamente la capacidad de retención del material encapsulado, por lo que la selección del material de pared adecuado debe ir acompañado por los criterios establecidos anteriormente.

La forma de las curvas de secado es un método cualitativo que no permite hacer una elección adecuada de los mejores materiales de barrera, cuando varios de ellos forman curvas de secado isotérmico tipo 1. La rapidez de secado isotérmico está gobernada por la rapidez de difusión del agua a través del material de pared, por lo tanto es necesario desarrollar métodos que permitan una mejor selección de manera cuantitativa y esto se logra al determinar el coeficiente de difusión durante el proceso de secado isotérmico de soluciones acuosas de los materiales de pared.

1.9. OBTENCIÓN DE PARÁMETROS TERMOOXIDATIVOS EN MICROCÁPSULAS UTILIZANDO LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

A través de la microencapsulación de los lípidos es posible retardar significativamente su oxidación (Kagami y col., 2003). Esta matriz provee una barrera contra agentes externos como oxígeno, luz y temperatura, disminuyendo el proceso de oxidación. Estos procesos presentan una cinética autocatalítica compleja; debido a la dificultad de obtener mediciones cinéticas cuantitativas de los radicales libres formados durante la oxidación. El proceso de oxidación libera calor y el análisis térmico es un método simple y directo usado para medir el curso de la reacción midiendo continuamente el efecto térmico total de la oxidación en un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). La investigación sobre la oxidación requiere de mediciones altamente precisas de la cantidad de calor emitido. El DSC es un método eficiente para coleccionar y presentar los datos (Kasprzycka-Guttman y col., 1995). Los progresos hechos en análisis térmico brindan una herramienta poderosa en el estudio de procesos endo y exotérmicos. Sin embargo, la aplicación de condiciones no isotérmicas (rampa lineal de calentamiento, β), hace del método de análisis térmico, mucho más rápido que otros métodos para determinar los parámetros cinéticos de la autooxidación (Lee y col., 2003; Ulkowski y col., 2005). Para obtener los parámetros termooxidativos se pueden usar el método de Flynn-Wall-Ozawa y el método de Kissinger, en ambos métodos no es necesario conocer la cinética de degradación o formación de radicales; sólo se necesitan la temperatura máxima obtenida del pico del termograma, para cada muestra a cada rampa de calentamiento. La sección 2.4 muestra como se obtienen los parámetros termooxidativos a partir del modelo de Flynn-Wall-Ozawa y del modelo de Kissinger. (Kasprzycka-Guttman y col., 1995; Lee y col., 2003; Ozawa T. 1992; Ulkowski y col., 2005)

Por lo expuesto en este capítulo, en este trabajo se pretende estudiar el efecto de diferentes biopolímeros sobre el retardo de la oxidación del aceite de linaza realizando los siguientes estudios:

- 1) Emulsiones elaboradas por el método tradicional (con un sólo biopolímero o una mezcla de 2 biopolímeros de carga opuesta) y emulsiones elaboradas por el método de deposición capa por capa (utilizando un biopolímero catiónico y un biopolímero aniónico).
- 2) Microcápsulas obtenidas por el método de secado por aspersión a partir de
 - Emulsiones elaboradas por el método tradicional.
 - Emulsiones elaboradas por el método de deposición capa por capa.
- 3) Oxidación del lípido en las microcápsulas almacenadas a diferentes actividades acuosas.

Se propone medir algunas propiedades termofísicas a los biopolímeros solos y en mezclas, tales como: temperatura de transición vítrea, coeficiente de difusión efectivo durante el secado isotérmico, propiedades higroscópicas y carga superficial. Se intentará dar una explicación fundamentada en estas propiedades del por qué algunos materiales retrasan en mayor o menor grado la oxidación de los lípidos en sistemas emulsionados y microencapsulados. En el caso de las microcápsulas se buscan las mejores condiciones de almacenamiento para retrasar la oxidación del aceite de linaza.

Finalmente se va a implementar un método rápido para determinar la estabilidad térmicooxidativa de las microcápsulas de aceite de linaza empleando una técnica de calorimetría diferencial de barrido.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO DURANTE EL PROCESO DE SECADO ISOTÉRMICO

Existen diferentes métodos para determinar la difusividad a partir de las curvas de secado como son el método simple, el método del régimen regular y el método numérico (Zogzas y col., 1994). La difusividad de la humedad en alimentos líquidos y soluciones de polímeros muestra una fuerte dependencia con el contenido de humedad (Crank, 1975; Luyben y col., 1980; Adhikari y col., 2002); el método del régimen regular permite calcular la difusividad como función del contenido de humedad a partir de las curvas de secado isotérmico, donde la velocidad de secado está gobernada por la transferencia de masa dentro del material, (Tong y Lund, 1990), además de considerar el encogimiento que sufre la muestra durante el secado.

2.1.1. TEORIA DEL RÉGIMEN REGULAR

Las curvas de secado isotérmico contienen dos periodos, el primero es llamado el periodo de inducción, en esta zona la velocidad de secado depende de la distribución inicial de la humedad y el segundo periodo se conoce como el régimen regular, donde la velocidad de secado es independiente de la velocidad inicial y por lo tanto de la distribución inicial de la humedad. Si este periodo existe, todas las curvas del mismo material y geometría a una temperatura específica y con diferentes humedades iniciales, convergerán hacia una sola curva llamada curva del régimen regular (Schoeber y Thijssen, 1977; Luyben y col., 1980; Tong y Lund, 1990; Yoshida y col., 1991; Inazu y Kawasaki, 2000). Se calcula el parámetro flux (F) el cual está definido como: (Luyben y col., 1980).

$$F = \frac{j_w \rho_{ss} R_{ss}}{D_o \rho_{so}^2} \quad (2.1)$$

Donde F es el parámetro flux (adimensional); j_w es el flux de agua ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{m}^2 \text{ s}$), ρ_{ss} es la densidad de la muestra seca ($\text{kg}_{\text{ss}}/\text{m}^3$); R_{ss} es el radio de la muestra seca (m) y $D_o \rho_{so}^2$ es una

constante dimensional con valor numérico de 1 (ver apéndice 1). El flux de agua, j_w , se calcula a partir de los datos obtenidos experimentalmente de la curva de secado isotérmico.

$$j_w = \left(\frac{w_{ss}}{S(X)} \right) \left(-\frac{dX}{dt} \right) \quad (2.2)$$

Donde w_{ss} es la masa del sólido seco (kg_{ss}); $S(X)$ es el área de transferencia de masa (m^2) como función del contenido de humedad. X es el contenido promedio de humedad de la muestra ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{ss}$) y t es el tiempo de secado (s).

Schoeber y Thijssen (1977) obtuvieron el número de Sherwood sin considerar el encogimiento ($Sh_{d,\text{sin-encog}}$) como función de $d \ln(F)/d \ln(X-X_e)$ en forma gráfica para una placa, un cilindro y una esfera sin encogimiento. X_e es la humedad en el equilibrio y se obtiene de las curvas de secado y es el valor donde el contenido de humedad de la muestra es constante. Para una geometría esférica y para materiales que durante el secado sufren encogimiento se debe hacer una corrección al número de Sherwood, ΔSh_d , como lo muestran las ecuaciones (2.3) y (2.4)

$$Sh_{d,\text{con-encog}} = Sh_{d,\text{sin-encog}} + \Delta Sh_d \quad (2.3)$$

$$\Delta Sh_d = 14.39 \left(\left(1 + \frac{X \rho_{ss}}{1000} \right)^{2/3} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Se puede calcular el número de Sherwood, $Sh_{d,\text{sin-encog}}$, para coordenadas esféricas a través de la siguiente correlación que se obtuvo al aplicar una regresión no lineal a los datos de la Figura obtenida por Schoeber y Thijssen (1977), ver Apéndice 1:

$$\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X - X_e)} \quad (2.3a)$$

$$Sh_{d,\text{sin-encog}} = \text{Exp} \left(1.84232 + 0.7738(\ln \chi) - 0.37519(\ln \chi)^2 + 0.07888(\ln \chi)^3 \right) \quad (2.3b)$$

El coeficiente de difusión reducido se calcula a partir de diferenciaciones consecutivas, al calcular el parámetro flux y el número de Sherwood como se muestra a continuación.

$$D_r = \frac{d}{dX} \left(\frac{2F}{Sh_{d,con-encog}} \right) \quad (2.5)$$

Para finalmente encontrar el coeficiente de difusión efectivo a partir de la ecuación 2.6.

$$D_{ef} = \frac{D_r (D_o \rho_{so}^2)}{\rho_s^2} \quad (2.6)$$

D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo de la humedad (m^2/s), ρ_s es la densidad de la gota como función del contenido de humedad (kg/m^3), ρ_{so} es la densidad de la gota seca (kg/m^3). El método del régimen regular es complicado y necesita interpolaciones y diferenciaciones sucesivas de los datos experimentales de secado. El método puede ser aplicado para contenidos de humedad relativamente bajos menores a $1.5 \text{ kg}_{H_2O}/\text{kg}_{ss}$ (Luyben y col., 1980).

La Figura 2.1 muestra el diagrama de flujo para evaluar el coeficiente de difusión utilizando la teoría de régimen regular.

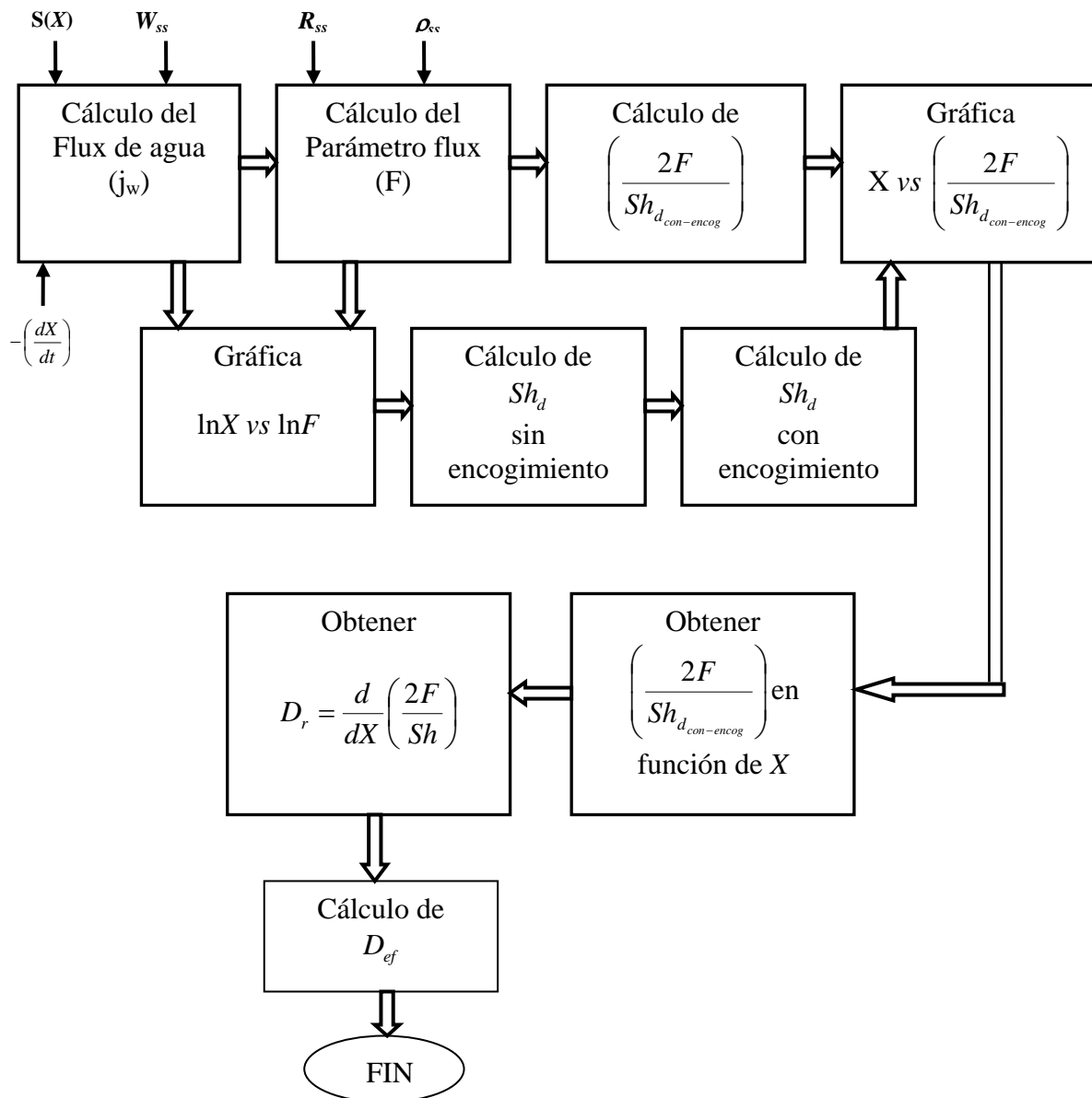


Figura 2.1. Diagrama de flujo que resume la metodología del régimen regular para el cálculo del coeficiente de difusión efectivo.

2.1.2. FACTORES QUE AFECTAN LA DIFUSIÓN DE AGUA

En algunos materiales la difusividad efectiva depende del contenido de humedad y del encogimiento. El método del régimen regular considera esta dependencia y puede determinar si la difusividad depende de la humedad como lo muestran los resultados de varios investigadores (Schoeber y Thijssen, 1977; Luyben y col, 1980; Tong y Lund, 1990) quienes obtuvieron las curvas de la dependencia de la difusividad como función de la humedad. Inazu e Iwasaki (2000) utilizaron el método del régimen regular y encontraron que la difusividad fue constante, que no depende del contenido de humedad.

2.1.2.1. Temperatura

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura generalmente es descrita por la ecuación de Arrhenius (Schoeber, 1976; Luyben y col., 1980; Zogzas y Maroulis, 1994), la energía de activación puede considerarse independiente del contenido de humedad, como lo muestra la ecuación 2.7:

$$D_{ef} = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Donde

D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

D_o es el factor pre-exponencial $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

E_a es la energía de activación $\left(\frac{J}{mol}\right)$

R es la constante de los gases $\left(8.31441, \frac{J}{mol K}\right)$

T es la temperatura absoluta (K)

2.2. OBTENCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de transición vítrea puede ser definida como la temperatura a la cual un sistema amorfo cambia del estado vítreo al estado gomoso y constituye una temperatura de referencia que relaciona las propiedades físicas de alimentos con el contenido de agua y la temperatura.

La transición vítrea de biopolímeros afecta las propiedades termomecánicas y la estabilidad física y química de los alimentos. Generalmente la transición vítrea puede ser interpretada como el intervalo de temperaturas en el cual comienza el movimiento de segmentos de la macromolécula activado térmicamente (Matveev y col., 2000). La temperatura de transición vítrea (T_g) de biopolímeros se incrementa con la rigidez de la cadena y la intensidad de las interacciones inter e intramoleculares, incluyendo los impedimentos de la rotación interna a lo largo de la cadena macromolecular.

Un plastificante o agente ablandador reduce la T_g . Las principales propiedades del agua y el glicerol como plastificantes son su alta constante dieléctrica y su capacidad de fuertes interacciones con otras moléculas polares vía puentes de hidrógeno, por lo que las moléculas de agua pueden formar puentes de hidrógeno con muchos grupos hidrofílicos y con carga en los biopolímeros tales como: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, OH , $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$. Estas propiedades hacen del agua un buen disolvente y plastificante para los biopolímeros (Matveev y col., 2000).

Un plastificante efectivo es el que escuda o disminuye las interacciones inter e intramolecular, facilitando el movimiento molecular de segmentos y disminuye la fricción interna de la macromolécula. Un buen plastificante debe ser además, miscible con el polímero, tener una viscosidad y T_g mucho menor que el polímero. Los buenos plastificantes son usualmente buenos disolventes. Termodinámicamente los buenos disolventes escudan las interacciones inter e intramoleculares y pueden disolver algunas asociaciones macromoleculares y regiones cristalinas (Matveev y col., 2000).

Existen algunos biopolímeros que presentan una T_g mayor a la temperatura de descomposición, es necesario utilizar un plastificante para abatir la T_g . Para determinar el efecto plastificante en

sistemas de alimentos se utilizan el modelo de Gordon-Taylor (ecuación 2.8) y el modelo de Fox (ecuación 2.9). Éstos modelos permiten describir la dependencia de la T_g con la cantidad de plastificante (Roos, 1995).

Modelo de Gordon-Taylor:

$$T_{gm} = \frac{T_{g1}w_1 + KT_{g2}w_2}{w_1 + Kw_2} \quad (2.8)$$

Modelo de Fox:

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2.9)$$

Donde: T_{g2} es la temperatura de transición vítrea para el plastificante, T_{g1} es la temperatura de transición vítrea para el biopolímero seco, T_{gm} es la temperatura de transición vítrea para la mezcla (biopolímero-plastificante), w_1 y w_2 son las fracciones másicas del biopolímero y plastificante, respectivamente y K es un parámetro que relaciona el cambio entre en la capacidad calorífica del agua alrededor de la transición vítrea, y la capacidad calorífica del sólido seco.

Existen varios métodos que son utilizados para medir la temperatura de transición vítrea, el método más reportado y más común en la literatura para la determinación de la transición vítrea en los alimentos es el calorímetro diferencial de barrido (DSC); este equipo mide los cambios en entalpía y capacidad calorífica durante el calentamiento o enfriamiento de los materiales, este fenómeno es propio de los materiales amorfos y se establece en un rango de temperaturas característico para cada material.

La actividad acuosa y la temperatura de transición vítrea son dos parámetros importantes para controlar el comportamiento durante el procesamiento y almacenamiento de los alimentos. Alteraciones estructurales típicas ocurren en alimentos amorfos almacenados a temperaturas arriba de la T_g (aglomeración, colapso y cristalización), cuando esta transición ocurre la velocidad

de reacciones deteriorativas son afectadas, además conocer las propiedades de sorción es muy importante para predecir el estado físico de los alimentos (Righetto y Netto, 2005).

2.3. OBTENCIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las isotermas de sorción son una herramienta termodinámica poderosa para predecir las interacciones del agua con los alimentos, provee información para asegurar la operación del procesamiento de alimentos tales como el secado, el empaclado y el almacenamiento; los datos pueden ser usados para seleccionar adecuadamente las condiciones de almacenamiento y sistemas de empaclado para optimizar las características del producto. Las propiedades de sorción de agua son definidas por la composición de la parte sólida, principalmente por los carbohidratos y proteínas. Las propiedades de sorción pueden ser afectadas también por las transformaciones estructurales y la transición de fase, ambos son fenómenos dependientes del tiempo.

Van Den Berg y Bruin (1981) mencionaron que la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) es el mejor modelo teórico para los alimentos. Esta es una ecuación de tres parámetros y es el modelo aceptado y usado por la mayoría de los investigadores europeos en alimentos (Bizot, 1983). La ecuación del modelo de GAB es:

$$X = \frac{X_m C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2.10)$$

Donde X es el contenido de humedad en el equilibrio [$\text{kg H}_2\text{O}/100 \text{ kg s.s.}$], X_m es el contenido de humedad de la monocapa [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/100 \text{ kg}_{\text{ss}}$], a_w es la actividad de agua y C es la constante de Guggenheim, y k es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido.

Las isotermas de sorción de humedad son representaciones gráficas de a_w versus el contenido de humedad $X [=] \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}_{\text{ss}}}$, a una temperatura constante. Esta información es útil porque relaciona la

facilidad o dificultad para eliminar agua del material en estudio, para formular una mezcla de

alimentos evitando la migración de agua, para determinar el contenido de humedad que impide el crecimiento de los microorganismos de interés y para predecir la estabilidad química y física de los alimentos en función del contenido de agua (Fennema, 2000).

La actividad acuosa se define en la ecuación 2.11, como la relación entre la presión de vapor de agua en el alimento (P_f) a la presión de vapor del agua pura (P_o) a la misma temperatura (Scott, 1957)

$$a_w = \frac{P_f}{P_o} = \% \frac{ERH}{100} \quad (2.11)$$

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

Con la ayuda del software Origin 7.03 se puede realizar una regresión no lineal de los datos de las isotermas de adsorción para determinar las constantes C , X_m y k .

2.4. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMOOXIDATIVOS EN MICROCÁPSULAS

La descomposición oxidativa de aceites y grasas puede ocurrir por el mecanismo de autooxidación por radicales libres (Kasprzycka-Guttman y col., 1995). La investigación de la oxidación requiere de mediciones altamente precisas de la cantidad de calor emitido. El calorímetro diferencial de barrido permite evaluar el calor adsorbido o liberado durante una reacción química. El análisis puede realizarse usando los modelos cinéticos como el método de Flynn-Wall-Ozawa y el método de Kissinger, ambos métodos pueden aplicarse aún cuando no se conoce el mecanismo de reacción (Lee y col., 2003; Ozawa T. 1992. Ulkowski y col., 2005).

Las reacciones de oxidación pueden describirse cinéticamente por la ecuación 2.12 (Criado y col., 2005)

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_o f(\alpha) \quad (2.12)$$

Donde la constante de reacción, K_o , se representa por la ecuación de Arrhenius (2.13) y la rapidez de cambio del grado de conversión se representa por la ecuación 2.14

$$K_o = Ze^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \quad (2.13)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ze^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (2.14)$$

Z es el factor preexponencial, $E_{a,o}$ es la energía de activación del proceso termooxidativo, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, t es el tiempo, α es el grado de conversión y $f(\alpha)$ es una función dependiente de la conversión.

Para datos experimentales obtenidos de curvas termogravimétricas (TGA), α se define:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2.14a)$$

Donde: m_i es la masa de la muestra inicial y m_t es la masa al tiempo t , m_f es la masa final. Para datos experimentales obtenidos en un termograma (DSC), α se define como:

$$\alpha = \frac{a}{A} \quad (2.14b)$$

Donde: a es el calor de reacción fraccional a la temperatura T y A es el calor de reacción total dados para un intervalo de tiempo o temperatura.

En régimen de calentamiento dinámico la temperatura varía con una rapidez constante y controlada (β), la variación en el grado de conversión puede ser analizada como una función de la temperatura. En éstos casos la expresión para la rapidez de reacción se escribe de la siguiente forma (2.15).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.15)$$

Donde:

$$\beta \text{ es la rapidez de calentamiento y está dada por : } \beta = \frac{dT}{dt}$$

Reescribiendo la ecuación (2.15) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.16)$$

Sustituyendo en la ec.(2.14) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) se puede resolver por dos métodos: El método integral y el método diferencial.

2.4.1. MÉTODO INTEGRAL: MÉTODO DE FLYNN-WALL-OZAWA

Al resolver la ecuación diferencial ordinaria de la ecuación 2.17 por el método de separación de variables se obtiene la siguiente ecuación:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{\beta} \int e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} dT \quad (2.18)$$

El método de Flynn-Wall-Ozawa es conocido como un método integral porque la solución queda en función de las integrales mostradas en la ecuación (2.18). El procedimiento completo se describe en el Apéndice 2. Las ecuaciones resultantes se muestran a continuación.

$$\log(\beta) = \left[\log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 \right] - \left[0.457\left(\frac{E_{a,o}}{R}\right) \right] \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (\text{A.2.13})$$

Representa la ecuación de una línea recta donde:

$$Y = \log(\beta), \quad X = \left(\frac{1}{T_m} \right)$$

$$b = \left[\log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 \right]$$

$$m = - \left[0.457\left(\frac{E_{a,o}}{R}\right) \right] = - \frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)}$$

T_m es la temperatura máxima del pico, obtenida a partir de los termogramas para cada rampa de calentamiento (β). La energía de activación se obtiene de la pendiente de la ecuación anterior como se muestra a continuación:

$$E_a = - \left(\frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} \right) (2.19) R \quad (\text{A.2.14})$$

La ecuación (A.2.14) es válida para el intervalo de $60 \geq \frac{E_{a,o}}{RT} \geq 20$, (ver Apéndice 2), cuando

$\frac{E_{a,o}}{RT}$ no se encuentra en este intervalo se debe realizar la siguiente corrección al método de Flynn-Wall-Ozawa.

Se define una función $F(x)$, dada por la siguiente ecuación.

$$F(x) = 0.94961 \left(1 + \frac{7.770439 + x}{1 + 4.56092x + 0.48843x^2} \right) \quad (2.19)$$

El algoritmo de corrección es el siguiente:

- 1) Determinar $E_{a,o}$ con la aproximación de Doyle.
- 2) Calcular el valor promedio de x_p a través de la siguiente ecuación:

$$x_m = \frac{E_{a,o}}{RT_{m,p}} \quad (2.20)$$

$T_{m,p}$ es la temperatura máxima promedio.

- 3) Determinar la energía de activación corregida con la siguiente ecuación:

$$E_{corr} = \frac{E_{a,o}}{F(x_m)} \quad (2.21)$$

2.4.2. MÉTODO DIFERENCIAL: MÉTODO DE KISSINGER

La ecuación (2.17) se puede resolver también por el método diferencial que es método desarrollado por Kissinger. (Ozawa, 1992; Kissinger, 1957)

Este método considera que a la temperatura máxima se lleva a cabo la máxima rapidez de reacción. Se obtienen las siguientes ecuaciones (Ver el Apéndice 3):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a} f'(\alpha)\right) - \frac{E_{a,o}}{R} \left(\frac{1}{T_m}\right) \quad (A.3.7)$$

Donde:

$$Y = \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right), \quad X = \left(\frac{1}{T_m}\right)$$

$$b = \ln\left(\frac{ZR}{E_{a,o}} f'(\alpha)\right)$$

$$m = -\frac{E_{a,o}}{R}$$

De la pendiente se obtiene el valor de la energía de activación sin necesidad de conocer la conversión ni la cinética de reacción.

$$E_a = -\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} R \quad (\text{A.3.8})$$

Con el método integral y diferencial se puede evaluar la energía de activación del proceso de oxidación a partir de los termogramas, donde encontramos la temperatura máxima (T_m) obtenida para cada rampa de calentamiento (β), utilizando el calorímetro diferencial de barrido.

2.4.3. CONSTANTE CINÉTICA Y TIEMPO DE VIDA MEDIA

Para obtener la constante cinética de reacción se parte de la ecuación (2.17) y se supone una cinética de primer orden, a partir de los datos experimentales se debe demostrar si el sistema tiene éste comportamiento. Se obtienen las siguientes ecuaciones (Apéndice 4).

El factor preexponencial, Z , es:

$$Z = \frac{\beta E_{a,o}}{RT_m^2} e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT_m}\right)} \quad (\text{A.4.7})$$

De la ecuación (2.13), la constante de reacción se expresa como:

$$K_o = Ze^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT_m}\right)} = \frac{\beta E_{a,o}}{RT_m^2} \quad (\text{A.4.8})$$

El tiempo de vida media para una cinética de primer orden es:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (\text{A.4.9})$$

Para comprobar si la cinética es de primer orden se debe realizar una gráfica de $\log|\ln(\alpha)|$ vs $\log(\beta)$ si el comportamiento es lineal significa que el orden de la reacción es uno, α se define en la ec. 2.14b (Dereszewska y col., 2003).

CAPÍTULO 3

3.1. JUSTIFICACIÓN

La linaza es la fuente vegetal natural más importante del ácido alfa-linolénico correspondiente a los del tipo omega-3 que son considerados como esenciales para el cuerpo e indispensables en la dieta. En la actualidad se están descubriendo los beneficios nutricionales debido a que contiene cerca del 55% de ácido alfa-linolénico. Sin embargo la susceptibilidad a la oxidación limita su empleo como aditivo alimentario, debido a que la oxidación de sus compuestos además de dar origen a la ranciedad del aceite es nociva para la salud.

Para evitar que esto suceda y con intención de dar a la industria una herramienta que facilite la incorporación de los lípidos que contienen omega-3 a los alimentos (preservando a la vez sus propiedades benéficas) se puede recurrir a la formación de emulsiones estabilizadas con goma arábica o goma de mezquite; biopolímeros de alto peso molecular, que en solución acuosa son polielectrólitos aniónicos con actividad superficial y sus respectivas mezclas con quitosano que es un biopolímero catiónico. La elaboración de emulsiones se puede realizar con el método tradicional y por el método de deposición electrostática capa por capa. Otra alternativa que precede a la formación de la emulsión es la microencapsulación por el método de secado por aspersión, que permite recubrir las microgotas del aceite de linaza con una matriz de biopolímeros para retardar la degradación de los lípidos. Se pueden obtener microcápsulas con diferentes membranas estructurales (mezcla de biopolímeros y por el método de deposición capa por capa). El conocimiento de algunas propiedades termofísicas de los biopolímeros podría ayudar al entendimiento y diseño de la membrana interfacial y la matriz polimérica (en emulsiones y microcápsulas) con características especiales para retardar la oxidación de los lípidos.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1. GENERAL

Determinar la influencia de las propiedades termofísicas de los materiales utilizados en emulsiones (membrana interfacial) y microcápsulas (material de pared), en el retardo de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados de aceite de Linaza.

3.2.2 PARTICULARES

- Determinar el coeficiente de difusión efectivo durante el proceso de secado isotérmico de soluciones acuosas de biopolímeros, para determinar cuales materiales forman una red fina y densa que limita la difusión de agua a través de la matriz polimérica formada durante el secado. La teoría del régimen regular emplea los datos experimentales del secado para obtener el coeficiente de difusión efectivo.
- Determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) que es una propiedad física y térmica propia de los sólidos vítreos tales como la goma de mezquite y goma arábica. Para medir la T_g se emplea un calorímetro diferencial de barrido que mide los cambios en el flujo de calor cuando se presenta un cambio en la muestra analizada.
- Determinar las propiedades higroscópicas de los biopolímeros que es una propiedad física que determina la capacidad de los materiales para adsorber o desorber agua para estar en equilibrio con la atmósfera circundante. Se utiliza el método gravimétrico de celdas de equilibrio para obtener las isothermas de sorción.
- Obtener emulsiones y microcápsulas estables utilizando biopolímeros de carga opuesta elaboradas por el método tradicional y el método de deposición capa por capa. Los sistemas emulsionados o/w tienden a separarse en dos fases, se debe garantizar que la emulsión no se rompa durante el tiempo experimental y durante la formación de las microcápsulas. La tasa de coalescencia mide la estabilidad de una emulsión a partir del tamaño de los glóbulos durante el tiempo obtenidos con un analizador de tamaño y distribución de partículas Malvern Mastersizer 2000.

- Evaluar la oxidación del aceite de linaza en emulsiones y microcápsulas utilizando el método espectrofotométrico UV-vis, este método es uno de los más utilizados porque es confiable, fácil de aplicar y el equipo está disponible en el laboratorio. Con este método se evalúa la capacidad de las membranas líquidas (emulsiones) y sólidas (microcápsulas) para retardar la oxidación y determinar cual es la mejor. El método espectrofotométrico UV-vis cuantifica la formación de hidroperóxidos que es una medida indirecta del grado de oxidación.
- Obtener los parámetros cinéticos del proceso termooxidativo del aceite de linaza sólo y microencapsulado. La energía de activación (E_a) y la constante cinética (K_o) del proceso termooxidativo son importantes porque indican el grado de protección de los biopolímeros contra la oxidación del aceite de linaza microencapsulado. La E_a y K_o se obtienen con el método de Kissinger, el método de Flynn-Wall-Ozawa y los datos experimentales de la temperatura máxima de oxidación (T_m) a partir de cada termograma obtenido con un calorímetro diferencial de barrido.

3.3. HIPÓTESIS

Al conocer el efecto de diferentes biopolímeros utilizados en emulsiones y microcápsulas sobre el retardo de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados y su correlación con algunas propiedades termofísicas (coeficiente de difusión, temperatura de transición vítrea, propiedades higroscópicas y carga superficial) es posible modificar la membrana interfacial para obtener una mayor protección contra la oxidación de los lípidos en emulsiones y microcápsulas.

CAPÍTULO 4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en el presente estudio son: Maltodextrina con un equivalente de dextrosa 10 (MD-10) obtenida de Complementos Alimenticios S.A. de C.V, Albúmina de Huevo (AH) “Campeón” proporcionada por Alimentos Deshidratados S.A. de C.V, Goma Arábiga (GA) proveniente de Sudan, África en forma de lágrima, Goma de Mezquite (GM) proveniente del estado de San Luis Potosí, México en forma de lágrima (Las gomas fueron purificadas en el laboratorio con la técnica mostrada en el artículo de Vernon-Carter y col., (1996)), Quitosano (Q), polielectrólito de carga catiónica, obtenido de Sigma Chemicals Co., St. Louis, MO, aceite de linaza (AL) proporcionado por Olimu, Rio Mayo 1477, Vista Hermosa Cuernavaca, Morelos, 62290. Toda el agua usada en el experimento fue obtenida por doble destilación.

4.2. ELABORACIÓN DE EMULSIONES

Las emulsiones fueron formuladas para tener una fracción de fase dispersa ($\phi = \frac{g_{\text{aceite}}}{g_{\text{emulsión}}}$), $\phi=0.1$ y una relación de material emulsionante a aceite de linaza de 1:1(p/p). Todas las emulsiones se prepararon con la solución de ácido acético al 1% (p/p) pues el quitosano es soluble en soluciones ácidas. Se formularon 8 emulsiones bajo el método tradicional (MT), y consistió en la mezcla previa de los biopolímeros en una solución acuosa al 1% de ácido acético. Se utilizó 10% de GA o GM y 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 % Q respecto de la emulsión total. Se agregó gota a gota el aceite de linaza y se mantuvo una velocidad de homogeneización de 7600 rpm durante 5 minutos con un Ultra Turrax (Ika Works, Inc., Wilmington, VA. EUA). De lo anterior se obtuvieron las siguientes formulaciones: (GA-00Q, GA-02Q-MT, GA-04Q-MT, GA-06Q-MT y GM-00Q, GM-02Q-MT, GM-04Q-MT, GM-06Q-MT).

El método de deposición electrostática capa por capa (DCC) consistió en dos etapas, en la primera se disolvió la goma en la solución acuosa de ácido acético, la emulsión primaria fue elaborada al agregar gota a gota el aceite, manteniendo una velocidad de homogeneización de 7600 rpm durante 5 minutos. La segunda etapa consistió en redispersar la emulsión primaria en

una solución de quitosano a diferentes concentraciones (0.2, 0.4 y 0.6 %Q, así se obtuvieron las siguientes relaciones: $\frac{g_{Gomas}}{g_Q} = 50, 25 \text{ y } 16.7$, respectivamente) mediante agitación magnética durante 5 minutos. Se obtuvieron las siguientes formulaciones (GA-02Q-DCC, GA-04Q-DCC, GA-06Q-DCC y GM-02Q-DCC, GM-04Q-DCC, GM-06Q-DCC). El protocolo experimental se muestra en las figuras 4.1 y 4.2.

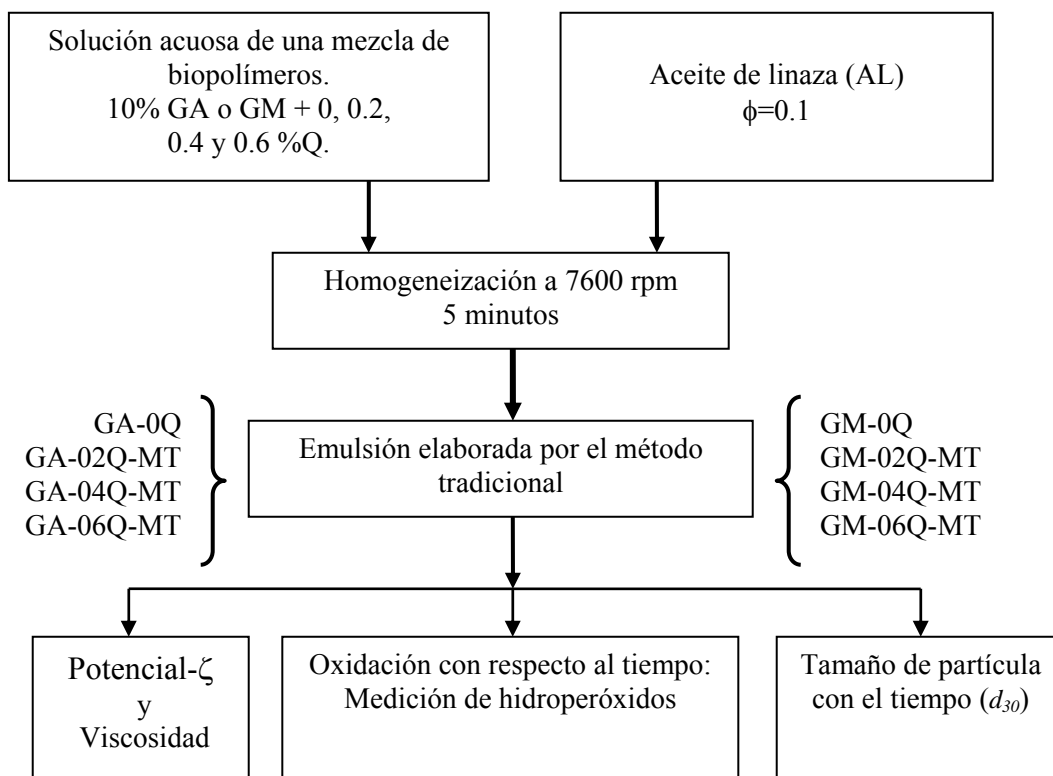


Figura 4.1. Protocolo experimental para la elaboración y evaluación de emulsiones elaboradas por el método tradicional

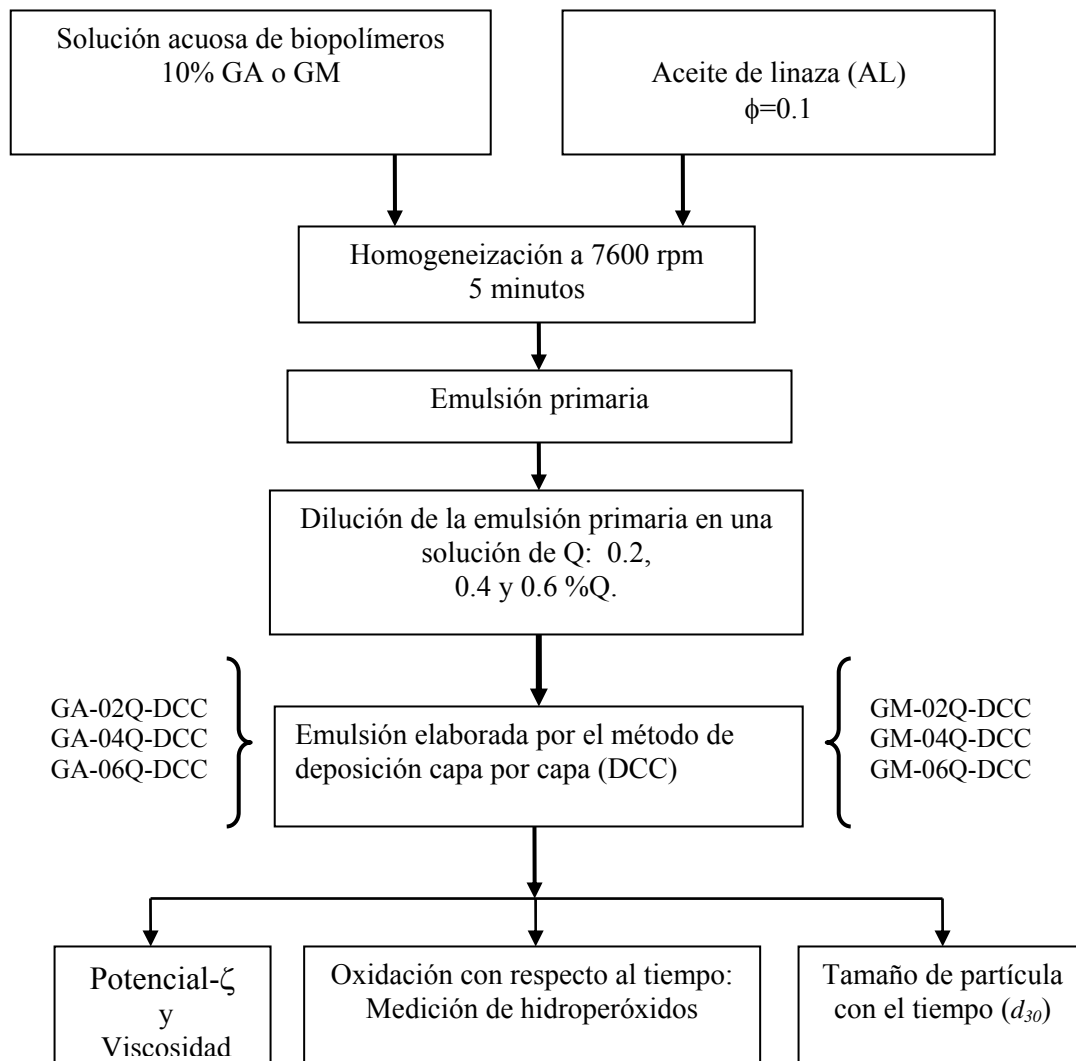


Figura 4.2. Protocolo experimental para la elaboración y evaluación de emulsiones elaboradas por el método de deposición capa por capa.

4.3. ELABORACIÓN DE MICROCÁPSULAS

Varios investigadores (McNamee y col., 2001, Rodríguez-Huezo y col., 2004, Djordjevic y col., 2007) han encontrado que para una adecuada formación de microcápsulas se debe tener una relación de material emulsionante (material de pared) a aceite mayor de 1:1. Por lo que las emulsiones fueron formuladas con el mismo procedimiento descrito en la sección anterior,

solamente cambió la relación de material emulsionante a aceite de linaza de una relación 1:1 a 3:1.

Las emulsiones fueron secadas en un minisecador por aspersión Büchi modelo 190 (Büchi Laboratorio Technik AG, Flawil, Suiza) a una temperatura de aire a la entrada de $170 \pm 5^\circ\text{C}$ y una temperatura de aire de salida de $95 \pm 5^\circ\text{C}$ y una presión de atomización de 4.5 bar. Se obtuvieron 4 tipos de microcápsulas (emulsiones elaboradas con el método tradicional, M-GA-00Q, M-GA-06Q-MT, M-GM-0Q, M-GM-06Q-MT) y 2 tipos de microcápsulas obtenidas por la técnica de secado de las emulsiones elaboradas con el método de deposición electrostática capa por capa (M-GA-06Q-DCC y M-GM-06Q-DCC). El protocolo experimental se muestra en las figuras 4.3 y 4.4.

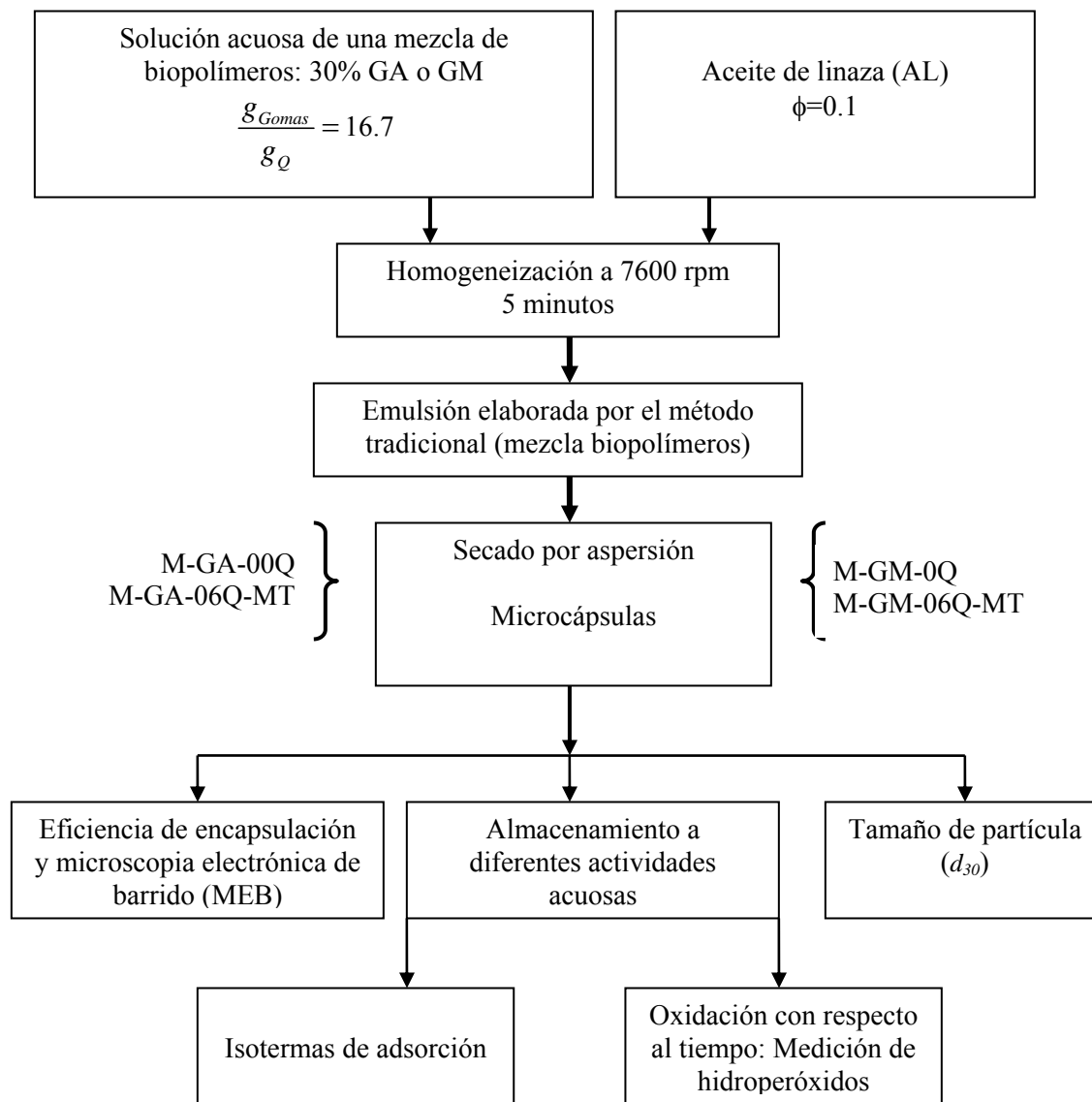


Figura 4.3. Protocolo experimental para la elaboración y evaluación de microcápsulas obtenidas a partir de emulsiones elaboradas por el método tradicional.

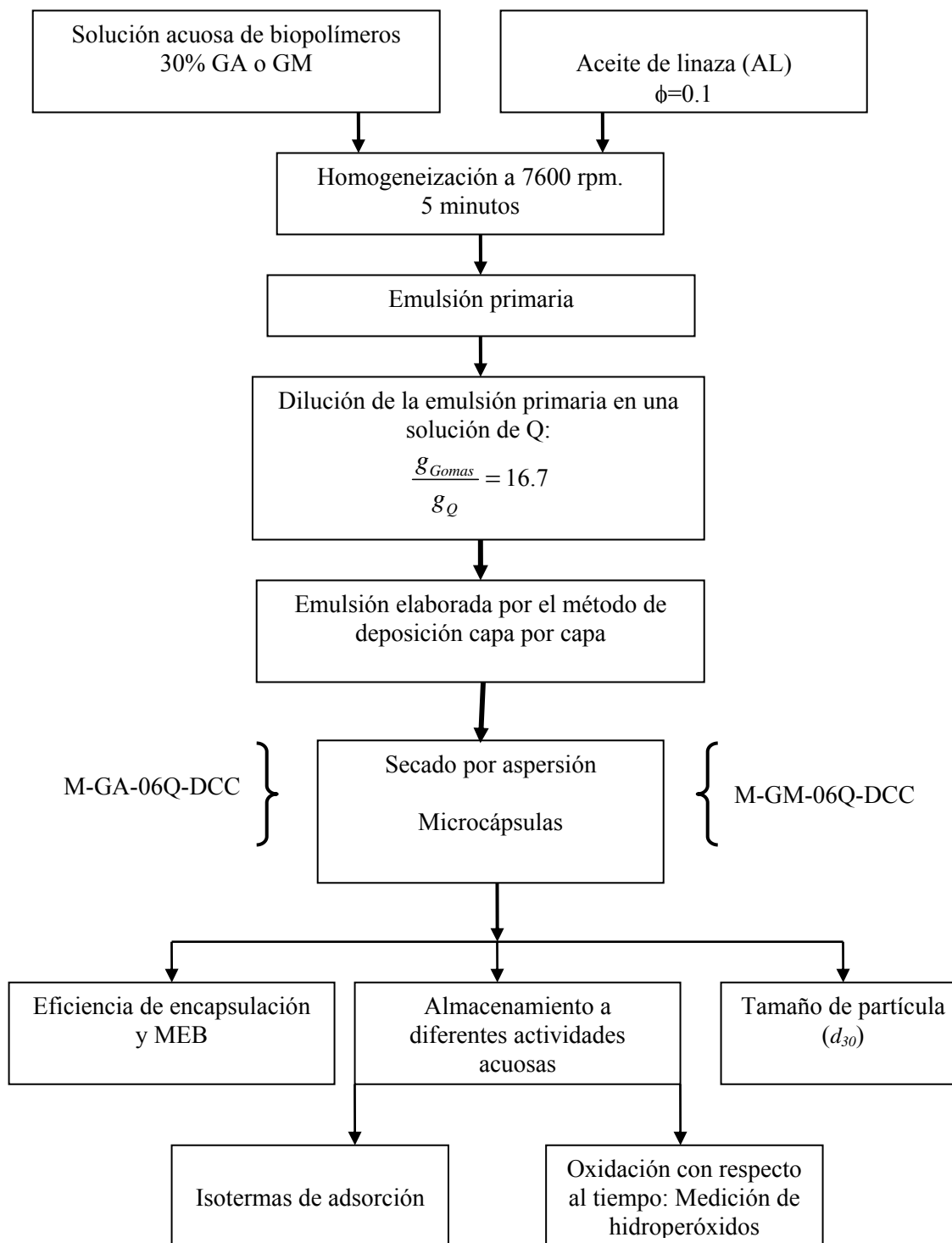


Figura 4.4. Protocolo experimental para la elaboración y evaluación de microcápsulas obtenidas a partir de emulsiones elaboradas por el método de deposición electrostática capa por capa.

4.4. MEDICIONES EN EMULSIONES Y MICROCÁPSULAS

4.4.1 Medición de la viscosidad

Se midió la viscosidad de las emulsiones en función de la tasa de corte (1 a 500 s^{-1}) utilizando una prueba rotacional con un reómetro modular compacto Physica modelo MCR 300. Se trabajó una geometría cilíndrica concéntrica a una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.2. Medición del potencial- ζ

Las emulsiones se diluyeron a una concentración de 1:100 en una solución acuosa al 1% (v/v) de ácido acético. La emulsión diluida se inyectó a la cámara de medición del instrumento de movilidad electroforética (ZEM 5003, Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Worchesire, Inglaterra). El potencial- ζ se determinó midiendo la dirección y velocidad de las gotas en un campo eléctrico aplicado.

4.4.3. Tamaño de partícula

Se determinó el diámetro volumétrico promedio (d_{30}) de las emulsiones en función del tiempo, utilizando un analizador de tamaño y distribución de partículas Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, U.K.), acoplado a una unidad hidro 2000S. Se utilizó agua como medio dispersante para las emulsiones.

4.4.4. Medición de hidroperóxidos en emulsiones

0.3 mL de emulsión se adicionaron a 1.5 mL de una mezcla de isooctano/2-propanol (3:1, v/v), se agitó 3 veces por 10 s en un vortex, posteriormente se centrifugó por 10 min a 6000 rpm. La fase orgánica (0.2 mL) se mezcló con 2 mL de una solución metanol/1-butanol (2:1, v/v), posteriormente se adicionó 15 μL de tiocianato de amonio 3.94 M y 15 μL de una solución de iones hierro (obtenido de la mezcla de 0.132 M BaCl y 0.144 M Fe SO₄), después de 20 minutos se midió la absorbancia a 510 nm con un espectrofotómetro Génesis 2-UV/ visible (Spectronic, Rochester, N.Y., EUA). La concentración de hidroperóxidos fue calculada a partir de una curva de calibración de hidroperóxidos de cumeno (Shanta y Decker, 1994).

4.4.5. Medición de hidroperóxidos en microcápsulas

Se pesaron 0.14g de microcápsulas y se adicionaron a 300 μ L de buffer a pH 7.0, se dejó disolver durante todo un día agitando ocasionalmente; a las microcápsulas rehidratadas se les adicionó 2 mL de una mezcla de isooctano/2-propanol (3:1, v/v), se agitó 3 veces por 10 s, posteriormente la mezcla fue centrifugada por 15 min a 6000 rpm. La fase orgánica (0.2 mL) se mezcló con 2 mL de una solución metanol/1-butanol (2:1, v/v), posteriormente se adicionaron 15 μ L de tiocianato de amonio 3.94 M y 15 μ L de una solución de iones hierro (obtenido de la mezcla de 0.132 M BaCl y 0.144 M Fe SO₄), después de 20 minutos se midió la absorbancia a 510 nm con un espectrofotómetro Génesis 2-UV/ visible (Spectronic, Rochester, N.Y., EUA.). La concentración de hidroperóxidos fue calculada a partir de una curva de calibración de hidroperóxidos de cumeno (Shanta y Decker, 1994).

4.4.6. Estabilidad oxidativa de las microcápsulas a diferentes actividades acuosas

Las microcápsulas obtenidas inmediatamente después del secado por aspersion fueron colocadas en desecadores y se almacenaron a 30 °C a diferentes actividades acuosas (ver sección 4.5.3). La oxidación del aceite de linaza fue medida durante 12 semanas, se midió la formación de hidroperóxidos.

4.4.7. Caracterización de microcápsulas

4.4.7.1 Microestructura

Las microcápsulas secas fueron montadas en una cinta de carbón colocada en el portamuestras de aluminio para microscopio electrónico de barrido (MEB), y se recubrieron con oro (Fine Coat Jeol-JFC-1100, Jeol Ltd., Akishima, Japón). La microestructura de las películas se determinó utilizando un MEB de bajo vacío Jeol JSM-035 a 10 kV.

4.4.7.2. Eficiencia de encapsulación

Se determinó el contenido de aceite superficial realizando una extracción con isooctano y agitación magnética durante 15 minutos; el contenido de aceite interno se determinó rehidratando las microcápsulas y rompiendo la emulsión formada para cuantificar el aceite interno utilizando una mezcla de isooctano/2-propanol (3:1, v/v) y centrifugación por 10 minutos a 6000 rpm.

Determinar el porcentaje de aceite interno con la siguiente expresión.

$$\%EC = \frac{(\%aceite_{total} - \%aceite_{superficial})}{(\%aceite_{total})} \times 100 \quad (4.1)$$

4.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS

En la siguiente sección se describen los procedimientos experimentales para determinar las propiedades termofísicas. Se intentará correlacionar el efecto de las propiedades características de cada material, con el grado de estabilidad contra la oxidación del aceite de linaza emulsionado y microencapsulado. En la figura 4.5 se describe el protocolo experimental para la determinación de las propiedades termofísicas.

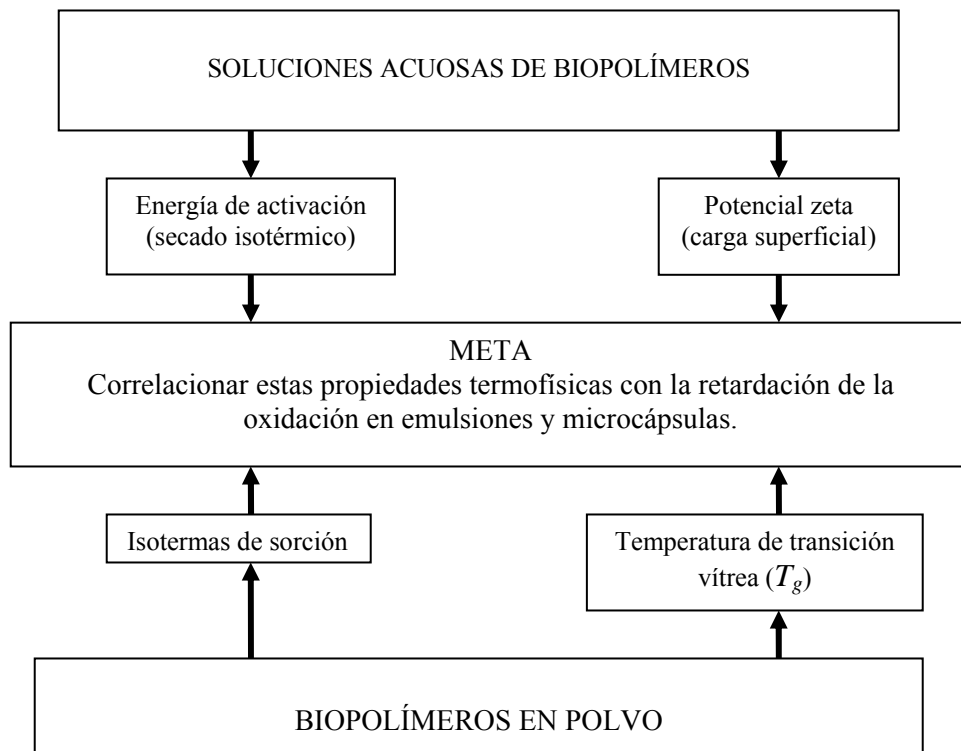


Figura 4.5. Protocolo experimental para determinar las propiedades termofísicas de biopolímeros.

4.5.1 SOLUCIONES ACUOSAS DE BIOPOLÍMEROS

Se prepararon soluciones acuosas de cada biopolímero al 40% (p/p) (GA, GM, MD-10 y AH) y para las mezclas de GA o GM con quitosano se prepararon las soluciones al 30% (p/p) a temperatura ambiente (GA-06Q y GM-06Q). Se utilizó un peso total de solución de 20 g. Las soluciones fueron almacenadas a 4 °C durante 24 h antes de ser utilizadas para minimizar el crecimiento de bacterias. Para medir el potencial- ζ de los biopolímeros se prepararon las soluciones acuosas (1% de ácido acético) al 10% (p/p) de GA o GM más los siguientes porcentajes (con respecto a la cantidad total de solución) de quitosano: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0%Q, las soluciones acuosas se etiquetaron de la siguiente forma: GA-00Q, GA-04Q, GA-06Q, GA-06Q, GA-10Q, y GM-00Q, GM-02Q, GM-04Q, GM-06Q, GM-08Q, GM-10Q, respectivamente.

4.5.2 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO

4.5.2.1 Secado isotérmico de los biopolímeros y mezclas

Los datos experimentales de secado isotérmico fueron obtenidos con el equipo de análisis termogravimétrico, TGA 2950 de TA-Instrument (New Castle, DE, EUA) y permitió alcanzar las condiciones experimentales en la cámara de secado. Se colocó una muestra de 15 a 20 mg de cada solución de biopolímero en el horno del equipo y las soluciones fueron secadas a 50, 60, 70 y 80 °C, durante 90 min se utilizó nitrógeno como gas de purga con un flujo de 100 cm³/min. Los datos que se obtuvieron fueron la pérdida de peso con respecto al tiempo y la temperatura, así como la derivada de la pérdida de peso con respecto al tiempo.

4.5.2.2. Encogimiento volumétrico

Se determinó el encogimiento volumétrico, durante el secado isotérmico, de una gota de biopolímero como función del contenido de humedad. Se utilizó un sistema de análisis de imagen, que contiene el software Image-Pro plus (Media Cybernetics) versión 4.5, acoplado a un microscopio óptico Olympus (modelo BX45) y una cámara digital Olympus C-3030.

El encogimiento volumétrico de una gota de soluciones acuosas al 40% (p/p) de biopolímeros de (GA, GM, MD-10 y AH) y del 30% (p/p) para GA-06Q y GM-06Q como función del contenido de humedad (X) fue determinado utilizando el siguiente procedimiento: (1) una gota de una solución acuosa de cada biopolímero se colocó en un portaobjetos modificado, como el que se muestra en las figuras 4.6a y b; (2) se tomaron fotografías de los planos X-Y, X-Z y Y-Z de la gota (que exhibieron una forma elipsoidal), para obtener el área (S_i) para cada plano considerando el área de una semielipse (área medida = área elipse/2) para los planos X-Z (área, S_2) y Y-Z (área, S_3); para el plano X-Y (área, S_1) el área medida es igual al área de una elipse; con estas áreas se calcula el volumen de un elipsoide ; (3) el área de cada plano fue calculada con un software de un analizador de Imágenes Image-Pro plus (Media Cybernetics) versión 4.5, acoplado a un microscopio óptico Olympus (modelo BX45) y una cámara digital; (4) con estas áreas, se calculó el volumen de un elipsoide y se igualó al de una esfera; (5) los pasos 1 a 4 se repitieron durante el secado isotérmico de la gota a intervalos de aproximadamente 10% en la

disminución del contenido de humedad (determinado por la pérdida de masa de la gota), el secado se llevó a cabo en una estufa a 60 °C con convección forzada; (6) el encogimiento volumétrico promedio (\bar{V}) [m^3] fue obtenido de la gráfica de \bar{V} (relación V , el volumen de la gota a un contenido de humedad dado y V_0 , volumen inicial de la gota) contra el contenido de humedad. Los puntos experimentales se ajustaron a una función polinomial.

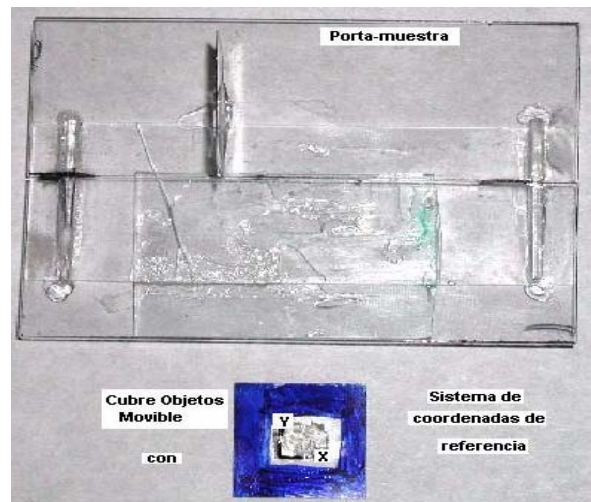


Figura 4.6a Equipo Experimental para determinar el volumen de una gota, vista superior.

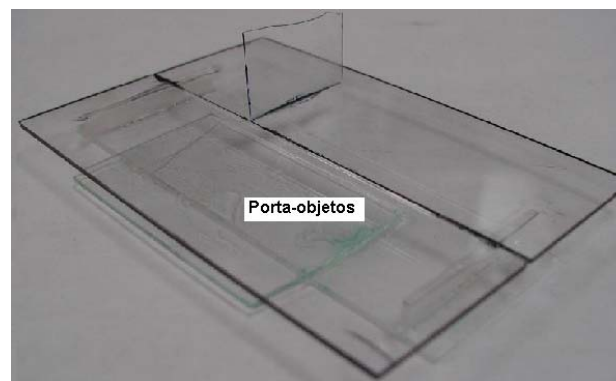


Figura 4.6b Equipo Experimental para determinar el volumen de una gota, vista de perfil.

Para obtener el volumen como función de la humedad, se utiliza el procedimiento anterior para tomar las fotografías a una humedad inicial obteniendo el cálculo del volumen inicial, después se procede con el paso 5.

Paso 5. Desprender el plástico que contiene la gota del cubre objetos y colócalo en el TGA previamente calentado a la temperatura deseada, cuando el contenido de humedad haya disminuido entre 5-10% se saca la gota y se coloca en el cubre objetos posteriormente se repiten los pasos 1 a 4, para así obtener el volumen de la gota durante el secado como función del contenido de humedad.

4.5.2.3 Área de transferencia

Los materiales que mostraron encogimiento durante el secado presentaron una variación en el área de transferencia con respecto al contenido de humedad. El método del régimen regular fue desarrollado para las geometrías básicas tales como: la placa, el cilindro y la esfera. Este método no es aplicable a otras geometrías; por lo tanto, se considera que la forma elipsoidal de la gota del material de pared, cuyo volumen es conocido (sección anterior) equivale al volumen de una esfera, como lo muestra la siguiente ecuación.

$$V_{elipsoide} \cong V_{esfera} \quad (4.2)$$

A partir de la ecuación del volumen de una esfera se calcula el radio.

$$R = \left(\frac{3V_{esfera}}{4\pi} \right)^{\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (4.3)$$

Con este radio se calcula el área superficial de la esfera, considerando que la transferencia de masa sólo se da en la mitad de la esfera (semiesfera).

$$S = \frac{4\pi R^2}{2} \quad (4.4)$$

El volumen de la gota y el área de transferencia disminuyen en función del contenido de humedad durante el secado, así la gráfica del área normalizada $\bar{S} = \frac{S(X)}{S_o}$ contra el contenido de humedad, permite obtener un polinomio que describe el área de transferencia como función del contenido de humedad.

4.5.2.4. Densidad de la gota durante el secado

La densidad de una solución de material de pared se determinó al medir la evolución del volumen y la masa durante el secado de una gota de dicho material. La densidad a un cierto contenido de humedad se muestra la ecuación 4.5.

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad (4.5)$$

La gráfica de X vs ρ permite obtener un ajuste polinomial que es una ecuación que describe la densidad de la gota durante el secado como función del contenido de humedad.

4.5.3. PROPIEDADES HIGROSCÓPICAS

Las isothermas de sorción se determinaron a 30°C, utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de humedad entre 0.11 a 0.85. Las muestras (materiales de pared en polvo y microcápsulas) se colocaron en cajas petri, en un desecador de vidrio a temperatura ambiente conteniendo P₂O₅, durante 2 semanas para reducir al mínimo la humedad relativa de los polvos.

Aproximadamente un gramo de muestra se pesó por duplicado en una balanza analítica marca Ohaus. Las muestras se colocaron en pequeños desecadores de vidrio que contenían soluciones saturadas de diferentes sales en el fondo de los desecadores en el intervalo de actividad acuosa (a_w) de 0.11 a 0.85 (ver Tabla 4.1). Se utilizó una charola de plástico para colocar la muestra por encima de las soluciones salinas. Después los desecadores se introdujeron en estufas de convección forzada y se mantuvieron a 30°C. Las muestras se pesaron cada 2 días en una balanza electrónica Ohaus, hasta que la diferencia de pesos entre dos muestras consecutivas fue menor a 1 mg/g de sólidos, y su actividad acuosa se midió con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA) hasta alcanzar el estado de pseudoequilibrio. Aunque un verdadero estado de equilibrio en términos termodinámicos es difícil de alcanzar, un estado de pseudoequilibrio puede ser

considerado como estable para fines prácticos. El contenido de humedad de las muestras se determinó por diferencia de peso después de secarlas en una estufa al vacío a -20 mmHg a 60 °C por 24 h, usando perclorato de magnesio como desecante.

Tabla 4.1. Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.

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

Fuente: Bell y Labuza, 2000.

4.5.4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Se prepararon muestras de GA y GM con diferentes contenidos de glicerol como plastificante, debido a que se ha reportado que es un buen plastificante y permite abatir la T_g . Se colocó una muestra de aproximadamente 5 mg en un charola de aluminio para el DSC; las muestras fueron colocadas en una estufa con un vacío de 20 psi a 60 °C durante 24 horas, para eliminar el agua. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC Q 1000 modulado, con el siguiente método.

Método para medir la temperatura de transición vítrea:

- Flujo de nitrógeno de 50 mL/min,
- Equilibrar a 80 °C
- Modulación: ± 1 °C cada 80 segundos
- Rampa 5 °C/min hasta -90 °C
- Rampa 5 °C/min hasta 200 °C

La temperatura que se reporta es la temperatura intermedia entre la inicial y final (midpoint)

4.6. PARÁMETROS TERMOOXIDATIVOS EN MICROCÁPSULAS Y ACEITE DE LINAZA

Se prepararon charolas con 5 mg de muestra (aceite de linaza o microcápsulas); la charola fue perforada manualmente con 3 orificios en la parte superior. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q1000, TA-Instruments) en régimen dinámico con las siguientes rampas de calentamiento ($\beta= 2, 3, 4$ y 5 °C/min), se utilizó un flujo de 100 mL/min de oxígeno. El software del DSC permite determinar la temperatura máxima de oxidación (T_m), la oxidación es un proceso exotérmico que libera energía, el DSC detecta esta liberación y en el termograma (gráfica de flujo de calor vs temperatura) se observa un incremento del flujo de calor con respecto a la temperatura y en el punto de máximo flujo de calor se encuentra la temperatura máxima de oxidación.

Con los valores de T_m , se evaluaron los parámetros termooxidativos ($E_{a,o}$, Z y tiempo de vida media) al aceite de linaza y a las microcápsulas.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS

5.1.1. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN EFECTIVO

5.1.1.1. Encogimiento

Durante el secado isotérmico de una gota de la solución acuosa de biopolímeros de GM y GA se observó que estas presentaron un encogimiento importante respecto al volumen inicial (entre el 40-45%), como se muestra en las figuras 5.1 y 5.2 respectivamente. El área de transferencia de masa no es constante y su valor depende del encogimiento.

5.1.1.2. Volumen, área de transferencia y densidad como función del contenido de humedad

A partir del volumen del elipsoide formado por una gota de solución acuosa de biopolímero (figuras 5.1 y 5.2), se calculó el volumen, área de transferencia y densidad durante el secado isotérmico; para ello se utilizó un sistema de análisis de imagen en las fotografías de las gotas y posteriormente se emplearon las ecuaciones 4.2 a 4.5.

La tabla 5.1 muestra los valores de las correlaciones encontradas para el volumen y área de transferencia, obtenidos a partir del análisis de imagen para los diferentes biopolímeros y sus mezclas con quitosano.

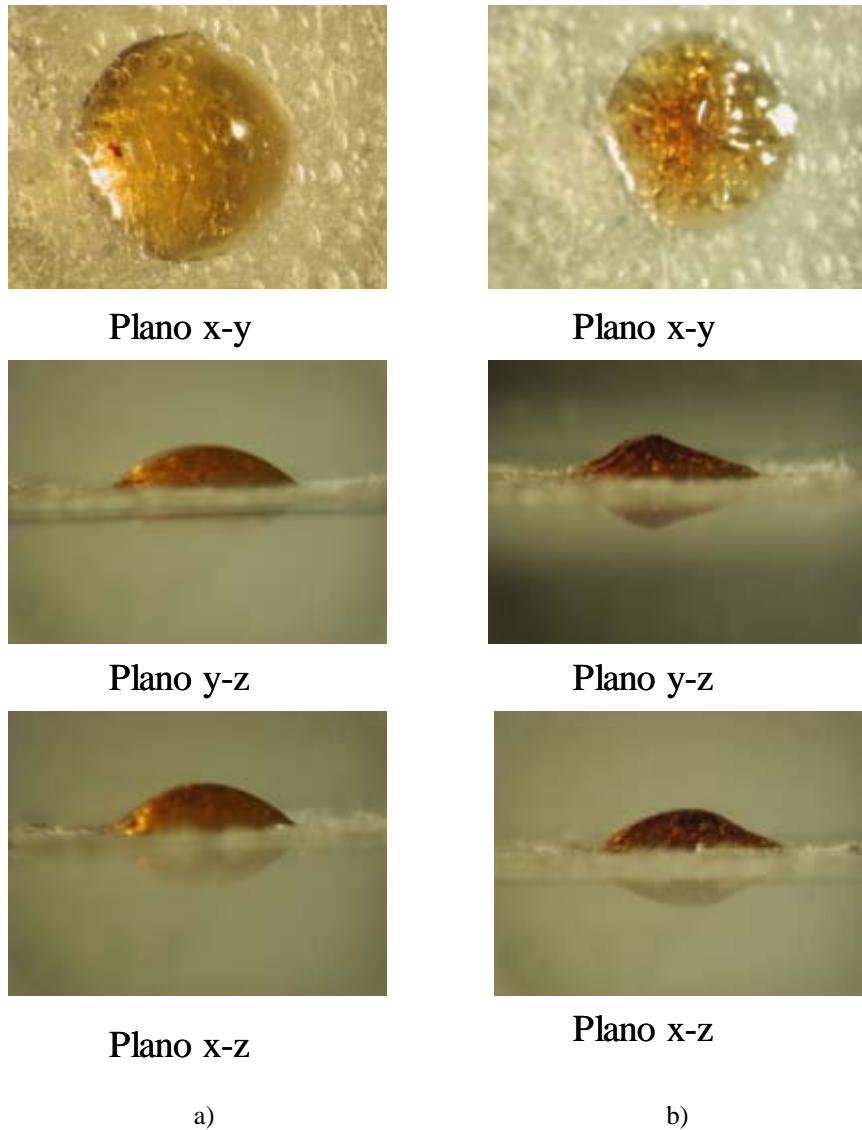


Figura 5.1. Efecto del secado isotérmico sobre el encogimiento para una gota de GM. a) Antes del secado y b) Después del secado.

Tabla 5.1. Correlaciones para el volumen normalizado, área de transferencia normalizada y densidad como función del contenido de humedad de las gotas.

$\bar{y} = a + bX + cX^2$ *		MD-10	GA	GM	GA-06Q	GM-06Q	AH
$\bar{V} = \frac{V(X)}{V_{inicial}}$	a	0.5844	0.6867	0.6565	0.0577	0.1169	$V_{inicial\ constante} = \frac{m_{gota-inicial}}{\rho_{AH}}$
	b	0.2125	0.4468	0.0063	0.7246	0.3203	
	c	0.0572	-0.1608	0.1411	-0.1395	-0.0098	
$\bar{S} = \frac{S(X)}{S_{inicial}}$	a	0.6997	0.7896	0.7544	0.1725	0.8213	$S_{inicial\ constante} = \frac{4\pi R^2}{2}$
	b	0.1697	0.3330	0.0577	0.6471	0.1648	
	c	0.0303	-0.1361	0.0918	-0.1261	-0.0372	
ρ_s	a	833.2	758.2	778.6	4773.1	4857.7	$\rho_s = \frac{masa}{V_{constante}}$
	b	425.3	161.5	653.7	-23222	-24767	
	c	-129.5	136.8	-263.6	43580	45330	

* La ecuación general \bar{y} puede ser \bar{V} , \bar{S} o ρ , dependiendo de la expresión que se quiera obtener para la MD-10, GM, GA, GA-06Q Y GM-06Q.

Se demostró experimentalmente que durante el secado isotérmico de una gota de solución del sistema a base de AH, el volumen permaneció constante y por lo tanto la densidad de éste se encuentra en función sólo de la masa. Los sistemas a base de GA-06Q Y GM-06Q mostraron un incremento en la densidad conforme el contenido de humedad fue disminuyendo. El valor de la densidad de estos últimos sistemas al final del secado fue alrededor de 4.5 veces la densidad del agua.

5.1.1.3. Curvas de secado isotérmico

Las mejores condiciones de operación para el horno del equipo de análisis térmico se obtuvieron cuando la pérdida de humedad de la muestra fue menor, llegándose rápidamente a la temperatura constante de secado. La figura 5.3 muestra los diferentes ensayos para alcanzar éste propósito a una temperatura de 60 °C.

Las condiciones de operación para cada ensayo son las siguientes:

ensayo 1: Equilibrio a $T=25\text{ °C}$ por 2 minutos, rampa de 20 °C/min hasta llegar a 40 °C , rampa de 5 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

ensayo 2: Rampa de 30 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

ensayo 3: Rampa de 40 °C/min hasta llegar a 40 °C , rampa de 20 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

ensayo 4: Rampa de 40 °C/min hasta llegar a 50 °C , rampa de 5 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

ensayo 5: Rampa de 50 °C/min hasta llegar a 50 °C , rampa de 3 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

ensayo 6: Rampa de 45 °C/min hasta llegar a 50 °C , rampa de 4 °C/min hasta llegar a 60 °C , isoterma por 90 minutos.

Se encontró que el ensayo 4 fue el mejor debido a que alcanzó la temperatura constante en el menor tiempo posible, pérdida de masa e inercia térmica.

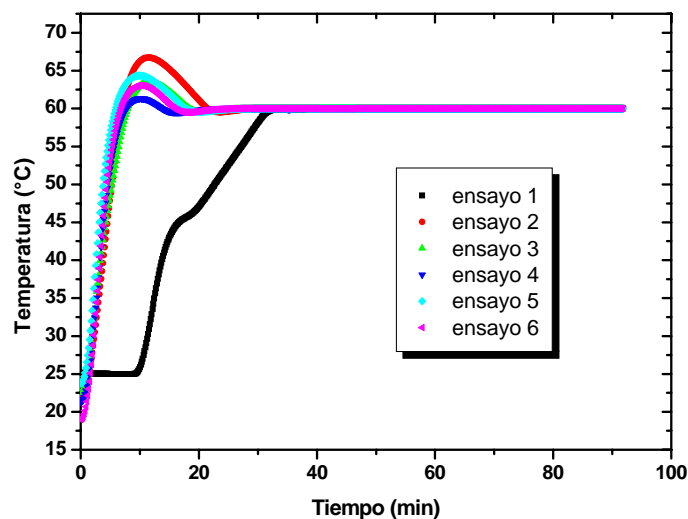


Figura 5.3. Condiciones óptimas de operación para la temperatura de 60 °C .

Las rampas obtenidas de ésta forma se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Condiciones de operación del horno del TGA para el secado isotérmico.

Secado a:	T=50 °C	T=60 °C	T=70 °C	T=80 °C
Rampa de calentamiento a:	35 °C/min	40 °C/min	47 °C/min	54 °C/min
Hasta:	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Rampa de calentamiento a:	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min	5 °C/min
Hasta:	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Isoterma a:				
Durante 90 min	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C

En la figura 5.4 se muestra la curva de secado isotérmico obtenida con el TGA, para el sistema a base GM a 60 °C y se observa que la mayor parte del proceso de secado se lleva a cabo a temperatura constante, curvas similares son obtenidas para el secado a 50, 70 y 80 °C

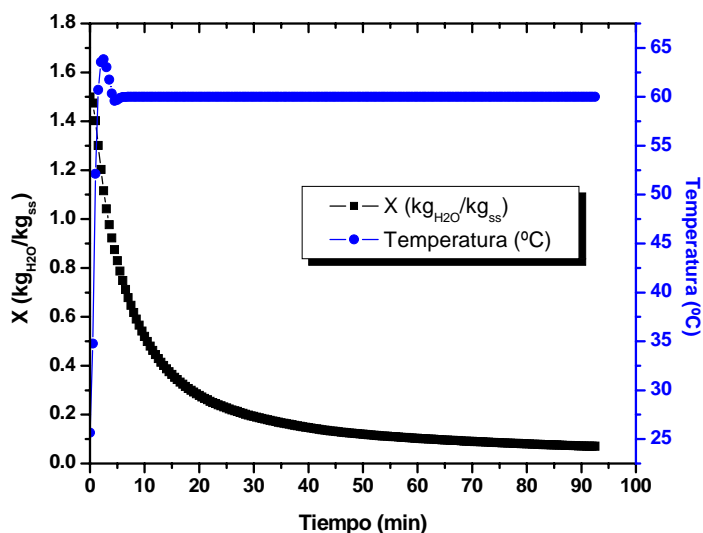
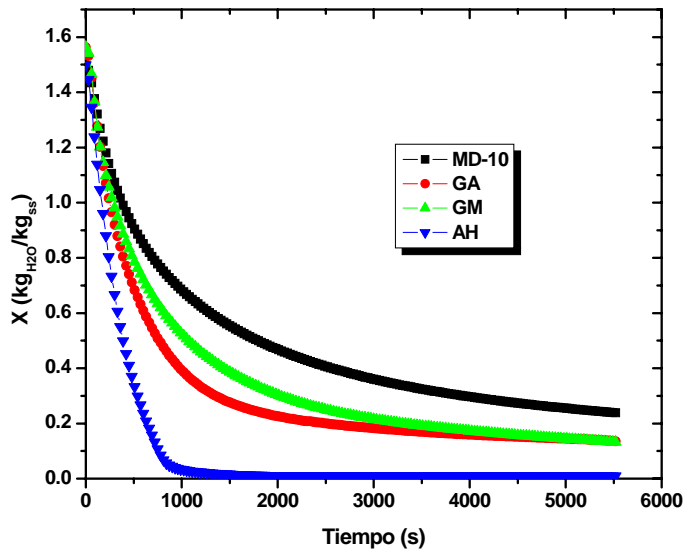


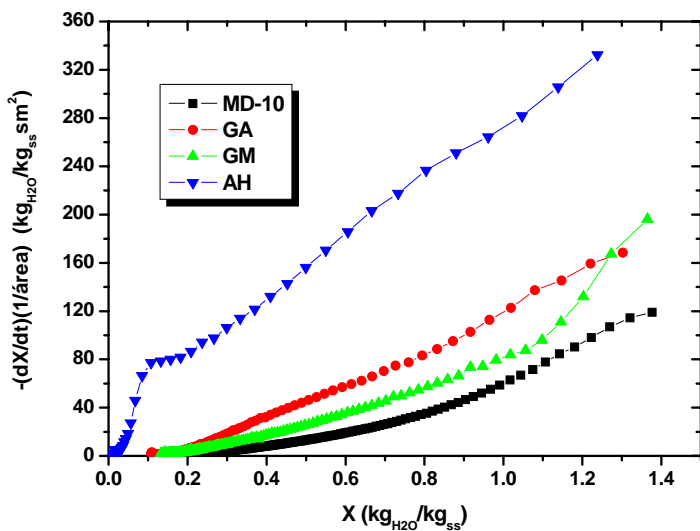
Figura 5.4 Curva de secado isotérmico para el sistema acuoso de GM a 60 °C

En la figura 5.5a se muestra que el tiempo de secado para el sistema a base de AH es menor comparado con el de los otros materiales, como se observa en la curva 5.5b, estos resultados a cerca de la velocidad de secado indican que la matriz que se formó en la AH durante el proceso no es cerrada y compacta porque permitió una mayor movilidad de las moléculas de agua a través

de dicha matriz. Las formas de las curvas de secado presentan el comportamiento descrito por Matsuno y Adachi (1993).



a) Curva X vs t



b) Curva de secado

Figura 5.5 Efecto sobre el secado isotérmico de diferentes materiales de pared a 50 °C.

Los sistemas a base de MD-10, GM, GA, GA-06Q y GM-06Q presentaron un comportamiento del tipo 1 y el de AH un comportamiento entre el tipo 2 y 3 (figura 1.5). La curva del sistema formado con MD-10 indica que la tasa de secado disminuye rápidamente cuando el contenido de agua disminuye, éste es un aspecto que muestra la formación de una capa densa en la superficie de la solución durante el proceso; la GA y la GM tienen el mismo comportamiento debido a que la curva de secado sigue la misma tendencia que la MD-10; la curva característica del sistema de AH indica que la disminución de la tasa de secado es pequeña cuando el contenido de humedad es alto, lo cual indica que la capa al inicio del secado es probablemente menos densa; algunos investigadores como Imagi y col. (1990); Imagi y col. (1992); Matsuno y Adachi (1993) han comprobado que la formación de la capa densa al inicio del secado es un factor importante para la efectividad de la retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula.

Las curvas obtenidas para las temperaturas de 60, 70 y 80 °C mostraron un comportamiento similar.

5.1.1.4. Región del régimen regular

Para encontrar la región donde se puede aplicar la teoría del régimen regular se debe calcular el parámetro flux, F , utilizando las ecuaciones 2.1 y 2.2, a partir de los datos obtenidos durante el secado isotérmico en el equipo de TGA de dos muestras con diferente contenido de humedad inicial, e iguales condiciones de secado. Ambas curvas deben converger a una curva patrón que está representada por la zona del régimen regular, como se muestra en la figura 5.6.

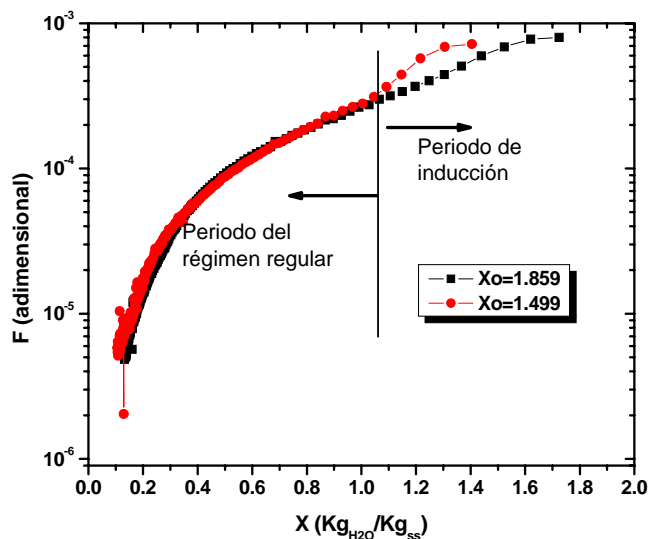


Figura 5.6. Zona del régimen regular para el sistema a base de GA, secado isotérmico a 50 °C.

La zona del régimen regular se encontró en un intervalo de humedad $0 \leq X \leq 0.9$ para los sistemas a base de GA, GM y MD-10.

Para el caso del sistema a base de AH el resultado fue diferente como se muestra en la figura 5.7, debido principalmente a la naturaleza del material que está constituido básicamente por proteína y tiene la capacidad de formar sistemas de 3 fases (agua-sólido-aire) y por lo tanto la región interfacial es menos compacta, lo que permite una mayor difusión de las moléculas de agua. Éste material se seca en poco tiempo comparado con los demás sistemas. La zona del régimen regular se encontró en un intervalo $0 \leq X \leq 0.5$. El mismo comportamiento se observó para las muestras GA-06Q y GM-06Q.

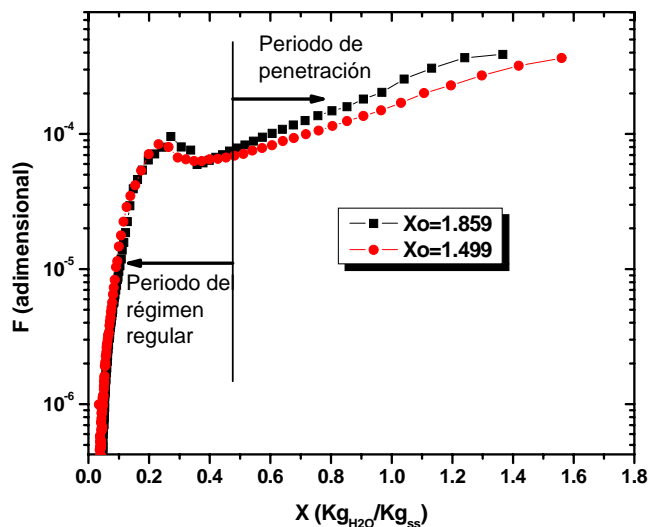


Figura 5.7. Zona del régimen regular para el sistema de AH, secado isotérmico a 60 °C.

5.1.1.5. Difusividad efectiva

Las curvas del régimen regular para la MD-10 a las 4 temperaturas de secado se muestran en la figura 5.8. El coeficiente de difusión aumentó a medida que lo hizo la temperatura de secado. Las moléculas presentaron un aumento en su energía cinética provocando que éstas se movieran a mayor velocidad (incremento del flux de agua) a través de la matriz polimérica formada en la superficie de la gota al inicio y durante el secado. Las curvas para los sistemas a base de GM, GA, GA-06Q y GM-06Q exhibieron el mismo comportamiento.

Para el cálculo del coeficiente de difusión efectiva como función del contenido de humedad se emplearon los datos de secado isotérmico obtenidos con el equipo TGA tales como tiempo (t), humedad (X) y la derivada de la humedad con respecto al tiempo (dX/dt). De igual forma se utilizaron las correlaciones del volumen, el área de transferencia y la densidad como función de la humedad a partir de la ecuación correspondiente de la tabla 5.1.

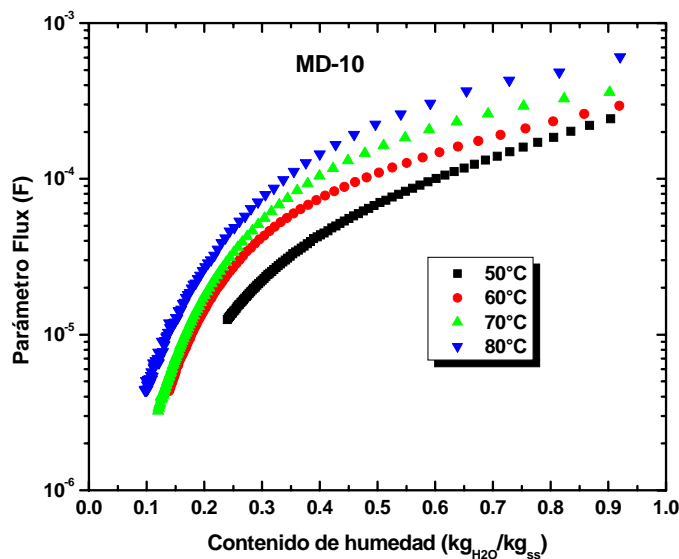


Figura 5.8. Curvas del régimen regular para la MD-10

Se determinó el flux de agua, j_w , y el parámetro flux, F y con las expresiones del volumen, área de transferencia y densidad como función del contenido de humedad se calculó el número de Sherwood sin encogimiento, $Sh_{d,sin-encog}$, a partir de la ecuación 2.3, y el Sherwood con encogimiento, $Sh_{d,con-encog}$, se calculó a partir de las ecuaciones 2.3a 2.3b y 2.4. Posteriormente se evaluó la difusividad reducida a partir de la ecuación (2.5). El coeficiente de difusión efectivo fue obtenido a partir de la ecuación (2.6). El procedimiento completo se describe en el diagrama de flujo de la figura 2.1.

El mismo procedimiento se realizó para todas las temperaturas y todos los materiales. En la figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos para el sistema a base de MD-10 a 50, 60, 70 y 80 °C. Los resultados obtenidos para el sistema MD-10 a 50 °C son similares con los valores reportados por Adhikari y col. (2002) ya que para la MD-11 se obtienen valores de difusividad entre $1.55 \times 10^{-11} - 15.25 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, en un intervalo de humedades de $0.225 - 0.86 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$ y los valores encontrados en éste trabajo corresponden a un intervalo de difusividad de 2.745×10^{-11} a $4.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, en un intervalo de humedades de $0.239 - 0.904 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$.

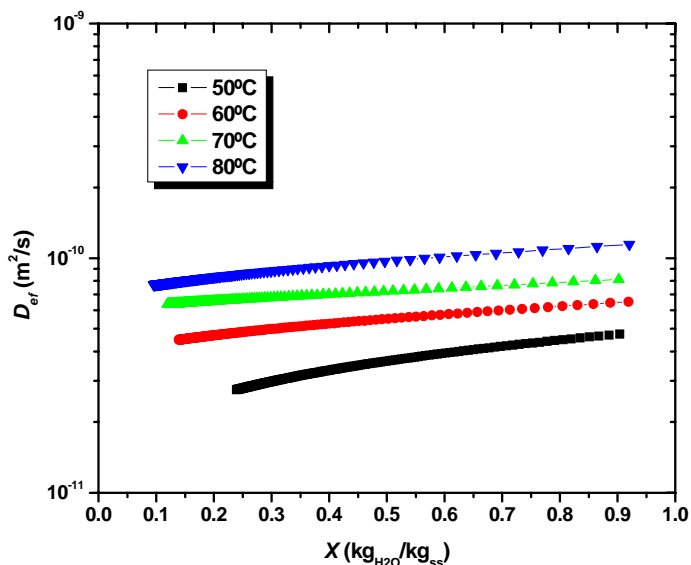


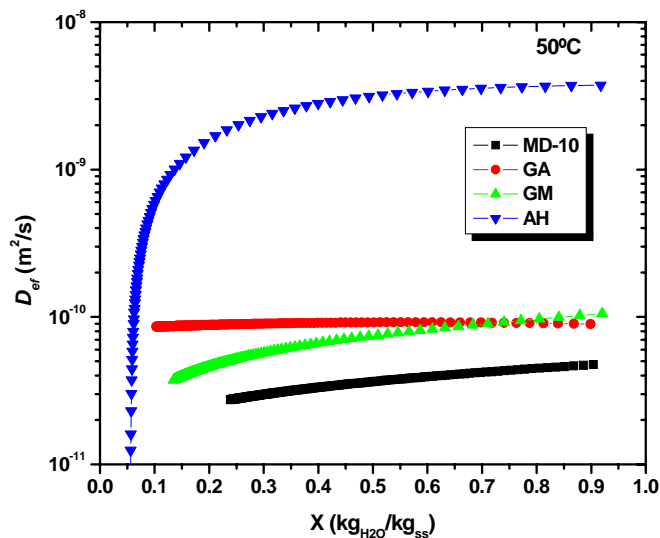
Figura 5.9 Difusividad efectiva para el sistema a base de MD-10.

La figura 5.9 muestra la dependencia del coeficiente de difusión efectivo con el contenido de humedad durante el secado isotérmico de una gota del sistema a base de MD-10, donde a una mayor temperatura se incrementa la energía cinética de las moléculas propiciando un incremento en la difusión. El cálculo de la energía de activación, es un parámetro que mide los requerimientos energéticos para que se lleve a cabo el proceso de secado y puede ser una forma indirecta de identificar qué sistema forma una red con mayor o menor densidad. Este método permite realizar una evaluación cuantitativa para seleccionar adecuadamente a los materiales de pared que garanticen una menor difusión, permitiendo al mismo tiempo predecir que materiales van a presentar una buena retención del material encapsulado y además pueden brindar una mayor protección contra la difusión de agentes prooxidantes tales como el oxígeno y los iones metálicos que inducen la degradación del material encapsulado.

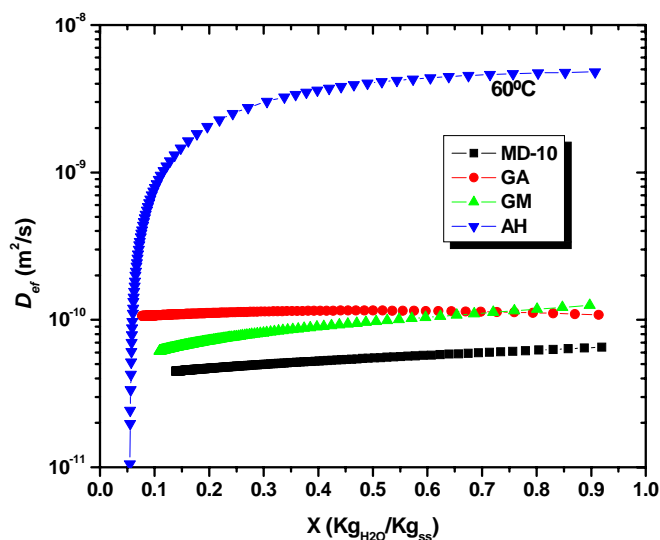
5.1.1.6. Comparación del D_{ef} de los sistemas a base de biopolímeros

La figura 5.10 muestra el comportamiento del D_{ef} como función del contenido de humedad para los sistemas a base de MD-10, GA, GM y AH. Se observa que el valor de la D_{ef} para la AH es mayor comparado con el de los otros materiales; lo cual indica que ésta forma una red que no es

cerrada ni compacta y facilita que las moléculas de agua se difundan rápidamente a través de la matriz polimérica durante el secado. El comportamiento del sistema a base de GM es similar al de MD-10. La GM, además de ser buen agente emulsionante, garantiza una buena retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula, debido a que la forma de su curva es similar a la de MD-10.

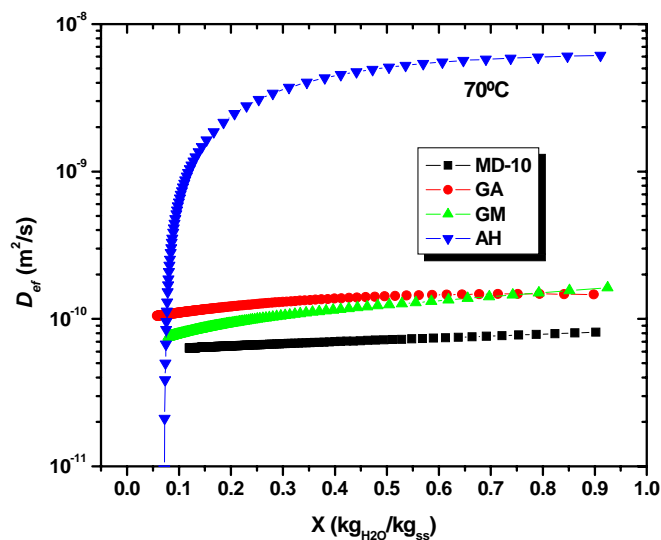


a)

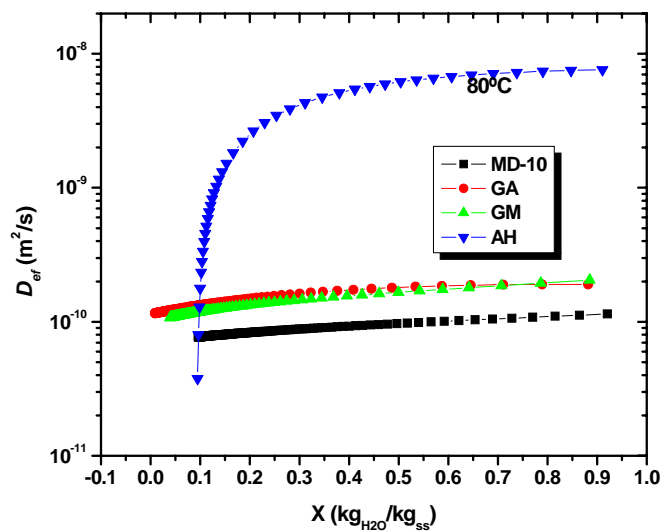


b)

Figuras 5.10a, b. Difusividad efectiva para el secado isotérmico: a) 50 °C y b) 60 °C.



c)

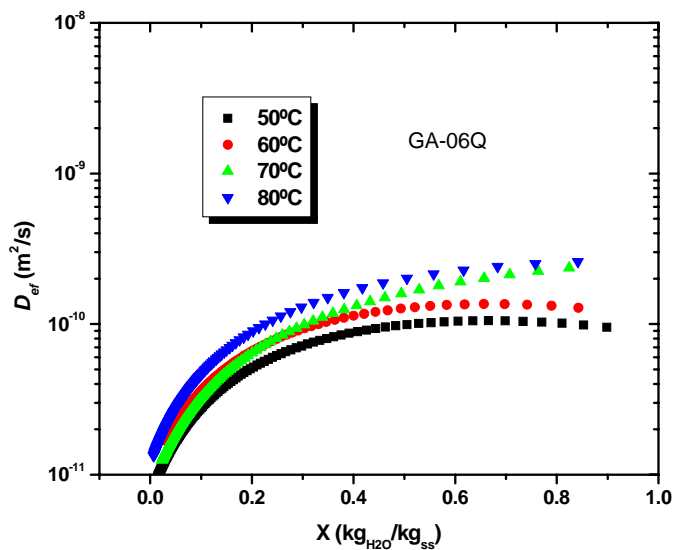


d)

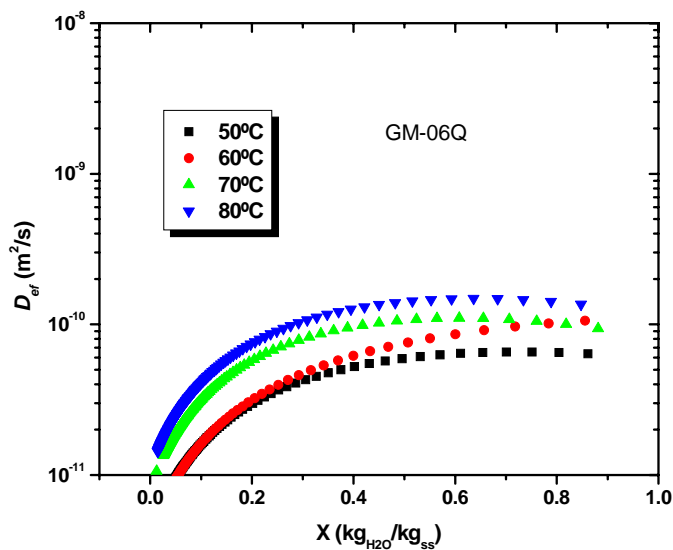
Figuras 5.10c, d. Difusividad efectiva para el secado isotérmico: c) 70 °C y d) 80 °C.

Las figuras 5.10a, b, c y d muestran que la curva del sistema a base de GA presenta una tendencia lineal con respecto al contenido de humedad, por lo que se infiere que durante el secado éste

material mantiene una difusión más controlada que otros materiales y se podría aprovechar esta característica para ser utilizada en la formación de microcápsulas que requieran una liberación constante.



a)



b)

Figura 5.11 a,b. Coeficiente de difusión para los sistemas a base de: a) GA-06Q y b) GM-06Q

En la figura 5.11 se muestran los resultados del D_{ef} para los sistemas a base de GA-06Q y GM-06Q; el coeficiente de difusión para el sistema GM-06Q es ligeramente menor comparado con el de GA-06Q (en menos de un orden de magnitud). Estos resultados indican que el quitosano interacciona de forma electrostática con la GA y GM formando una estructura más densa que provoca una disminución en el coeficiente de difusión de las moléculas de agua durante el secado isotérmico.

5.1.1.7. Cálculo de la energía de activación

Como se demostró en los resultados anteriores el D_{ef} depende de la temperatura y del contenido de humedad; generalmente, la dependencia de la temperatura puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius.

$$D_{ef} = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

El factor preexponencial D_o , representa una función de probabilidad para crear un hoyo dentro de la matriz lo suficientemente grande para que sea ocupado por una molécula de agua (Nelson y Labuza, 1994). E_a es la energía de activación del proceso de secado, R es la constante de los gases y T (K) es la temperatura absoluta.

Para utilizar la ecuación 2.7 es necesario calcular una difusividad promedio a partir de las gráficas de X vs D_{ef} , obtenidas para cada material y cada temperatura. Para calcular la D_{ef} promedio se utiliza la siguiente ecuación.

$$\overline{D_{ef}} = \frac{\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} D_{ef}(X) dX}{\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} dX} \quad (5.5)$$

La integral del numerador es el área bajo la curva de la gráfica X vs D_{ef} . La integral del denominador es el intervalo de humedad donde se lleva a cabo el secado, y se caracteriza porque el proceso difusivo controla la transferencia de masa.

Con éste procedimiento se calculó $\overline{D_{ef}}$ para todas las muestras a temperatura de 50, 60, 70 y 80 °C, los resultados se presentan en la tabla 5.3. Para encontrar la energía de activación se linealizó la ecuación 2.7 y se obtuvo la ecuación de una línea recta, como lo muestra la ecuación 5.6.

$$\ln \overline{D_{ef}} = \ln D_o - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \tag{5.6}$$

Se realizó una regresión lineal con los datos de la tabla 5.3 y del valor de la pendiente se calculó la energía de activación del proceso de secado.

Tabla 5.3. Coeficiente de difusión efectivo promedio ($\overline{D_{ef}}$) a diferentes temperaturas.

Temperatura de secado isotérmico (°C)	$\overline{D_{ef}}$ MD-10 (m ² /s)	$\overline{D_{ef}}$ GM (m ² /s)	$\overline{D_{ef}}$ GA (m ² /s)	$\overline{D_{ef}}$ GA-06Q (m ² /s)	$\overline{D_{ef}}$ GM-06Q (m ² /s)	$\overline{D_{ef}}$ AH (m ² /s)
50	3.817x10 ⁻¹¹	7.508x10 ⁻¹¹	9.044x10 ⁻¹¹	7.841x10 ⁻¹¹	6.104x10 ⁻¹¹	3.789x10 ⁻⁹
60	5.555x10 ⁻¹¹	9.610x10 ⁻¹¹	11.273x10 ⁻¹¹	10.222x10 ⁻¹¹	8.258x10 ⁻¹¹	4.325x10 ⁻⁹
70	7.238x10 ⁻¹¹	12.289x10 ⁻¹¹	13.623x10 ⁻¹¹	12.717x10 ⁻¹¹	10.430x10 ⁻¹¹	4.625x10 ⁻⁹
80	9.690x10 ⁻¹¹	16.064x10 ⁻¹¹	16.687x10 ⁻¹¹	15.817x10 ⁻¹¹	14.088x10 ⁻¹¹	4.814x10 ⁻⁹

La energía de activación del proceso de secado para cada biopolímero se muestra en la tabla 5.4. El sistema a base de MD-10 tuvo la E_a más grande y en orden descendiente están los sistemas a base de GM-06Q, GM, GA-06Q, GA y AH. Estos resultados refuerzan la hipótesis de la formación de una red fina y densa al inicio y durante el secado, y entre mayor sea la E_a la red formada es más fina y más densa (Pérez-Alonso y col., 2003, Báez-González y col., 2004). La MD-10 no tiene propiedades emulsionantes; aunque protege contra la oxidación al material que logra encapsular a través de protección coloidal, debido a que la difusión de oxígeno es menor cuando la red formada es más fina y más densa (Imagi y col, 1990; Kenion, 1995).

La GM es buen agente emulsionante (Beristain y Vernon-Carter, 1994); por los resultados obtenidos de éste estudio, es el material que puede garantizar una buena retención y protección del material encapsulado durante la formación y almacenamiento de las microcápsulas. Las interacciones electrostáticas entre el quitosano y la GA o GM permiten formar una red más fina y densa comparada con éstos biopolímeros solos. En este trabajo se decidió utilizar GA, GM y Q, como materiales emulsionantes y microencapsulantes, debido a que presentan altos valores en la energía de activación del proceso de secado indicando que el coeficiente de difusión es menor en ellos debido a que la matriz polimérica formada al inicio y durante el secado es más compacta dificultando que las moléculas de agua se difundan del interior de la gota hacia la superficie por el efecto del secado.

Tabla 5.4. Energía de activación del proceso de secado isotérmico.

Sistema a base de:	E_a (kJ/mol)	r
MD-10	29.043	0.998
GM	23.939	0.997
GA	19.213	0.995
GA-06Q	22.060	0.998
GM-06Q	26.011	0.997
AH	7.487	0.972

5.1.2. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Los datos obtenidos a partir de las celdas de equilibrio fueron ajustados al modelo de GAB, utilizando un ajuste no lineal para conocer los parámetros X_m , C y k . Es importante mencionar que se midieron las isotermas de sorción de las charolas de plástico vacías (donde se depositaron las muestras), y se encontró que la adsorción de peso fue despreciable menor al 1%; por lo tanto, se consideró que las charolas no adsorbieron agua durante el tiempo experimental. El ajuste para la GA-00Q se muestra en la figura 5.12. Los parámetros obtenidos del ajuste no lineal de los materiales solos se encuentran en la tabla 5.5. Los resultados para las microcápsulas están en la tabla 5.6. El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio fue menor del 5%. Es de interés particular el valor de la

monocapa (X_m) que indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en sitios específicos, y es considerada como el valor óptimo para que un alimento sea más estable.

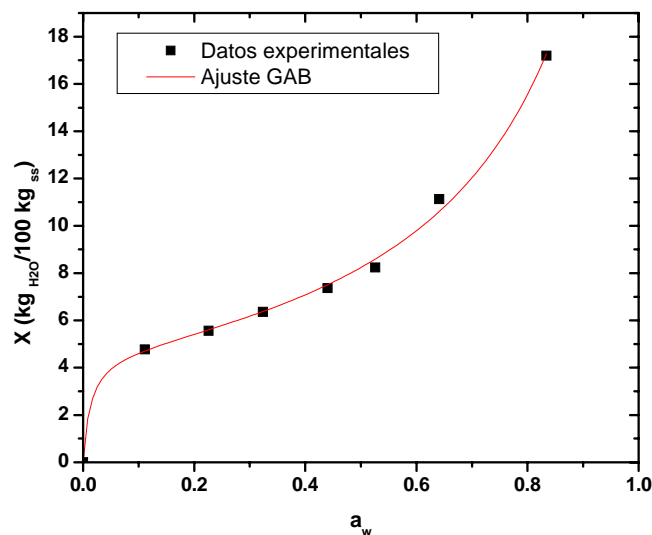


Figura 5.12. Isoterma de sorción para la GA-00Q

Tabla 5.5. Parámetros del modelo de GAB para los biopolímeros

T (°C)	X_m (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	r^2
GA-00Q	8.112	15.90	0.841	0.989
GA-06Q	5.376	84.789	0.996	0.969
GM-00Q	7.523	8.290	0.938	0.995
GM-006Q	4.929	10.05	1.003	0.992

Tabla 5.6. Parámetros del modelo de GAB para las microcápsulas

T (°C)	X_m (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	r^2
GA-00Q	4.705	86.298	0.874	0.995
GA-06Q-MT	4.404	103.075	0.878	0.998
GA-06Q-DCC	4.862	9.871	1.024	0.993
GM-00Q	3.913	5.658	0.923	0.998
GM-06Q-MT	2.620	53.15	1.0189	0.989
GM-006Q-DCC	3.893	10.725	1.025	0.956

Los valores de los parámetros del modelo de GAB en las tablas 5.5 y 5.6 son diferentes debido principalmente a que los biopolímeros solos tienden a ser higroscópicos presentando las características mostradas en la tabla 5.5. Durante el proceso de formación de las microcápsulas los biopolímeros no son capaces de retener el 100% del aceite encapsulado, es por eso que se debe medir la eficiencia de encapsulación. Por lo tanto, las microcápsulas tienen aceite superficial lo que modifica sus propiedades higroscópicas disminuyendo principalmente el valor de la monocapa adsorbida como se muestra en la tabla 5.6.

Los valores de la monocapa, X_m , reportados por Karel (1975) para varios alimentos están dentro del intervalo de 3 a 11 $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/100 \text{ kg}_{\text{s.s}}$. Los resultados encontrados en éste trabajo indican que el valor de la monocapa varía de 2.6 a 8.11 $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/100 \text{ kg}_{\text{s.s}}$ para los materiales de barrera y las microcápsulas, disminuyendo su valor con la presencia de quitosano, lo cual puede ser resultado de cambios estructurales, como una variación en los sitios activos donde el agua puede adsorberse y también puede deberse al hinchamiento de los materiales.

Se considera que, cuanto mayor sea el valor de C , la interacción entre el adsorbato y el adsorbente se incrementa, lo que generalmente sucede al disminuir la temperatura por ser un proceso exotérmico. También es posible que C no tenga ningún significado físico, y que sólo exista una compensación matemática entre parámetros, como sucede en cualquier procedimiento para ajustar curvas.

El valor de k indica que las moléculas de agua en las multicapas tienen interacción con el adsorbente en el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua líquida. Cuando k es igual a uno, las multicapas del adsorbente tienen propiedades del agua en estado líquido. Un valor bajo de k indica un estado estructurado mucho menor que el del adsorbato en las capas contiguas a la monocapa, también llamadas capas de GAB (Timmermann y col., 2001). Los valores de k se encontraron entre 0.841 y 1.003 para los biopolímeros puros, y para las microcápsulas se encontraron entre 0.874 y 1.025; esto indica que las multicapas del adsorbente tienen propiedades como el agua líquida, y actuará como una membrana líquida disminuyendo la difusión de oxígeno hacia dentro de la microcápsula, porque el oxígeno primero debe adsorberse

y difundirse en el agua hasta llegar a la matriz polimérica. Esta propiedad va a ser muy importante porque va a retardar la oxidación del aceite de linaza en las microcápsulas, como se demostrará más adelante.

5.1.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Se determinó la temperatura de descomposición de GA y GM en un analizador termogravimétrico (TGA 2950, TA Instruments). Los resultados mostraron que la temperatura de descomposición para la GA fue de 210°C y para la GM fue de 240 °C, como se indica en la figura 5.13.

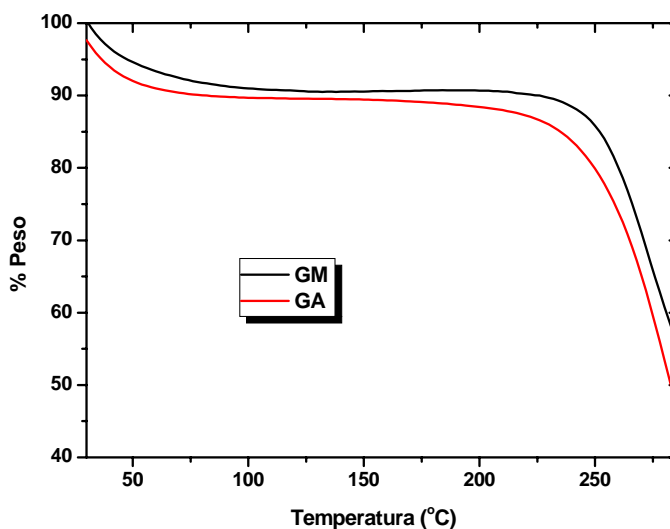


Figura 5.13. Temperatura de descomposición para la GA y GM.

La disminución del peso que se observa sucede cuando la temperatura varía de 30°C y hasta los 100 °C se debe al contenido de humedad en las muestras; la GM presentó un contenido de humedad cerca del 8% y la GA del 10%. Para evitar ensuciar la celda del calorímetro diferencial de barrido se debe trabajar a temperaturas menores a la temperatura de descomposición de los biopolímeros. En pruebas preliminares se encontró que la temperatura de transición vítrea se encuentra después de la temperatura de descomposición (ver apéndice 5). Por lo tanto, fue necesario utilizar un plastificante para determinar la T_g de la mezcla biopolímero-plastificante. El

agua es el plastificante universal en los alimentos, pero su manipulación es complicada debido a que muchos compuestos adsorben o liberan agua en condiciones ambientales. Para determinar la temperatura de transición vítrea para la GA y GM se utilizó el glicerol como plastificante a diferentes concentraciones.

En la figura 5.14 se muestra la temperatura de transición vítrea para la GA con diferentes fracciones de glicerol. Estos resultados fueron ajustados al modelo de Gordon-Taylor y al modelo de Fox, y se encontró que el mejor ajuste se logró con el primer modelo.

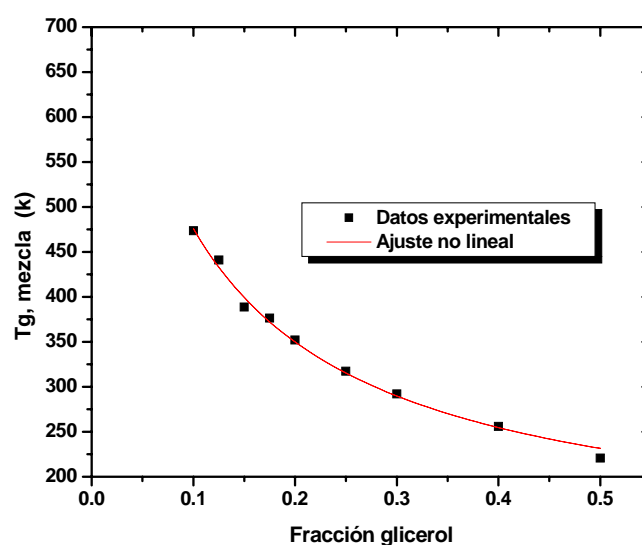


Figura 5.14. Temperatura de transición vítrea para la GA en función de la fracción de glicerol.

Los resultados obtenidos con el ajuste no lineal del modelo de Gordon-Taylor teniendo como incógnitas K y T_{g1} , se muestran en la tabla 5.7. La temperatura de transición vítrea para la GA con el 0% de glicerol es mucho mayor que la obtenida para la GM.

Tabla 5.7. Parámetros del modelo de Gordon-Taylor para la GA y GM.

$$y = \frac{((1-x) \cdot T_{g-goma}) + (K \cdot x \cdot (180))}{((1-x) + (K \cdot x))}$$

	Goma arábica	Goma mezquite
$T_{g,1} (K)$	908.6±75.8	697.5±118.7
K	13.2±1.9	10.8±3.8
R^2	0.994	0.961

Estos resultados indican que la energía necesaria para promover el movimiento inter e intramolecular es mayor para la GA comparada con el obtenido para GM, esto significa que se necesita mayor energía para lograr el movimiento molecular para pasar de un estado vítreo a un estado gomoso.

5.2 MEDICIONES EN EMULSIONES Y MICROCÁPSULAS

5.2.1. Viscosidad en emulsiones

Las propiedades de flujo están relacionadas con la estructura de los fluidos, las macromoléculas y la materia dispersa son los componentes que brindan estructura a los alimentos líquidos. Existen fuerzas que interactúan entre varios componentes alimenticios como los enlaces químicos, interacciones físicas como las fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas e interacciones sólido-disolvente. A estas fuerzas se les conoce como fuerzas estructurales. En condiciones de reposo o pequeñas tasas de corte ($\dot{\gamma}$) domina el comportamiento estructural del fluido (las fuerzas estructurales son mayores a las fuerzas hidrodinámicas). Cuando la tasa de corte se incrementa las fuerzas de corte son mayores a las fuerzas estructurales y todas las partículas tienden a una estructura en equilibrio (viscosidad en estado estacionario). La viscosidad de muchos alimentos cambia rápidamente y presenta un comportamiento no Newtoniano, a ésta se le conoce como viscosidad aparente (η_{ap}).

Las emulsiones constituyen un sistema complejo debido a que los biopolímeros forman la membrana interfacial alrededor de las gotas de aceite y presentan las interacciones descritas

anteriormente. Cuando las fuerzas de atracción entre las gotas dominan a las fuerzas de repulsión, las propiedades reológicas son dominadas por la presencia del fenómeno de floculación.

La viscosidad en función de la tasa de corte para las emulsiones de GM y Q elaboradas por el MT y el MDCC, se muestra en las figuras 5.15 y 5.16. Al aumentar la concentración de Q aumentó la viscosidad de la emulsión y provocó una disminución en la movilidad de los glóbulos, además se incrementaron las interacciones electrostáticas entre la goma y el quitosano. Las figuras 5.17 y 5.18 presentan los resultados de viscosidad en función de la velocidad de corte para las emulsiones elaboradas con GA, donde al aumentar la concentración de Q aumenta la viscosidad; las emulsiones con un contenido de 0.4 y 0.6% Q mostraron viscosidades similares a altas tasas de corte ($\dot{\gamma} > 100 \text{ s}^{-1}$).

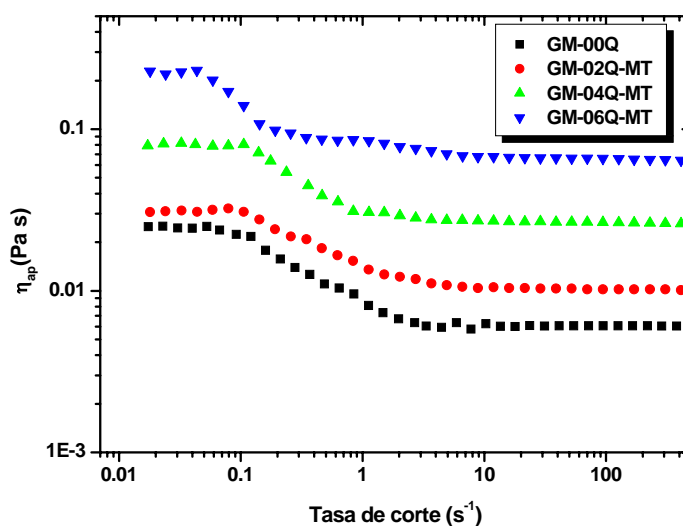


Figura 5.15. Efecto del quitosano sobre la viscosidad de las emulsiones con GM elaboradas por el método MT.

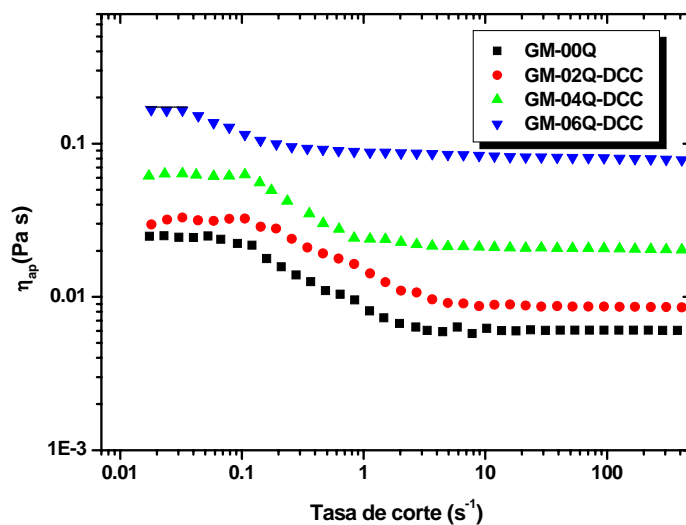


Figura 5.16. Efecto del quitosano sobre la viscosidad de las emulsiones con GM elaboradas por el método DCC.

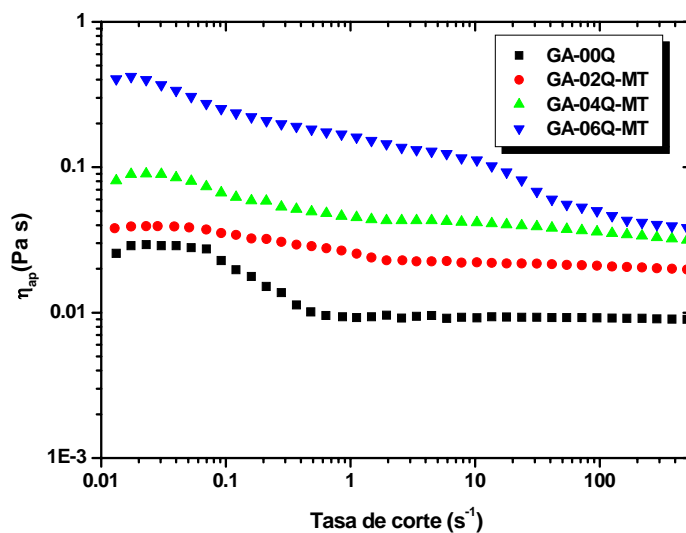


Figura 5.17. Efecto del quitosano sobre la viscosidad de las emulsiones con GA preparadas por el método MT.

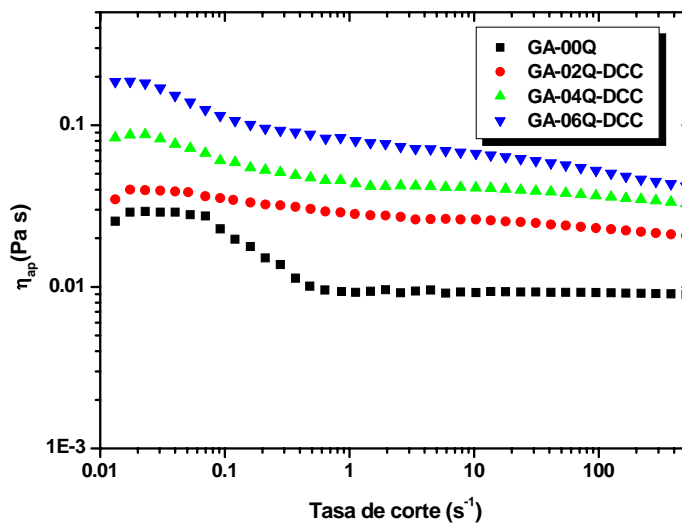


Figura 5.18. Efecto del quitosano sobre la viscosidad de las emulsiones con GA preparadas por el método de DCC.

La mayoría de las emulsiones exhibieron curvas de η_{ap} vs $\dot{\gamma}$ como la mostrada en la figura 5.19. Estas curvas muestran la misma tendencia a las curvas correspondientes a materiales “estructurados” que están caracterizados por mostrar una viscosidad newtoniana (η_0) a bajas tasas de corte ($\dot{\gamma}$). Las fuerzas hidrodinámicas no son suficientemente grandes para romper los enlaces que mantienen unidos los floculos o cúmulos de glóbulos de aceite que actúan como partículas con un tamaño y forma fija, mostrando una viscosidad constante. Una región pseudoplástica en regiones intermedias de $\dot{\gamma}$, muestra que las fuerzas hidrodinámicas llegan a ser suficientemente grandes para deformar los glóbulos floculados y eventualmente estos llegan a romperse. La deformación de los cúmulos es resultado de la elongación y alineación dentro del campo de corte, que presenta una reducción en su viscosidad aparente. En una región viscosa newtoniana (η_∞) a muy altas tasas de corte, la viscosidad llega hasta un valor constante debido a que todos los cúmulos son rotos y separados en pequeñas gotas individuales o sólo quedan pequeños cúmulos que permanecen constantes, la velocidad de formación de los cúmulos es igual a la velocidad de rompimiento.

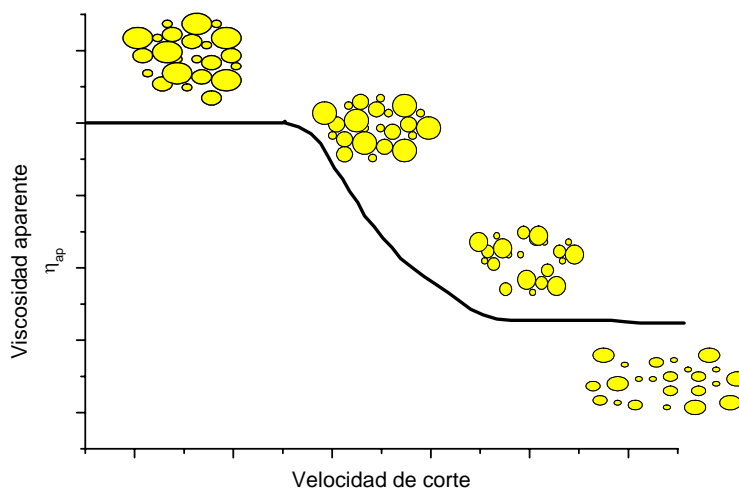


Figura 5.19. Curva de flujo de materiales estructurados.

El comportamiento de materiales estructurados puede ser descrito por los modelos de Cross, Carreau y Carreau-Yasuda; las emulsiones de éste trabajo presentaron un mejor ajuste al utilizar el modelo de Carreau-Yasuda para todas las formulaciones. El modelo de Carreau-Yasuda (Ghannam y Nabil, 1998) es el siguiente:

$$\eta_{ap} = \eta_{\infty} + (\eta_{\infty} - \eta_0) \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(n-1)/a} \quad (5.3)$$

Donde $\dot{\gamma}$ es la tasa de corte, η_{∞} es la viscosidad a tasas de corte infinito, η_0 es la viscosidad a tasa de corte cero, λ es el tiempo de relajación en segundos, los parámetros a y n pueden ser variados para obtener la región de la ley de potencia en comportamiento de corte adelgazante. El parámetro a dicta la curvatura de la curva. Un valor alto de a presenta una forma de transición de una viscosidad a corte cero a una viscosidad a corte infinito, n es el índice de ley de potencia y gobierna el régimen general de la ley de potencia. Este modelo describe adecuadamente la dependencia de soluciones dispersas con respecto a la tasa de corte. Las emulsiones elaboradas con GM y GA sin quitosano mostraron el comportamiento típico de materiales “estructurados”; y para las emulsiones de GA con el 0.6% Q no presentó la segunda viscosidad newtoniana en el intervalo de la tasa de corte del experimento, esto posiblemente se debe a cambios en la velocidad de formación y rompimiento de los floculos debido posiblemente al incremento de las

interacciones entre la GA y el quitosano. La primera región muestra el rompimiento de las interacciones más débiles y en la segunda región posiblemente se rompen las interacciones más fuertes (interacciones electrostáticas). Los parámetros de ajuste obtenidos para el modelo de Carreau-Yasuda se presentan en las tablas 5.8 y 5.9.

Tabla 5.8. Parámetros del modelo de Carreau-Yasuda y el coeficiente de correlación para las emulsiones elaboradas con GM y Q.

	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	λ (s ⁻¹)	n	a	R ²
GM-00Q	0.0251	0.0059	8.535	0.352	2.732	0.998
GM-02Q-MT	0.0312	0.0098	8.821	0.287	8.718	0.997
GM-04Q-MT	0.0799	0.0262	7.993	0.181	9.917	0.999
GM-06Q-MT	0.2289	0.0681	20.634	0.117	14.334	0.993
GM-02Q-DCC	0.0323	0.0083	5.577	0.179	6.842	0.996
GM-04Q-DCC	0.0625	0.0205	7.938	0.095	9.318	0.998
GM-06Q-DCC	0.1658	0.0814	28.444	0.108	17.108	0.995

Tabla 5.9. Parámetros del modelo de Carreau-Yasuda y el coeficiente de correlación para las emulsiones elaboradas con GA y Q.

	η_0 (Pa s)	η_∞ (Pa s)	λ (s ⁻¹)	n	a	R ²
GA-00Q	0.0293	0.0092	11.155	0.498	3.407	0.997
GA-02Q-MT	0.0400	0.0202	12.526	0.489	1.777	0.995
GA-04Q-MT	0.0898	0.0375	29.496	0.458	11.668	0.995
GA-06Q-MT	0.4106	0.0245	57.767	0.734	19.560	0.987
GA-02Q-DCC	0.0394	0.0218	27.074	0.414	4.817	0.995
GA-04Q-DCC	0.0869	0.0379	38.672	0.440	11.223	0.996
GA-06Q-DCC	0.1865	0.0572	58.490	0.523	19.995	0.991

Los resultados de las tablas 5.8 y 5.9 muestran un incremento en el tiempo de relajación al incrementar la concentración de quitosano. Esto significa que la emulsión requiere de mayor tiempo y de mayor energía para que los floculos sean disgregados (rompimiento de interacciones) o se formen floculos más pequeños. En todas las emulsiones elaboradas con GM el índice de la

ley de potencia, n , disminuye a medida que se incrementa el contenido de Q y el parámetro de forma, a , es una constante que relaciona la primera región newtoniana, la región de la ley de potencia y la segunda región newtoniana, y está caracterizado por manifestarse en un intervalo de tasas de corte donde las fuerzas hidrodinámicas del mismo orden de magnitud que las fuerzas estructurales, induciendo a nuevas estructuras de acuerdo al tipo, dirección y tiempo de aplicación de las fuerzas de corte.

5.2.2. Potencial- ζ en emulsiones y soluciones acuosas de biopolímeros

El potencial- ζ de las soluciones acuosas de biopolímeros se muestra en la tabla 5.10. La solución de GA tiene un potencial más negativo (-11.02mV) y al incrementar el contenido de quitosano (+65mV) el potencial- ζ varía poco y no presentó un cambio de signo, a pesar que se trabajó hasta el 1% de quitosano. Las muestras con GM si presentaron un cambio en el potencial- ζ , se comienza con -8 mV y existe un cambio de signo cuando la solución contiene el 0.6% Q, estos resultados indican que tal vez los grupos ionizables en GA son mayores que los grupos ionizables de GM.

Tabla 5.10. Potencial- ζ de biopolímeros en solución acuosa.

Formulación	Potencial- ζ (mV)	SD (mV)	Formulación	Potencial- ζ (mV)	SD (mV)
GM-00Q	-8.01	0.17	GA-00Q	-11.02	0.83
GM-02Q	-4.78	0.80	GA-02Q	-10.56	0.26
GM-04Q	-1.95	0.72	GA-04Q	-10.14	0.19
GM-06Q	+1.86	1.17	GA-06Q	-9.68	0.40
GM-08Q	+5.26	1.19	GA-08Q	-8.70	0.13
GM-10Q	+8.34	0.75	GA-10Q	-7.30	0.27
Q	+65	1.74			

En la tabla 5.11 se muestran los resultados del potencial- ζ obtenidos para las emulsiones. El potencial zeta de las emulsiones presentó valores más negativos con respecto a los valores obtenidos para las soluciones acuosas de los biopolímeros; en las emulsiones se tienen glóbulos de aceite estabilizados por biopolímero con actividad superficial, en este caso la conformación de

estos biopolímeros cambia incrementando la cantidad de grupos ionizables. Para el caso de la GA se repite el comportamiento observado para las soluciones acuosas de este biopolímero ya que no se presenta un cambio en el potencial zeta. Las emulsiones con GM sí presentaron un cambio de signo en el potencial- ζ alrededor de 0.6% Q, presentando un valor de +4.0 mV.

Tabla 5.11. Potencial- ζ de las emulsiones.

Formulación	Potencial- ζ (mV)	SD (mV)	Formulación	Potencial- ζ (mV)	SD (mV)
GM-00Q	-12.42	0.33	GA-00Q	-15.42	0.32
GM-02Q-MT	-7.46	0.41	GA-02Q-MT	-13.43	0.37
GM-04Q-MT	-1.36	0.17	GA-04Q-MT	-11.44	0.38
GM-06Q-MT	3.66	0.22	GA-06Q-MT	-10.61	0.30
GM-02Q-DCC	-7.08	0.36	GA-02Q-DCC	-12.88	0.38
GM-04Q-DCC	-0.35	0.14	GA-04Q-DCC	-11.32	0.31
GM-06Q-DCC	4.41	0.31	GA-06Q-DCC	-10.50	0.40

5.2.3 Cinética de coalescencia

La tasa de coalescencia presenta una cinética de primer orden (Sherman, 1969; Ye y col., 2004) y se representa con la siguiente expresión

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-K_c t} \quad (5.4)$$

Donde: N_t es la concentración en número de gotas al tiempo t , N_0 es la concentración en número de las gotas recién formadas (tiempo=0), y K_c es la constante de velocidad, que está relacionada con la probabilidad de que la película interfacial se rompa en el tiempo t (Sherman, 1969). El volumen de las gotas de la emulsión permanece constante cuando no hay liberación de aceite en la emulsión. La relación entre el número de gotas de la emulsión, N , y el diámetro de gota promedio medido en volumen, d_{30} , está dado por:

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{30}}{2}\right)^2 N = \text{constante} \quad (5.5)$$

El número relativo de gotas de emulsión puede obtenerse con la siguiente expresión (Sherman, 1969; Ye y col., 2004).

$$\frac{N_t}{N_0} = \left[\frac{(d_{30})_{t=0}}{(d_{30})_{t=t}} \right]^3 \quad (5.6)$$

Si la gráfica $\ln(N_t/N_0)$ vs t para la emulsión da una línea recta, entonces la pendiente es K_c .

Los datos de la cinética de coalescencia y el tamaño de glóbulo para las distintas formulaciones se muestran en la tabla 5.12.

Tabla 5.12. Diámetro promedio en volumen y la tasa de coalescencia para las emulsiones.

Formulación	d_{30} (μm)	K_c (s^{-1})	Formulación	d_{30} (μm)	K_c (s^{-1})
GM-00Q	0.88	2.88×10^{-7}	GA-00Q	0.94	1.08×10^{-7}
GM-02Q-MT	1.01	2.67×10^{-7}	GA-02Q-MT	0.93	8.18×10^{-8}
GM-04Q-MT	1.14	3.54×10^{-8}	GA-04Q-MT	1.02	2.93×10^{-8}
GM-06Q-MT	1.35	1.88×10^{-8}	GA-06Q-MT	1.08	7.71×10^{-10}
GM-02Q-DCC	1.03	1.66×10^{-7}	GA-02Q-DCC	0.94	6.78×10^{-9}
GM-04Q-DCC	1.02	9.43×10^{-8}	GA-04Q-DCC	0.87	8.83×10^{-9}
GM-06Q-DCC	0.95	4.18×10^{-8}	GA-06Q-DCC	0.73	1.20×10^{-9}

Todas las emulsiones mostraron estabilidad con respecto al tiempo, como se observa en la tabla 5.12. Para formar las emulsiones por el MT se mezclaron la GM o GA con quitosano; estos interaccionan de forma electrostática aumentando la viscosidad de la fase continua y disminuyendo la velocidad de difusión de las moléculas de biopolímero hacia la interfase aceite-agua formada durante la homogenización, es por eso que al ser mayor la cantidad de quitosano se incrementa el tamaño de los glóbulos, como se muestra en la figura 5.20 y 5.21.

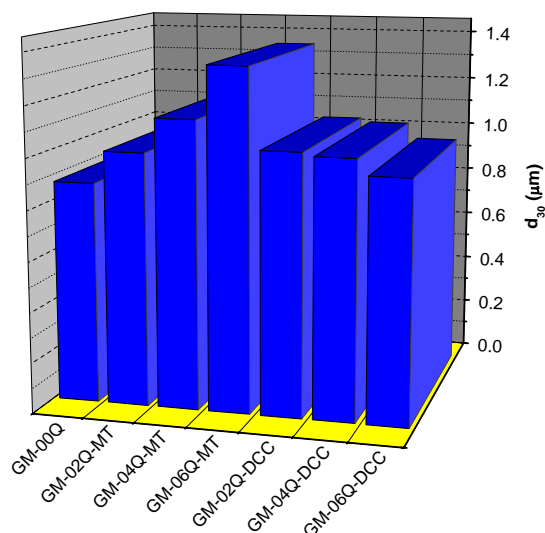


Figura 5.20. Tamaño de glóbulo d_{30} , para las emulsiones de GM.

Cuando se preparan las emulsiones por el método de DCC, primero se forma la emulsión sólo con GA o GM, la cual se vierte posteriormente a la solución con quitosano. En las figuras 5.19 y 5.20 se observa una disminución en el tamaño del glóbulo al incrementar la cantidad de quitosano, debido a que la emulsión primaria está formada por un biopolímero con carga negativa y al agregar el quitosano, éste interacciona con el biopolímero adsorbido en la interfase compactando la capa adsorbida a través de interacciones electrostáticas, obteniéndose así una disminución en el tamaño de los glóbulos en las emulsiones elaboradas por el método de DCC.

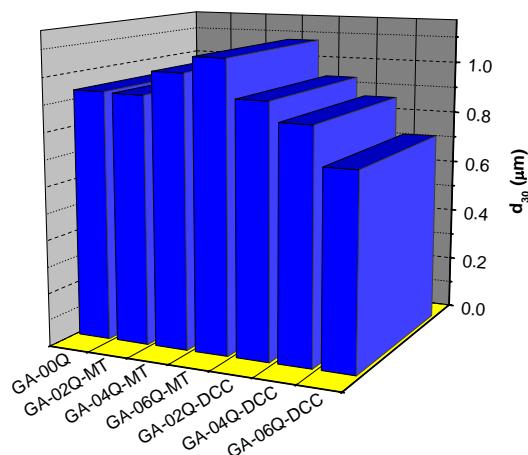


Figura 5.21. Tamaño de glóbulo d_{30} , para las emulsiones de GA.

5.2.4. OXIDACIÓN EN EMULSIONES

En la figura 5.22 se muestran los resultados de la medición de hidroperóxidos obtenidos para todas las emulsiones elaboradas con GA y Q. Las muestras elaboradas con el 0.6% Q y por el método de DCC, mostraron la menor formación de hidroperóxidos y por ende la menor oxidación.

En la figura 5.23 se presentan los resultados de la medición de hidroperóxidos obtenidos para todas las emulsiones elaboradas con GM y Q. Las muestras que contienen el 0.6% Q elaboradas por el método de DCC mostraron la menor formación de hidroperóxidos. El coeficiente de difusión de los agentes prooxidantes de la fase continua hacia la interfase de los glóbulos fue menor, la doble membrana líquida interfacial formada alrededor de los glóbulos de aceite posiblemente disminuyó la difusión de los agentes prooxidantes hacia el interior de los glóbulos.

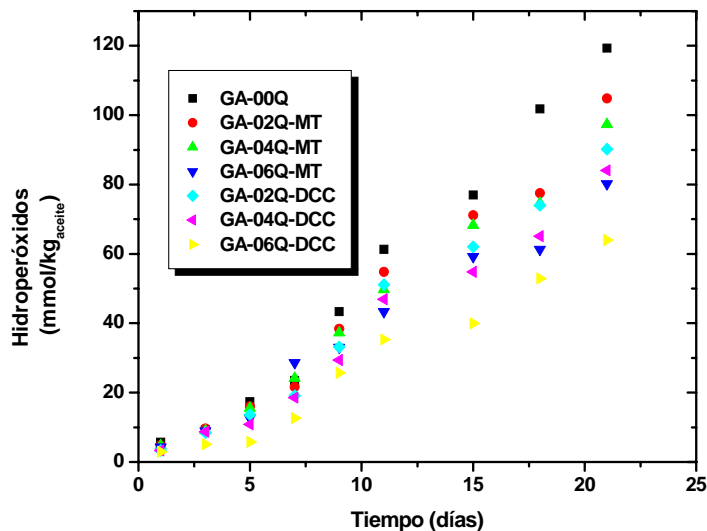


Figura 5.22. Hidroperóxidos en las emulsiones elaboradas con GA y GA-Q.

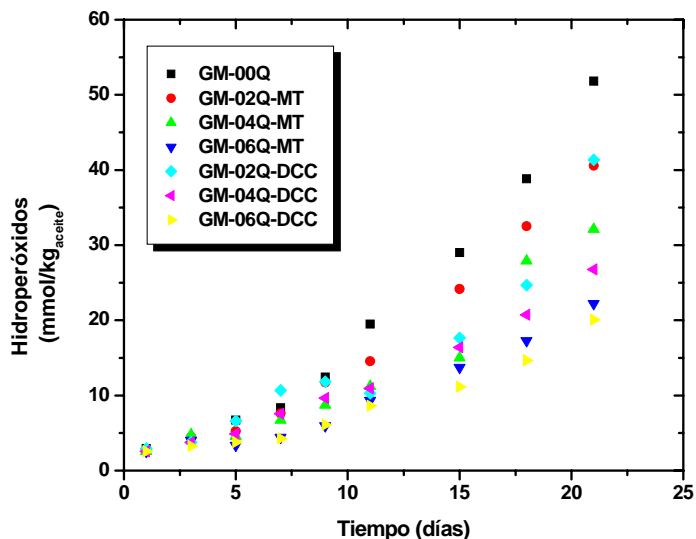


Figura 5.23. Hidroperóxidos en las emulsiones elaboradas con GM y GM-Q.

En la figura 5.24 muestra los resultados obtenidos para las emulsiones GA, GA-06Q-DCC, GM y GM-06Q-DCC. Las emulsiones elaboradas con el método de DCC presentaron la menor formación de hidroperóxidos; además las emulsiones con GM mostraron la menor formación de hidroperóxidos con respecto a las emulsiones con GA. Estos resultados indicaron que la GM

formó una membrana líquida más estructurada que dificultó la difusión de agentes prooxidantes y ésta membrana fue más densa al formarse con una doble capa de biopolímeros con carga opuesta lo que limitó aún más la difusión de los agentes prooxidantes hacia los glóbulos de aceite, obteniéndose una reducción en la velocidad de oxidación del aceite de linaza.

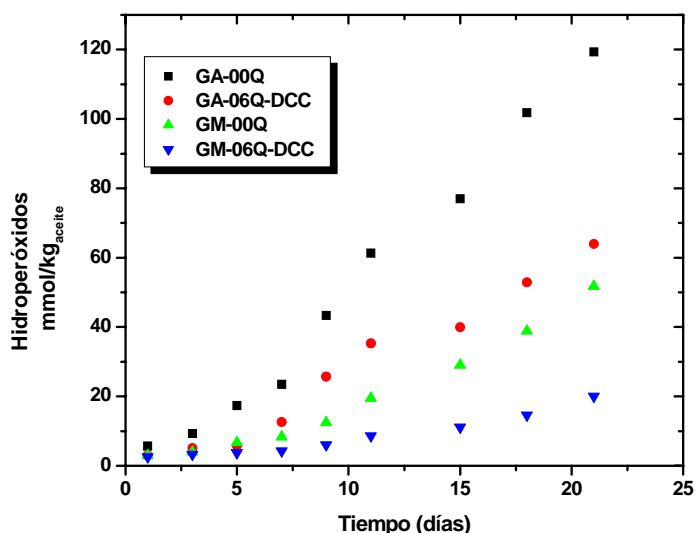


Figura 5.24. Hidroperóxidos en las emulsiones elaboradas con GA, GA-06Q-DCC, GM y GM-06Q-DCC.

Para determinar los parámetros cinéticos para la formación de hidroperóxidos se utilizaron los modelos de orden 0, 1 y 2, pero la correlación en algunos casos fue menor a 0.85; por lo tanto, se decidió utilizar el modelo general de orden m , encontrándose que éste, descrito por la ecuación 5.7 se ajustó mejor a los datos experimentales.

$$\frac{dC}{dt} = k_h C^m \quad (5.7)$$

Donde

C es la concentración de hidroperóxidos (mmol hidroperóxido/kg_{aceite})

k_h es la constante de reacción [días⁻¹ (mmol hidroperóxido/kg_{aceite})^{1-m}]

m es el orden de reacción (adimensional)

Al resolver la ecuación 5.7 por el método de separación de variables y despejar la concentración de hidroperóxidos se obtiene:

$$C = \left((1-m)k_h \right)^{\frac{1}{1-m}} t^{\frac{1}{1-m}} \quad (5.8)$$

Al realizar un ajuste no lineal de la gráfica C vs $t^{\frac{1}{1-m}}$ se determinaron m y k_h , estos resultados son mostrados en la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Parámetros cinéticos de la formación de hidroperóxido en emulsiones

Formulación	k_h [días ⁻¹ (mmol hidrop/kg aceite) ¹⁻ⁿ]	m	R^2
GA-00Q	2.693	0.207	0.989
GA-02Q-MT	2.745	0.162	0.982
GA-04Q-MT	2.864	0.134	0.990
GA-06Q-MT	3.449	0.025	0.982
GA-02Q-DCC	2.547	0.155	0.984
GA-04Q-DCC	2.266	0.167	0.981
GA-06Q-DCC	1.685	0.196	0.974
GM-00Q	0.915	0.361	0.993
GM-02Q-MT	0.866	0.319	0.993
GM-04Q-MT	0.705	0.343	0.954
GM-06Q-MT	0.644	0.244	0.968
GM-02Q-DCC	0.743	0.261	0.913
GM-04Q-DCC	0.893	0.143	0.984
GM-06Q-DCC	0.627	0.194	0.959

Si el orden de la reacción es cero significa que la velocidad con la que se forman los hidroperóxidos no depende de su concentración y se forman a una velocidad constante. Si el orden de reacción es uno quiere decir que la tasa de cambio de la concentración de hidroperóxidos es directamente proporcional (k_h) a dicha concentración. Los resultados de la tabla 5.13 indican que las emulsiones estabilizadas con GA presentaron un orden de reacción menor comparado con el obtenido para las emulsiones que contienen GM; esto significa que la velocidad de formación de hidroperóxidos depende en menor grado de su concentración. A medida que se incrementó la concentración de quitosano el orden de reacción disminuyó ligeramente en las emulsiones de GA elaboradas por el método de DCC. Las emulsiones

elaboradas con GA presentaron una constante de reacción mayor con respecto a las elaboradas con GM; por tal razón, las emulsiones elaboradas con GA presentaron una mayor oxidación. Estos resultados indican que la membrana interfacial que rodea a los glóbulos de aceite influyen directamente en la velocidad de formación de hidroperóxidos, porque todas las emulsiones se elaboraron y almacenaron bajo las mismas condiciones. Luego entonces la membrana interfacial limitó la difusión de agentes prooxidantes hacia el aceite de linaza.

Por otra parte es importante recordar que las emulsiones que contienen quitosano presentaron un incremento en la viscosidad (figuras 5.15 a 5.18), lo que disminuyó la movilidad de los glóbulos de aceite y la difusión de los agentes prooxidantes contenidos en la fase continua. El tamaño de partícula fue menor para las emulsiones elaboradas por el método de DCC, las interacciones electrostáticas entre las gomas y el quitosano posiblemente aumentaron la cantidad de sitios que contienen los complejos de arabinogalactana-proteína (AGP) y aumentó la capacidad de absorción de la goma alrededor de los glóbulos de aceite a la vez que se incrementó la viscosidad de la fase continua por la presencia del quitosano; probablemente las interacciones electrostáticas entre las gomas y el quitosano formaron una red mas compacta y densa que contribuyó a disminuir la difusión de agentes prooxidantes entre los glóbulos de aceite de linaza y el medio continuo. El potencial- ζ de las emulsiones también muestra una relación directa con el retardo de la oxidación del aceite de linaza, debido a que las emulsiones elaboradas con GM mostraron un cambio en la densidad de carga superficial, mostrando que de un valor negativo pasó a uno positivo y la velocidad de oxidación fue menor. Para retardar la oxidación de los lípidos es necesario que los materiales emulsionantes cumplan con las siguientes características: Mayor energía de activación durante el proceso de secado isotérmico, interacción electrostática entre dos biopolímeros con carga opuesta y presentar un cambio en el potencial- ζ , pero lo más importante es que uno de los biopolímeros tenga actividad superficial.

Por los resultados encontrados en ésta sección se decidió trabajar con sólo el 0.6% de quitosano para la elaboración de las microcápsulas. En 200 g de emulsión hay 20 g de gomas (10%) y 1.2 g

de quitosano (0.6%), lo que da una relación: $\frac{g_{goma}}{g_{quitosano}} = 16.7$

5.2.5. OXIDACIÓN EN MICROCÁPSULAS

La oxidación en las microcápsulas elaboradas a partir de emulsiones hechas por el método MT y por el método de DCC, se muestran en la figura 5.25. Las microcápsulas fueron almacenadas a condiciones ambientales: temperatura ambiente y humedad relativa del medio ambiente.

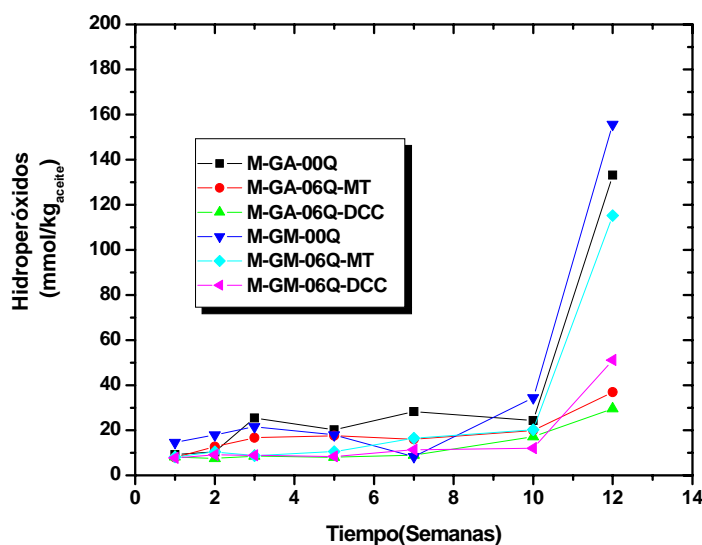


Figura 5.25. Hidroperóxidos en las microcápsulas elaboradas con el método MT y DCC.

Los resultados encontrados para las microcápsulas presentaron una tendencia diferente a la encontrada en las emulsiones. Las microcápsulas que contienen GA mostraron la menor formación de hidroperóxidos. Los biopolímeros presentan un comportamiento diferente cuando se encuentran en solución acuosa que cuando están en forma de un sólido vítreo. Los resultados obtenidos a través del modelo de Gordon-Taylor que permite estimar la T_g de las gomas con 0% de plastificante, y debido a que no fue posible medir dicha propiedad experimentalmente, muestran que la temperatura de transición vítrea es diferente para cada goma. La T_g estimada para la GA es de 908 K mientras que para la GM es de 697 K. Esto significa que el espacio intermolecular de la GA es menor y se necesita mayor energía para incrementar el movimiento inter e intramolecular para que el sistema pase del estado vítreo al estado gomoso. En el estado vítreo la movilidad molecular es menor comparada con la correspondiente al estado gomoso.

Las microcápsulas que contienen el 0.6% de quitosano elaboradas por el método de DCC presentaron un mayor retardo en la oxidación del aceite de linaza, como se observa en la figura 5.26.

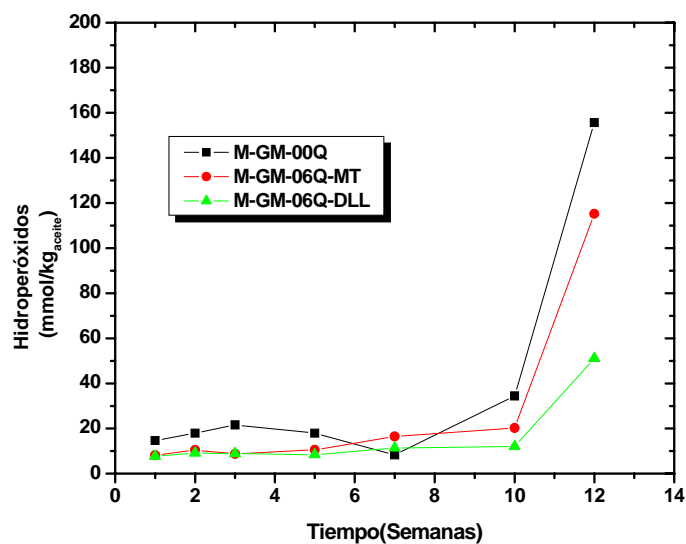
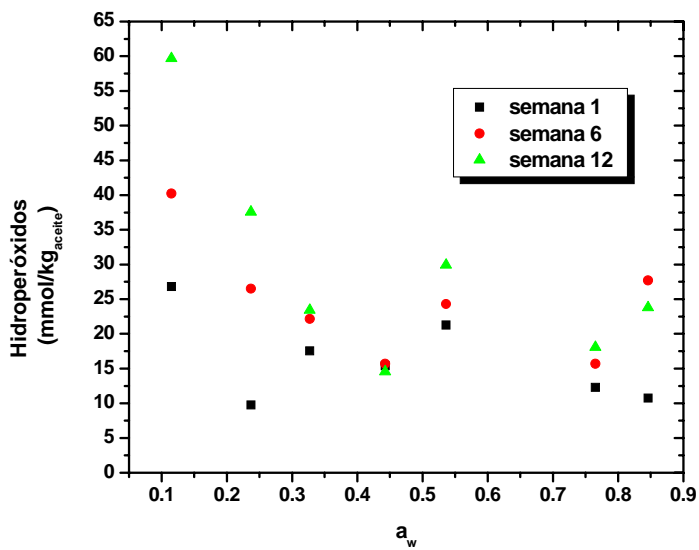
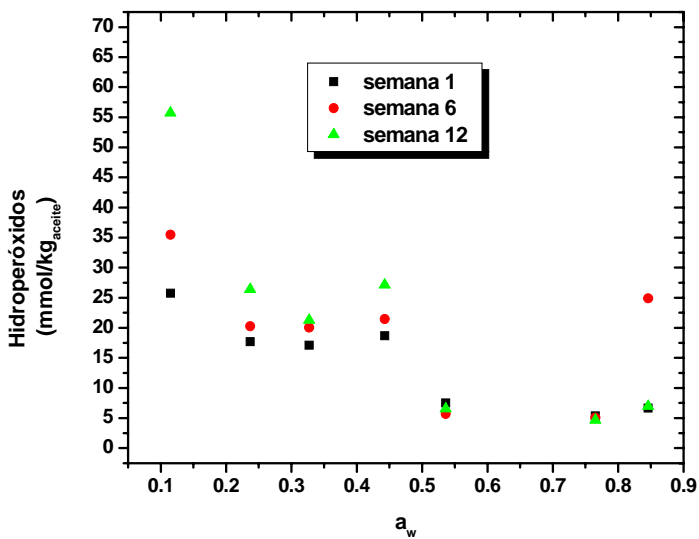


Figura 5.26. Hidroperóxidos en las microcápsulas elaboradas con GA por el método MT y DCC.

Los hidroperóxidos formados en las microcápsulas almacenadas a 30 °C y diferentes actividades acuosas (0.11-0.84) se muestran en la figura 5.27 y 5.28. Se midió la oxidación en las semanas 1, 6 y 12.

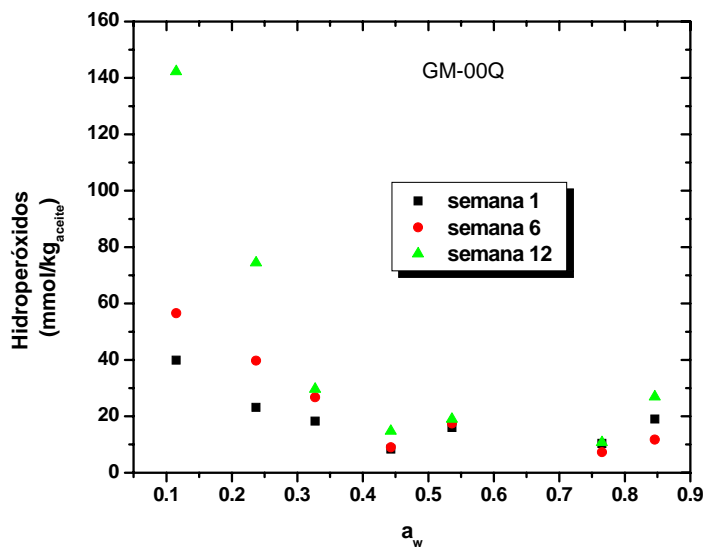


a)

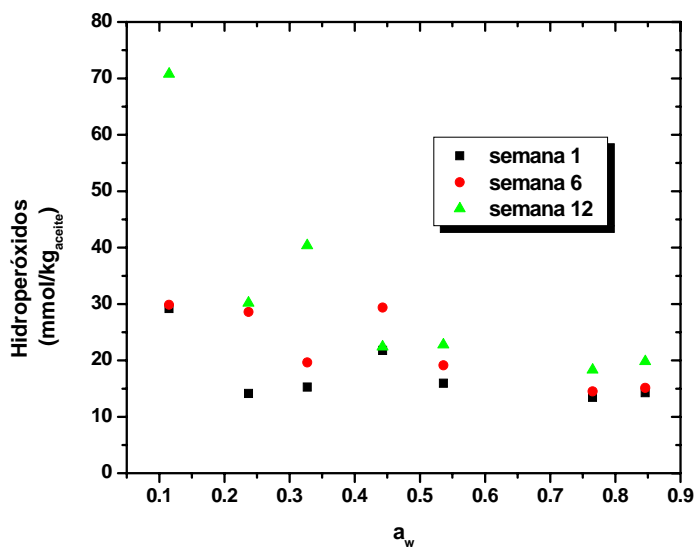


b)

Figura 5.27. Hidroperóxidos en microcápsulas a) M-GA-00Q y b) M-GA-06Q-DCC



a)



b)

Figura 5.28. Hidroperóxidos en microcápsulas a) M-GM-00Q y b) M-GM-06Q-DCC

La oxidación en las microcápsulas almacenadas a diferentes actividades acuosas medidas en la semana 12 se muestra en la figura 5.29

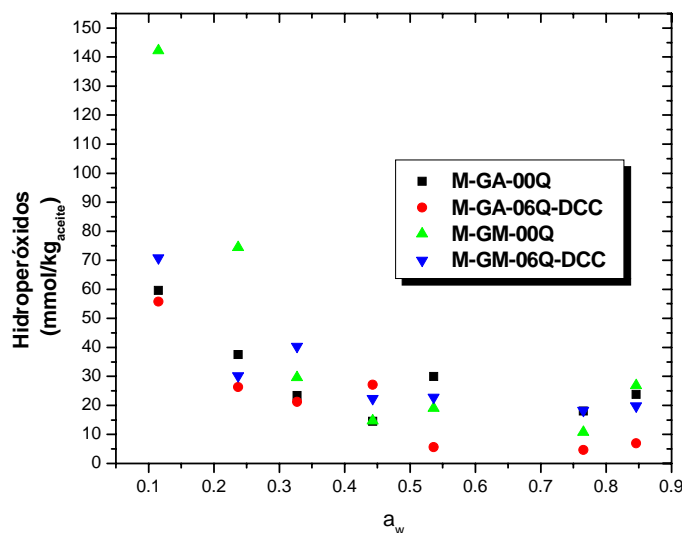


Figura 5.29. Hidroperóxidos en microcápsulas elaboradas por el método MT y DCC.

En las figuras 5.27 a 5.29 se muestra que existe un valor mínimo en la formación de hidroperóxidos. Esto quiere decir que si se almacenan las microcápsulas a actividades acuosas entre 0.3 y 0.4 la velocidad de degradación de los lípidos es menor. Estos datos coinciden con los valores encontrados para la monocapa adsorbida en las microcápsulas. Algunos investigadores como Karel (1967) y Labuza (1968) encontraron que la oxidación de los lípidos es menor a actividades acuosas (a_w) cercanas al valor de la monocapa de agua (a_w entre 0.2 - 0.3 para muchos alimentos), debido a que disminuye el efecto de quelación de radicales libres, el posible efecto catalítico de metales de transición, oxígeno singulete y la velocidad de la descomposición de los hidroperóxidos.

Las figuras 5.27 a 5.29 muestran que la oxidación del aceite de linaza almacenado a bajas a_w (sin formación de la monocapa), aumentó debido a una mayor difusión de oxígeno a través de la matriz polimérica; a una actividad acuosa intermedia (entre 0.32-0.44) se obtuvo un mínimo en la velocidad de formación de hidroperóxidos, en estas condiciones se tiene una monocapa absorbida que actúa como una barrera contra la difusión de oxígeno. A valores mayores de a_w (especialmente a actividades mayores a 0.76) se tiene un efecto plastificante del agua que abate la temperatura de transición vítrea incrementando a su vez la movilidad de la matriz, originando una

pérdida en la morfología. Esto se demostrará a través del análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido – MEB -. Al perderse la estructura individual de las microcápsulas se formó una placa de material polimérico, perdiendo así la funcionalidad de las microcápsulas, además de que el área de transferencia se redujo sustancialmente y todo esto propició una reducción en la velocidad de formación de hidroperóxidos. La actividad acuosa es importante debido a que modifica la temperatura de transición vítrea, porque el agua actúa como plastificante provocando un rearrreglo molecular que puede impactar directamente en la velocidad de degradación, debido a que incrementa o disminuye la difusión de los agentes prooxidantes hacia el aceite de linaza encapsulado.

5.2.6. CARACTERIZACIÓN DE MICROCÁPSULAS

5.2.6.1. Eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación se determinó con la ecuación 4.1. Los resultados se muestran en la tabla 5.14

Tabla 5.14 Eficiencia de encapsulación del aceite de linaza en las microcápsulas.

Formulación	Eficiencia de Encapsulación (%)	Formulación	Eficiencia de Encapsulación (%)
M-GA-00Q	63.89	M-GM-00Q	67.38
M-GA-06Q-MT	72.55	M-GM-06Q-MT	76.89
M-GA-06Q-DCC	77.84	M-GM-06Q-DCC	86.81

Estos resultados pueden ser correlacionados con los obtenidos para la energía de activación del proceso de secado. Los materiales que mostraron la forma de la curva tipo 1 durante el secado isotérmico y la mayor energía de activación presentaron la mayor eficiencia de encapsulación. Estos resultados refuerzan la hipótesis de la formación de una red fina y densa que limita la difusión del agua y por consiguiente cualquier sustancia que tenga un tamaño igual o mayor que el agua; por lo tanto, a mayor energía de activación mayor es la eficiencia de encapsulación,

siempre y cuando el biopolímero utilizado presente actividad superficial, capaz de formar y estabilizar emulsiones.

5.2.6.2. Microestructura

En la figura 5.30 se muestran las micrografías obtenidas para las microcápsulas elaboradas con GA. Las micrografías para la GM no mostraron diferencias morfológicas importantes. Durante el secado por aspersión puede ocurrir un colapso estructural que conlleva a una disminución en el volumen incrementando el apelmazamiento de los polvos secos y una pérdida de porosidad (Chuy y Labuza, 1994).

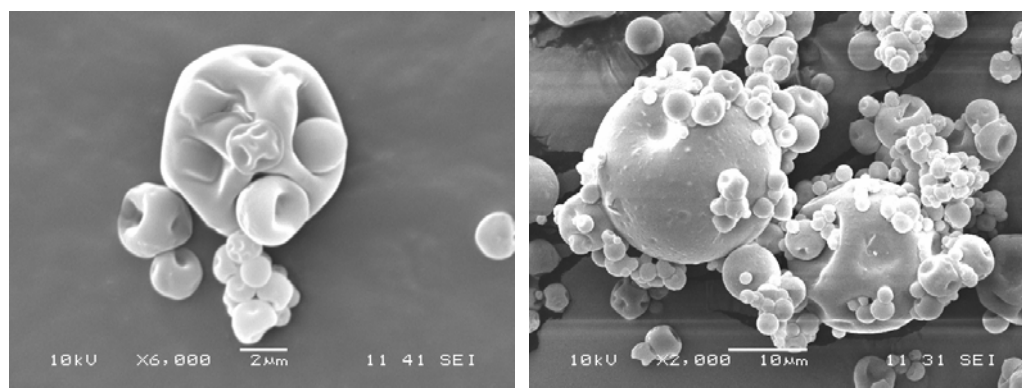


Figura 5.30. Micrografías de la morfología para las microcápsulas M-GA-00Q.

En la figura 5.31 y 5.32 se muestran las micrografías para las microcápsulas M-GA-06Q-MT y M-GA-06Q-DCC. Se aprecia un cambio morfológico importante. Las microcápsulas elaboradas con el método de Deposición Capa por Capa presentan algunas microcápsulas menores a un micrómetro en la superficie de las microcápsulas más grandes, probablemente sean microcápsulas de quitosano.

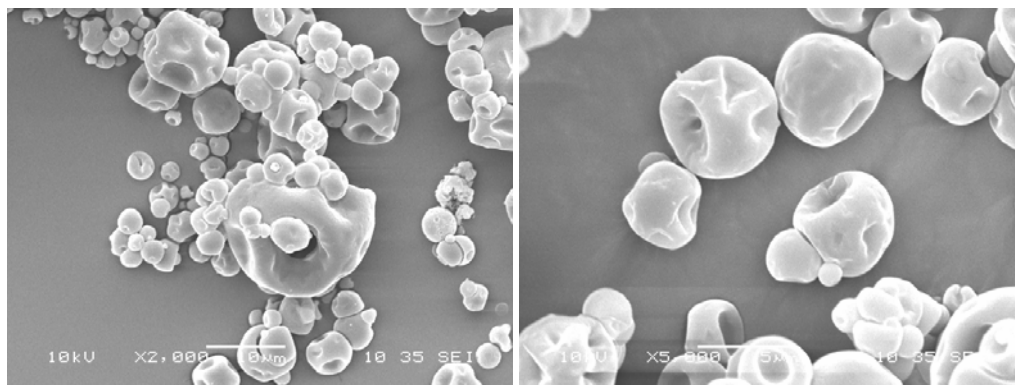


Figura 5.31. Micrografías de la morfología para las microcápsulas M-GA-06Q-MT.

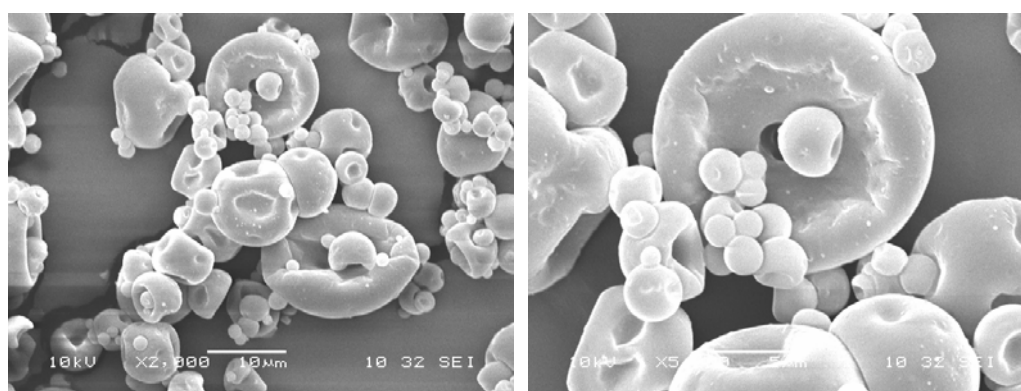


Figura 5.32. Micrografías de la morfología para las microcápsulas M-GA-06Q-DCC.

En la figura 5.33 la presencia de microcápsulas menores a un micrómetro es más notoria, probablemente estas microcápsulas estén formadas por quitosano ya que en estos sistemas el potencial zeta tiene una densidad de carga superficial positiva (en la emulsión, +4.4 mV) en solución acuosa. En todas las muestras el tamaño es polidisperso obteniéndose tamaños desde 1 hasta 20 micrómetros.

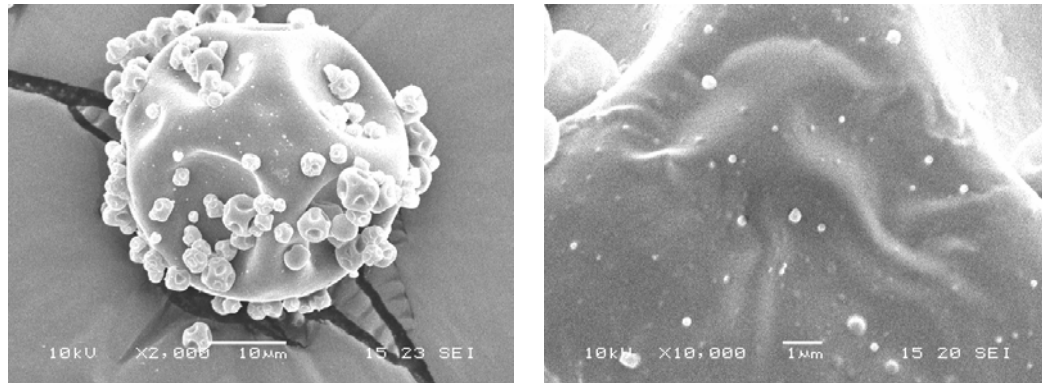


Figura 5.33. Micrografías de la morfología para las microcápsulas M-GM-06Q-DCC.

Cuando las microcápsulas son almacenadas a actividades acuosas altas, existe un cambio físico manifestado como un colapso estructural y un incremento en la movilidad molecular de la matriz de la microcápsula que conlleva a la pérdida completa de la estructura individual y la formación de una placa, provocando que las microcápsulas pierdan su funcionalidad. Esto se aprecia en las figuras 5.34 y 5.35. Varios cambios en las características químicas, físicas y biológicas en los alimentos pueden ocurrir durante el procesamiento y almacenamiento (Karel y col., 1993). La aplicabilidad de la teoría de transición vítrea en los alimentos busca proveer estabilidad, al entender el papel de la transición vítrea y la movilidad de los reactantes en las reacciones de oxidación (Bell y Hageman, 1994). Por abajo de la temperatura de transición vítrea, el material se encuentra en un estado vítreo, es un sólido rígido y quebradizo; por arriba de la temperatura de transición vítrea el material pasa al estado gomoso y si la cantidad de plastificante es la adecuada, el movimiento molecular se incrementa provocando una pérdida en la estructura (Bell y Hageman, 1994).

5.3. PARÁMETROS TERMOOXIDATIVOS EN MICROCÁPSULAS Y ACEITE DE LINAZA

Los resultados de las mediciones calorimétricas obtenidos para el aceite de linaza se muestran en la figura 5.36, donde, a medida que aumentó la rampa de calentamiento la temperatura máxima del proceso oxidativo (T_m) fue mayor.

Se observa un pico endotérmico alrededor de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$; Éste pico representa la energía del proceso de fusión del aceite de linaza. La temperatura máxima del pico que representa el proceso de oxidación se muestra en el intervalo de 135 a $176\text{ }^{\circ}\text{C}$ y depende de la rampa de calentamiento utilizada.

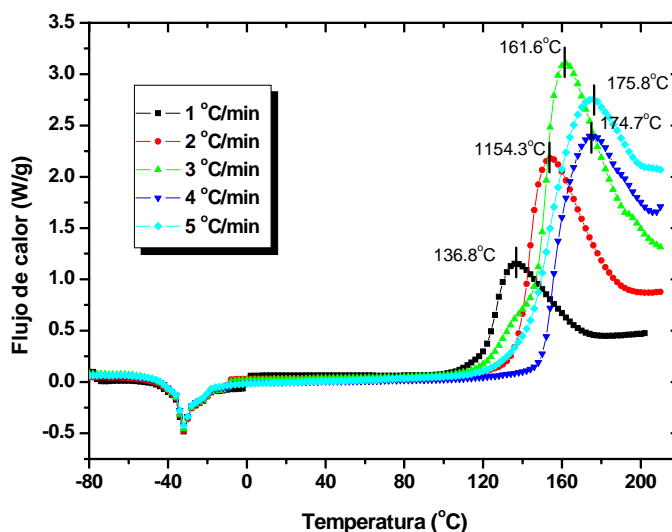


Figura 5.36. Termogramas del aceite de linaza

En la figura 5.37 se muestran los termogramas obtenidos para las microcápsulas del aceite de linaza con goma arábica sin quitosano (M-GA-00Q). Los termogramas obtenidos para todas las microcápsulas mostraron una tendencia similar. Alrededor de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestra un pico pequeño que representa el aceite superficial de cada microcápsula. Para eliminar el aceite superficial se realizó una extracción de dicho aceite; se colocó 1 gramo de microcápsulas con 20 mL de isooctano y se mantuvo una agitación constante por 20 minutos, posteriormente se separó el

isooctano con el aceite superficial y se dejaron las microcápsulas a temperatura ambiente hasta que todo el isooctano remanente se evaporó. Las muestras analizadas por calorimetría diferencial de barrido mostraron que el primer pico desapareció de los termogramas (figura 5.38). Todas las microcápsulas presentaron el mismo comportamiento.

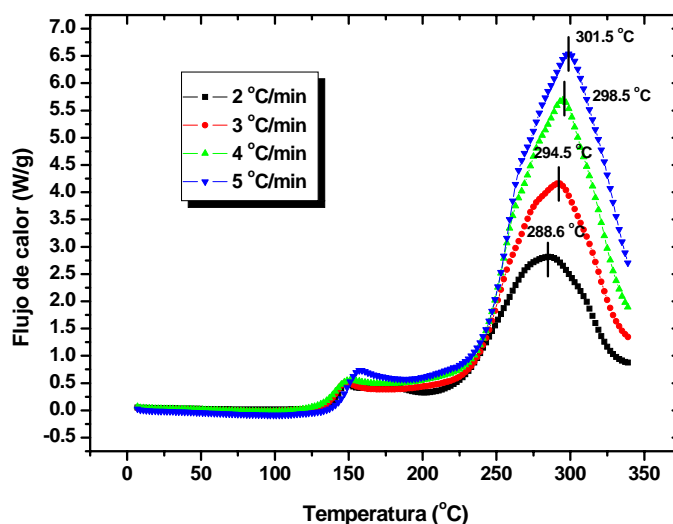


Figura 5.37. Termogramas obtenidos de las microcápsulas M-GA-00Q con aceite superficial.

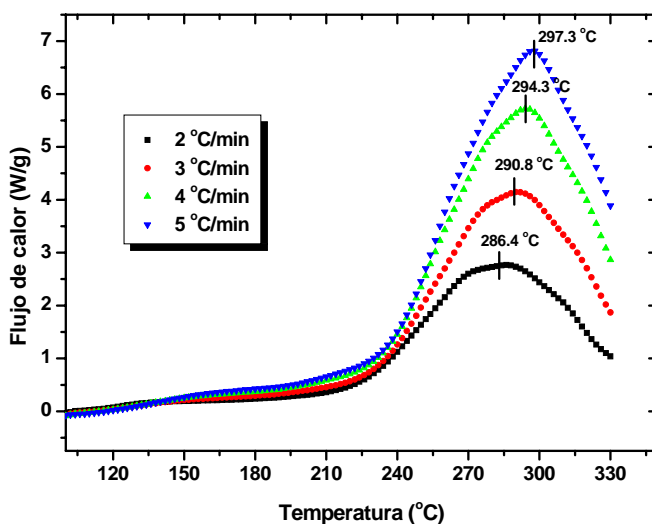


Figura 5.38. Termogramas obtenidos de las microcápsulas M-GA-06Q sin aceite superficial.

En la tabla 5.15 y 5.16 se muestran los resultados de las temperaturas del pico máximo obtenidas a partir de los termogramas para el aceite de linaza y las microcápsulas, respectivamente.

Tabla 5.15. Temperatura máxima del proceso de oxidación del aceite de linaza a diferentes β .

β (°C/min)	T_m (°C)
1	136.75
2	154.31
3	161.65
4	174.75
5	175.77

Tabla 5.16. Temperatura máxima del proceso de oxidación de las microcápsulas a diferentes β

	M-GA00Q	M-GA-06Q-MT	M-GA-06QDCC
β (°C/min)	T_m (°C)	T_m (°C)	T_m (°C)
2	288.6	286.38	286.03
3	294.52	290.82	290.66
4	298.51	294.32	293.4
5	301.47	297.34	295.86

	M-GM00Q	M-GM-06Q-MT	M-GM-06QDCC
β (°C/min)	T_m (°C)	T_m (°C)	T_m (°C)
2	281.36	278.9	278.99
3	288.75	287.81	285.05
4	294.06	291.79	288.18
5	300.12	292.54	288.96

Para determinar la energía de activación del proceso térmico oxidativo se utilizaron las ecuaciones A.2.14 (método de Flynn-Wall-Ozawa, F-W-O), 2.19 a 2.21 (corrección al método de Flynn-Wall-Ozawa) y A.3.8 (método de Kissinger). Los resultados se muestran en las tablas 5.17 y 5.18. La energía de activación para el aceite de linaza es de 53.63 (kJ/mol). La energía de

activación para las microcápsulas elaboradas con GA son mayores comparadas con la GM. Esto probablemente se debe a que la temperatura de transición vítrea de la GA es mayor con un menor espacio inter e intramolecular que dificulta la movilidad de los agentes prooxidantes como el oxígeno. Es evidente que los biopolímeros actúan como una barrera contra la difusión de oxígeno, ya que la energía de activación aumenta con la goma arábica y al utilizar una mezcla de goma arábica y quitosano la energía de activación es mayor cuando las microcápsulas están formadas por emulsiones elaboradas por el método de deposición electrostática capa por capa.

Si la gráfica $\log|\ln(\alpha)|$ vs $\log(\beta)$ presenta una tendencia lineal entonces el orden de reacción es uno. Para calcular α se debe calcular el área bajo la curva de cada termograma, para todo el proceso oxidativo en todo el intervalo de temperaturas, A y el calor fraccional se calcula desde la temperatura donde comienza la oxidación hasta la temperatura máxima del proceso oxidativo, a. Los resultados se muestran en la figura 5.39.

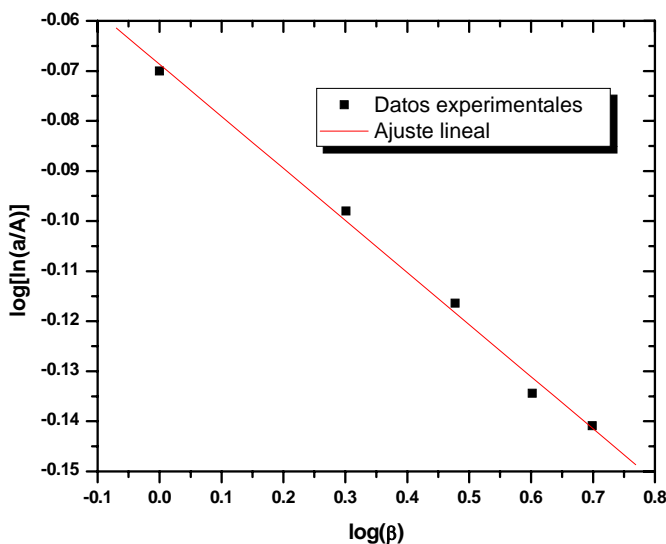


Figura 5.39 Relación obtenida para $n=1$ en las microcápsulas de GA-06Q-MT.

La figura 5.39 muestra una tendencia lineal para los resultados de los termogramas obtenidos para las microcápsulas GA-06Q-MT, lo que comprueba que la cinética de reacción para el

proceso termooxidativo es de primer orden, todas las microcápsulas y el aceite de linaza presentaron un comportamiento similar.

Tabla 5.17. Energía de activación y constante cinética del proceso termooxidativo del aceite de linaza.

	Aceite de linaza		
	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger
$E_{a,o}$ (Kj/mol)	57.05	52.84	53.61
Z (1/min)	2.251 x10 ⁵		

Tabla 5.18. Energía de activación y constante cinética del proceso termooxidativo del aceite de las microcápsulas.

	M-GA00Q			M-GA06Q-MT			M-GA06Q-DCC		
	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger
$E_{a,o}$ (kJ/mol)	181.21	181.46	181.09	211.54	213.35	213.03	235.96	239.00	238.71
Z (1/min)	9.34 x10 ¹⁵			1.30 x10 ¹⁹			3.54 x10 ²¹		
	M-GM00Q			M-GM06Q-MT			M-GM06Q-DCC		
	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger	F-W-O	F-W-O Corrección	Kissinger
$E_{a,o}$ (kJ/mol)	124.3 3	121.95	121.36	150.78	149.68	149.25	209.36	211.86	210.86
Z (1/min)	2.65x10 ¹⁰			1.35 x10 ¹³			1.32 x10 ¹⁹		

Con los valores obtenidos para $E_{a,o}$ y Z se puede determinar el valor de la constante de reacción y el tiempo de vida media; al suponer una cinética de primer orden (Apéndice 2), se utilizan las ecuaciones A.4.8 y A.4.9. Los resultados se muestran en la tabla 5.19.

Tabla 5.19. Constante cinética y tiempo de vida media para el aceite de linaza y microcápsulas.

	Aceite de linaza (T constante = 247 °C)	M-GA00Q (T constante = 247 °C)	M-GA06Q-MT (T constante = 247 °C)	M-GA06Q-DCC (T constante = 247 °C)
$K_o(\text{min}^{-1})$	1.1064	0.00602	0.005185	0.0037
$\tau_{1/2}(\text{min})$	0.6265	115.19	133.66	186.724
		M-GM00Q (T constante = 247 °C)	M-GM06Q-MT (T constante = 247 °C)	M-GM06Q-DCC (T constante = 247 °C)
$K_o(\text{min}^{-1})$		0.01711	0.01376	0.008673
$\tau_{1/2}(\text{min})$		40.53	50.37	79.92

Los resultados de la tabla 5.19 representan una simulación de trabajo a condiciones isotérmicas del proceso térmico oxidativo; es decir, si las muestras se almacenaran a una temperatura de 247 °C, el tiempo de vida media (el tiempo en que se consume la mitad del reactivo) para el aceite de linaza es de 0.6 minutos mientras que las microcápsulas M-GA-06Q-DCC presentan el mayor tiempo de vida media 186.7 minutos.

Las microcápsulas que presentaron los mayores valores de energía de activación ($E_{a,o}$) del proceso termooxidativo mostraron un tiempo de vida media mayor. Es evidente que los biopolímeros actúan como una barrera contra la difusión de oxígeno en las microcápsulas. Resulta interesante la relación de la energía de activación con la temperatura de transición vítrea, parece ser que a mayor T_g la $E_{a,o}$ es más alta. La GA mostró una mayor T_g , comparada con la goma de mezquite predicha por el modelo de Gordon-Taylor; se requiere de mayor energía para que se incremente el movimiento de segmentos en las moléculas del biopolímero, por lo tanto se cree que la difusión de agentes prooxidantes es menor en el estado vítreo que en el estado gomoso. En la sección 5.2.5, se muestran los resultados de la medición de hidroperóxidos

encontrándose que las microcápsulas que contienen GA presentan la mayor estabilidad contra la oxidación del aceite de linaza.

Este método es rápido para determinar qué matrices poliméricas actúan como una barrera contra la difusión de oxígeno, logrando así una mejor estabilidad contra la degradación de lípidos.

6. CONCLUSIONES

El uso del TGA garantizó obtener condiciones isotérmicas durante el proceso de secado. La MD-10, GM, GA, GA-06Q y GM-06Q presentaron curvas del tipo 1 y sufrieron encogimiento; las correlaciones para determinar el volumen, área de transferencia y densidad durante el secado en función de la humedad, no son lineales (polinomios de segundo orden). La AH mostró un comportamiento entre el tipo 2 y tipo 3 y se encontró que este material no sufrió encogimiento. El cálculo de la energía de activación del proceso de secado isotérmico permite seleccionar de forma cuantitativa los materiales que forman una red fina y densa que disminuye la difusión de agua, incrementan la eficiencia de encapsulación y es uno de los parámetros más importantes a considerar para retardar la velocidad de oxidación en lípidos.

El valor de la temperatura de transición vítrea predicho por el modelo de Gordon-Taylor para GA es mayor que el obtenido para la GM, por lo tanto, entre mayor sea la temperatura de transición vítrea se requerirá de mayor energía para pasar de un estado vítreo amorfo a un estado gomoso, ya que en el primero la difusión de agentes prooxidantes disminuye porque la movilidad molecular de las especies químicas en la matriz polimérica es menor.

Las isoterms de sorción mostraron la formación de una monocapa adsorbida a actividades acuosas entre 0.32 y 0.44, en estas condiciones de almacenamiento se presentó una disminución en la velocidad de oxidación del aceite de linaza debido a que la monocapa de agua actúa como una barrera contra la difusión de oxígeno, por lo que éste debe adsorberse en las capas de agua, después difundirse a través del agua y finalmente pasar a través de la matriz biopolimérica para llegar a los glóbulos de aceite que están incrustados en dicha matriz. Si las microcápsulas se almacenan a altas actividades acuosas se pierde la funcionalidad debido a que la matriz polimérica se colapsa y se forma una placa conformada de material polimérico y aceite de linaza.

Todas las emulsiones exhibieron curvas de flujo correspondientes a materiales “estructurados” que son caracterizados por mostrar una viscosidad newtoniana a bajas tasas de corte, una región pseudoplástica en regiones intermedias de tasa de corte y una región viscosa newtoniana a altas

tasas de corte. El modelo de Carreau-Yasuda describió adecuadamente la dependencia de soluciones dispersas con respecto a la tasa de corte y fue el modelo que mejor ajustó los datos experimentales. En general al incrementar la concentración de quitosano el tiempo de relajación aumentó, la emulsión necesitó mayor tiempo para disgregarse o formar floculos más pequeños que significan el rompimiento de interacciones. El mismo comportamiento se observó tanto en emulsiones con GA y GM.

Las micrografías obtenidas a partir de la microscopía electrónica de barrido permiten correlacionar los resultados de la energía de activación del proceso de oxidación con la morfología de las microcápsulas. La mayor energía de activación del proceso termooxidativo corresponde a las microcápsulas elaboradas con GA, las micrografías muestran una gran diferencia entre las microcápsulas elaboradas con GA y GM porque a las mismas condiciones de almacenamiento (altas a_w) las microcápsulas que contienen GM pierden completamente su estructura, demostrando que la T_g es menor comparada con las microcápsulas con GA.

El calorímetro diferencial de barrido es una herramienta que permite obtener información del proceso de oxidación de aceites y microcápsulas de una manera rápida. El uso de uno o más biopolímeros como materiales de pared en microcápsulas disminuye la difusión de agentes prooxidantes hacia el interior de las microcápsulas e incrementa la protección de la fase activa.

Por los resultados presentados en este trabajo se demuestra que es posible modificar y manipular las membranas interfaciales líquidas (emulsiones) o sólidas (microcápsulas) para disminuir la degradación del lípido encapsulado, debido a que las características de las propiedades termofísicas inducen cambios en tamaño de partícula, viscosidad, eficiencia de encapsulación, morfología y la velocidad de degradación del aceite de linaza.

7. PERSPECTIVAS A FUTURO.

Al término de este proyecto de investigación, es recomendable proponer algunos temas que considero interesantes para seguir investigando. En primer lugar, sería conveniente realizar un estudio que permita determinar la temperatura de transición vítrea en los biopolímeros utilizando otras técnicas como son el análisis dinámico mecánico y la reología, también es importante establecer si el glicerol actúa como antiplastificante ya que en los sistemas que se trabajaron no se pudo determinar la T_g a bajas concentraciones y su posible efecto antiplastificante. Esto sería de utilidad para reafirmar los resultados y conclusiones a los que se llegaron en la parte de temperatura de transición vítrea.

En segundo lugar, convendría continuar la investigación de la estabilidad térmico oxidativa de otros sistemas encapsulados para determinar el alcance de la técnica por calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico pero también hacerlo a condiciones isotérmicas, para conocer las desviaciones que se tienen al hacerlo de una forma u otra, y poder conocer las ventajas y desventajas que ofrecen cada uno de ellos.

En tercer lugar, si se pudiese cuantificar el oxígeno consumido durante la oxidación del aceite de linaza emulsionado o microencapsulado, mediante cromatografía de gases, se podría establecer una cinética de oxidación más completa que la realizada en este estudio.

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

8. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por el financiamiento parcial de este trabajo a través del convenio U45992-Z.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Anandaraman S., Reineccius G.A. 1986. Stability of encapsulated orange peel oil. *Food Technology* 40 (11), 88-93.
- Adhikari B., Howes T., Bhandari B.R., Yamamoto S. y Truong V. 2002. Application of a simplified method based on regular regime approach to determine the effective moisture diffusivity of mixture of low molecular weight sugars and maltodextrin during desorption. *Journal of Food Engineering* 54: 157-165.
- Allen J.C. y Hamilton R.J. 1994. Rancidity in Foods. Third edition, Ed. Blackie Academic & professional. London: Applied Science Publishers Ltd.
- Aronson W.J., Glaspy J.A., Reddy S.T., Reese D. y Bagga D. 2001. Modulation of omega-3/omega-6 polyunsaturated relations with dietary fish oils in men with prostate cancer. *Urology* 58(2), 283-288.
- Báez-González J.G., Pérez-Alonso C., Beristain C.I., Vernon-Carter E.J. y Vizcarra-Mendoza M.G. 2004. Effective moisture diffusivity in biopolymers drops by regular regime theory. *Food Hydrocolloids* 18, 325-333.
- Bangs W.E. y Reineccius G.A. 1990. Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *Journal of Food Science* 55 (5), 1356-1358.
- Bell L.N. y Hageman M.J. 1994. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: aspartame degradation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 42, 2398-2401.

- Bell L.N. y Labuza T.P. 2000. Moisture Sorption Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use. Second Edition, American Association of Cereal Chemists, Inc. Published. Pp. 33-36.
- Beristain C.I. y Vernon-Carter E.J. 1994. Utilization of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology* 12, 1727-1733.
- Beristain C.I., García H.S. y Vernon-Carter E.J. 2001. Spray-dried encapsulation of cardamom (*Ellearia cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensmittel Wissenschaft and Technologie*. 34, 398-401.
- Beristain C.I., Azuara E. y Vernon-Carter E.J. 2002. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *Journal Food Science* 67, 206-211.
- Bizot H. 1983. Using the GAB model to construct sorption isotherms. En Physical Properties of Foods. Jowitt R. Escher y Vos G. (Ed). Applied Science Publishers. 43-54.
- Bhandari B.R. y Howes T. 1999. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering* 40, 71-79.
- Braverman J.B.S. 1980. Introducción a la Bioquímica de los Alimentos. Editorial el Manual Moderno S.A. de C.V. México.
- Chaiyasit W., Silvestre M.P.C., McClements J.D. y Decker E.A. 2000. Ability of surfactant hydrophobic tail group size to alter lipid oxidation in oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48, 3077-3080.

- Chen, Y.C., Wang C.H., Lai L.S. y Lin K.W. 2003. Rheological properties of chitosan and its interaction with porcine myofibrillar proteins as influenced by chitosan's degree of deacetylation and concentration. *Journal of Food Science* 68, 826-831.
- Chuy L.E. y Labuza T.P. 1994. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *Journal of Food Science* 59, 43-46.
- Clifford H., Mehmet C. T. y Yingying X. 2006. Flaxseed. *Advances in Food and Nutrition Research* 51, 1-97.
- Coma V., Martial-Gros A., Garreau S., Copinet A., Salin F. y Deschamps A. 2002. Edible antimicrobial films based on chitosan matrix. *Journal of Food Science* 67, 1162-1169.
- Connor W. E. 2000. Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *American Journal of Clinical Nutrition* 71 (suppl.1) 171S- 175S.
- Coupland J.N. y McClements D.J. 1996. Lipid oxidation in food emulsions. *Trends in Food Science & Technology* 7, 83-91.
- Crank J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press. Oxford University Press.
- Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A. y Sánchez-Jiménez P.E. 2005. Dependence of the preexponential factor on temperature errors in the activation energies calculated by assuming that A is constant. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82,671-675.
- Cuneen J.I. y Smith F. 1948a. The constitution of mesquite gum. Part I. Isolation of 6- and 4-glucuronosidogalactose. *Journal of the Chemical Society* 227, 1141-1146.
- Cuneen J.I. y Smith F. 1948b. The constitution of mesquite gum. Part II. Methylated mesquite gum. *Journal of the Chemical Society* 228, 1146-1157.

- Desobry S.A, Netto F.M. y Labuza T.P. 1997. Comparison of spray-drying, drum-drying and freeze-drying for β -carotene encapsulation and preservation. *Journal of Food Science* 62, 1158-1162.
- Dickinson E. y Pawlowsky K. 1996. Rheology as a probe of protein-polysaccharide interactions in oil-in-water emulsions. *En: Gums and Stabilizers for the Food Industry* 8. Oxford Universty Press, Inglaterra.
- Dickinson E. 1988. The role of hydrocolloids in stabilizing particulate dispersions and emulsions. *En Gums and Stabilizers for the Food Industry* 8. Phillips G. O., Wedlock D.J. y Williams P. A. (Ed). Oxford, UK:IRL Press. Vol.4. pp 249-263.
- Dickinson E. 1992. An Introduction to Food Colloids. Oxford, UK: University Press. Capítulo 1.
- Dickinson E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids* 17, 25-39.
- Djordjevic D., Cercaci L., Alamed J., McClements D.J. y Decker E.A. 2007. Chemical and physical stability of citral and limonene in sodium dodecyl sulfate-chitosan and gum arabic-stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 55, 3585-3591.
- Donnelly J.L., Decker E.A. y McClementes D.J. 1998. Iron-catalyzed oxidation of menhaden oil as affected by emulsifiers. *Journal of Food Science* 63(6), 997-1000.
- Dziezak J.D. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology* 42, 136-140, 142-143, 146-148, 151.
- Fennema O.R. 2000. Química de los Alimentos. 2ª. Ed. Editorial Acribia, España.

- Garti N. y Eichman D. 1993. Hydrocolloids as food emulsifiers and stabilizers. *Food Structure* 12, 411-426.
- Fredheim G.E. y Christensen B.E. 2003. Polyelectrolyte complexes: Interactions between lignosulfonate and chitosan. *Biomacromolecules* 4, 232- 239.
- Genot C., Meynier. y Riaublanc A. 2003. Lipid oxidation in emulsions. En *Lipid Oxidation Pathways*. Kamal-Eldin A. (Ed) AOAC Press, Champaign, Illinois.
- Goycoolea F.M. Calderón de la Barca A.M. Valderrama J.G. Valenzuela J.R. Hernández G. 1998. Processing and functional behaviour of low-tannin mesquite gum. En *Gums and Stabilizers for the food industry 9*. Williams P. A. y Phillips G. O. (Ed). Royal Society of Chemistry. Cambridge. 305-313.
- Gu Y.S., Decker E.A. y McClements D.J. 2004. Influence of pH and κ -carrageenan concentration on physicochemical properties and stability of β -Lactoglobulin-stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 52, 3626-3632.
- Gunstone F.D. y Padley F.B. 1997. *Lipid technologies and applications*. Ed. Marcel Decker, Inc, New York.
- Halliwell B., Murcia M.A., Chirico S. y Aruoma O.I. 1995. Free radicals and antioxidants in food and in vivo: What they do and how they work. *Critical Review of Food Science Nutrition* 35, 7-20.
- Harel Z., Gascon G., Riggs S., Vaz R., Brown W. y Exil G. 2002. Supplementation with omega-3 polyunsaturated fatty acids in the management of recurrent migraines in adolescents. *Journal Adolescent Health* 31(2), 154-161.

- Harper R., Edwards M.C. y Jacobson T.A. 2006. Flaxseed oil supplementation does not affect plasma lipoprotein concentration or particle size in human subjects. *Journal of Nutrition* 136, 2844-2848.
- Hearn T.L., Sgoutas S.A., Hearn J.A. y Sgoutas D.S. 1987. Polyunsaturated fatty acids and fat in fish flesh for selecting species for health benefits. *Journal of Food Science* 52, 1209-1212.
- Heinzelmann K. y Franke K. 1999. Using freezing and drying techniques of emulsions for the microencapsulation of fish oil to improve oxidation stability. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 12, 223-229
- Holčapek M., Bandera P., Zderadička P. y Hrubá L. 2003. Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plants oil using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1010, 195-215.
- Hu M., McClements D.J. y Decker E.A. 2003. Impact of whey protein emulsifiers on the oxidative stability of salmon oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 51, 1435-1439.
- Hung P., Gu J.Y., Kaku S., Yunoki S., Ohkura K., Ikeda I., Tachibana H., Sugano M., Yazawa K. y Yamada K. 2000. Dietary effects of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid esters on lipid metabolism and immune parameters in Sprague-Dawley rats. *Bioscience Biotechnology Biochemical* 64 (12), 2588-2593.
- Imagi J., Kako N.D., Nakanishi K. y Matsuno R. 1990. Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. *Journal of Food Engineering* 12, 207-222.

- Imagi J., Yamashita D., Adachi S. y Matsuno R. 1992. Retarded oxidation of liquid lipids entrapped in matrixes of saccharides or proteins. *Biotechnology Biochemical*. 56 (8), 1236-1240.
- Inazu T. y Iwasaki K. 2000. Mathematical evaluation of effective moisture diffusivity in fresh Japanese noodles by regular regime theory. *Journal of Food Science* 65 (4), 440-444.
- Islam A.M., Phillips G.O., Sljivo A., Snowden M.J., y Williams P.A. 1997. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids* 11 (4), 493-505.
- Judie D. 1988. Microencapsulation and encapsulated ingredients. *Food Technology* 136-144.
- Kagami Y., Sugimura S., Fujishima N., Matsuda K., Kometani T. y Matsumura Y. 2003. Oxidative stability, structure, and physical characteristics of microcapsules formed by spray drying of fish oil with protein and dextrin wall materials. *Journal of Food Science* 68 (7), 2248-2255.
- Karel M. 1975. Water activity and food preservation. En: Physical Principles of Food Preservation. Principles of Food Science part 2. M. Karel, O.R. Fennema y D.B. Lund (Ed). Marcel Dekker, Nueva York pp. 237-263.
- Karel M. 1980. Lipid oxidation, secondary reactions and water activity of foods. En Autooxidation in Foods and Biological Systems. Simic H. G. y Karel M. (Ed) pp 191-206.
- Karel M., Buera M. P., Roos Y. 1993. Effects of glass transition on processing and storage. En: Blanshard JMV, Lillford PJ editors, The Glassy State of Foods. Loughborough, Leicestershire, England: Nottingham University Press. pp 13-34.

- Karel M., Labuza T.P. y Maloney J.F. 1967. Chemical changes in freeze-dried foods and model systems. *Cryobiology* 3, 288-296.
- Kasprzycka-Guttman T., Jarosz-Jarszewska M. y Litwinienko G. 1995. Specific heats and kinetic parameters of thermo-oxidative decomposition of peanut oil. *Thermochimica Acta* 250, 197-205.
- Keeney M. 1962. Secondary degradation products. En Symposium on Foods: Lipids and their Oxidation. Editor Schultz H.W., Day E. A. y Sinnhuber R.O. (Ed). The Avi Publishing Company, Inc. p. 82.
- Kenyon M.M. 1995. Modified starch, maltodextrin, and corn syrup as wall materials for food encapsulation. En. Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. Risch S.J. y Reineccius G.A. (Ed). Washington D.C.: ACS Symposium Series 590, American Chemical Society. pp. 42-50.
- Keogh M.K., O’Kennedy B.T., Kelly J., Auty M.A., Kelly P.M., Fureby A. y Haahr A.M. 2001. Stability to oxidation of spray-dried fish oil powder microencapsulated using milk ingredients. *Journal of Food Science* 66 (2), 217-224.
- King A.H. 1995. Encapsulation of food ingredients: A review of available technology focusing on hydrocolloids. En: Encapsulation and Controlled Release for Food Ingredients. Isch S.J. y Reineccius G.A. (Ed). Chap. 3 ACS Symp. Ser.
- Kinsela J.E. 1986. Food components with potential therapeutic benefits: encapsulated unsaturated fatty acids against autooxidation. *Food Technology* 40 (2), 89-97.
- Kissinger H.E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29 (11), 1702-1706.

- Klinkesorn U.K., Sophanodora P., Chinachoti P., McClements D.J. y Decker E.A. 2005a. Increasing the oxidative stability of liquid and dried tuna oil-in-water emulsions with electrostatic layer-by-layer deposition technology. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53, 4561-4566.
- Klinkesorn U.K., Sophanodora P., Chinachoti P., McClements D.J. y Decker E.A. 2005b. Stability of spray-dried tuna oil emulsions encapsulated with two-layered interfacial membranes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53, 8365-8371.
- Labuza T.P. 1968. Sorption phenomena in foods. *Food technology* 22, 15-24.
- Labuza T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods, *CRC Crit. Rev. Food Technology*. 2, 355-405.
- Lawson H. 1995. Food oils and fats, technology, utilization and nutrition. Ed. Chapman & Hall.
- Lee Y.K., Kim D.J., Kim H.J., Hwang., Rafailovich M. y Sokolov J. 2003. Activation energy and curing behavior of resol- and novolac-type phenolic resins by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymers Science* 89, 2589-2596
- López-Franco Y.L., Valdez M.A., Hernández J., Calderón de la Barca A.M., Rinaudo M. y Goycoolea F.M. 2004. Macromolecular dimensions and mechanical properties of monolayer films of Sonora mesquite gum. *Macromolecular. Bioscience* 4: 865-874.
- Luyben K.Ch.A.M., Olieman J.J. y Bruin S. 1980. Concentration Dependent Diffusion Coefficients Derived from Experimental Drying Curves. En: Mujumdar AS (Ed). *Drying'80*. New York: Hemisphere Publishing. 233-243.

- Ghannam M.T. y Nabil E.M. 1998. Rheological Properties of Poly(dimethylsiloxane). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 1335-1340.
- Mancuso J.R., McClements D.J. y Decker E.A. 2000. Iron-accelerated cumene hydroperoxide decomposition in hexadecane and trilaurin emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48, 213-219.
- Márquez-Ruiz G., Velasco J. y Dobarganes C. 2003. Oxidation in dried microcapsulated oil. En *Lipid Oxidation Pathways*. Editor Kamal-Eldin A. AOAC Press, Champaign, Illinois.
- Matsuno R. y Adachi S. 1993. Lipid encapsulation technology- techniques and applications to foods. *Trends Food Science Technology* 4, 256-261.
- Matveev Y.I., Grinberg V.Y. y Tolstoguzov V.B. 2000. The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds. *Food Hydrocolloids* 14, 425-437.
- McClements D J. 1999. *Food Emulsion: Principles, Practice ad Techniques*. CRC Press. Boca Raton, FL., EUA.
- McClements D.J. y Decker E.A. 2000. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal Food Science* 65, 8, 1270-1282.
- McClements D.J. 2005. Theoretical analysis of factors affecting the formation and stability of multilayered colloidal dispersions. *Langmuir* 21, 9777-9785.
- McNamee B. F., O’Riordan E. D. y O’Sullivan M. 2001, Effect of partial replacement of gum arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 49, 3385-3388.

- Mei L., Decker E.A. y McClements D.J. 1998. Evidence of iron association with emulsion droplets and its impact on lipid oxidation, *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46, 5072-5077.
- Minemoto Y., Adachi S. y Matsuno R. 1997. Comparison of oxidation of methyl linoleate encapsulated with gum Arabic by hot-air-drying and freeze-drying. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 45, 4530-4534.
- Mun S., Decker E.A. y McClements D.J. 2005. Influence of droplet characteristics on the formation of oil-in-water emulsions stabilized by surfactant-chitosan layers. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 21, 6228-6234.
- Nawar W.W. 1996. Lipids. En Fennema O R, editor *Food Chemistry*, 3^{er} ed. New York; Marcel Decker, p 225-319.
- Nelson K.A. y Labuza T.P. 1994. Water activity and food polymer science: implications of state on Arrhenius and WLF model in predicting shelf life. *Journal of Food Engineering* 22, 271-289.
- No H.K., Park N.Y., Lee S.H., Hwang H.J. y Meyers S.P. 2002. Antibacterial activities of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights on spoilage bacteria isolated from Tofu. *Journal of Food Science* 67, 1511-1514.
- Ogawa S., Decker E.A. y McClements D.J. 2004. Production and characterization of o/w emulsions containing droplets stabilized by lecithin-chitosan-pectin multilayered membranes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 52, 3595-3600.
- Oomah B.D. 2001. Flaxseed as a functional food source. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81, 889-894.

- Orlien V., Andersen A.B., Sinkko T. y Skibsted L.H. 2000. Hydroperoxide formation in rapeseed oil encapsulated in a glassy food model as influenced by hydrophilic and lipophilic radicals. *Food Chemistry* 68, 191-199.
- Orozco-Villafuerte J., Cruz-Sosa F., Ponce-Alquicira E., Vernon-Carter J. 2003. Mesquite gum: fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees. *Carbohydrate Polymers* 54, 327-333.
- Ozawa T. 1992. Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta* 203, 159-165
- Parker T.D, Adams D.A , Zhou K., Harris M. y Yu L. 2003. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *Journal of food science, food chemistry and toxicology* 68, 1240-1243.
- Pérez-Alonso C., Báez-González J.G., Beristain C.I., Vernon-Carter E.J. y Vizcarra-Mendoza M.G. 2003. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers* 53, 197-203.
- Phillips G.O. (Ed). Gums and Stabilizers for the food Industry 9. Royal Society of Chemistry. Cambridge, RU. pp. 305-313.
- Ponginebbi L., Nawar W.W. y Chinachoti P. 2000. Effect of relative humidity on lipid oxidation in freeze-dried emulsions. *Grasas aceites* 51, 348-354.
- Ré M.I. 1998. Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology* 16, 1195-1236.
- Righetto A.M. y Netto F.M. 2005. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice immature acerola. *International Journal Of food Properties* 8(2), 337-346.

- Risch S.J. 1995. Encapsulation: overview of uses and techniques. En: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. Risch, S.J. y Reineccius, G.A. (Ed). Cap. 1. ACS Symp. Ser 590.
- Rodríguez-Huezo M.E., Pedroza-Islas R., Prado-Barragán L.A., Beristain C.I. y Vernon-Carter E.J. 2004. Microencapsulation by spray-drying of multiple emulsions containing carotenoids. *Journal Food Science* 69, 7, E351-E359.
- Roos Y., Karel M. 1991. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science* 56, 38-43.
- Roos Y.H, Karel M. y Kokini J.L. 1996. Glass transition in low moisture and frozen foods: Effects on shelf life and quality. *Food Technology* 50, 95-108.
- Roos Yrjö H. 1995. Phase transition in foods, Academic Press Inc. USA.
- Rossell J.L.R. y Pritchard J.L.R. 1991. Analysis of oilseed, fats and fatty foods. Ed. Elsevier Applied Science.
- Saskia M.R., Jacques P.R., Maarten A.P. y Frans Jos H.M.J. 1999. Volatile composition of sunflower oil-in-water emulsions during initial lipid oxidation: Influence of pH. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47, 4365-4369.
- Schoeber, W.J.A.H. 1976. Regular regimes in sorption processes. Ph.D. Thesis. Eindhoven. Netherlands (Quoted by Luyben *et al.*, 1980)
- Schoeber W.J.A.H. y Thijssen H.A.C. 1977. A Short-cut Method for the Calculation of Drying Rates for Slabs with Concentration-Dependent Diffusion Coefficient. *AICHE Symp. Ser.* 73, 12-24.

- Scott W.J. (1957). Water relations of food spoilage microorganisms. *Advanced Food Research* 7: 83-127.
- Selim K., Tsimidou M. y Biliaderis C.G. 2000. Kinetics studies of degradation of Saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices. *Food Chemistry* 71, 199-206.
- Shahidi F. y Han X. 1993. Encapsulation of Food ingredients. *Critical Reviews in Food Science Nutrition* 33 (6):501-547.
- Shanta N.C. y Decker E.A. 1994. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International* 77, 2, 421-424.
- Shaw L.A., McClementes D.J. y Decker E.A. 2007. Spray-dried multilayered emulsions as a delivery method for w-3 fatty acids into food systems. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 55(8), 3112-3119.
- Sherman P. 1969. General properties of emulsions and their constituents. En P. Sherman (Ed), *Emulsion science* (pp. 217-351). London, England: Academic Press.
- Van den Berg C. y Bruin S. 1981. Water Activity and its Estimation in Food Systems: Theoretical Aspects. En *Water Activity: Influence on Food Quality*. Rockland L. B. y Stewart G. F. (Ed) Academic Press, New York. 1-61.
- Shimada Y., Ross Y. y Karel M. 1991. Oxidation of methyl linoleate encapsulated in amorphous lactose-based food model. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 39 (4), 637-641.
- Silvestre M.P.C., Chaiyasit W., Brannan R.G., McClements J.D. y Decker E.A. 2000. Ability of surfactant headgroup size to alter lipid and antioxidant oxidation in oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48, 2057-2061.

- Simopoulos A.P. 1997. Genetic variation and nutrition. *Food Reviews International* 12 (3), 273-277.
- Simopoulos A.P. 2000. Human requirement for N-3 polyunsaturated fatty acids, Symposium: Role of poultry products in enriching the human diet with N-3 PUFA. *Poultry Science* 79:961-970.
- Surh J., Gu Y.S., Decker E.A. y McClements J.D. 2005. Influence of environmental stresses on stability of o/w emulsions containing cationic droplets stabilized dry sds-fish gelatin membranes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 53, 4236-4244.
- Sultana, C. 1996. Oleaginous flax. En: *Oils & Fats Manual*. A. Karleskind y J.-P. Wolff (Ed) Vol. 1, Intercept Ltd., Andover. Pp. 154-168.
- Tong C.H. y Lund D.B. 1990. Effective Moisture Diffusivity in Porous Materials as a Function of Temperature and Moisture Content. *Biotechnology Progress* 6, 67-75.
- Timmermann E.O., Chirife J. e Iglesias H.A. 2001. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?. *Journal Food Engineering* 48, 19-31.
- Trubiano P.C. 1995. The role of specialty food starches in flavors emulsions. American Chemical Society Symposium Series. 610, 199-209.
- Ulkowski M., Musialik M. y Litwinienko G. 2005. Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 9073-9077.
- Vernon-Carter E.J., Beristain C.I., and Pedroza-Islas R. 2000. Color Mesquite gum (*Prosopis gum*). En: *Novel macromolecules in food systems*. Doxastakis G. y Kiosseoglou V. (Ed) Amsterdam: Elsevier. 217-238.
- Vernon-Carter E.J., Gómez S.A., Beristain C.I., Mosqueira G., Pedroza-Islas R. y Moreno-Terrazas R.C. 1996. Color degradation and coalescence kinetics of Aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or arabic gums and their blends. *Journal of Texture Studies* 27, 625-641.

- Vernon-Carter E.J., Pedroza-Islas R. y Beristain C.I. 1998. Stability of *Capsicum annuum* oleoresin-in-water emulsions containing *Prosopis* and *Acacia* gums. *Journal of Texture Studies* 29, 553-567.
- Villa B., Calbresi L., Chiesa G., Rise P., Galli C., Sirtori C. 2002. Omega-3 fatty acid ethyl esters increase heart rate variability in patients with coronary disease. *Pharmacology Res.* 45 (6), 475.
- White E.V. 1946. The constitution of mesquite gum. I. The methanolysis products of methylated mesquite gum. *Journal of the American Chemical Society* 68: 272-275.
- White E.V. 1948. The constitution of mesquite gum. IV. 4-Methoxy-D-glucuronic acid. *Journal of the American Chemical Society* 70: 367-369.
- White E.V. 1947a. The constitution of mesquite gum. II. Partial hydrolysis of mesquite gum. *Journal of the American Chemical Society* 69, 622-623.
- White E.V. 1947b. The constitution of mesquite gum. III. Hexamethyl-3-glucuronosido-methylgalactoside methyl ester. *Journal of the American Chemical Society* 69, 2264-2266.
- Ye A., Hemar Y. y Singh H. 2004. Influence of polysaccharides on the rate of coalescence in oil-in-water emulsions formed with highly hydrolyzed whey proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 5491-5498.
- Yoshida M. Imakoma H. y Okazaki M. 1991. Determination of diffusivity using the characteristic function for the regular regime. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 24 6, 720-726.
- Zogzas N.P., Maroulis Z.B. y Marinos-Kouris D. 1994. Moisture diffusivity methods of experimental determination a review. *Drying Technology* 12(3), 483-515.

APÉNDICE 1. CÁLCULO DEL NÚMERO DE SHERWOOD PARA UNA GEOMETRÍA ESFÉRICA, $Sh_{d,sin-encog}$

Las gotas de una solución de materiales de pared tienen una geometría semiesférica. La figura A.1 muestra la manera en la que se evaluó el número de $Sh_{d,sin-encog}$, para una geometría esférica.

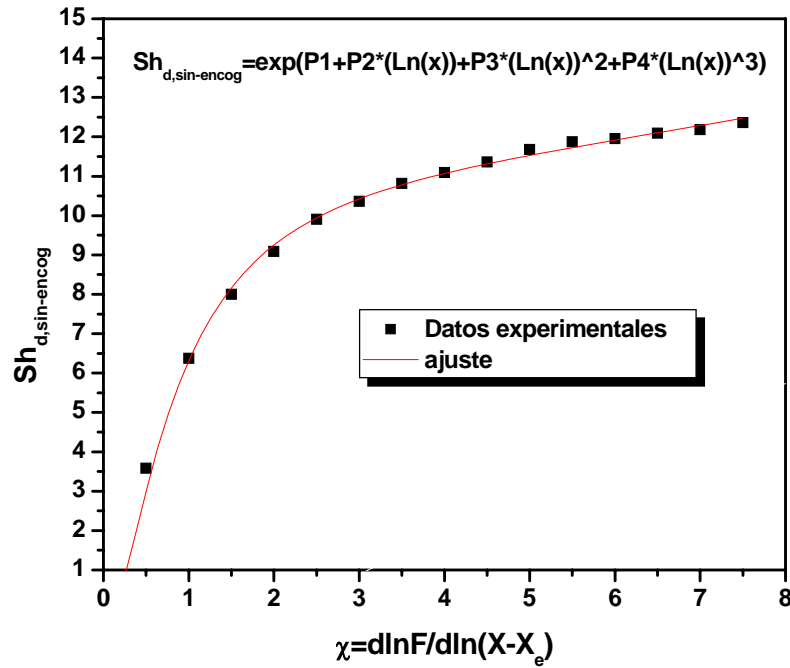


Figura A.1. Obtención de la ecuación de $Sh_{d,sin-encog}$; para una geometría esférica

La expresión matemática que se obtuvo al aplicar una regresión no lineal de la Figura A.1, es la siguiente en donde:

$$\chi = \frac{d \ln F}{d \ln (X - X_e)} \tag{A.1.1}$$

$$Sh_{d,sin-encog} = \text{Exp}\left(1.84232 + 0.7738(\ln \chi) - 0.37519(\ln \chi)^2 + 0.07888(\ln \chi)^3\right) \tag{A.1.2}$$

Para este estudio se considera que $X_e=0$.

Balance de envoltura para una gota de biopolímeros durante el secado

Análisis del balance diferencial de masa para una gota de solución de biopolímero, mostrada en la figura A.2.

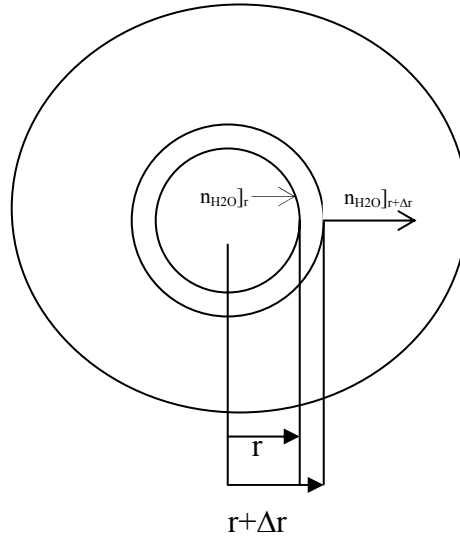


Figura A.2. Balance de coraza sobre una gota con geometría esférica.

$$\left(\begin{array}{l} \text{(kg/tiempo) de agua que entra} \\ \text{por difusión en } r \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{(kg/tiempo) de agua que sale} \\ \text{por difusión en } r + \Delta r \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Acumulación de agua} \\ \text{en } 4\pi r^2 \Delta r \end{array} \right)$$

$$\left[4\pi (r^2 n_{H_2O})_r - 4\pi (r^2 n_{H_2O})_{r+\Delta r} \right] = \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} (4\pi r^2 \Delta r) \quad (\text{A.1.3})$$

Dividiendo la ecuación A.1.3 entre $(4\pi r^2 \Delta r)$ y sacando el límite cuando Δr tiende a cero, se obtiene:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 n_{H_2O})}{\partial r} = \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} \quad (\text{A.1.4})$$

Donde :

ρ_{H_2O} es la concentración de agua ($\text{kg}_{H_2O}/\text{m}^3$).

Por definición se tiene que $n_{H_2O} = \text{flux másico difusivo} + \text{flux másico convectivo}$; este trabajo se enfoca al estudio del régimen regular durante el secado; por lo tanto solo existe el flux difusivo el cual esta dado por la ley de Fick:

$$n_{H_2O} = -D_{ef} \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial r} \quad (A.1.5)$$

Sustituyendo la ecuación A.1.5 en A.1.4 se obtiene:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{ef} \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial r} \right) = \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} \quad (A.1.6)$$

Para el secado de soluciones acuosas donde el encogimiento es función de la cantidad de agua evaporada, el proceso puede ser descrito en coordenadas de sólidos disueltos.

Considerando en siguiente cambio de variable para los sólidos disueltos:

$$d\xi = \rho_{SS} dr \quad (A.1.7)$$

Donde: ρ_{SS} es la concentración de sólidos disueltos (kg_{SS}/m^3)

Haciendo el cambio de variable dado por la ec. A.1.7 y multiplicando la ecuación A.1.6 por $(1/\rho_{SS})$ se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{SS}} \right) = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 D_{ef} \rho_{SS}^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{SS}} \right) \right) \quad (A.1.8)$$

Realizando el análisis adimensional de la ec. A.1.8 se obtiene:

$$\left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{SS}} \right) = \left(\frac{kg_{H_2O}}{kg_{SS}} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Contenido de humedad} \\ \text{en base seca} \end{array} \right) = X$$

Sustituyendo en la ec. A.1.8 se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 D_{ef} \rho_{SS}^2 \frac{\partial(X)}{\partial \xi} \right) \quad (A.1.9)$$

y como $\xi = \frac{kg_{SS}}{m^2}$ se realiza el análisis adimensional para verificar que la ec. A.1.9 es dimensionalmente homogénea, de tal manera que:

$$\left(\frac{kg_{H_2O}}{kg_{SS}} \right) = \left(\frac{kg_{H_2O}}{kg_{SS}} \right)$$

Adimensionalizando algunas partes de la ecuación A.1.9, se obtienen algunas de las siguientes variables adimensionales:

$$\phi = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{(\rho_{ss}r)_r}{(\rho_{ss}r)_{r=r_{\max}}} [=] \text{ adimensional}$$

$$\tau = \frac{tD_o\rho_{s,o}^2}{\xi_{\max}^2} [=] \text{ adimensional}$$

$$D_r = \frac{D_{ef}\rho_{ss}^2}{D_o\rho_{s,o}^2} [=] \text{ adimensional}$$

Donde: $D_o\rho_{s,o}^2$ es un valor arbitrario que involucra el coeficiente de difusión el cual puede demostrar la similaridad entre dos curvas de secado; si el coeficiente de difusividad del mismo material pero a diferentes temperaturas de secado difiere uno del otro por un factor constante sobre el intervalo de interés, entonces la constante dimensional puede tener el valor de 1, (Schoeber y Thijssen, 1977):

$$D_o\rho_{s,o}^2 = 1 [=] \frac{kg_{ss}^2}{m^4s}$$

Se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial\tau} = \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial}{\partial\phi} \left(\phi^2 D_r \frac{\partial(X)}{\partial\phi} \right) \quad (\text{A.1.10})$$

Realizando un análisis dimensional de la ecuación ec. A.1.10 se obtiene:

$$\left(\frac{kg_{H_2O}}{kg_{ss}} \right) = \left(\frac{kg_{H_2O}}{kg_{ss}} \right)$$

Redefiniendo la variable de la ec. A.1.10, tal que $r = \phi$, se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial\tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_r \frac{\partial(X)}{\partial r} \right) \quad (\text{A.1.11})$$

APÉNDICE 2. MÉTODO INTEGRAL: MÉTODO DE FLYNN-WALL-OZAWA

Resolviendo la ecuación diferencial ordinaria obtenida en la ecuación 2.17, se obtiene:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{\beta} \int e^{\left(-\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} dT \quad (\text{A.2.1})$$

Método de Flynn-Wall-Ozawa, es un método integral debido a que se integra la ecuación (A.2.1) realizando el siguiente cambio de variable:

$$x = \frac{E_{a,o}}{RT} \quad (\text{A.2.2})$$

De tal manera que:

$$dT = -\left(\frac{E_{a,o}}{Rx^2}\right) dx \quad (\text{A.2.3})$$

Los límites de integración son los siguientes:

$$\begin{aligned} T \rightarrow 0 &\Rightarrow x \rightarrow \infty \\ T \rightarrow T &\Rightarrow x \rightarrow \frac{E_{a,o}}{RT} \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

Reareglando la ecuación (A.2.1), obtenemos:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^x \frac{Z}{\beta} \left(-\frac{E_{a,o}}{RT}\right) \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (\text{A.2.5})$$

Definimos:

$$p(x) = \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (\text{A.2.6})$$

Sustituyendo la ecuación (A.2.6) en la ecuación (A.2.5) obtenemos:

$$g(\alpha) = \frac{ZE_{a,o}}{\beta R} p(x) \quad (\text{A.2.7})$$

La integral de la ecuación (A.2.6) no tiene solución analítica pero puede ser evaluada utilizando diferentes aproximaciones y la más utilizada es la aproximación por Doyle (expansión de Schlöilch) :

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x(1+x)} = \left(1 - \frac{1}{(x+2)} + \frac{2}{(x+2)(x+3)} - \frac{3}{(x+2)(x+3)(x+4)} + \dots \right) \quad (\text{A.2.8})$$

Doyle consideró sólo los dos primeros términos de cada serie, que es valida para el intervalo de $50 \geq x \geq 20$, con lo que:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x(x+2)} \quad (\text{A.2.9})$$

Y comprobó que al sacar logaritmos de la ecuación anterior y solamente para el intervalo de $60 \geq x \geq 20$, la ecuación A.2.9 se puede expresar como (Ozawa 1992):

$$\log p(x) \approx -2.315 - 0.4567x \quad (\text{A.2.10})$$

La ecuación A.2.10 se obtiene de la regresión lineal de la gráfica x vs $\log \left(\frac{\exp(-x)}{x(x+2)} \right)$ en el siguiente intervalo $60 \geq x \geq 20$.

Aplicando el logaritmo base 10 la ecuación (A.2.7) y reorganizando se obtiene:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) + \log p(x) \quad (\text{A.2.11})$$

Sustituyendo la ecuación (A.2.10) obtenemos:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) + (-2.315 - 0.457x) \quad (\text{A.2.12})$$

Regresando el cambio de variable dado por la ecuación (A.2.2) se obtiene la ecuación de una línea recta dada por:

$$\log(\beta) = \left[\log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 \right] - \left[0.457\left(\frac{E_{a,o}}{R}\right) \right] \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (\text{A.2.13})$$

Donde:

$$Y = \log(\beta); \quad X = \left(\frac{1}{T_m} \right);$$

$$b = \left[\log\left(\frac{ZE_{a,o}}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 \right]$$

$$m = - \left[0.457\left(\frac{E_{a,o}}{R}\right) \right] = - \frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)}$$

De la pendiente de la ecuación anterior se obtiene la energía de activación como se muestra a continuación:

$$E_a = - \left(\frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) (2.19) R \quad (\text{A.2.14})$$

APÉNDICE 3. MÉTODO DIFERENCIAL: MÉTODO DE KISSINGER

La ecuación (2.4.6) se puede resolver también por el método diferencial que es método desarrollado por Kissinger.

Este método considera que a la temperatura máxima se lleva a cabo la máxima rapidez de reacción, es decir:

$$\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_{T_m} = 0 \quad (\text{A.3.1})$$

$$\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_{T_m} = K \frac{d(f(\alpha))}{dt} + \frac{d(K)}{dt} f(\alpha) \quad (\text{A.3.2})$$

Sabemos que:

$$\frac{d(f(\alpha))}{dt} = \frac{d(f(\alpha))}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha) K f(\alpha) \quad (\text{A.3.3})$$

$$\frac{d(K)}{dt} = \frac{d(K)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E_{a,o}}{RT^2} K \frac{dT}{dt} = \frac{E_{a,o}}{RT^2} \left(Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT} \right)} \right) (\beta) \quad (\text{A.3.4})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.3.3) y (A.3.4) en la ecuación (A.3.2) se obtiene:

$$\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_{T_m} = Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT} \right)} f(\alpha) \left(Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT} \right)} f'(\alpha) + \frac{E_{a,o} \beta}{RT^2} \right) \quad (\text{A.3.5})$$

Igualando la segunda derivada a cero se obtiene:

$$\frac{ZR}{E_a} e^{\left(-\frac{E_{a,o}}{RT_m}\right)} f'(\alpha) = \frac{\beta}{T_m^2} \quad (\text{A.3.6})$$

Linealizando la ecuación anterior aplicando ln a ambos lados se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a} f'(\alpha)\right) - \frac{E_{a,o}}{R} \left(\frac{1}{T_m}\right) \quad (\text{A.3.7})$$

Donde:

$$Y = \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$$

$$X = \left(\frac{1}{T_m}\right)$$

$$b = \ln\left(\frac{ZR}{E_{a,o}} f'(\alpha)\right)$$

$$m = -\frac{E_{a,o}}{R}$$

De la pendiente se obtiene el valor de la energía de activación sin necesidad de conocer la conversión ni la cinética de reacción.

$$E_a = -\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} R$$

(A.3.8)

Con el método integral y diferencial se puede evaluar la energía de activación del proceso de oxidación a partir de los termogramas donde encontramos la temperatura máxima (T_m) obtenida para cada rampa de calentamiento (β) utilizando el calorímetro diferencial de barrido.

APÉNDICE 4. CONSTANTE CINÉTICA Y TIEMPO DE VIDA MEDIA.

Para obtener la constante cinética de reacción se parte de la ecuación (2.4.6) y se supone una cinética de orden n.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} f(\alpha) = \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \quad (\text{A.4.1})$$

Si la temperatura aumenta durante la reacción la velocidad de reacción aumenta hasta un valor máximo y regresa a un valor de cero debido a que el reactivo se agota. La velocidad máxima ocurre cuando la segunda deriva es igual a cero. Derivando la ecuación (A.4.1) se obtiene:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{d}{dT} \left(\left[\frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \right] \left[(1-\alpha)^n \right] \right) \quad (\text{A.4.2})$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \left(\frac{d}{dT} \left[\frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \right] \right) \left[(1-\alpha)^n \right] + \left(\frac{d}{dT} \left[(1-\alpha)^n \right] \right) \left[\frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \right] \quad (\text{A.4.3})$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \left(\frac{E_{a,o}}{RT^2} \right) \left[(1-\alpha)^n \right] - n(1-\alpha)^{n-1} \frac{d(\alpha)}{dT} \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} \quad (\text{A.4.4})$$

Sustituyendo la ecuación (A.4.1) y factorizando se obtiene:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \left[\left(\frac{E_{a,o}}{RT^2} \right) - \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT}\right)} n(1-\alpha)^{n-1} \right] \quad (\text{A.4.5})$$

Como la segunda derivada es cero, T se convierte en la temperatura máxima del pico exotérmico, por lo tanto:

$$0 = \left[\left(\frac{E_{a,o}}{RT^2} \right) - \frac{1}{\beta} Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT_m} \right)} n (1-\alpha)^{n-1} \right] \quad (\text{A.4.6})$$

Suponiendo que se tiene una cinética de orden 1 ($n=1$), el factor preexponencial, Z , es:

$$Z = \frac{\beta E_{a,o}}{RT_m^2} e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT_m} \right)} \quad (\text{A.4.7})$$

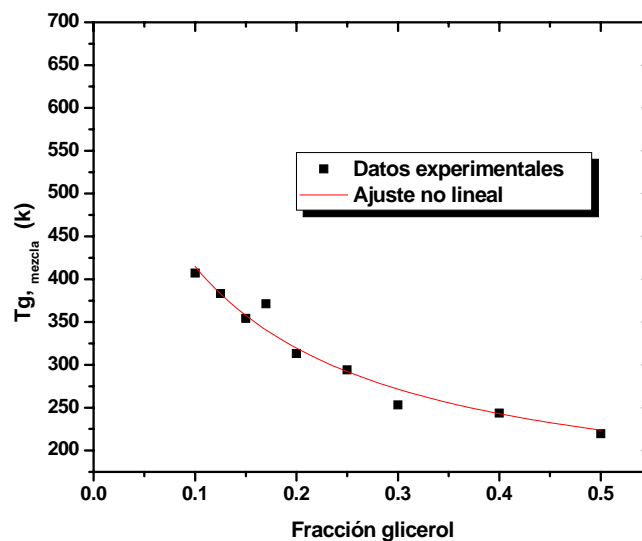
De la ecuación (2.4.2), la constante de reacción se expresa como:

$$K = Z e^{\left(\frac{E_{a,o}}{RT_m} \right)} = \frac{\beta E_{a,o}}{RT_m^2} \quad (\text{A.4.8})$$

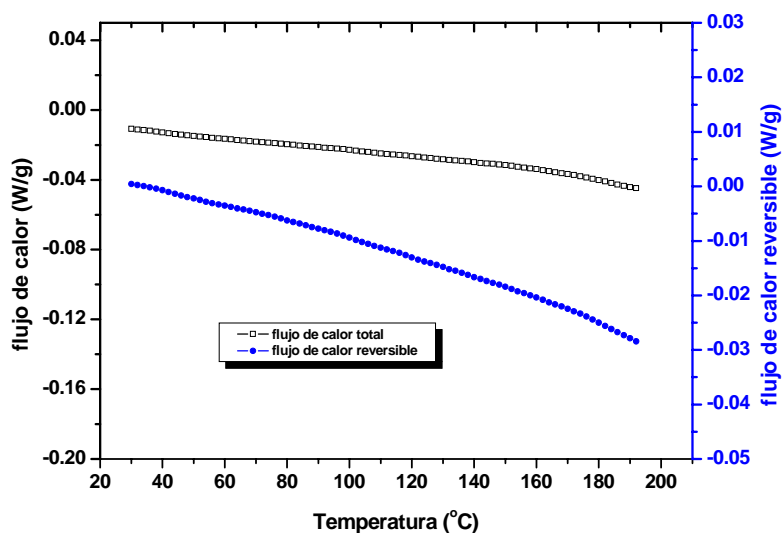
El tiempo de vida media para una cinética de primer orden es:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (\text{A.4.9})$$

APÉNDICE 5. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA PARA LA GM EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE PLASTIFICANTE.



Temperatura de transición vítrea para la goma de mezquite sin plastificante, como se puede observar no existe ningún cambio de pendiente por lo que se concluye que en este intervalo de temperaturas no se encuentra la T_g .



Cuando se prepara la goma de mezquite con el 10% de glicerol como plastificante la T_g se reduce y se puede observar en el intervalo de temperatura del experimento tal y como se muestra en la siguiente gráfica.

