

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA**  
**Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**

## **Tesis Doctoral**



# **ESTABILIZACIÓN Y CONSERVACIÓN DEL ACEITE DE CHÍA (*Salvia hispanica* L.) Y SU APLICACIÓN EN ALIMENTOS**

*Autor:* Ing. María Gabriela BORDÓN  
*Director:* Prof. Dr. Marcela Lilian MARTÍNEZ

Marzo de 2021

# **ESTABILIZACIÓN Y CONSERVACIÓN DEL ACEITE DE CHÍA (*Salvia hispanica* L.) Y SU APLICACIÓN EN ALIMENTOS**

*por*

Ing. María Gabriela BORDÓN

*Director*

Prof. Dr. Marcela Lilian MARTÍNEZ

*COMISIÓN ASESORA:*

Prof. Dr. Marcela Lilian MARTÍNEZ

FCEFyN - UNC

Prof. Dr. Pablo Daniel RIBOTTA

FCEFyN - UNC

Prof. Dr. Noela Pía Ximena ALASINO

FCEFyN- UNC

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba como requisito parcial para la obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina  
Marzo de 2021



### ACTA DE EXAMEN

Libro: E2020 Acta: 00225 Hoja 01/01  
LLAMADO: Llamado del Turno (209)\_TESIS Doctorado Cs17/03/2021  
CATEDRA - MESA: 17-03-2021 Bordon

(P10-DI002) TESIS DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

NÚMERO	APELLIDO Y NOMBRE	DOCUMENTO	INGR.	COND.	NOTA	FIRMA
34747973	BORDÓN, MARÍA GABRIELA	DNI 34747973	2016		A (Aprobado)	

MARTINI, RAQUEL EVANGELINA - NEPOTE, VALERIA -

Observaciones:

Córdoba, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_-.

Certifico que la/s firma/s que ha/n sido puesta/s en la presente Acta pertenece/n a: \_\_\_\_\_

1	0	1	0	1
Inscriptos	Ausentes	Examinados	Reprobados (0-3)	Aprobados (4-10)

17/03/2021 10.55.48

Libro/Acta: E202000225

Hoja 01/01

*A mis tíos y primos,  
a mis hermanas,  
a papá y mamá,  
a mis abuelas,  
a la memoria de mis abuelos.*

## AGRADECIMIENTOS

A mis directores de beca doctoral, **Dra. Marcela L. Martínez** y **Dr. Pablo D. Ribotta**, por su confianza, guía y ejemplo constante de búsqueda de la excelencia como profesionales y seres humanos. Ambos son la personificación de una frase aristotélica, «La calidad no es un acto, es un hábito»... «Estoy en deuda con mi padre por vivir, pero con mi maestro por vivir bien» (Alejandro Magno). Un especial agradecimiento a mi directora, por brindarme su cariño y consejo como si fuera su hermana menor.

A la **Dra. Noelia Alasino**, por su valioso aporte al modelado matemático de los procesos estudiados.

Un especial agradecimiento a varios investigadores, quienes a lo largo de estos años me aconsejaron y enseñaron con gran didáctica, desde sus áreas de trabajo, cuán interesantes pueden resultar la química y los alimentos: **Dra. Diana Labuckas**, **Dr. Damián Maestri**, **Dra. Romina Bodoira**, **M.Sc. Andrea Marín**, **Dra. Cecilia Penci**, **Dra. Gabriela Barrera**, **Dr. Agustín González**.

Al **Dr. Renato Gili**, **Dr. Pablo Palavecino**, **Dra. Silvina Meriles**, **Ing. Fernanda Quiroga**, por los cursos, horas de trabajo e inquietudes compartidas, haciendo mucho más amenas todas mis jornadas. Así también, al resto de mis compañeros de ICTA e ICYTAC, por brindarme su apoyo y compañerismo.

A las alumnas **Andrea Bori** y **Victoria Caballero**, por su colaboración como ayudantes de investigación.

Al **Dr. Alejandro Paredes** y al **Farm. Nahuel Camacho** de la Facultad de Ciencias Químicas (UNC), por su contribución durante mis inicios en el secado por atomización, tanto en la teoría como en el desarrollo de las actividades experimentales. Sin los valiosos cimientos a escala laboratorio, más de la mitad de estos capítulos no se hubiesen escrito.

A los integrantes del grupo de Planta Piloto y de Sistemas de Liberación Controlada, Centro de Química del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Buenos Aires, por su aporte a las experiencias de secado con el equipo Niro Mobile Minor: **Sres. Diego Lelli** y **Roberto Ruíz Díaz**, **Ing. Vanina Martínez**, **Lic. Ramiro Iturralde**, **Lic. Regina Gauna**, **Lic. Verónica Yonaha**, **Dra. Victoria Defain**.

Un enorme agradecimiento al **Dr. Francisco Millán Rodríguez**, **Dr. Justo Pedroche Jiménez**, **Sr. Álvaro Villanueva Lazo**, **Sr. José Carlos Márquez López** (Grupo de Proteínas Vegetales) del Instituto de la Grasa (IG, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España), y al **Dr. Cecilio Carrera Sánchez** (Grupo de Investigación de Ciencia y Tecnología de Sistemas Dispersos, Facultad de Química) de la Universidad de Sevilla, por su valiosa contribución al mayor entendimiento y escalado del proceso de secado por atomización. Gracias por sus numerosas atenciones, dedicación y cariños recibidos, haciendo que el tiempo en España se volviera entrañable y pasara *volando*. Un especial reconocimiento a la ayuda recibida de otros investigadores del Instituto

de la Grasa: **Dra. M. Carmen Pérez Camino** (Grupo de Calidad, pureza y tecnología de aceite de oliva), **Dr. Joaquín Velasco Jiménez** (Grupo de Modificaciones de los lípidos), y tantos otros que quizás no pueda recordar, pero a los cuales va dirigido un sincero agradecimiento.

A los integrantes del **Consortio la-ValSe Food** y a su directora, la **Dra. Claudia Monika Haros**, por los conocimientos y gratos momentos compartidos, y sus palabras de aliento.

A los **Dres. Gabriel Romero Ciavatto** y **Rocío Álvarez Aranda**, mis tíos. Gracias por su incentivo constante, su enorme cariño y apoyo con técnicas de Análisis Multivariado para esta tesis.

Al **M.Sc. Joan Martorell Escalante**, mi primo. Gracias por su fraternidad, complicidad y gran ayuda con la implementación de rutinas en MATLAB y SIMULINK, a la distancia, a cualquier hora y en cualquier circunstancia.

A la **Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (FCEyN-UNC)**, por convertirse en mi segundo hogar y a su Escuela de Ingeniería Química. Al **Dr. Abel López**, por abrirme las puertas del **Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (ICTA-FCEyN)**, donde gran parte de este trabajo fue llevado a cabo. A los siguientes institutos, en cuyas instalaciones se desarrollaron numerosas tareas: **Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos Córdoba (ICYTAC-CONICET, UNC)**, **Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal (IMBIV-CONICET, UNC)**, **Unidad de Investigación y Desarrollo en Tecnología Farmacéutica (UNITEFA-CONICET, UNC)**. Mi más sentido agradecimiento al **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)**, por el otorgamiento de la beca doctoral que posibilitó concretar todo este trabajo. Al programa de becas de la **Secretaría General Iberoamericana (SEGIB)-Fundación Carolina** y al **Proyecto Iberoamericano CYTED 19RT0567**, por las financiaciones que permitieron dar vida a proyectos en Europa.

A mis amistades de la infancia, colegio y Universidad, por las alegrías y tristezas compartidas, por su aguante y soporte «detrás de bambalinas» durante todos estos años. También, a las amistades surgidas en estos tiempos de posgrado y durante los viajes, por brindarme su cariño aún estando lejos.

A mi familia, donde uno se reorganiza, se reinventa y se reencuentra. A mis tíos y primos, por los consejos y cariño recibidos desde siempre. A mis abuelos (incluidos los que partieron), por su gran ejemplo de vida. A mis hermanas menores, por su hermosa existencia. Finalmente, a papá y mamá, por su amor y por formar un hogar de fe, con gusto por la lectura, la ingeniería y los rompecabezas... «Una casa con biblioteca, tiene alma» (Platón).

# ***RESUMEN***

---

## **RESUMEN**

Las grasas y aceites comestibles juegan un papel fundamental en la nutrición de los seres humanos. Cabe destacar que el aporte de los lípidos a la salud se encuentra determinado fundamentalmente por su composición. De este modo, tanto el perfil de ácidos grasos, especialmente los niveles relativos de Omega-9, Omega-6 y Omega-3, así como la presencia de componentes minoritarios, pueden ejercer un efecto benéfico sobre las funciones fisiológicas. Dado que el crecimiento de la población mundial trae aparejada una demanda creciente de este tipo de compuestos, su provisión y la búsqueda de nuevas fuentes, sabores y aromas, depara un desafío permanente. Particularmente, alrededor del 79%, de los más de 100 millones de toneladas de aceites y grasas comestibles producidos en todo el mundo anualmente, se extraen de fuentes vegetales. Entre ellas, las semillas de chía (*Salvia hispanica* L.) han captado un gran interés en los últimos años, ya que su aceite presenta un elevado tenor de ácidos grasos esenciales y antioxidantes naturales, cuya incorporación en la dieta permitiría reducir la incidencia de enfermedades coronarias, así como de otras enfermedades (diabetes, síndrome metabólico, enfermedades de la piel, procesos inflamatorios, desórdenes del sistema inmunológico, cáncer, depresión, demencia, entre otras). No obstante, uno de los desafíos tecnológicos asociados a la incorporación de este aceite en alimentos está relacionado a la adecuada preservación del alto tenor de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI), debido a la susceptibilidad de registrar rancidez oxidativa. En efecto, esto último se traduce en una estabilidad oxidativa más pobre y en una vida útil más corta. En función del escenario expuesto, en el presente trabajo de Tesis Doctoral se propuso estudiar la estabilización y conservación del aceite de chía a través de la mezcla con otros aceites vegetales o de la microencapsulación, con el objeto de obtener un ingrediente estable y apto para su incorporación en alimentos. El trabajo se encuentra dividido en un capítulo introductorio (Capítulo I) y tres grandes partes conformadas por otros capítulos: Parte I, "Formulación de oil blends con aceite de chía" (Capítulo II), Parte II "Microencapsulación de aceite de chía mediante coacervación compleja y secado por atomización" (Capítulos III a VI) y Parte III "Modelado matemático del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía" (Capítulo VII). Tanto el desarrollo de mezclas de aceites como la microencapsulación demostraron ser alternativas tecnológicas adecuadas para el desarrollo de matrices o ingredientes ricos en ácidos grasos Omega-3, y con mayor estabilidad oxidativa que la del aceite de chía puro. Finalmente, la aplicación de modelos matemáticos fenomenológicos permitió alcanzar una comprensión más detallada de los procesos de secado a escala laboratorio y piloto, mediante la predeción de importantes variables de proceso (temperatura y humedad del aire a su salida, caudal de alimentación) o propiedades del producto (como el contenido de humedad).



## **SUMMARY**

Edible oils and fats play a fundamental role on human nutrition. It should be noted that the contribution of food lipids to human health is greatly determined by their composition. Therefore, both the fatty acid profile, especially the relative amounts of Omega-9, Omega-6 and Omega-3 fatty acids, and the presence of minor components can exert a positive effect on the physiological functions. Given the increase in the demand for this type of compounds with the growth of human population worldwide, the constant supply of edible oils and fats, as well as the search for new sources, flavors and aromas, represent a permanent challenge. In particular, around 79% of the more than 100 million tons of edible oils and fats produced worldwide annually are extracted from vegetable sources. Among them, chia seeds (*Salvia hispanica* L.) have attracted a great interest during the last years, since the oil shows a high content of essential fatty acids and natural antioxidants, which reduce the incidence of many diseases (heart diseases, diabetes, metabolic syndrome, skin diseases, inflammatory processes, immune system disorders, cancer, depression, dementia, among others). However, a great technological challenge that the incorporation of this oil into food entails, is associated with the preservation of polyunsaturated fatty acids (PUFAs) against oxidative deterioration. Indeed, oxidation reactions result in poorer oxidative stability and shorter shelf-life of food products. In this context, this Doctoral Thesis was aimed to study the conservation and stabilization of chia oil through the mixing with other vegetable oils, or microencapsulation, in order to obtain a stable ingredient suitable for its incorporation into food. This work is composed of an introductory chapter (Chapter I) and three main parts: Part I, "Formulation of oil blends with chia oil" (Chapter II), "Microencapsulation of chia oil by complex coacervation and spray drying" (Chapters III to VI) and Part III, "Mathematical modeling of the spray drying process for the microencapsulation of chia oil" (Chapter VII). Both oil blending and microencapsulation proved to be effective technological alternatives for the development of Omega-3-rich ingredients with a higher oxidative stability than that of pure chia oil. Finally, the use of phenomenological mathematical models allowed predicting important processing variables (temperature and humidity of the air at the outlet, feed flow rate) or product properties (such as moisture content) for the spray drying processes at laboratory and pilot scales.

## **RESUMO**

As gorduras e óleos comestíveis desempenham um papel fundamental na nutrição humana. Deve-se notar que a contribuição dos lipídios pra saúde é fundamentalmente determinada por sua composição. Desta forma, tanto o perfil de ácidos graxos, principalmente os níveis relativos de ômega-9, ômega-6 e ômega-3, quanto a presença de componentes menores, podem exercer um efeito benéfico nas funções fisiológicas. Dado que o crescimento da população mundial acarreta uma procura crescente por este tipo de composto, o seu fornecimento e a procura de novas fontes, sabores e aromas, constitui um desafio permanente. Em particular, cerca de 79%, dos mais de 100 milhões de toneladas de óleos e gorduras comestíveis produzidos em todo o mundo anualmente, são extraídos de fontes vegetais. Dentre elas, as sementes de chia (*Salvia hispanica* L.) têm despertado grande interesse nos últimos anos, visto que seu óleo possui alto teor de ácidos graxos essenciais e antioxidantes naturais, cuja incorporação na dieta reduziria a incidência de doenças coronarianas, assim como outras doenças (diabetes, síndrome metabólica, doenças de pele, processos inflamatórios, distúrbios do sistema imunológico, câncer, depressão, demência, entre outras). Porém, um dos desafios tecnológicos associados à incorporação desse óleo em alimentos está relacionado à preservação adequada do alto teor de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), devido à susceptibilidade de registrar ranço oxidativo. O último se traduz em estabilidade oxidativa mais pobre e uma vida útil mais curta. Dependendo do cenário apresentado, no presente trabalho de Tese de Doutorado propôs-se estudar a estabilização e conservação do óleo de chia por meio da mistura com outros óleos vegetais ou microencapsulação, a fim de obter um ingrediente estável adequado para sua incorporação em alimentos. O trabalho é dividido em um capítulo introdutório (Capítulo I) e três partes principais compostas por outros capítulos: Parte I, "Formulação de misturas de óleo com óleo de chia" (Capítulo II), Parte II "Microencapsulação de óleo de chia por complexo de coacervação e secagem por pulverização" (Capítulos III a VI) e Parte III "Modelagem matemática do processo de secagem por pulverização para a microencapsulação de óleo de chia" (Capítulo VII). Tanto a produção de misturas de óleos quanto a microencapsulação mostraram-se alternativas tecnológicas adequadas para obter matrizes ou ingredientes ricos em ácidos graxos ômega-3 e com maior estabilidade oxidativa do que o óleo de chia puro. Finalmente, a aplicação de modelos matemáticos fenomenológicos permitiu uma compreensão mais detalhada dos processos de secagem em escala laboratorial e piloto, prevendo importantes variáveis do processo (temperatura e umidade do ar de saída, fluxo de alimentação) ou propriedades do produto (como conteúdo de umidade).

# ***ÍNDICE***

---

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTADO DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xix</b>

## **CAPÍTULO I – Introducción General**

<b>1.1 LA SEMILLA DE CHÍA.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Generalidades.....	1
1.1.2 Producción y mercado mundial.....	1
1.1.3 Composición nutricional de la semilla.....	2
1.1.4 Legislación actual .....	4
<b>1.2 ACEITES VEGETALES COMESTIBLES .....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) y su importancia para la salud.....	5
1.2.2 El aceite de chía frente a otras fuentes de ácidos grasos Omega-3.....	8
1.2.3 Aceites especiales <i>gourmet</i> .....	9
1.2.4 Desarrollo de mezclas de aceites comestibles u <i>Oil blending</i> .....	10
<b>1.3 ASPECTOS GENERALES DE OXIDACIÓN DE LÍPIDOS.....</b>	<b>12</b>
1.3.1 Autooxidación lipídica.....	13
1.3.1.1 <i>Iniciación</i> .....	13
1.3.1.2 <i>Propagación</i> .....	13
1.3.1.3 <i>Terminación</i> .....	14
1.3.1.4 <i>Descomposición de hidroperóxidos</i> .....	14
1.3.2 Factores determinantes de la velocidad de autooxidación.....	15
<b>1.4 EMULSIONES ALIMENTARIAS.....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Consideraciones generales.....	19
1.4.2 Definiciones importantes.....	19
1.4.3 Formación de emulsiones.....	21
1.4.4 Mecanismos de desestabilización.....	24
1.4.5 Estrategias de estabilización.....	26
<b>1.5 MICROENCAPSULACIÓN DE INGREDIENTES ALIMENTICIOS.....</b>	<b>27</b>
1.5.1 Objetivos y aplicaciones.....	28
1.5.2 Núcleo.....	29
1.5.3 Materiales de pared.....	29

1.5.4	Procesos disponibles para la microencapsulación de ingredientes.....	30
1.5.4.1	Microencapsulación a través de emulsiones estabilizadas por coacervados complejos de proteína-polisacárido.....	31
1.6	<b>SECADO POR ATOMIZACIÓN</b> .....	36
1.6.1	Variables de proceso.....	39
1.6.2	Influencia de las variables del proceso de secado sobre la eficiencia de encapsulación.....	43
1.6.3	Estructura de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización.....	44
1.6.4	Desafíos para la microencapsulación de aceites mediante secado por atomización.....	45
1.7	<b>OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO</b> .....	47
1.7.1	Objetivo general.....	47
1.7.2	Objetivos específicos.....	47

## **PARTE I – FORMULACIÓN DE OIL BLENDS CON ACEITE DE CHÍA**

### **CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de *oil blends* formulados con aceite de chía**

2.1	INTRODUCCIÓN.....	50
2.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	54
2.2.1	Materiales.....	54
2.2.2	Extracción de aceites vegetales.....	54
2.2.3	Preparación de <i>oil blends</i> .....	54
2.2.4	Análisis de calidad química de aceites.....	55
2.2.4.1	<i>Índice de peróxido</i> .....	56
2.2.4.2	<i>Índice de acidez libre</i> .....	59
2.2.4.3	<i>Coefficientes de extinción específica: dienos (<math>K_{232}</math>) y trienos (<math>K_{270}</math>) conjugados</i> .....	56
2.2.4.4	<i>Valor de p-Anisidina</i> .....	57
2.2.4.5	<i>Contenido de ácidos grasos</i> .....	57
2.2.4.6	<i>Contenido de tocoferoles</i> .....	58
2.2.4.7	<i>Contenido de lignanos totales</i> .....	58
2.2.4.8	<i>Estabilidad oxidativa</i> .....	59
2.2.4.9	<i>Actividad antirradicalaria</i> .....	59
2.2.5	Diseño experimental para la evaluación de estabilidad oxidativa.....	59

## ÍNDICE

2.2.6	Evaluación sensorial.....	60
2.2.7	Análisis estadístico.....	60
2.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
2.3.1	Calidad química de <i>oil blends</i> .....	61
2.3.2	Comportamiento de <i>oil blends</i> bajo condiciones de <i>Schaal oven test</i> .....	69
2.3.3	Evaluación sensorial.....	77
2.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	79

## PARTE II – MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE CHÍA MEDIANTE COACERVACIÓN COMPLEJA Y SECADO POR ATOMIZACIÓN

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

3.1	INTRODUCCIÓN.....	83
3.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	87
3.2.1	Materiales.....	87
3.2.1.1	<i>Materiales de pared utilizados en el presente trabajo de tesis</i>	87
3.2.2	<i>Coacervados complejos</i> .....	89
3.2.2.1	Preparación de dispersiones de materiales de pared.....	89
3.2.2.2	Preparación de coacervados complejos.....	89
3.2.2.3	Análisis preliminares: $\zeta$ -Potencial, turbidez y mediciones de rendimiento de coacervación.....	90
3.2.2.3.1	<i><math>\zeta</math>-Potencial</i> .....	90
3.2.2.3.2	<i>Turbidez</i> .....	91
3.2.2.3.3	<i>Rendimiento de coacervación</i> .....	91
3.2.2.4	Diseño factorial multinivel.....	91
3.2.2.5	Imágenes de microscopía.....	91
3.2.3	<i>Preparación de sistemas dispersos con aceite de chía</i> .....	92
3.2.3.1	Preparación de sistemas dispersos.....	92
3.2.3.2	Caracterización de los sistemas dispersos.....	95
3.2.3.2.1	<i>Distribución de tamaño de gota en emulsiones</i> .....	95
3.2.3.2.2	<i><math>\zeta</math>-Potencial</i> .....	96
3.2.3.2.3	<i>Propiedades reológicas</i> .....	96
3.2.3.2.3.1	<i>Propiedades de flujo dependientes del tiempo</i> .....	96
3.2.3.2.3.2	<i>Propiedades viscoelásticas</i> .....	97
3.2.4	<i>Preparación de microcápsulas y micropartículas sin aceite de chía. Ensayos</i>	

## ÍNDICE

<i>preliminares de secado por atomización</i> .....	97
3.2.4.1 Proceso de secado por atomización.....	97
3.2.4.2 Caracterización especial de microcápsulas con aceite de chía.....	97
3.2.4.2.1 <i>Distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas</i> .....	97
3.2.4.2.2 <i>Eficiencia de encapsulación</i> .....	98
3.2.4.2.3 <i>Digestión in vitro y composición de ácidos grasos</i> .....	98
3.2.4.2.4 <i>Evaluación de la estabilidad oxidativa</i> .....	99
3.2.4.3 Caracterización de microcápsulas y micropartículas sin aceite de chía.....	100
3.2.4.3.1 <i>Contenido de humedad</i> .....	100
3.2.4.3.2 <i>Actividad acuosa</i> .....	100
3.2.4.3.3 <i>Isotermas de sorción</i> .....	100
3.2.4.3.3.1 <i>Estimación del coeficiente de difusión efectivo</i> .....	101
3.2.4.3.4 <i>ζ-Potencial</i> .....	102
3.2.4.3.5 <i>Color</i> .....	102
3.2.4.3.6 <i>Propiedades de flujo</i> .....	102
3.2.4.3.7 <i>Temperatura de transición vítrea y análisis termogravimétrico</i> .....	103
3.2.4.3.8 <i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)</i> .....	103
3.2.4.3.9 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	103
3.2.5 Análisis estadístico.....	104
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	104
3.3.1 <i>Caracterización de los coacervados complejos</i> .....	104
3.3.2 <i>Preparación de sistemas dispersos con aceite de chía</i> .....	113
3.3.2.1 Caracterización de los sistemas dispersos.....	113
3.3.3 <i>Preparación de microcápsulas y micropartículas sin aceite de chía</i> .....	136
3.3.3.1 Caracterización especial de microcápsulas con aceite de chía.....	136
3.3.3.2 Caracterización de microcápsulas y micropartículas sin aceite de chía.....	139
3.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....	156

### **CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

4.1 INTRODUCCIÓN.....	159
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	168

## ÍNDICE

4.2.1	Materiales.....	168
4.2.2	<i>Emulsiones de partida</i> .....	168
4.2.2.1	Preparación y caracterización de emulsiones.....	168
4.2.2.1.1	<i>Preparación</i> .....	168
4.2.2.1.2	<i>Caracterización</i> .....	168
4.2.2.1.2.1	<i>Distribución de tamaño de gota</i> .....	168
4.2.2.1.2.2	<i>Densidad</i> .....	168
4.2.2.1.2.3	<i>Tensión superficial</i> .....	168
4.2.2.1.2.4	<i>Estabilidad física</i> .....	169
4.2.2.1.2.5	<i>Imágenes de microscopía</i> .....	169
4.2.3	<i>Optimización del proceso de secado por atomización</i> .....	170
4.2.3.1	Dispositivos de secado por atomización.....	170
4.2.3.2	Diseño experimental.....	172
4.2.3.2.1	<i>Medición experimental de las propiedades del aire: <math>T_s</math> y <math>HR_s</math></i> .....	173
4.2.3.2.2	<i>Rendimiento de sólidos: <math>RS</math></i> .....	174
4.2.3.2.3	<i>Propiedades físico-químicas de los polvos</i> .....	174
4.2.3.2.3.1	<i>Color</i> .....	174
4.2.3.2.3.2	<i>Distribución de tamaño de los polvos</i> .....	175
4.2.3.2.3.3	<i>Índice de agregación de gotas de aceite en emulsiones reconstituidas</i> .....	175
4.2.3.2.3.4	<i>Calidad química del aceite microencapsulado</i> .....	176
4.2.3.2.4	<i>Modelo de cinética de secado y cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores</i> .....	176
4.2.3.2.4.1	<i>Modelo de cinética de secado</i> .....	176
4.2.3.2.4.2	<i>Cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores</i> .....	181
4.2.3.2.5	<i>Optimización de múltiples respuestas</i> .....	182
4.2.3.2.6	<i>Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo</i> .....	183
4.2.3.2.6.1	<i>Estabilidad térmica en condiciones de atmósfera no inerte</i> ...183	
4.2.4	<i>Aplicación del producto microencapsulado óptimo en una matriz alimentaria modelo</i> .....	185
4.2.4.1	Preparación y caracterización de gelatinas con el agregado de microcápsulas.....	185
4.2.4.1.1	<i>Preparación de gelatinas</i> .....	185



## ÍNDICE

4.2.4.1.2	Ensayos de análisis de perfil de textura (TPA, <i>Texture Profile Analysis</i> ) de geles.....	186
4.2.4.1.3	Estudio del perfil de ácidos grasos luego de la digestión <i>in vitro</i> de gelatinas.....	187
4.2.5	Análisis estadístico.....	187
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	188
4.3.1	<i>Emulsiones de partida</i> .....	188
4.3.1.1	Caracterización previa al secado por atomización.....	188
4.3.2	<i>Optimización del proceso de secado por atomización</i> .....	194
4.3.2.1	Propiedades del aire a la salida.....	194
4.3.2.2	Rendimiento de sólidos.....	195
4.3.2.3	Propiedades físico-químicas de los microencapsulados.....	203
4.3.2.4	Modelo de cinética de secado y cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores.....	219
4.3.2.5	Optimización de múltiples respuestas.....	227
4.3.2.6	Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo.....	231
4.3.3	<i>Aplicación del producto microencapsulado óptimo en una matriz alimentaria modelo a base de gelatina</i> .....	243
4.3.3.1	Ensayos de análisis de perfil de textura (TPA, <i>Texture Profile Analysis</i> ) de geles.....	243
4.3.3.2	Estudio del perfil de ácidos grasos luego de la digestión <i>in vitro</i> de gelatinas.....	244
4.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	247

### **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

5.1	INTRODUCCIÓN.....	250
5.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	253
5.2.1	Materiales.....	253
5.2.2	Extracción de aceites vegetales.....	253
5.2.3	Preparación de <i>oil blends</i> y agregado del antioxidante sintético.....	254
5.2.4	<i>Ensayos exploratorios de Schaal Oven Test</i> .....	254
5.2.4.1	Evaluación de la estabilidad oxidativa de los distintos aceites a encapsular.....	254

5.2.5	<i>Ensayos preliminares para seleccionar el método de secado y la relación APS/GA p/p en las emulsiones O/W.....</i>	255
5.2.5.1	Preparación de microcápsulas con aceite de chía mediante secado por atomización y liofilización.....	255
5.2.5.2	Ensayo de almacenamiento prolongado en condiciones estáticas...	255
5.2.5.3	Caracterización del aceite y microencapsulados.....	256
5.2.6	<i>Evaluación del comportamiento de los microencapsulados formulados con oil blends o con el agregado de TBHQ bajo condiciones de almacenamiento en góndola.....</i>	257
5.2.6.1	Caracterización físico-química de los aceites y microencapsulados.	257
5.2.7	Análisis estadístico.....	258
5.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	259
5.3.1	<i>Ensayos exploratorios de Schaal oven test.....</i>	259
5.3.2	<i>Ensayos preliminares para seleccionar el método de secado y la relación APS/GA p/p en las emulsiones O/W.....</i>	262
5.3.2.1	Comportamiento del aceite de chía y microencapsulados durante el almacenamiento.....	269
5.3.3	<i>Evaluación del comportamiento de los microencapsulados formulados con oil blends o con el agregado de TBHQ bajo condiciones de almacenamiento en góndola.....</i>	278
5.3.3.1	Caracterización físico-química inicial de los aceites y microencapsulados.....	278
5.3.3.2	Ensayo de almacenamiento prolongado en condiciones estáticas...	285
5.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	294

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

6.1	INTRODUCCIÓN.....	297
6.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	301
6.2.1	Materiales.....	301
6.2.2	Extracción de aceite de chía.....	301
6.2.3	Preparación de dispersiones sin aceite y emulsiones O/W.....	301
6.2.4	Dispositivo de secado por atomización a escala piloto.....	303
6.2.5	<i>Diseño experimental para la preparación de micropartículas sin aceite y microcápsulas a escala piloto.....</i>	303

6.2.5.1	Determinación de las variables de respuesta relacionadas al proceso de secado.....	307
6.2.5.1.1	<i>Caudal volumétrico (<math>V_a</math>) y caudal no dimensional por hilo o jet líquido (<math>V_h^*</math>) de alimentación.....</i>	307
6.2.5.1.2	<i>Rendimiento de sólidos (RS).....</i>	307
6.2.5.1.3	<i>Eficiencia térmica del proceso (<math>\eta_T</math>) .....</i>	307
6.2.5.2	Determinación de las variables de respuesta relacionadas a las características físico-químicas de los polvos.....	309
6.2.5.3	Caracterización adicional de polvos: morfología y perfil de <i>Back scattering</i> luego de la redispersión.....	310
6.2.5.4	Estimación del tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ) y tiempo de exposición adicional de microcápsulas con aceite de chía secas dentro de la cámara del secador ( $t_{EXP}$ ).....	310
6.2.6	<i>Optimización del proceso de secado por atomización a escala piloto para la obtención de microcápsulas a escala piloto.....</i>	311
6.2.6.1	Optimización de múltiples respuestas.....	311
6.2.6.2	Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo.....	311
6.2.7	<i>Escalado del proceso de secado por atomización en función de la relación adimensional entre caudales máxicos de aire de secado/solvente en la alimentación (RAL).....</i>	312
6.2.8	Análisis estadístico.....	312
6.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	313
6.3.1	Caracterización del aceite de chía obtenido mediante extracción sólido-líquido a escala piloto.....	313
6.3.2	Caracterización inicial de emulsiones O/W previo a su secado por atomización.....	313
6.3.3	<i>Diseño experimental para la preparación de micropartículas sin aceite y microcápsulas a escala piloto.....</i>	315
6.3.3.1	Determinación de las variables de respuesta relacionadas al proceso de secado y a las características físico-químicas de los polvos.....	315
6.3.3.2	Caracterización adicional de polvos: morfología y perfil de <i>Back scattering</i> luego de la redispersión.....	330
6.3.3.3	Estimación del tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ) y tiempo de exposición adicional de microcápsulas con aceite de chía secas dentro de la	

cámara del secador ( $t_{EXP}$ ).....	339
6.3.4 <i>Optimización del proceso de secado por atomización a escala piloto para la obtención de microcápsulas</i> .....	341
6.3.4.1 Optimización de múltiples respuestas.....	341
6.3.4.2 Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo.....	346
6.3.5 <i>Escalado del proceso de secado por atomización en función de la relación adimensional entre caudales máxicos de aire de secado/solvente en la alimentación (RAL)</i> .....	350
6.3.6 <i>Comparación entre variables de los procesos de secado y propiedades físico-químicas de los productos, a partir de los resultados obtenidos en los tres secadores estudiados en este trabajo de tesis</i> .....	358
6.4 CONCLUSIONES PARCIALES.....	363

**PARTE III – MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN PARA LA MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE CHÍA**

**CAPÍTULO VII – Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

7.1 INTRODUCCIÓN.....	368
7.2 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS.....	371
7.2.1 Modelo 1: Modelo basado en balances de masa y energía globales, “cero-dimensional” o <i>coarse scale</i> .....	371
7.2.2 Modelo 2: Modelo unidimensional en estado estacionario o <i>finer scale</i> .....	373
7.2.2.1 <i>Ecuaciones para la trayectoria de las gotas/partículas</i> .....	375
7.2.2.2 <i>Balance de masa para las gotas/partículas</i> .....	378
7.2.2.3 <i>Balance de energía para las gotas/partículas</i> .....	383
7.2.2.4 <i>Balance de masa para el aire</i> .....	384
7.2.2.5 <i>Balance de energía para el aire</i> .....	385
7.3 METODOLOGÍA.....	385
7.3.1 Dispositivos de secado por atomización y diseños experimentales a escala laboratorio y piloto.....	385
7.3.2 Determinación del coeficiente global de transferencia térmica, $U$ .....	386
7.3.3 Contenido de humedad en el equilibrio, $W_{eq}$ .....	386
7.3.4 Implementación de los modelos y resolución numérica.....	387
7.3.5 Medidas de precisión de los modelos .....	389

## **ÍNDICE**

---

7.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	389
7.5	CONSLUSIONES PARCIALES.....	401
	<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>404</b>
	<b>DIFUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>412</b>
	<b>APÉNDICES.....</b>	<b>416</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>421</b>

# **LISTADO DE ABREVIATURAS**

### LISTADO DE ABREVIATURAS

- A área superficial de una gota atomizada ( $m^2$ )
- $a$  coordenada CIELAB (rojo-verde)
- AA actividad antirradicalaria (% DPPH• remanente)
- $a_c$  aceleración centrífuga ( $m \cdot s^{-2}$ )
- AG ácidos grasos
- $A_G$  parámetro de rigidez de geles ( $Pa \cdot rad^{-\alpha} \cdot s^\alpha$ )
- AGMI ácidos grasos monoinsaturados
- AGPI ácidos grasos poliinsaturados
- AH área de histéresis (Pa/s)
- ALR *air-to-liquid ratio*, relación entre caudales máxicos de aire de atomización/alimentación
- APS aislado proteico de soja
- AS contenido de aceite superficial (% , b.s.)
- $A_{sec}$  área superficial del secador ( $m^2$ )
- AT contenido de aceite total (% , b.s.)
- $a_w$  actividad acuosa
- $b$  coordenada CIELAB (amarillo-azul)
- b.h. base húmeda
- b.s. base seca
- C parámetro de ajuste del modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)
- CAA Código Alimentario Argentino
- CC coacervación compleja
- CD coeficiente de arrastre
- CLT contenido de lignanos totales (g/kg aceite)
- $C_p$  capacidad calorífica específica ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )
- CTT contenido de tocoferoles totales (ppm)
- $D [3,2]$  diámetro medio de Sauter ( $\mu m$ )
- $D [4,3]$  diámetro medio de Brouckere ( $\mu m$ )
- $D$  diámetro de gota/partícula ( $\mu m$ )
- $d$  diámetro de la rueda giratoria (m)
- $D_0$  diámetro inicial de gota ( $\mu m$ )
- $D_1$  diámetro final de partícula seca ( $\mu m$ )

## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

$D_C$  diámetro de la cámara del secador (m)  
DC dienos conjugados  
 $D_G$  función deseabilidad global  
 $d_i$  deseabilidad individual  
 $d_L$  diámetro de la boquilla de fluido doble (mm)  
DMA desvío medio absoluto  
 $dm_p/dt$  velocidad de evaporación ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
DOE design of experiments  
DPPH· radical 2,2- difenil-1-picrilhidrazilo  
DSC *Differential scanning calorimetry*  
DTP distribución de tamaño de partícula  
 $D_V$  coeficiente de difusividad de la mezcla aire-vapor ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $D_{v, 0.5}$  mediana de la distribución de tamaño en base al volumen ( $\mu\text{m}$ )  
 $E$  módulo de desvío medio relativo  
 $E_a$  energía de activación para el inicio de reacciones de oxidación ( $\text{kJ/mol}$ )  
EAM error absoluto medio  
 $E_c$  capacidad de evaporación del secador ( $\text{kg/h}$ )  
FEI fuerza electrostática de interacción ( $\text{mV}^2$ )  
FTIR-ATR *Fourier transform infrared spectroscopy- attenuated total reflection*  
 $G'$  módulo de almacenamiento (Pa)  
 $G''$  módulo de pérdida (Pa)  
GA goma arábica  
 $h$  altura de las paletas de la rueda giratoria (m)  
H contenido de humedad (% b.h.)  
HA humedad absoluta ( $\text{kg agua}\cdot\text{kg aire seco}^{-1}$ )  
HAP homogeneización de alta presión  
HAV homogeneización de alta velocidad  
 $H_c$  altura de la cámara del secador (m)  
 $h_c$  coeficiente convectivo de transferencia de calor ( $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $HR_s$  humedad relativa del aire a la salida (%)  
 $I_2V$  índice de yodo  
IA índice de acidez libre ( $\text{mg KOH/g aceite}$ )  
IAG índice de agregación de gotas de aceite  
IC índice de Carr (%)



## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

- IP índice de peróxido (miliequivalentes oxígeno/kg aceite)
- $k$  constante aparente de velocidad de oxidación (meq O<sub>2</sub>/(kg aceite\*día))
- K índice de consistencia (Pa.s<sup>n</sup>)
- $K_{232}$  coeficiente de extinción específica (dienos conjugados)
- $K_{270}$  coeficiente de extinción específica (trienos conjugados)
- $k_b$  conductividad térmica promedio de la película gaseosa circundante a la gota (kW.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)
- $K_g$  parámetro de ajuste del modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)
- $K_m$  coeficiente de transferencia de masa (kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)
- $K_p$  coeficiente de transferencia de masa basado en la presión parcial (kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>)
- $L$  parámetro de luminosidad (coordenada CIELAB)
- $L_T$  longitud total de las líneas de separación en una rueda giratoria (m)
- $M$  caudal másico (kg.h<sup>-1</sup>)
- MD DE 5 maltodextrina dextrosa equivalente 5
- $m_p$  masa de una gota/partícula (kg)
- MP material de pared
- $m_{s.s.}$  masa de sólidos secos en una gota (kg)
- $m_w$  masa de agua en una gota (kg)
- $n$  índice de flujo
- $N$  velocidad de giro del atomizador rotatorio (rpm)
- $N_g$  número de gotas en el *spray*
- $n^\circ$  número de paletas en la rueda giratoria
- $N^\circ$  número de hilos de alimentación formados en los puntos de separación de la rueda giratoria
- $Nu$  número de Nusselt
- $P$  presión total (Pa)
- $P_{atm}$  presión atmosférica (Pa)
- PAV valor de *p*-Anisidina
- $P_f$  factor de precisión
- $Pr$  número de Prandtl
- $P_{v_b}$  presión de vapor en el aire a  $T_b$  (Pa)
- $P_{v_s}$  presión de vapor en el aire a  $T_s$  (Pa)
- $P_{v_{sat}}$  presión de vapor en condiciones de saturación (Pa)
- $Q_{pérdida}$  pérdidas de calor hacia los alrededores (W)
- $r$  distancia radial recorrida (m). En capítulos anteriores al VII, es el coeficiente de correlación de Pearson

## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

RAL	relación entre caudales máxicos de aire de secado/solvente en la alimentación
$R_C$	radio de la cámara del secador (m)
RC	rendimiento de coacervación (% , b.s.)
$Re_p$	número de Reynolds de partícula
RH	relación de Hausner
RS	rendimiento de sólidos (% , b.s.)
$Sc$	número de Schmidt
SCA	secador de cámara alta
SCC	secador de cámara corta
SE	superficie específica de una gota de fase dispersa ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
$S_f$	factor de sesgo
Sh	número de Sherwood
$t$	tiempo de evaporación de gotas (s)
$T_a$	temperatura de ingreso de la alimentación ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{amb}$	temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_b$	temperatura del aire de secado ( <i>bulk</i> ) ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{bh}$	temperatura de bulbo húmedo ( $^{\circ}\text{C}$ )
TBHQ	2,5-diterbutil hidroquinona
TC	trienos conjugados
$t_{EXP}$	tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara de los secadores (s)
$T_g$	temperatura de transición vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
$T_i$	temperatura de ingreso de aire ( $^{\circ}\text{C}$ )
TI	tiempo de inducción (h)
$T_{onset}$	temperatura de inicio ( $^{\circ}\text{C}$ ) de descomposición térmica (TGA) o de oxidación (DSC en atmósfera no inerte)
$T_p$	temperatura de la gota/partícula ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{ref}$	temperatura de referencia ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t_{res}$	tiempo de residencia (s)
$T_s$	temperatura del aire a la salida ( $^{\circ}\text{C}$ )
$U$	coeficiente global de transferencia térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$V_a$	caudal volumétrico de alimentación ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$v_b$	velocidad del aire (bulk) ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

- $V_h$  caudal volumétrico de alimentación por hilo formado en el atomizador rotatorio ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
- $V_n^*$  caudal adimensional por hilo formado en el atomizador rotatorio
- $v_p$  velocidad de la gota/partícula ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- $V_r$  velocidad relativa entre el aire y el *spray* ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- $W$  contenido de humedad (g agua/100 g materia seca), ( $\text{kg}$  agua.  $\text{kg}$  sólidos secos $^{-1}$ )
- $WI$  *whiteness index* (índice de blancura)
- $W_m$  valor de monocapa (g agua/100 g materia seca)
- $x$  fracción en masa de componentes
- $YI$  *yellowness index* (índice de amarillo)
- $z$  dirección axial (m)
- $Z$  factor pre-exponencial ( $\text{s}^{-1}$ )
- $\Delta E$  índice de cambio de color
- $\Delta H_{vap}$  entalpía de vaporización del agua ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
- $\Delta T$  temperatura media logarítmica entre la superficie de la gota y el aire circundante

### Símbolos griegos

- $\alpha$  función de orden de relajación
- $\beta$  rampa de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
- $\gamma$  tensión superficial de la alimentación ( $\text{dinas}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
- $\gamma^*$  velocidad de cizalla ( $\text{s}^{-1}$ )
- $\eta$  viscosidad dinámica ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
- $\eta_{100}$  viscosidad dinámica a  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
- $\eta^*$  viscosidad compleja ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
- $\eta_T$  eficiencia térmica del secador (%)
- $\xi$  velocidad de evaporación relativa
- $\rho_A$  densidad aireada ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- $\rho_E$  densidad empacada ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- $\rho_g$  densidad de una gota atomizada ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
- $\tau$  esfuerzo de cizalla ( $\text{Pa}$ )
- $\omega$  frecuencia ( $\text{Hz}$ )

### Subíndices especiales

- a* alimentación que ingresa al secador
- atom* aire de atomización

## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

*b* aire de secado (*bulk*)

CA carbohidratos

CE cenizas

*h* base húmeda

*H* humedad

*I* ingreso

L lípidos

*lq* líquido

*p* gota/partícula

*P* proteínas

*r* dirección radial

*s* base seca

S salida

s.s sólidos secos

*t* dirección tangencial

*v* vapor

*z* dirección axial

*«No se puede desatar un nudo sin saber cómo está hecho»*

***Aristóteles***

## ***CAPÍTULO I***

---

### **Introducción General**

### 1.1 LA SEMILLA DE CHÍA

#### 1.1.1 Generalidades

*Salvia hispanica* L., cuyo nombre común es chía, es una hierba anual de verano que se desarrolla en climas tropicales y sub-tropicales (Bodoira, 2014). Pertenece a la familia Labiaceae y es nativa del sur de México y norte de Guatemala (Ixtaina, 2010). La chía presenta una larga historia como alimento humano, dado que su domesticación se remonta a los antiguos pueblos mexicanos en el año 2600 a.C.; junto al amaranto, quínoa, maíz y algunas variedades de porotos, conformaba una parte fundamental de la dieta de los aztecas (Rodríguez Vallejo, 1992; Julio, 2017), quienes también la utilizaban para obtener medicinas, pinturas, cosméticos y como ofrenda a los dioses durante ceremonias religiosas (Sahagún, 1579).

La hierba alcanza una altura entre 1-1.5 m y presenta flores hermafroditas en espigas terminales, las cuales resultan en un tipo de frutos denominados aquenios (Ixtaina, 2010). Sus semillas son ovales, de aproximadamente 1.5-2 mm de largo (**Figura I.1**). De acuerdo a la variedad, pueden ser blancas, negras-grisáceas con manchas irregulares en su superficie y con un rinde de hasta 3000 kg por hectárea. Actualmente, la mayoría de las plantaciones tienen un bajo porcentaje de semillas blancas (Bodoira, 2014).



**Figura I.1.** (A) Planta y (B) Semillas de *Salvia hispanica* L.

#### 1.1.2 Producción y mercado mundial

Luego del descubrimiento de América, la superficie cultivada de chía decreció notablemente (Bodoira, 2014). Sin embargo, en los últimos años, la chía resurgió adquiriendo particular importancia debido a la composición química de su semilla, e impulsando su demanda por parte de los países más desarrollados (Julio, 2017).

Argentina, Paraguay y Bolivia reúnen cerca del 80% de la producción mundial, seguidos por México, Nicaragua, Australia, Perú y Ecuador (Scalise, 2014). Actualmente, existen pocas referencias del cultivo de chía fuera de estas áreas: una de ellas, en la zona del mar Mediterráneo (Amato *et al.*, 2015; Caruso *et al.*, 2018).

Particularmente en Argentina, se comenzó a plantar chía en el año 1991 (provincias de Salta, Tucumán y Catamarca), en el marco del proyecto denominado *Northwestern Argentina Regional Project* (NWARP) (Bodoira, 2014; Julio, 2017). Dicho proyecto representó una iniciativa conjunta de organizaciones públicas y privadas estadounidenses y argentinas, cuyo objetivo primordial fue identificar nuevos cultivos que pudieran diversificar la producción agrícola e incrementar los beneficios de los productores en el noroeste argentino (NOA) (Coates y Ayerza, 1996). A su vez, este proyecto se proponía encontrar una fuente sustentable de ácidos grasos Omega-3 para reemplazar al aceite de pescado y algas marinas (Ayerza y Coates, 2005). La migración del cultivo hacia el norte, desde Catamarca a la provincia de Salta donde se concentra la mayor producción, tuvo lugar debido a las condiciones climáticas. Principalmente, gracias a las heladas, ya que la planta tolera bien la sequía y suelos con baja o mediana fertilidad (Bodoira, 2014).

Alrededor del 96-97% de la producción tiene como destino la exportación, la cual ronda las 36300 t anuales y es realizada por empresas especializadas en el comercio de *specialities* (Scalise, 2014), cuya demanda está concentrada fundamentalmente por EUA, Japón y la Unión Europea. Es precisamente en la Unión Europea donde se prevé una demanda creciente en los próximos años, donde la semilla se ha vuelto extremadamente popular a pesar de su reciente introducción y regulación para la comercialización (Caruso *et al.*, 2018).

### 1.1.3 Composición nutricional de la semilla

La semilla de chía posee alrededor de un 32% de materia grasa, 27.7% de fibra, 21.1% de proteínas y 4.8% de cenizas (Ixtaina *et al.*, 2011; Caruso *et al.*, 2018). Representa una fuente completa de proteínas no sólo por su contenido, alto respecto a otras semillas comestibles, sino también debido al buen balance de aminoácidos esenciales. Pueden destacarse el contenido de lisina, así como porcentajes de metionina y cistina mayores que los presentes en proteínas de otras semillas oleaginosas (Ixtaina, 2010). Por otro lado, las proteínas de la chía, a diferencia de las del trigo, avena, cebada y centeno, no contienen gluten (Ixtaina, 2010; Julio, 2017).

En relación a los micronutrientes, la semilla es fuente de vitamina A y del complejo B. A su vez, aporta hierro, calcio, zinc, potasio, magnesio, cobre y fósforo y no posee compuestos antinutricionales ni tóxicos (Ayerza y Coates, 2006; Bodoira, 2014). Resulta interesante destacar dos aspectos. Primero, que la semilla presenta entre 13 a 354, 2 a 12 y 1.6 a 9 veces más calcio,



fósforo y potasio, respectivamente, que el trigo, arroz, cebada, avena y maíz. Segundo, en comparación con la leche, la chía exhibe un contenido 6 veces mayor de calcio, el doble de fósforo y 4.6 veces más de potasio (Instituto Nacional de Alimentos, 2003; Julio, 2017).

Alrededor de un 40% de la harina residual de chía (luego del proceso de extracción de aceite) es fibra, de la cual un 5% corresponde a la fracción soluble, denominada mucílago (Timilsena *et al.*, 2016a). Este material, de aspecto gelatinoso, envuelve las semillas al ser estas sumergidas en agua. Este mucílago es de interés no sólo desde el punto de vista nutricional, sino también como espesante en la industria alimentaria (Timilsena *et al.*, 2016a; Us-Medina *et al.*, 2018). Dado su alto peso molecular, es posible lograr una elevada viscosidad en agua a bajas concentraciones, así como beneficios metabólicos respecto a fuentes de fibra dietaria de menor viscosidad como la goma guar o el  $\beta$ -glucano (Julio, 2017).

La semilla también es una importante fuente de antioxidantes, entre los cuales se pueden mencionar ácidos cinámicos (clorogénico, cafeico) y flavonoles (miricetina, quercetina y kaempferol) (Reyes-Caudillo *et al.*, 2008).

Finalmente, los lípidos, componentes mayoritarios de la semilla de chía, serán tratados en el apartado siguiente, dada la importancia de los mismos en el presente trabajo de tesis.

### 1.1.3.1 **Contenido de aceite y composición de ácidos grasos**

El contenido de aceite en la semilla de chía se encuentra entre 25 a 40%, y presenta el mayor porcentaje de ácido  $\alpha$ -Linolénico (ALA, Omega-3) conocido hasta el momento (~ 65%) y ~20% de ácido Linoleico (Omega-6), ambos requeridos por el organismo para un buen estado de salud (Muñoz *et al.*, 2013; Zettel y Hitzmann, 2018). En consecuencia, esta semilla exhibe el tenor más elevado (82 a 84%) de ácidos grasos esenciales (ácidos  $\alpha$ -Linolénico y Linoleico), seguida por el cártamo, el lino y el girasol con 75, 72 y 67%, respectivamente (Julio, 2017). La **Tabla I.1** muestra una comparación del contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico en el aceite de chía frente a otros aceites vegetales comestibles.

**Tabla I.1.** Contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico (% , abundancia relativa) en aceite de chía y otros aceites vegetales comestibles. (Bodoira, 2014).

Aceite	Ácido $\alpha$ -Linolénico (%)
Chía	$\geq 60$
Lino	57
Nuez	15.2
Canola	8.8
Soja	7.6
Maíz	1.2
Girasol	0.8
Oliva	0.7

### 1.1.4 Legislación actual

La semilla de chía se encuentra en el Código Alimentario Argentino (CAA). En el Artículo 896 bis, se denomina *semillas de chía* a las semillas sanas, limpias y bien conservadas de *Salvia hispanica* L., de color marrón oscuro, tamaño muy pequeño y de buena fluidez, con aroma suave, agradable y propio de la semilla. El máximo contenido de agua permitido (determinado a 100-105 °C) es de 7%, con un mínimo de 33% de materia grasa, menos de 0.5% de semillas dañadas y libres de insectos vivos. Las semillas no deben contener más de 1% de materias extrañas, de las cuales el material mineral debe ser inferior a 0.25%, mientras que los insectos muertos, fragmentos o restos de insectos y/u otras impurezas de origen animal no deben superar el 0.1% (Código Alimentario Argentino, 2008).

En el año 2009, se incorporó al CAA la denominación de *harina de chía* (Artículo 1407 bis), definiéndose como tal al producto proveniente de la molienda de la semilla de chía (*Salvia hispanica* L.), debiendo presentar ésta última, características de semillas sanas, limpias y bien conservadas, que hayan sido sometidas a prensado para la remoción parcial o prácticamente total del aceite que contienen. En el mismo año, se autorizó el uso de *aceite de chía* sólo en suplementos dietarios, en términos del Artículo 1381 del CAA (Julio, 2017).

A nivel internacional, la semilla de chía es considerada como suplemento dietario por la FDA (Julio, 2017). Asimismo, en el año 2009 se autorizó la comercialización de semillas de chía y semillas de chía trituradas para el mercado comunitario (Unión Europea), como un nuevo ingrediente alimenticio (incluido hasta un contenido máximo del 5%) en productos de panadería (Comisión de las Comunidades Europeas, 2009). En 2013, este contenido fue incrementado hasta un 10% en categorías de alimentos tales como productos de panadería, cereales y mezcla de frutos secos para desayuno (Comisión de las Comunidades Europeas, 2013). Finalmente, en 2014

se autorizó la comercialización del aceite de chía (Comisión de las Comunidades Europeas, 2014).

### 1.2 ACEITES VEGETALES COMESTIBLES

Las grasas y aceites comestibles representan una fuente fundamental para la nutrición de los seres humanos y su demanda se ha incrementado en función del tiempo. Dado que el crecimiento de la población mundial trae aparejado este tipo de necesidades, su provisión y la búsqueda de nuevas fuentes, sabores y aromas, depara un desafío permanente (Autino, 2009; Gunstone, 2002). La importancia de los aceites vegetales comestibles radica en su alto valor energético, así como en su capacidad para vehiculizar vitaminas liposolubles y ser fuente de ácidos grasos esenciales, los cuales resultan indispensables para el organismo. Asimismo, su incorporación tiene un gran impacto en la palatabilidad de los alimentos (Bockisch, 1998).

Las grasas son ésteres de ácidos grasos y glicerol. En esta última molécula, las dos posiciones exteriores (1-, 3-) son *sutilmente* diferentes, dado que la posición 3- es la última en esterificarse durante la biosíntesis del triglicérido. Sin embargo, difieren de la posición central (2-), en la cual se esterifican ácidos grasos fundamentalmente insaturados y de 18 carbonos en la mayoría de aceites vegetales (Gunstone, 2002, 2008). En consecuencia, el tipo de ácido graso, así como su distribución en estas posiciones, determina las características del triglicérido obtenido (Bockisch, 1998; Martínez y Maestri, 2015).

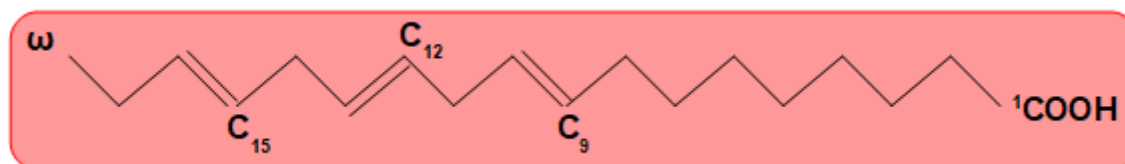
Actualmente, si bien se conocen más de 200 ácidos grasos, son pocos los que participan con un porcentaje > 3% en la conformación de los triglicéridos en aceites y grasas comestibles. El resto, generalmente se presenta a nivel de trazas o en mayores cantidades en ciertas especies (Julio, 2017). Todos los ácidos grasos predominantes en grasas y aceites comestibles pertenecen a familias derivadas de alcanos y alquenos, y su estructura y nomenclatura siguen las reglas comunes de la Química Orgánica (Bockisch, 1998).

#### 1.2.1 Ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) y su importancia para la salud

Los ácidos grasos poliinsaturados (AGPI, *polyunsaturated fatty acids*, PUFAs en inglés) poseen dos o más pares de átomos de carbono con dobles enlaces. El término Omega-3 (también designado  $\omega$ -3 o n-3) conforma un descriptor estructural para una familia de ácidos grasos poliinsaturados, el cual indica la posición del doble enlace sobre el carbono-3, contando al carbono del grupo metilo terminal como el carbono-1 de la cadena carbonada del ácido graso (**Figura I.2**) (Jacobsen *et al.*, 2013).

Los ácidos grasos poliinsaturados pueden ser mejor descriptos en términos de familias, dado a que su metabolismo permite la interconversión dentro pero no entre familias de AGPIs. El

ácido  $\alpha$ -Linolénico (C 18:3, LNA, Omega-3) se sintetiza a partir del ácido Linoleico (C 18:2 Omega-6) mediante la desaturación catalizada por la enzima  $\Delta^{15}$  desaturasa. Así como otros animales, los seres humanos no poseen la enzima  $\Delta^{15}$  desaturasa y, por tanto, no pueden sintetizar el ácido  $\alpha$ -Linolénico *de novo*. Por esta razón, es considerado un ácido graso esencial (Martínez y Maestri, 2015). Los mamíferos por su parte, tienen la capacidad de elongar y desaturar ácidos grasos para transformarlos en Ácidos Grasos Poliinsaturados de Cadena Larga (AGPICL), pero sólo a partir de ciertos precursores presentes en la dieta. Tal es el caso del ácido Linoleico, que da origen, entre otros, al ácido araquidónico (C 20:4, AA, Omega-6), que es a su vez un importante precursor de eicosanoides del sistema parácrino (Bodoira, 2014). Por su parte, el ácido  $\alpha$ -Linolénico permite la formación de tres importantes AGPICL: el ácido eicosapentaenoico (C 20:5, EPA, Omega-3), el ácido docosapentaenoico (22:5, DPA, Omega-3) y el ácido docosahexaenoico (22:6, DHA, Omega-3). Es importante mencionar que la conversión de LNA a EPA y DHA es de un 6% y 3.8% respectivamente, cuando se recibe una dieta principalmente constituida por grasa saturada. Si se incrementa el consumo de AGPI Omega-6, esta conversión se reduce entre un 40%- 50% (Gerster, 1998), lo cual puede deberse a la competencia que existe por la enzima  $\Delta^6$  desaturasa que cataliza la primera reacción de ambas series (Omega-6 y Omega-3) (Valenzuela *et al.*, 1999) (**Figura I.3**).

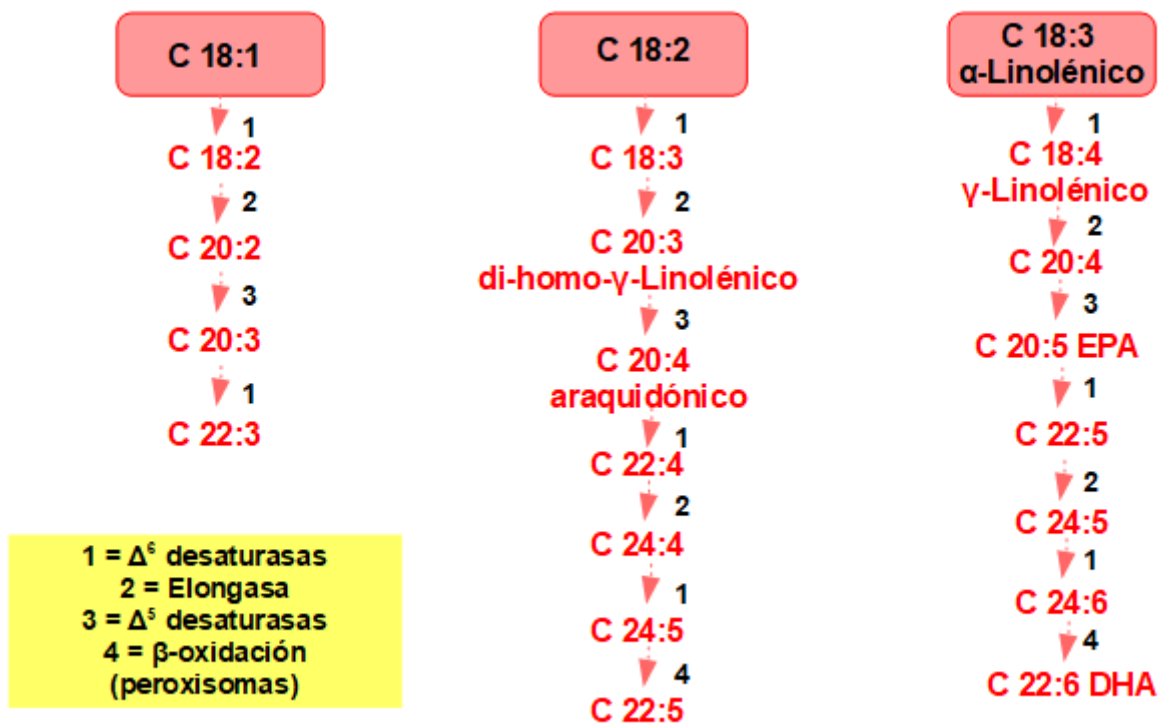


**Figura I.2.** Estructura genérica de ácidos grasos Omega-3 ( $\alpha$ -Linolénico)

Debido a cambios en los hábitos alimentarios y en el modo de vida, las enfermedades crónicas no transmisibles (ECNT), son causas cada vez más frecuentes de discapacidad y muerte en los países tanto en desarrollo como desarrollados. Asimismo, suponen una carga adicional para los presupuestos sanitarios nacionales (Lange, 2020). De ahí el desafío y la obligación de la industria alimentaria de generar productos que beneficien la salud y promuevan una alimentación saludable (Bodoira, 2014).

Resulta interesante destacar que luego de la revolución agrícola, el consumo de ácido Linoleico aumentó y con él también los productos inflamatorios dinoprostona (o prostaglandina E2) y cierto número de leucotrienos (Julio, 2017). Por ello, se aconseja balancear el consumo de aceites ricos en Omega-6 mediante la ingesta relativa de otros ácidos grasos, incluyendo los ácidos oleico,  $\alpha$ -Linolénico,  $\gamma$ -Linolénico, EPA y DHA (Simopoulos, 2004; Hernández, 2013). Los

beneficios a la salud que brindan estos AGPICL, incorporados a la dieta directamente o mediante precursores, son muchos y variados. Se reconocen beneficios en cuanto a la prevención de enfermedades cardiovasculares, reducción del riesgo de infarto, del grosor arterial, de la presión sanguínea y del contenido de triglicéridos (Jang y Park, 2020). En relación a la salud mental, el DHA es un ácido graso esencial asociado a la formación de las membranas y a la función del tejido nervioso y visual. Cumplen importantes funciones regulatorias en el sistema inmunológico (Hinojosa *et al.*, 2020). A su vez, pueden tener un efecto positivo para pacientes con diabetes tipo II y con trastornos inflamatorios, tales como la artritis (Jang y Park, 2020). También se ha demostrado que resultan importantes para el tratamiento de la depresión, la esquizofrenia y los problemas de memoria que caracterizan a enfermedades como el mal de Alzheimer y la demencia (Trebatická *et al.*, 2020). Finalmente, en mujeres embarazadas y en período de lactancia, se recomienda un consumo adecuado de ácidos grasos Omega-3 para satisfacer la necesidad del feto o lactante en el desarrollo de la retina y el cerebro (Bowen y Clandini, 2005).



**Figura I.3.** Transformación metabólica de los ácidos grasos de las series Omega-3, Omega-6 y Omega-9 (adaptada de Martínez y Maestri, 2015).

### 1.2.2 El aceite de chía frente a otras fuentes de ácidos grasos Omega-3

En la actualidad, existen en el mercado diversos productos alimenticios enriquecidos con ácidos grasos Omega-3, los cuales se preparan mediante la incorporación de semillas de lino, chía, algas marinas, pescado y su aceite (Zettel y Hitzmann, 2018). Otra fuente vegetal encontrada recientemente, rica en ácidos Omega-3 (aunque el contenido es menor que en el aceite de chía) es el aceite de sacha inchi. Este último se puede consumir virgen, una vez extraído mediante prensado en frío a partir de la especie *Plukenetia volubilis* L. de la Amazonía peruana (Chasquibol *et al.*, 2014). Si bien estas materias primas representan las principales fuentes en la naturaleza de ácidos grasos Omega-3, existen notables diferencias entre ellas en relación a factores de mercado como disponibilidad, uniformidad y precios, composición química (**Tabla I.2**) y también en cuanto a su aceptación de acuerdo a los hábitos alimentarios de cada población (Bodoira, 2014). Las fuentes vegetales de AGPI exhiben, en promedio, una mayor proporción de Omega-3 que las de origen marino. A su vez, un cultivo agrícola tiene la ventaja de poder aumentar la cantidad disponible con relativa facilidad, de acuerdo a los requerimientos del mercado. Por otro lado, una de las desventajas principales del pescado como alimento es que su consumo se encuentra dentro de las causas más comunes de alergias alimenticias (Timilsena *et al.*, 2016a); en consecuencia, su incorporación a la dieta se encuentra limitada para muchas personas. A su vez, la aceptación de algas, pescado y sus derivados implica cambios en hábitos alimentarios muy arraigados a aspectos culturales y no sólo a preferencias subjetivas (Bodoira, 2014).

Otra consideración acerca de los aceites de pescado es que contienen colesterol, dado que son productos animales. Sólo el proveniente de la especie *menhaden* ha sido calificado como seguro (*GRAS, Generally recognized as safe*) por la FDA (Food and Drug Administration, [www.accessdata.fda.gov](http://www.accessdata.fda.gov)), status que acredita que un alimento o aditivo es seguro para la salud humana. A su vez, resulta oportuno destacar que se ha comprobado la presencia de altas concentraciones de dioxinas en muchos peces para consumo, contaminantes que son acumulados luego en la grasa corporal de los consumidores habituales (Svensson *et al.*, 1991).

Respecto al sacha inchi, existen artículos de revisión actuales que advierten la necesidad de estudios que evalúen la aplicación del aceite en diferentes alimentos, así como su potencial aceptación por parte de los consumidores (Wang *et al.*, 2018). Sin embargo, el escenario en relación a la incorporación del aceite de chía en diversas matrices es totalmente opuesto, dado que es posible encontrar cada vez más referencias en la literatura abierta (Fernández-López *et al.*, 2021; Garbin Cardoso *et al.*, 2020; González *et al.*, 2018, 2020; Heck *et al.*, 2017; Maeda Rojas *et al.*, 2019; Muñoz-Tébar *et al.*, 2019).

Por último, el lino (*Linum usitatissimum* L.) ha sido fuertemente cuestionado debido a la presencia de cianoglicósidos tóxicos (linamarin) y factores antagónicos de la vitamina B6 (Vetter, 2000). Ninguno de los factores tóxicos ni antinutricionales del lino, o cualquier otro factor adverso, se han encontrado en las semillas o el aceite de chía. En consecuencia, la FDA no pone restricción alguna para su empleo en alimentación (Ayerza y Coates, 2005).

**Tabla I.2.** Comparación del perfil de ácidos grasos de fuentes ricas en Omega-3. (adaptada de Ayerza y Coates, 2005; Chasquibol *et al.*, 2014).

Aceite	Ácido graso (% , abundancia relativa)										
	C 14:0	C 16:0	C 16:1 <sup>1</sup>	C 18:0	C 18:1 <sup>2</sup>	C 18:2 <sup>3</sup>	C 18:3 <sup>4</sup>	C 20:4 <sup>3</sup>	C 20:5 <sup>4</sup>	C 22:5 <sup>4</sup>	C 22:6 <sup>4</sup>
<i>Menhaden</i>	8.0	15.2	10.5	7.8	14.5	2.1	1.5	1.2	13.2	4.9	8.6
Algas	4.2	14.5	27.6	0.8	5.4	2.3	1.7	4.7	27.7	-	-
<b>Chía</b>	-	<b>6.9</b>	-	<b>2.8</b>	<b>6.6</b>	<b>19.0</b>	<b>63.8</b>	-	-	-	-
Sacha inchi	-	4.3-5.7	0.05-0.15	1.3-2.1	6.8-10.4	24.5-26.9	55.5-58.2	-	-	-	-
Lino	-	5.5	-	1.4	19.5	15.0	57.5	-	-	-	-

C 14:0: ácido Mirístico; C 16:0: ácido Palmítico; C 16:1: ácido Palmitoleico; C 18:0: ácido Esteárico; C 18:1: ácido Oleico; C 18:2: ácido Linoleico; C 18:3: ácido α-Linolénico; C 20:4: ácido Araquidónico; C 20:5: ácido Eicosapentanoico (EPA); C 22:5: ácido Docosapentanoico (DPA); C 22:6: ácido Docosahexanoico (DHA); <sup>1</sup>Omega-7; <sup>2</sup>Omega-9; <sup>3</sup>Omega-6; <sup>4</sup>Omega-3

### 1.2.3 Aceites especiales gourmet

Los aceites comestibles tradicionales están compuestos principalmente por ácidos grasos saturados, y dentro de los insaturados, por los ácidos oleico y Linoleico (**Tabla I.1**). Estos aceites son extraídos de fuentes vegetales producidas en grandes cantidades, presentan atributos sensoriales razonables y rasgos que se intensificaron a partir de la revolución agrícola (Gunstone, 2002; Hernández, 2013). Los principales aceites vegetales consumidos hoy (girasol, soja, maíz, etc.) enriquecen la dieta con ácido Linoleico, cuyo consumo excesivo se cree, tal como se explicó anteriormente, que contribuye a acentuar procesos inflamatorios y síndrome metabólico. Por tanto, la necesidad de equilibrar la ingesta de ácidos grasos y sus fuentes ha impulsado el desarrollo de *lípidos especiales* (Hernández, 2013; Julio, 2017). El término se utiliza generalmente para describir una amplia gama de especies moleculares lipídicas, modificadas o concentradas a partir de lípidos naturales, u obtenidas por síntesis. Los lípidos especiales abarcan numerosos productos, incluidos ácidos grasos especiales, acilgliceroles, aceites, sustitutos de manteca de cacao, compuestos bioactivos obtenidos por destilación y desodorización, y otros compuestos lipídicos menores. Están destinados a ser utilizados como suplementos nutricionales, estabilizadores, o para otras funcionalidades. En consecuencia, los lípidos especiales satisfacen demandas en la industria alimentaria para aplicaciones sensoriales y/o nutricionales específicas



(Hernández, 2013).

Particularmente, los aceites especiales *gourmet* se caracterizan por su aroma y sabor, dado que estos aceites no son refinados. Entre ellos, el más popular es el aceite de oliva. Otros, como los obtenidos a partir de frutos secos (nuez, almendra, etc.), retienen su aroma y sabor debido a que son producidos en pequeña escala y no son sometidos a métodos convencionales de refinación, blanqueado y desodorización, habitualmente empleados para lograr la remoción de impurezas y prolongar la vida útil de los aceites vegetales *comodities* (Martínez y Maestri, 2015; Moreau y Kamal-Eldin, 2009). Los aceites *gourmet* son alternativamente descritos como aceites vírgenes o prensados en frío (Ixtaina, 2010). A su vez, estos últimos son definidos como aquellos obtenidos sin la participación de agentes químicos que puedan alterar su naturaleza, es decir, mediante prensado bajo calentamiento suave y sucesiva purificación mediante lavado con agua, asentamiento, filtración y centrifugación. Se obtienen a partir de varias partes de las plantas que incluyen a las semillas, nueces y mesocarpios (Martínez y Maestri, 2015, 2016). Cabe señalar que la aplicación de calor excesivo puede destruir vitaminas y clorofilas, u otros pigmentos asociados a la designación de *virgen* (Martínez y Maestri, 2015). Los aceites prensados en frío son comercializados en el mercado a precios muy superiores a los de los *comodities*, y se consideran la mejor opción para la cocción y utilización como aderezo de ensaladas. Finalmente, son reconocidos por su elevada calidad y particularmente apreciados por su aroma, color, flujo viscoso y connotaciones benéficas para la salud (Ixtaina, 2010).

### 1.2.4 Desarrollo de mezclas de aceites comestibles u *Oil blending*

La mezcla de grasas/aceites vegetales con diferentes propiedades representa uno de los métodos más simples para crear nuevos productos específicos, con las deseadas propiedades físicas, sensoriales, químicas y nutricionales (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). Se han informado cambios logrados en determinadas propiedades físicas, como el punto de humo, densidad y viscosidad (Bakhtiary, 2014; Roiaini *et al.*, 2015; Serjouie *et al.*, 2010), fundamentalmente debidos a modificaciones en el perfil de triglicéridos (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). También es posible mejorar características sensoriales, como color y aroma. Las cualidades sensoriales de los alimentos pueden verse afectadas por reacciones químicas que ocurren en grasas y aceites durante la fritura, tales como oxidación, hidrólisis, descomposición térmica e isomerización o ciclación (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). Sin embargo, se ha informado que una mezcla de aceite de sésamo con oleína de palma en proporciones adecuadas no sólo mejora la crujencia, aroma, sabor y aceptabilidad general de alimentos fritos, sino también su estabilidad oxidativa (Abdulkarim *et al.*, 2010; Bakhtiary, 2014; Ravi *et al.*, 2005).

El color representa otro atributo sensorial con gran impacto sobre la aceptabilidad del



consumidor (Meilgaard *et al.*, 1991). Ciertos aceites vegetales puros tienen colores fuertes, u otros muy débiles, que pueden ser rechazados. Encontrar una mezcla apropiada puede moderar su color (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). Además, la acumulación de compuestos de oxidación puede conducir a una mayor intensidad del color y al oscurecimiento de los aceites. No obstante, ciertos estudios demostraron que mezclar aceites con buena estabilidad oxidativa puede ralentizar el proceso de oscurecimiento debido a la fritura. Tal es el caso de mezclas de aceites de sésamo y canola con oleína de palma (Serjouie *et al.*, 2010), o de aceites de camelia y soja (Wang *et al.*, 2016a).

Mezclar diferentes aceites vegetales puede acarrear cambios en las propiedades químicas y nutricionales de los aceites, al modificar la composición de ácidos grasos y proporcionar mayores niveles de antioxidantes naturales y lípidos bioactivos en las mezclas (Aladedunye y Przybylski, 2013). Esta práctica también puede afectar a los componentes minoritarios de los aceites (Azadmard-Damirchi *et al.*, 2005), entre ellos, tocoferoles,  $\beta$ -caroteno, orizanol y lignanos, cuyas cantidades difieren de un aceite a otro. Por ejemplo, Sunil *et al.* (2015) estudiaron el comportamiento de mezclas formuladas con aceites de girasol, maní, oleína de palma, de salvado de arroz refinado, de sésamo y coco (estos dos últimos sin refinar). El contenido de antioxidantes naturales resultante en esta mezcla permitió obtener menores tasas de oxidación durante el almacenamiento prolongado, así también durante la fritura.

En relación al perfil nutricional, la Organización Mundial de la Salud (OMS) presentó tres factores importantes para considerar en aceites: 1) presencia de antioxidantes, 2) proporción de ácidos grasos saturados, mono y poliinsaturados y 3) proporción de ácidos grasos esenciales (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016; Organización Mundial de la Salud, 2008). Debido a que no hay aceite en particular que posea todos los requerimientos nutricionales y el perfil ideal de ácidos grasos, mezclar aceites vegetales es una práctica rentable para modificar simultáneamente su composición de ácidos grasos y propiedades físico-químicas (Choudhary *et al.*, 2015). Específicamente, es posible desarrollar mezclas que permitan prevenir enfermedades asociadas a procesos de estrés oxidativo (Chandrashekar *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2014), dado que hay aceites conocidos como *health-promoting* (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). Por ejemplo, los aceites prensados en frío discutidos en la sección anterior son una buena fuente de lípidos bioactivos y compuestos fenólicos antioxidantes (Prescha *et al.*, 2014). Dependiendo de la aplicación deseada, es posible explorar el uso de varios aceites prensados en frío. Por ejemplo, Ramadán (2013) demostró que diferentes porcentajes de aceites prensados en frío (comino, cilantro y clavo) pueden mejorar la estabilidad oxidativa de aceite de girasol con alto contenido de ácido oleico. Además, algunas de estas mezclas han mostrado efectos benéficos sobre los niveles de HDL y LDL y triacilglicerol en sangre. Tal es el caso de mezclas formuladas con las proporciones

adecuadas de aceites de oliva y girasol (Jan *et al.*, 2016).

Este escenario de múltiples oportunidades presenta una faceta negativa, precisamente, la adulteración de aceites para obtener más ganancias; esto último puede detectarse utilizando marcadores presentes en la composición de la matriz (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). No obstante, en general, la mezcla de aceites vegetales ofrece a la industria alimentaria una mayor flexibilidad para lograr propiedades funcionales o requerimientos nutricionales específicos (Chen *et al.*, 2007).

### 1.3 ASPECTOS GENERALES DE OXIDACIÓN DE LÍPIDOS

La oxidación de lípidos constituye un proceso de deterioro, tanto en células metabólicamente activas del organismo como en alimentos (Zhong y Shahidi, 2015). El primer caso se encuentra asociado a condiciones de citotoxicidad, ya que se producen daños en biomoléculas importantes, como ADN y proteínas. A su vez, hay cambios en la estructura, fluidez y permeabilidad de las membranas, debido a la oxidación de sus lípidos (Dimitrios, 2006). Por otra parte, en alimentos, estas reacciones ocurren durante las etapas de recolección, procesamiento y almacenamiento (Zhong y Shahidi, 2015). Los sustratos son fundamentalmente ácidos grasos no saturados que, cuando se encuentran libres, se oxidan por lo general más rápido que formando parte de triglicéridos o fosfolípidos. Estas reacciones de deterioro representan un desafío para la industria de alimentos, ya que tienen un impacto negativo sobre el flavor, color, textura, calidad nutricional y seguridad alimentaria, conduciendo al rechazo del producto por parte del consumidor (Frankel, 2005; Embuscado, 2015). Las reacciones se ven aceleradas en presencia de catalizadores, tales como luz, calor, enzimas, metales y ciertos microorganismos. Además, se desarrollan siguiendo tres vías diferentes (Antolovich *et al.*, 2002):

(1) Reacción en cadena mediada por radicales libres: autooxidación y oxidación térmica. Participa el oxígeno triplete, la forma más estable de esta molécula ( $^3\text{O}_2$ ).

(2) Oxidación fotosensibilizada no radicalaria: interviene el oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ), una especie electrofílica de alta energía, generada por la presencia de fotosensibilizadores (clorofila, riboflavinas, protoporfirinas). Reacciona velozmente con dobles ligaduras de ácidos grasos insaturados, sin la producción de radicales alquílicos intermedios (Choe y Min, 2006).

(3) Reacción de la enzima lipooxigenasa sobre diversos sustratos, como ácidos grasos libres, triglicéridos, pigmentos y algunas vitaminas. La autooxidación es el mecanismo más común de deterioro. Su velocidad se incrementa a altas temperaturas, en cuyo caso recibe el nombre de oxidación térmica (Zhong y Shahidi, 2015). Ambos procesos ocurren de acuerdo a la vía (1), compuesta por tres etapas: iniciación, propagación y terminación (**Figura I.4**) (Ixtaina, 2010; Martínez y Maestri, 2015; Embuscado, 2015).

### 1.3.1 Autooxidación lipídica

#### 1.3.1.1 *Iniciación*

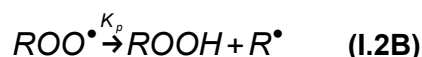
La oxidación directa de los lípidos insaturados por el oxígeno triplete es termodinámicamente desfavorable, dado que los dobles enlaces de los ácidos grasos se encuentran en estado singulete y tal reacción no cumpliría con la regla de la conservación del spin (Ixtaina, 2010). En función de ello, la producción de los primeros radicales debe ser catalizada. En presencia de factores de iniciación o iniciadores (I), los lípidos insaturados (RH) pierden un radical hidrógeno (H•) de la posición  $\alpha$  con respecto a los dobles enlaces del ácido graso para formar un radical libre lipídico (R•) según la reacción:



Los iniciadores pueden producir radicales por disociación térmica de hidroperóxidos presentes como impurezas (como en el caso de alimentos que han recibido un tratamiento tecnológico previo), o por descomposición de hidroperóxidos catalizada por metales o exposición a la luz o al calor (Frankel, 2005).

#### 1.3.1.2 *Propagación*

El radical libre lipídico (R•) reacciona muy rápidamente con el oxígeno molecular para formar radicales peroxilos (ROO•) (**Ec. I.2A**). Esta reacción es mucho más rápida que la siguiente, en la cual se transfiere un hidrógeno de otra molécula lipídica RH para dar un hidroperóxido ROOH y otro radical R• (**Ec. I.2B**) (Ixtaina, 2010). Los hidroperóxidos son los productos primarios fundamentales de la oxidación lipídica. Son relativamente inestables y por ello participan en numerosas reacciones posteriores (Frankel, 2005).



La susceptibilidad de los lípidos a la autooxidación depende de la disponibilidad y de la relativa facilidad de los hidrógenos alílicos para reaccionar con los radicales peroxilos (Martínez y Maestri, 2015). Dada a la estabilización por resonancia de las especies R•, pueden formarse

hidroperóxidos isoméricos.

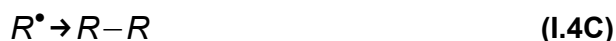
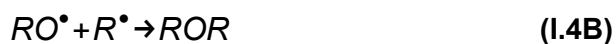
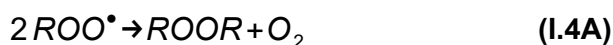
### 1.3.1.3 Terminación

En las últimas etapas de la oxidación lipídica, luego de alcanzar un máximo, la velocidad disminuye y los radicales peroxilos reaccionan unos con otros formando productos no radicalarios (Martínez y Maestri, 2015; Embuscado, 2015) (**Ecuación I.3**).



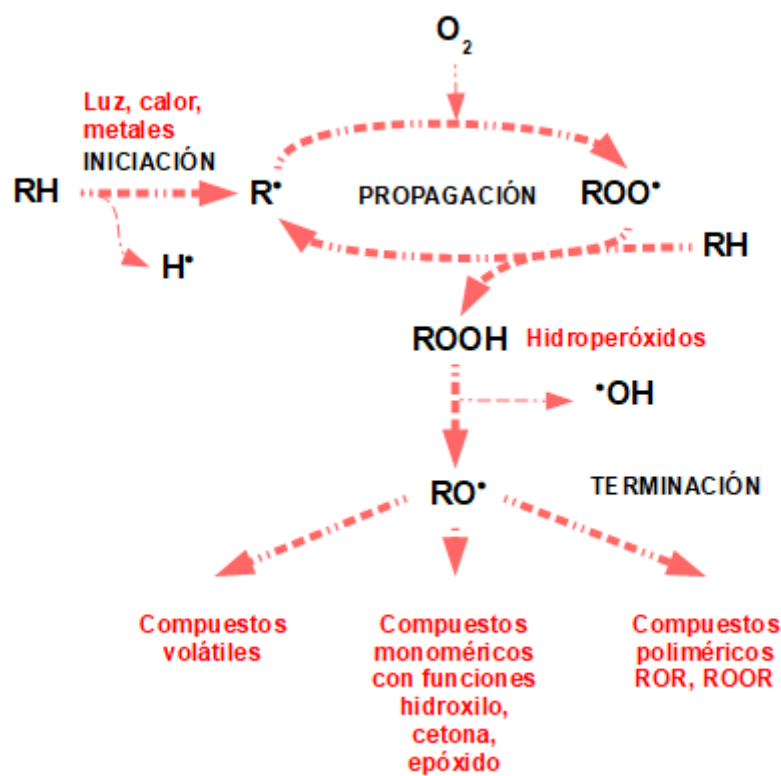
Los hidroperóxidos pueden sufrir, a su vez, reacciones tales como homólisis catalizada por metales o calor, generando radicales peroxilos y alcoxilos que pueden continuar la cadena amplificando el proceso de oxidación, o bien formar productos finales no radicalarios (Choe y Min, 2006).

Otras reacciones de terminación involucran la condensación de los radicales peroxilos ( $ROO^{\bullet}$ ), alcoxilos ( $RO^{\bullet}$ ) o alquilos ( $R^{\bullet}$ ), siendo dependientes de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura (Frankel, 2005):



### 1.3.1.4 Descomposición de hidroperóxidos

Los hidroperóxidos generados sufren una posterior descomposición mediante complejas rutas de reacción que conducen a la formación de una mezcla de sustancias monoméricas, poliméricas y volátiles de bajo peso molecular (productos secundarios) (Choe y Min, 2006). Cada hidroperóxido produce un conjunto específico de productos de degradación, dependiendo de la posición del grupo peróxido en la molécula. Estos productos pueden, a su vez, sufrir posteriores oxidaciones y descomposiciones, contribuyendo a un gran *pool* de radicales libres (Frankel, 2005; Ixtaina, 2010).



**Figura I.4.** Esquema general del proceso de autooxidación de lípidos (adaptada de Choe y Min, 2006).

### 1.3.2 Factores determinantes de la velocidad de autooxidación

Diversos factores relacionados con los ácidos grasos presentes, las propiedades físico-químicas del alimento, así como también la presencia de otros componentes, tienen efecto sobre el proceso de oxidación lipídica (Julio, 2017). Entre estos factores, se enumeran los siguientes:

#### 1.3.2.1 Composición de ácidos grasos

El número, posición y geometría de los dobles enlaces afecta la velocidad de oxidación. Las menores energías de disociación para hidrógenos unidos a carbonos se encuentran entre dobles enlaces adyacentes (Choe y Min, 2006). Por tanto, éstos son los sitios más favorecidos termodinámicamente para ser atacados por los radicales peroxilos, y a mayor grado de insaturación, mayor la velocidad de oxidación. Por otra parte, los isómeros *cis* se oxidan más rápidamente que los *trans*. La longitud de la cadena del ácido graso no tiene efecto aparente sobre la velocidad o extensión de la formación de radicales, y los ácidos grasos libres se oxidan a

mayor velocidad que los esterificados (Frankel, 2005; Embuscado, 2015).

### 1.3.2.2 **Concentración de oxígeno**

En condiciones de alta concentración de oxígeno (atmosféricas), la velocidad de oxidación es independiente de la misma; no obstante, a muy bajas concentraciones, la velocidad es aproximadamente proporcional a esta variable (Frankel, 2005).

### 1.3.2.3 **Superficie específica**

La velocidad de oxidación aumenta de manera proporcional al área expuesta en los lípidos (Berton-Carabin *et al.*, 2014).

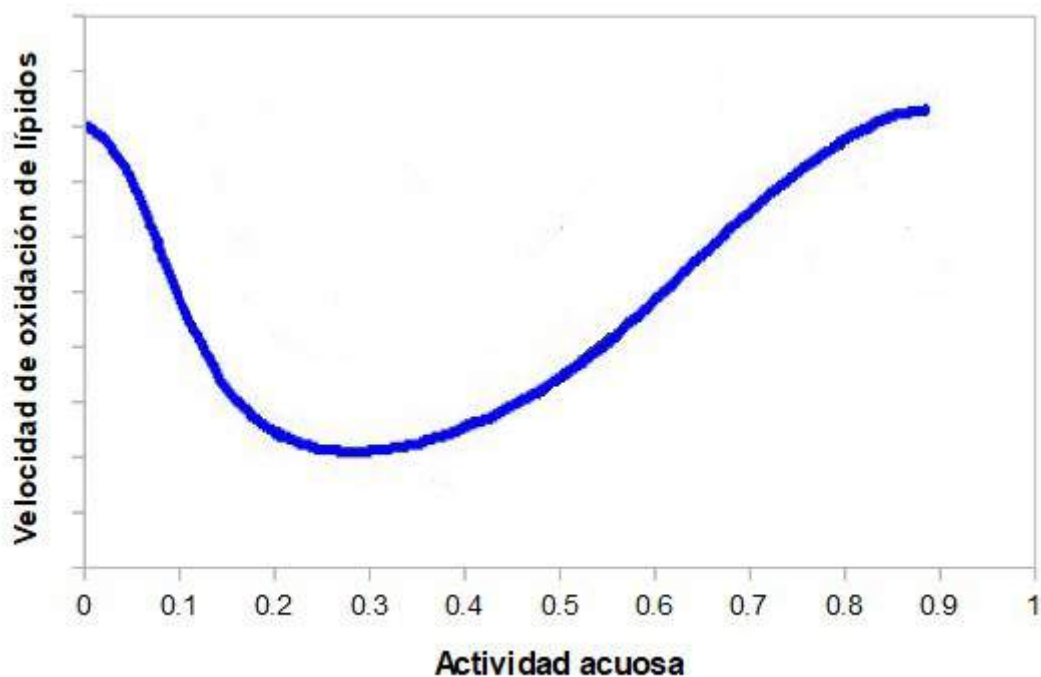
### 1.3.2.4 **Temperatura**

La velocidad de las reacciones asociadas con la oxidación lipídica aumenta con la temperatura, la cual ejerce un efecto sobre la presión parcial de oxígeno, disminuyendo su solubilidad (Frankel, 2005).

### 1.3.2.5 **Humedad**

Los alimentos con bajo contenido de humedad poseen una gran cantidad de agua ligada y una baja movilidad molecular. Estos sistemas alimentarios presentan múltiples fases y la interacción entre las mismas, así como el rol de la actividad acuosa en la oxidación de los lípidos, no se encuentran del todo claros (Hu, 2016). La comprensión de los mecanismos de oxidación lipídica en alimentos con bajo contenido de humedad es de suma importancia para desarrollar estrategias antioxidantes, destinadas a prolongar la vida útil de productos formulados con aceites ricos en AGPI (Vu *et al.*, 2020). En algunos sistemas alimentarios, la relación entre  $a_w$  y la velocidad de oxidación exhibe una curva típica, como la que se muestra en la **Figura I.5**. Esta curva, a su vez, se puede dividir en varias regiones (Labuza y Dugan, 1971). Cuando  $a_w$  se encuentra por debajo del valor de monocapa (primera región), la velocidad de oxidación aumenta debido a que haya, probablemente, mayor difusión de oxígeno. En la segunda región,  $a_w = 0.2-0.5$ , la velocidad de oxidación es mínima, ya que la monocapa adsorbida actúa como una barrera frente a la difusión del oxígeno. Incrementos adicionales de  $a_w$  en la tercera región (0.5-0.9) aumentan la oxidación de lípidos, dada la mayor movilidad de catalizadores presentes en el agua (iones metálicos), además del hinchamiento y expansión de la matriz (Báez-González, 2010). No obstante, este comportamiento no parece cumplirse siempre. Por ejemplo, recientemente se ha demostrado que la relación entre la actividad acuosa y la oxidación de lípidos en galletas con bajo contenido de humedad no exhibe la forma anteriormente discutida, dado que al aumentar  $a_w$

desde 0.05 a 0.7, la velocidad de oxidación fue mínima. El gluten presente resultó ser un antioxidante activo en un rango de actividad acuosa entre 0.2-0.7 (Vu *et al.*, 2020). Por ende, la relación entre  $a_w$  y la oxidación de lípidos mostrada en la **Figura I.5** no se aplica a todos los sistemas alimentarios, requiriendo una comprensión de los roles de cada componente en la matriz y sus interacciones.



**Figura I.5.** Velocidad de oxidación de lípidos en función de la actividad acuosa (adaptada de Labuza y Dugan, 1971).

### 1.3.2.6 **Agentes prooxidantes**

La presencia de trazas de metales de transición, como cobre o hierro, producen un efecto de catálisis sobre el proceso de oxidación lipídica, favoreciendo la formación de radicales libres (Frankel, 2005). Particularmente, los aceites comestibles producidos sin refinación contienen una cantidad relativamente alta de estos metales, para los cuales se han informado los siguientes rangos: cobre (0.03-0.10 ppm), hierro (1-10 ppm) (Johnson, 2002).

### 1.3.2.7 **Energía radiante**

Tanto la radiación visible, ultravioleta como gamma promueven los procesos de oxidación lipídica (Frankel, 2005).

### 1.3.2.8 **Antioxidantes**

Los antioxidantes conforman un extenso grupo de compuestos químicos que tienen la capacidad de inhibir o retrasar los procesos de oxidación (Martínez, 2010). Estos compuestos pueden clasificarse en dos grandes grupos: sintéticos y naturales. Los primeros han sido empleados durante muchos años por la industria de alimentos, aunque en la actualidad son cuestionados por razones de índole toxicológica (Bodoira, 2014). Este hecho ha originado una tendencia de sustitución progresiva de los mismos por antioxidantes naturales (Frankel, 2005). Estos compuestos, a su vez, pueden clasificarse de acuerdo a su función, mecanismo de acción, origen y estructura química (Tsao, 2015). Según su función, los antioxidantes pueden:

(1) Atrapar radicales libres (*free radical scavengers* o terminadores), inhibiendo su formación en la fase de iniciación o inactivando precursores de los mismos. De manera frecuente, interrumpen la etapa de propagación donando un  $H^\bullet$  a especies radicalarias. Los antioxidantes (A-H) se convierten así en radicales intermediarios ( $A^\bullet$ ) estabilizados por resonancia, dando lugar a la formación de quinonas (Choe y Min, 2006). Los más importantes dentro de este tipo son fenoles mono o polihidroxilados que contienen varios sustituyentes en el anillo. Del mismo modo, los carotenoides pueden estabilizar radicales libres a través de la deslocalización electrónica en sus estructuras poliénicas.

(2) Acomplejar metales, minimizando o eliminando la oportunidad de que participen en reacciones redox. Una característica común, que presentan los agentes quelantes más empleados, es la presencia de ligandos con átomos de oxígeno tendientes a estabilizar catalizadores metálicos, sobre todo hierro y cobre, en sus formas oxidadas o no catalíticas (Martínez, 2010; Allen, 2015).

(3) Inactivar al oxígeno singulete. Los carotenoides, además de estabilizar radicales, pueden disipar la energía de la molécula excitada de  $^1O_2$ , llevándola a su estado basal ( $^3O_2$ ) (Brewer, 2011).

(4) Ejercer una acción sinérgica, regenerando a otros antioxidantes en una mezcla. Una interacción sinérgica significa que el efecto antioxidante de dos o más compuestos discretos aplicados conjuntamente, es mayor que la suma de los efectos antioxidantes individuales aplicados por separado. Esto resulta ventajoso, ya que reduce la cantidad necesaria de antioxidantes, particularmente de los sintéticos (Tsao, 2015).

(5) Actuar como agentes reductores, donando electrones a compuestos oxidados.

(6) Inactivar enzimas que participan en procesos de oxidación, como lipooxigenasas (Pokorný, 2007).



### 1.4 EMULSIONES ALIMENTARIAS

#### 1.4.1 Consideraciones generales

Una gran variedad de alimentos, sean naturales o manufacturados, están conformados total o parcialmente por emulsiones, o bien han sido emulsificados en alguna etapa de su producción (Quintana, 2003). Algunos ejemplos son: leche, leches saborizadas, cremas, aderezos de ensaladas, helados, sopas, salsas, mayonesas, manteca, margarina, bebidas frutales, etc (McClements, 2015). Esta gran variedad de productos exhibe diferentes propiedades reológicas y de estabilidad, con lo cual ofrecen un amplio espectro de fenómenos de interés científico, muchos de los cuales no se encuentran completamente dilucidados. Si bien estos productos difieren ampliamente en su apariencia, textura, sabor y vida útil, todos ellos constituyen emulsiones (Julio, 2017; Quintana, 2003).

#### 1.4.2 Definiciones importantes

Una **emulsión** se encuentra conformada por al menos dos líquidos parcialmente inmiscibles, con uno de ellos disperso como pequeñas gotas esféricas en el otro (McClements, 2015; Quintana, 2003). El material contenido dentro de una gota se denomina **fase dispersa, discontinua o interna**, mientras que la sustancia que compone el líquido circundante se denomina **fase continua o externa** (Shishir *et al.*, 2018). Estos sistemas se clasifican de acuerdo a la distribución de las fases en:

(a) **Emulsiones aceite en agua (O/W)**, constituidas por gotas de aceite dispersas en una fase acuosa (mayonesa, aderezos, leche, etc.);

(b) **Emulsiones agua en aceite (W/O)**, conformadas por gotas de agua dispersas en una fase lipídica (margarina, manteca, que también contienen otros elementos estructurales);

(c) **Emulsiones múltiples**, que a su vez pueden ser aceite en agua en aceite (**O/W/O**) o agua en aceite en agua (**W/O/W**). A modo de ejemplo, una emulsión W/O/W está constituida por gotas de agua dentro de gotas de fase lipídica (emulsión O/W), que a su vez están dispersas en un medio acuoso (Shishir *et al.*, 2018).

La **concentración de gotas** en una emulsión se describe por medio de la fracción en volumen de fase dispersa ( $\phi$ ). Por otra parte, el proceso mediante el cual se convierten dos fases inmiscibles en una emulsión, o se reduce el tamaño de gotas en una emulsión primaria, se conoce como **homogeneización** (Quintana, 2003).

Si bien una emulsión puede formarse a partir de dos líquidos inmiscibles, el contacto entre el aceite y las moléculas de agua es termodinámicamente desfavorable debido al efecto hidrofóbico (McClements, 2015), considerándose a las emulsiones como sistemas termodinámicamente

inestables. No obstante, es posible formar sistemas cinéticamente estables (*metaestable*) por un lapso de tiempo razonable (días, semanas, meses o años), mediante la inclusión de un agente emulsificante previo a su formación (Julio, 2017). Los **agentes emulsificantes** son moléculas superficialmente activas que se adsorben sobre la superficie de las gotas, conformando una membrana protectora que evita la agregación de las mismas; por otro lado, disminuyen la energía libre del sistema mediante la reducción de la tensión superficial. En consecuencia, su efectividad se basa en la disminución de la tensión interfacial y el otorgamiento de rigidez a la película (*film* interfacial) que rodea a las gotas. La mayoría de los emulsificantes están constituidos por moléculas anfífilas (presentan regiones polares y no polares) (Quintana, 2003). La región polar puede ser de naturaleza aniónica, catiónica, zwitteriónica o no iónica. Usualmente, los emulsificantes de pequeño tamaño empleados en la industria alimentaria son no iónicos. Por otro lado, el grupo no polar consiste en una o más cadenas hidrocarbonadas, compuestas por cadenas de 10 a 20 átomos de carbono. En general, hay disponibilidad de diversos surfactantes para cada aplicación, con lo cual es necesario elegir el más adecuado en cada caso particular (McClements, 2015; Drapala *et al.*, 2018).

Una regla empírica, a la cual se recurre para la selección de un emulsificante apropiado, se basa en el cálculo del **balance hidrofílico-lipofílico (BHL)** de un emulsificante. Este último es un concepto semiempírico ampliamente utilizado para la clasificación de surfactantes (McClements, 2015). Se describe por medio de un número que tiene en cuenta las proporciones lipofílicas e hidrofílicas, responsables de dar a cada emulsificante su funcionalidad (Quintana, 2003). Cuanto más bajo este valor, más lipofílico el surfactante y viceversa. Generalmente, emulsificantes con valores de *BHL* entre 3 y 6 son considerados lipofílicos, se disuelven fácilmente en lípidos, y tienden a formar emulsiones W/O. En cambio, emulsificantes con valores entre 8 y 18 se consideran hidrofílicos, se disuelven preferentemente en agua y forman emulsiones aceite O/W. Aquellos emulsificantes con valores de *BHL* entre 6 y 8 son de naturaleza intermedia (Julio, 2017; McClements, 2015).

El término **agente espesante** se refiere a sustancias capaces de incrementar la viscosidad de la fase continua, disminuyendo la movilidad de las gotas y por ende, aumentan la estabilidad del sistema. Los agentes espesantes más utilizados en la industria alimentaria son los polisacáridos. Un **estabilizante** puede ser cualquier ingrediente empleado para aumentar la estabilidad de una emulsión, y en consecuencia puede ser tanto un emulsificante o un agente espesante (Quintana, 2003).

Las propiedades fisico-químicas de las emulsiones (reológicas, ópticas, estabilidad y características de liberación) dependen en gran medida de las características de las gotas que contienen. Una propiedad muy importante es la distribución de tamaño, que se ve fuertemente

influenciada por el tipo y concentración de emulsificante, las propiedades físico-químicas de sus fases y las condiciones de homogeneización (Drapala *et al.*, 2018). Una emulsión cuyas gotas de aceite exhiben el mismo tamaño es llamada **monodispersa**, mientras que cuando se encuentra un amplio rango de tamaños, se denomina **polidispersa**. El primer tipo de emulsión es muy difícil de obtener, por lo que son preparadas y utilizadas en estudios modelo (Julio, 2017). Normalmente, las emulsiones poseen una fase dispersa con distintos tamaños de gota, y según el número de poblaciones que presentan (picos presentes en su distribución), pueden caracterizarse como **monomodales**, **bimodales** o **multimodales** (uno, dos o más de dos picos, respectivamente) (McClements, 2015). El tamaño de gotas de una emulsión polidispersa suele completarse con algunas variables adicionales, además de la distribución. La más importante es el diámetro medio ( $D$ ), que representa una medida de la tendencia central de la distribución. El diámetro medio en base al volumen o diámetro **de Brouckere** (**D [4, 3]**), posee mayor sensibilidad a la presencia de partículas de gran tamaño en una emulsión que el diámetro medio en base al área o diámetro de **Sauter** (**D [3, 2]**). Por tanto, el primero constituye una variable preferencial al estudiar fenómenos de agregación (Julio *et al.*, 2018).

Otra propiedad importante es la carga de las gotas, dado que el potencial repulsivo más importante en sistemas acuosos es de origen electrostático. Las gotas se encuentran usualmente cargadas (en mayor o menor grado), atrayendo contraiones del solvente y conformando una doble capa eléctrica difusa alrededor de las mismas (Quintana, 2003). Al aproximarse, experimentarán repulsión electrostática debido al solapamiento de las dobles capas, previniendo su agregación. A causa de la distribución de cargas, el potencial eléctrico varía al alejarse de la superficie (McClements, 2015; Drapala *et al.*, 2018). En particular, el potencial eléctrico en el plano de deslizamiento se denomina **potencial electrocinético** o **potencial zeta** ( **$\zeta$ -Potencial**). Esta variable no sólo se determina para evaluar cómo una gota interactúa con otras especies cargadas, sino también cómo éstas se comportan en presencia de un campo eléctrico. Generalmente, las emulsiones que contienen gotas fuertemente cargadas ( $>30$  mV o  $< -30$  mV) son menos propensas a la agregación debido a la repulsión electrostática (Julio *et al.*, 2018). Finalmente, resulta importante destacar que las propiedades de emulsiones estabilizadas por emulsificantes ionizados son particularmente sensibles al pH y la fuerza iónica de la fase acuosa (Quintana, 2003).

### 1.4.3 Formación de emulsiones

Tal como se definió anteriormente, el proceso mediante el cual dos líquidos inmiscibles se convierten en una emulsión es llamado **homogeneización**. La formación de gotas constituye un proceso que requiere energía, la cual es suministrada por dispositivos mecánicos conocidos como

**homogeneizadores.** Estos últimos someten a los líquidos a una intensa agitación mecánica, lo cual resulta en la disrupción de las gotas (Jafari *et al.*, 2008a). Durante la homogeneización, la interfase se deforma en tal extensión que comienzan a producirse gotas, en su mayoría, de tamaño muy grande. Estas gotas, a su vez, deben deformarse y romperse para formar gotas más pequeñas. De esta manera, el área interfacial aumenta considerablemente, y con ella también la energía libre superficial del sistema. En consecuencia, las gotas tienden a adoptar una forma esférica para minimizar la energía libre interfacial (Drapala *et al.*, 2018).

Durante la preparación de una emulsión es posible distinguir tres procesos críticos: formación y ruptura de gotas, adsorción del agente emulsificante sobre la interfase y coalescencia de gotas (Jafari *et al.*, 2008a; Julio, 2017). El agente emulsificante necesario para la formación de la emulsión debe adsorberse sobre la interfase, disminuyendo la tensión interfacial. Además, el mismo debe recubrir la interfase creada en una escala de tiempo similar a la del proceso de homogeneización. De otra forma, se produce la coalescencia de las gotas recién formadas (Jafari *et al.*, 2008a).

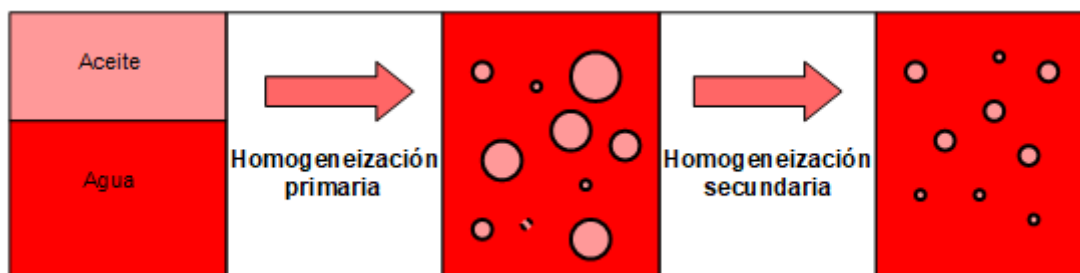
El proceso de homogeneización puede separarse en dos categorías, dependiendo de la naturaleza del material de partida (Julio, 2017). La formación de una emulsión a partir de dos líquidos separados se denomina **homogeneización primaria**, mientras que la reducción del tamaño de gota en una emulsión preexistente es llamada **homogeneización secundaria (Figura 1.6)**. Usualmente, la preparación de un tipo particular de emulsión alimentaria puede involucrar una homogeneización primaria, secundaria o una combinación de ambas (McClements, 2015). En la elaboración de alimentos a grandes escalas, resulta más eficiente la preparación de emulsiones en dos etapas (Shishir *et al.*, 2018). En una primera instancia, el aceite y la fase acuosa son convertidos en una pre-emulsión que contiene gotas polidispersas y de tamaño de considerable, mediante el uso de un tipo de homogeneizador (por ejemplo, un homogeneizador de alta velocidad). Luego, el tamaño de las gotas de esta pre-emulsión es reducido en una etapa posterior, utilizando otro tipo de homogeneizador (por ejemplo, un homogeneizador de alta presión) (Julio, 2017). Este proceso de obtención de emulsiones en dos etapas juega un papel importante en el control del tamaño de gota, su índice de polidispersión, potencial zeta, retención de los compuestos bioactivos y turbidez de las emulsiones (Shishir *et al.*, 2018).

En el mercado, existen diversos tipos de homogeneizadores, cuya elección en particular depende del volumen que se desea procesar, la naturaleza de los materiales de partida, el tamaño de gota deseado y el costo (Schultz *et al.*, 2004; Jafari *et al.*, 2008a; McClements, 2015). La intensidad de agitación mecánica se atribuye a la densidad de energía en el líquido, la cual representa la cantidad de energía mecánica disipada por unidad de volumen y por unidad de tiempo (o la potencia por unidad de volumen) (Julio, 2017). La mayor parte de la energía

suministrada actúa en un tiempo muy corto y localmente, disipándose como calor. En consecuencia, la temperatura del sistema debe controlarse, especialmente en los dispositivos de alta densidad de energía. Entre los sistemas más utilizados en la obtención de emulsiones alimentarias es posible enumerar: el rotor-estator, el de alta presión, el ultrasónico y el de membrana. Es posible encontrar una extensa revisión bibliográfica de los mismos (Schultz *et al.*, 2004; Urban *et al.*, 2006; Jafari *et al.*, 2008a; McClements, 2015). A continuación, se describirán los homogeneizadores empleados en el presente trabajo de tesis.

Los **homogeneizadores de alta velocidad (HAV)** constituyen sistemas utilizados para la homogeneización directa de las fases oleosa y acuosa (Urban *et al.*, 2006). La rápida rotación del cabezal mezclador genera una combinación de gradientes de velocidad longitudinal, rotacional y radial en el seno del fluido, lo cual promueve la mezcla de los líquidos y la disrupción de gotas en otras más pequeñas. Por lo general, estos equipos producen tamaños de gotas entre ~2-10  $\mu\text{m}$  (McClements, 2015).

Los **homogeneizadores a válvulas de alta presión (HAP)** son más eficaces en la reducción del tamaño de gota en una emulsión preexistente, que en la formación de una emulsión a partir de dos líquidos separados (Schultz *et al.*, 2004; Jafari *et al.*, 2008a). Una pre-emulsión es forzada desde una cámara a pasar a través de una válvula por una bomba de alta presión. Una combinación de fuerzas disruptivas de cizalla, cavitación y condiciones de flujo turbulento provocan la disrupción de gotas (Schultz *et al.*, 2004). Generalmente, el tamaño de gota producido está comprendido entre 0.1-2  $\mu\text{m}$ . Algunos dispositivos comerciales utilizan un proceso de dos etapas, en el cual la emulsión es forzada a través de dos válvulas consecutivas. Si se requieren gotas muy finas, se recurre a la re-circulación de la emulsión a través del dispositivo varias veces (McClements, 2015). El aumento de temperatura es a menudo bastante pequeño, no obstante, puede ser apreciable si la emulsión se recircula varias veces o si se utilizan altas presiones. En tales casos, puede ser necesario enfriar el sistema utilizando una camisa de agua en la cámara (Jafari *et al.*, 2008a).



**Figura I.6.** Proceso de homogeneización para obtener una emulsión aceite en agua (O/W). La etapa de homogeneización primaria convierte las dos fases separadas en una pre-emulsión con gotas polidispersas y de gran tamaño. La homogeneización secundaria reduce el tamaño de gota en la emulsión pre-existente.

### 1.4.4 Mecanismos de desestabilización

Las emulsiones, si bien son sistemas termodinámicamente inestables desde un punto de vista físico-químico, pueden adquirir cierta estabilidad cinética cuando se controlan los procesos de desestabilización física. Diversos mecanismos físico-químicos contribuyen a la inestabilidad de una emulsión, entre los que se pueden mencionar: separación gravitacional (cremado), coalescencia, floculación, maduración de Ostwald e inversión de fases (Drapala *et al.*, 2018). Todos ellos pueden contribuir a la transformación de una emulsión en fases totalmente separadas. La **Figura I.7** representa el estado metaestable inicial, junto a los mecanismos de desestabilización mencionados. Como se explicó anteriormente, las gotas pueden ser polidispersas en sistemas reales y sufren movimiento browniano (Quintana, 2003).

- **Separación gravitacional** (cremado/sedimentación). Es la separación originada por el movimiento ascendente (cremado, en emulsiones O/W) o descendente (sedimentación, en emulsiones W/O) de las gotas debido a su menor o mayor densidad que la fase continua, respectivamente (Drapala *et al.*, 2018). En función de la ley de Stokes, la velocidad de cremado es directamente proporcional al tamaño de gota de la fase dispersa y a la diferencia de densidades de ambas fases, e inversamente proporcional a la viscosidad de la fase continua (McClements, 2016).

- **Floculación**. Este fenómeno ocurre cuando existe una fuerza atractiva neta entre las gotas, lo suficientemente grande para vencer el movimiento térmico y provocar que los agregados persistan. Mientras permanezcan unidas por estas fuerzas, las gotas no se hallan en contacto íntimo, sino que se encuentran separadas por una capa de polímero o de emulsificante (McClements, 2000; Quintana, 2003). Las gotas conforman agregados discretos, denominados *flóculos*, o pueden estar conectados formando una estructura expandida (red) que llena todo el

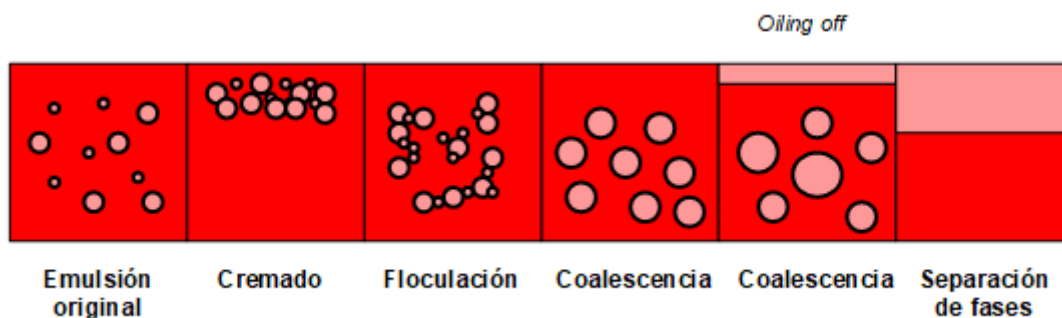
espacio (Fioramonti *et al.*, 2015). La morfología de tales agregados depende de la concentración de gotas, de su tamaño y de la intensidad de las fuerzas atractivas que las mantienen unidas. Generalmente, este fenómeno puede ser revertido si se aplica energía al sistema, por ejemplo, agitándolo (McClements, 2016).

- **Coalescencia.** Este proceso genera un aumento del tamaño de gota y conduce a la reducción del área interfacial (Quintana, 2003). Es ocasionado por la aproximación, choque, deformación y ruptura de la película interfacial, perdiendo las gotas su identidad individual y formando entidades más grandes (Julio, 2017). Este proceso depende de la frecuencia, energía y eficiencia de colisión entre gotas, así como también de la resistencia y viscoelasticidad de la película que las rodea (Drapala *et al.*, 2018). La coalescencia provoca una separación gravitatoria más rápida de la emulsión, dado el aumento en el tamaño de las gotas. En emulsiones O/W, la coalescencia conduce al “oiling off” (formación de una capa de aceite en la parte superior), tal cual se ilustra en la **Figura I.7**, mientras que en emulsiones W/O lleva a la acumulación de agua en la parte inferior del sistema (McClements, 2016).

- **Maduración de Ostwald.** Debido a este mecanismo, el material de la fase dispersa se transporta por difusión a través de la fase continua, desde las gotas pequeñas hacia las de mayor tamaño. Este proceso conduce a una reducción en la energía interfacial, dado que las gotas grandes poseen una menor relación superficie/volumen. Al igual que el mecanismo de cremado, la maduración de Ostwald no requiere que las gotas se encuentren (Quintana, 2003), dependiendo este proceso, fundamentalmente, de la solubilidad de la fase dispersa. Los triglicéridos presentan una muy baja solubilidad en el agua, haciendo de este fenómeno un mecanismo de desestabilización despreciable en emulsiones de tipo aceite vegetal en agua. En cambio, la solubilidad del agua en triglicéridos es más significativa, por lo cual este proceso es más importante en emulsiones con aceite como fase continua (Drapala *et al.*, 2018).

- **Inversión de fases.** Es un proceso mediante el cual un sistema se transforma, desde una emulsión O/W, a una emulsión W/O o viceversa (McClements, 2015, 2016). La inversión es una etapa esencial durante la manufactura de un número importante de productos alimentarios, incluyendo a la manteca y la margarina (Quintana, 2003). En otros alimentos, este fenómeno es indeseable debido a que posee un efecto adverso sobre la apariencia, textura, estabilidad y sabor. La inversión de fases es normalmente provocada por alteraciones en la composición o en las condiciones del entorno de una emulsión (fracción volumétrica de fase dispersa, tipo de emulsificante, temperatura, agitación mecánica). Por tanto, no es un mecanismo de inestabilidad que pueda sufrir por sí sólo una emulsión (McClements, 2015, 2016; Drapala *et al.*, 2018).





**Figura I.7.** Mecanismos de desestabilización más usuales en una emulsión O/W.

#### 1.4.5 Estrategias de estabilización

El impacto comercial del cremado es muy grande, dado que se estima que el 40% de los costos de desarrollo de una emulsión alimentaria nueva están destinados al estudio de la vida útil. En esta evaluación, uno de los principales criterios de estabilidad es la desaparición visual de la uniformidad del sistema (Quintana, 2003). Un consumidor espera ver un producto homogéneo; por lo tanto, la separación de la emulsión en una capa rica en gotas (ópticamente opaca) y en otra capa escasa en gotas (menos opaca) es indeseable. Además, las propiedades texturales del producto se ven afectadas, ya que la zona rica en gotas tiende a ser más viscosa de lo esperado, y viceversa (McClements, 2015, 2016). En consecuencia, el desafío radica en diseñar una emulsión que sea lo suficientemente rígida para resistir las fuerzas de cremado, pero que exhiba, a su vez, un comportamiento tipo líquido durante el procesamiento (McClements, 2015). En términos reológicos, equivale a que el producto posea una alta viscosidad a bajas velocidades de cizalla y viceversa.

Las interacciones complejas entre los distintos mecanismos de inestabilidad discutidos anteriormente, así como las múltiples aplicaciones posibles de estos sistemas, hacen que la predicción de la estabilidad de una emulsión sea complicada. Sin embargo, existen ciertas tendencias usuales que permiten reducir las distintas contribuciones (Quintana, 2003).

En primer lugar, para disminuir la velocidad de cremado se podría reducir la diferencia de densidades entre fases; sin embargo, no siempre es posible esta acción. Una mejor estrategia es lograr que disminuya el tamaño de gota. Cuando no es posible aplicar ninguna de las estrategias anteriores, se acude a agregar un polímero de alto peso molecular, normalmente un polisacárido, que aumente la viscosidad de la fase continua, y por ende reduzca la velocidad de separación gravitatoria (Fioramonti *et al.*, 2015; McClements, 2016). La efectividad del polisacárido añadido para incrementar la viscosidad de la fase acuosa depende del tamaño y la forma de sus moléculas, así como también de la conformación que adoptan en el solvente (Quintana, 2003). La



posible formación de una red polimérica tipo gel débil en la fase continua conduce a un comportamiento pseudoplástico, con elevada viscosidad a bajas velocidades de deformación. A su vez, imparte propiedades elásticas adicionales al sistema; de este modo, el cremado está fuertemente impedido (McClements, 2000). Otra ventaja, lograda de manera simultánea, es que el incremento en la viscosidad del producto es percibida por los consumidores como un aumento en su calidad. Sin embargo, estos polisacáridos se deben agregar con precaución, ya que también pueden afectar las interacciones coloidales presentes en la emulsión y provocar la floculación de gotas, lo que podría llevar a su vez a que aumente la velocidad de cremado en función de la estructura de los flóculos (Fioramonti *et al.*, 2015). De acuerdo a McClements (2016), otra alternativa válida es provocar que la fase dispersa flocule de modo tal que conforme una red tridimensional de flóculos que ocupe *todo* el volumen de la emulsión, y de este modo evite el movimiento ascendente de las gotas.

Finalmente, el uso de emulsificantes iónicos que aporten interacciones repulsivas al sistema constituye otra estrategia de estabilización importante. Los emulsificantes iónicos poseen grupos ionizables en su grupo hidrofílico, de modo que al adsorberse a la interfase de las gotas, incrementan la carga superficial de las mismas. Dado que las cargas son del mismo signo en todas las gotas, se originan fuerzas electrostáticas de repulsión (Quintana, 2003). Por otro lado, los emulsificantes no iónicos no pueden incrementar la carga superficial, e incluso podrían actuar reduciéndola. No obstante, estabilizan las emulsiones mediante un mecanismo estérico, ya que poseen grandes grupos polares que se proyectan desde la superficie de las gotas hasta una cierta distancia, lo cual previene su posible agregación (McClements, 2015, 2016).

### 1.5 **MICROENCAPSULACIÓN DE INGREDIENTES ALIMENTICIOS**

La fortificación de productos alimenticios con ácidos grasos Omega-3, a partir de la inclusión de aceites con un elevado contenido de estos compuestos, puede llevarse a cabo a través de su incorporación de forma directa; no obstante, este método presenta algunas limitaciones (González *et al.*, 2018; Julio, 2017). Tal como se explicó en párrafos anteriores, la oxidación de aceites ricos en ácidos grasos Omega-3 puede ocurrir en las distintas etapas de la cadena de suministro, debido a la manipulación de las materias primas hasta el procesamiento y el posterior almacenamiento. La susceptibilidad a sufrir deterioro oxidativo, con la posible generación de colores y sabores desagradables por parte de este tipo de aceites comestibles, hace que la incorporación de los mismos o de sus compuestos bioactivos represente un reto muy importante y de cierta complejidad (Bakry *et al.*, 2015). Dicha problemática ha sido abordada, en parte, mediante la adición de antioxidantes y la emulsificación del aceite (Bodoira *et al.*, 2017; Shishir *et al.*, 2018). Un enfoque alternativo implica la microencapsulación de estos aceites ricos en Omega-

3. El empleo de la tecnología de microencapsulación constituye una alternativa válida que brinda protección al aceite durante el procesamiento y almacenamiento de un alimento funcional, sin afectar su sabor y vida útil (Sanguansri y Augustin, 2007).

La tecnología de encapsulación ha sido utilizada en la industria de alimentos por más de 60 años, como alternativa para proveer ingredientes líquidos o sólidos con una barrera efectiva a las interacciones químicas y/o ambientales, hasta el momento apropiado para su liberación (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Di Battista, 2016). De este modo, permite aumentar la efectividad de muchos compuestos, mejorando u otorgando nuevas funcionalidades (Gharsallaoui *et al.*, 2007). Esta tecnología consiste en el empaque de compuestos sólidos, líquidos o gaseosos (finamente divididos) dentro de cápsulas selladas, con tamaños que se encuentran en el rango de pocos nanómetros a unos pocos micrómetros, que puedan liberar su contenido a velocidades controladas y/o bajo condiciones específicas (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Bakry *et al.*, 2015; Geranpour *et al.*, 2020).

El material a encapsular suele denominarse de diversas maneras, tales como **núcleo**, **ingrediente activo**, **fase interna**, etc., (Gharsallaoui *et al.*, 2007; Shishir *et al.*, 2020) y puede estar compuesto por uno o más ingredientes de interés (Priya Balasubramani *et al.*, 2013; Gharsallaoui *et al.*, 2007). La retención de este ingrediente dentro de la estructura de una microcápsula se encuentra gobernada por su funcionalidad química, solubilidad, polaridad y volatilidad (Gharsallaoui *et al.*, 2007). Por su parte, el material que encapsula puede ser llamado **agente encapsulante**, **cobertura**, **membrana**, **cáscara**, **material transportador**, **material de pared**, **fase externa**; y también puede estar compuesto por uno o varios materiales (Priya Balasubramani *et al.*, 2013; Bakry *et al.*, 2015) siempre y cuando sea capaz de formar una barrera entre el ingrediente activo y sus alrededores (Gallardo *et al.*, 2013).

### 1.5.1 Objetivos y aplicaciones

La aplicación de la microencapsulación en la industria de alimentos se fundamenta en sus diversas ventajas (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Bakry *et al.*, 2015; Gharsallaoui *et al.*, 2007; Nesterenko *et al.*, 2013; Shishir *et al.*, 2018). En efecto, esta estrategia permite:

- Proteger al ingrediente activo frente a procesos de deterioro, mediante la reducción de su reactividad con el medio que lo rodea (por ejemplo: calor, humedad, luz y aire).
- Retrasar la velocidad de transferencia del ingrediente activo hacia el ambiente externo.
- Transformar las características físicas del núcleo y facilitar su manipulación.
- Adaptar el producto, de modo tal que su liberación sea lenta o controlada en el tiempo.
- Enmascarar el sabor del núcleo.
- Diluir el ingrediente activo, cuando sólo se requiere en muy pequeñas cantidades y aún así

alcanzar una dispersión uniforme en el material de pared.

-Separar dos componentes de una mezcla, que de otro modo podrían reaccionar unos con otros.

En función de estas ventajas, casi cualquier material que necesite ser protegido, aislado, liberado lenta o controladamente en el tiempo, puede ser encapsulado (Di Battista, 2016). Entre los ingredientes alimenticios, cuyas propiedades pueden ser mejoradas a través de la encapsulación, cabe mencionar: aromas, ácidos, bases, buffers, lípidos, enzimas, microorganismos, edulcorantes artificiales, vitaminas, minerales, preservantes, antioxidantes, agentes entrecruzantes, agentes de fermentación, colorantes y nutrientes (Bakry *et al.*, 2015). Más aún, esta tecnología tiene diferentes aplicaciones no sólo en la industria alimentaria, sino también en las industrias biomédica, farmacéutica y cosmética, además de agricultura y catálisis (Nesterenko *et al.*, 2013). No obstante, las áreas de aplicación más abordadas son la farmacéutica, química, bioquímica e ingeniería química (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

### **1.5.2 Núcleo**

Desde sus comienzos, esta técnica se ha empleado para encapsular una gran diversidad de aceites vegetales, esencias, extractos de frutas, compuestos bioactivos y probióticos, etc. (Bakry *et al.*, 2015; Krishnaiah *et al.*, 2012; Nesterenko *et al.*, 2013).

Particularmente, los aceites ricos en ácidos grasos Omega-3 destinados a la microencapsulación deben poseer una alta calidad global. Los procesos de refinación y desodorización específicos, la fuente de la materia prima (aceite de pescado, algas, aceites vegetales, etc.), la composición de ácidos grasos, y la adición de antioxidantes, ejercen una gran influencia sobre la estabilidad y las propiedades finales del producto microencapsulado (Sanguansri y Augustin, 2007; Julio, 2017).

### **1.5.3 Materiales de pared**

El agente encapsulante puede seleccionarse a partir de una amplia variedad de polímeros naturales o sintéticos, dependiendo de las características buscadas en el producto final. Tanto la composición como las propiedades físico-químicas del material encapsulante pueden afectar las características funcionales de las microcápsulas (Julio, 2017). Así, para la encapsulación de ácidos grasos Omega-3, es conveniente elegir materiales provenientes de fuentes naturales que exhiban buenas propiedades de barrera frente al oxígeno (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Sanguansri y Augustin, 2007).

Un buen agente encapsulante para un aceite como el de chía es aquel que protege frente a la degradación, durante el procesamiento y el almacenamiento, así como también que enmascara el sabor indeseable y el olor asociado al ingrediente oleoso. El material de pared debe ser apto

para ser incorporado en alimentos. Además, los materiales de cobertura pueden emplearse en combinación con otros componentes de la formulación, tales como sustancias que captan oxígeno, antioxidantes, agentes quelantes y tensioactivos. A su vez, el costo es otro aspecto fundamental a considerar para la selección de estos agentes (Sanguansri y Augustin, 2007).

Proteínas, carbohidratos, lípidos, gomas, polisacáridos, y materiales de celulosa son algunas de las coberturas exploradas para la microencapsulación de aceites con alto contenido de ácidos grasos Omega-3 (**Tabla I.3**). Estos materiales se pueden evaluar solos o en diversas combinaciones para lograr determinadas características, ya sea durante la producción o en el producto final.

**Tabla I.3.** Materiales de pared empleados como agentes encapsulantes de ingredientes alimenticios. (Sanguansri y Augustin, 2007).

<b>Categoría</b>	<b>Ejemplos</b>
<i>Proteínas</i>	Albúmina, caseinato, gelatina, gluten, péptidos, proteínas de soja, proteínas de suero, otras proteínas vegetales
<i>Azúcares y productos de azúcar</i>	Fructosa, galactosa, glucosa, maltosa, sacarosa, oligosacáridos, sólidos de jarabe de maíz, jarabe de glucosa deshidratado
<i>Almidón y sus productos</i>	Maltodextrinas, dextrinas, almidones, almidones modificados
<i>Gomas</i>	Agar, alginatos, carragenano, goma de acacia, pectinas
<i>Material de celulosa</i>	Acetil celulosa, carboximetil celulosa, acetato ftalato de celulosa, etil celulosa, metil celulosa, nitrocelulosa
<i>Otros carbohidratos</i>	Quitosano, ciclodextrinas
<i>Lípidos</i>	Acetoglicéridos, cera de abejas, diglicéridos, grasas y aceites naturales, grasas fraccionadas, grasas endurecidas, lecitina, liposomas, monoglicéridos, parafina, ácido triesteárico, ceras

#### 1.5.4 Procesos disponibles para la microencapsulación de ingredientes

La selección de procesos y condiciones operativas para la microencapsulación de aceites ricos en ácidos grasos Omega-3 requieren ciertas consideraciones previas. Los procesos unitarios estándar (entre ellos, homogeneización, y secado) se han utilizado tradicionalmente para la producción de ingredientes microencapsulados, ya que implican la preparación de una emulsión

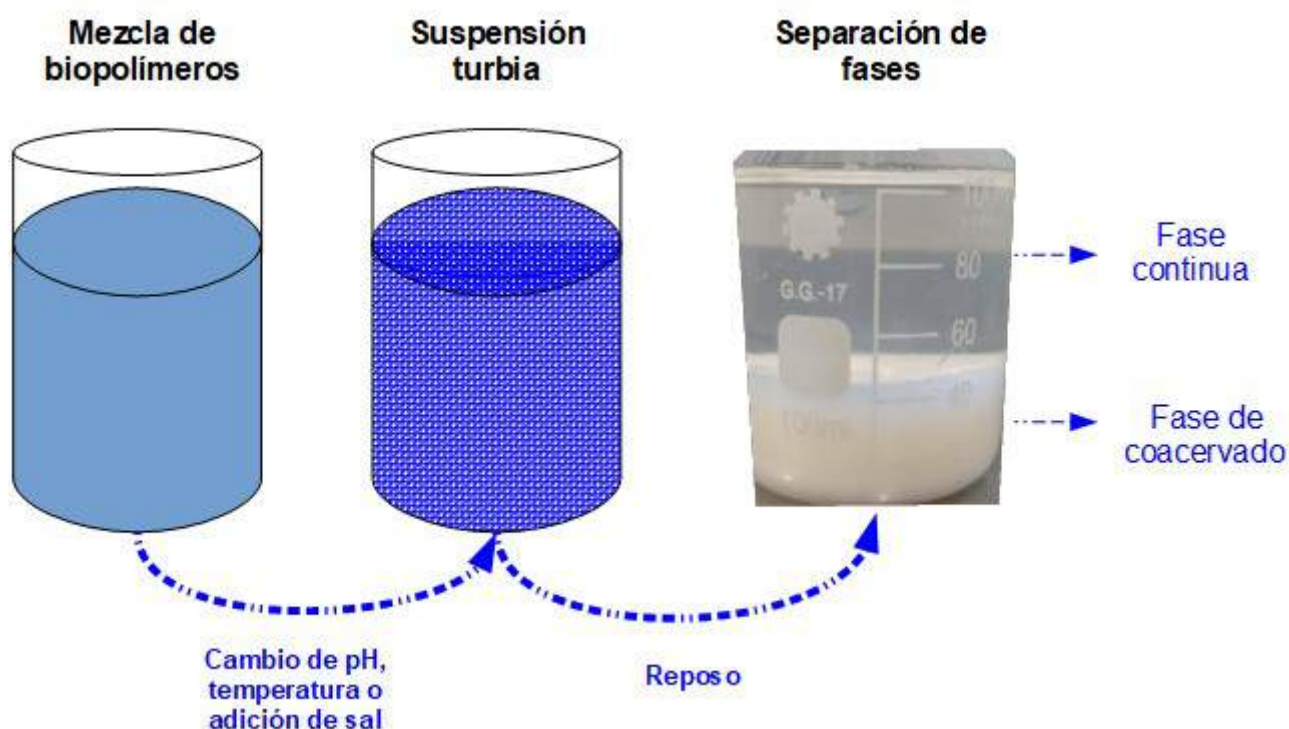
O/W con los componentes de la matriz, que luego se somete a técnicas de secado por aspersión o liofilización (McClements, 2015; Velasco *et al.*, 2003). Si bien existen numerosas técnicas disponibles para la encapsulación de aceites en la industria alimentaria, tales como el secado por atomización (**spray drying**), la refrigeración por aspersión (**spray cooling**), el revestimiento por aspersión (**spray coating**), la extrusión, la liofilización, la coacervación y la co-cristalización, entre otras, los más empleados son el secado por aspersión y la liofilización (Di Battista, 2016; Julio, 2017; Velasco *et al.*, 2003). Asimismo, es posible, la aplicación de operaciones emergentes de procesamiento de alimentos (por ejemplo, microfluidización, ultrasonido, procesamiento de altas presiones) para la obtención de ingredientes microencapsulados (Shishir *et al.*, 2018). El empleo de estas tecnologías en distintas etapas del proceso de microencapsulación, en lugar de los procesos unitarios estándar, permite la obtención de microcápsulas con propiedades más específicas (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). La elección de procesos dependerá de las propiedades requeridas y del costo de producción de las microcápsulas, el cual podrá variar significativamente en función de la tecnología empleada (Sanguansri y Augustin, 2007). Es importante tener en cuenta los requisitos esenciales del ingrediente microencapsulado en el producto final, así como considerar la posibilidad de que el producto pueda tener asociado un mayor valor agregado y por ende, un costo adicional. Finalmente, el éxito del proceso estará asociado a un polvo con una mínima cantidad de aceite superficial y una máxima retención del material activo (McClements, 2015; Us-Medina *et al.*, 2018).

### 1.5.4.1 **Microencapsulación a través de emulsiones estabilizadas por coacervados complejos de proteína-polisacárido**

**Coacervación** es un término utilizado en química coloidal para denotar un proceso de separación de fases, inducido por la modificación controlada de las condiciones del medio (pH, fuerza iónica, temperatura, solubilidad). En este proceso, se conoce a la fase rica en coloide como **fase coacervada**, mientras que la que contiene cantidades muy pequeñas de coloide se conoce como **fase en equilibrio** (McClements, 2015; Timilsena *et al.*, 2019). En función de los sistemas poliméricos involucrados en la reacción y el mecanismo de separación de fases, existen dos tipos de procesos de coacervación: **simples** y **complejos**. En el primero de ellos, un solo polímero está involucrado y los coacervados se forman debido a un mecanismo de deshidratación o **déficit de agua**, causado por la adición de una sal o líquido de desolvatación (también llamado **agente de coacervación** o **agente inductor**) en el medio de reacción. Por otro lado, en procesos de coacervación compleja, las interacciones iónicas entre dos o más polímeros con carga opuesta, generalmente proteínas y polisacáridos, conduce a la formación de coacervados y separación de fases (Yan, 2016). La principal fuerza impulsora de la coacervación compleja es la interacción

electrostática entre macromoléculas cargadas presentes en el medio de reacción. Sin embargo, fuerzas intermoleculares de van der Waals, interacciones hidrofóbicas en proteínas y enlaces de hidrógeno intermoleculares también juegan un papel importante en los mecanismos de coacervación compleja (Timilsena *et al.*, 2017, 2019).

La coacervación se inicia ya sea bajando la temperatura, alterando el pH, por dilución o adición de una sal (conocida como **agente de coacervación**) (Eghbal y Choudhary, 2018). Este proceso comienza con la formación de coacervados muy finos, que dan lugar a la turbidez del medio de reacción; de lo contrario, permanece claro o transparente. Esta etapa se denomina generalmente **microcoacervación**. Si el proceso continúa, las micropartículas se fusionan y conforman partículas más grandes. Estas, a su vez, poseen una densidad más alta, por lo que tienden a asentarse en la parte inferior de la envase. Después de algún tiempo, se forma un sistema de dos fases claramente visible (**Figura I.8**). Este último escenario se llama **macrocoacervación** (Eghbal y Choudhary, 2018; Timilsena *et al.*, 2019).



**Figura I.8.** Separación de fases durante la coacervación compleja.

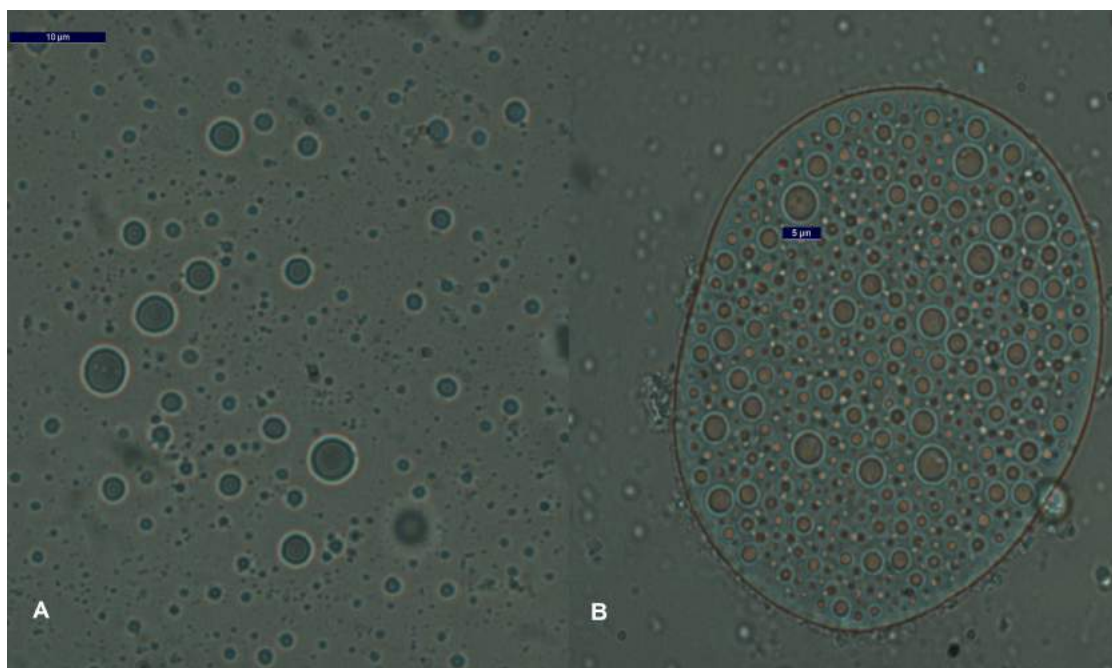
La coacervación compleja representa una alternativa de microencapsulación particularmente prometedora. Es de gran interés en muchos sectores, especialmente las industrias alimentaria y farmacéutica, debido a las altas cargas de núcleo alcanzables y las posibilidades de liberación



controlada (Eratte *et al.*, 2018; Gouin, 2004; Tang *et al.*, 2020). Durante el proceso de encapsulación por el método de coacervación, el polímero coacervado se deposita alrededor del ingrediente activo (núcleo), lo cual lleva al asentamiento del núcleo encapsulado (Timilsena *et al.*, 2019). La aplicación de la coacervación compleja para proteger un ingrediente alimentario implica el uso de dos biopolímeros cargados de manera opuesta, fundamentalmente proteínas y polisacáridos, que pueden formar una cobertura alrededor del material del núcleo. El sistema formado está compuesto por tres fases: el solvente, el material activo y el de revestimiento (Eghbal y Choudhary, 2018). En general, este proceso comprende cuatro pasos: (a) preparación de una suspensión acuosa de dos o más polímeros. Normalmente, la suspensión se prepara por encima de la temperatura de gelificación o por encima del punto isoeléctrico de la proteína; (b) mezcla del aceite con la suspensión de biopolímeros, y homogeneización de la mezcla resultante (a través de los distintos métodos descritos en la sección 1.4.3), de modo que se produzca una emulsión estable; (c) cambio de pH y/o temperatura a un cierto nivel requerido para inducir la coacervación *in situ* y la separación de fases; y (d) endurecimiento de las matrices poliméricas utilizando temperatura elevada, agente de desolvatación o reticulante (Tang *et al.*, 2020; Yan, 2016).

Los reticulantes se emplean generalmente para obtener microcápsulas estables, con mejores propiedades termomecánicas. En muchos casos, la aplicación de calor suave también se usa para estabilizar el coacervado (Timilsena *et al.*, 2019). Tradicionalmente, se recurre al uso de formaldehído, glutaraldehído, glioxal, diisocianato, epíclorhidrina y poliaminas (Weinbreck *et al.*, 2003). A través de este proceso, una red no soluble se forma gracias a la reacción de residuos del agente reticulante y los grupos amino de la proteína. Esta red, a su vez, fortalece la pared de la cápsula, lo cual facilita el proceso de secado y aumenta la estabilidad de almacenamiento de las cápsulas (Timilsena *et al.*, 2017, 2019). Si bien estos reticulantes químicos son altamente eficientes, su aplicación en alimentos es limitada debido a su toxicidad. Por tanto, se ha explorado el uso de tripolifosfato de sodio (NaTPP), ácido tánico, o enzimas como la transglutaminasa (Tang *et al.*, 2020; Timilsena *et al.*, 2016).

Aunque la morfología y tamaño de las microcápsulas obtenidas se ven afectados por las condiciones de procesamiento, generalmente se encuentran dos categorías: mononucleadas o multinucleadas (**Figura 1.9**). En la primera se aprecia una arquitectura simple núcleo-capa, mientras que la segunda es una estructura de tipo matriz (Timilsena *et al.*, 2019).



**Figura I.9.** Microcápsulas obtenidas por coacervación compleja, reconstituidas en agua. Estructuras: **(A)** mononucleadas y **(B)** polinucleadas.

Si bien la microencapsulación por coacervación compleja es de gran interés en muchos sectores, la potencial aplicación comercial del proceso convencional está limitada por los múltiples pasos requeridos para emulsificación, coacervación, endurecimiento y secado (Lemetter *et al.*, 2009; Timilsena *et al.*, 2019; Tang *et al.*, 2020). Además, durante la reticulación se requiere del uso de agentes tóxicos, como formaldehído o glutaraldehído, para lo cual es necesario un ajuste preciso de pH y/o temperatura. Por lo general, toma horas completarlo (Tang *et al.*, 2020; Yan, 2016). Alternativamente, se han estudiado procesos sin el paso de reticulación (Costa de Conto *et al.*, 2013; Jun-Xia *et al.*, 2011; Mansour *et al.*, 2020), o que permitan la coacervación *in situ* durante el secado por aspersion (Tang *et al.*, 2018, 2020). En este último caso, la emulsión se prepara con dos polímeros cargados negativamente y una base volátil. La atomización volatiliza la base, y en consecuencia el pH desciende por debajo del punto isoeléctrico de uno de los polímeros, permitiendo así la coacervación compleja entre los polímeros de carga opuesta. La rápida eliminación simultánea de la humedad mejora las asociaciones entre los polímeros, para formar microcápsulas secas que se recogen en la salida del secador. Este nuevo proceso es potencialmente trasladable a escala industrial, involucrando una sola etapa sin el uso de un agente de reticulación (Tang *et al.*, 2020).



### 1.5.4.1.1 Factores que influyen sobre el proceso de coacervación

Las interacciones entre los biopolímeros participantes juegan un papel importante en el control de la estructura, textura y estabilidad de los coacervados y del material encapsulado (Timilsena *et al.*, 2019). Por tanto, una comprensión más cabal de los factores que influyen es fundamental para una aplicación más eficiente de estos procesos. La principal fuerza impulsora es la reducción de la energía libre de reacción, mediante la interacción entre iones con carga opuesta (Turgeon *et al.*, 2003). Las propiedades de los materiales de pared a tener en cuenta son: composición química, pesos moleculares, densidades de carga, concentraciones molares en solución y relación en peso de cada polímero. Por su parte, algunos parámetros de proceso importantes son: método de preparación de la emulsión, velocidad de homogeneización, presión y tiempo, pH, fuerza iónica y temperatura del medio, métodos de reticulación y de secado empleados. Además, estos factores son interdependientes entre sí. Por tanto, una condición optimizada para un conjunto de polímeros no puede replicarse exactamente para otro conjunto (Schmitt *et al.*, 2009).

La temperatura, fuerza iónica y pH del medio de reacción, la proporción de mezcla de polímeros, su peso molecular, concentración total y densidades de carga juegan un papel importante en el inicio, continuación y terminación del proceso (Schmitt *et al.*, 2009; Turgeon *et al.*, 2003). La presión también es un factor importante, particularmente cuando se utilizan fluidos supercríticos (Schmitt y Turgeon, 2011). Por otro lado, la velocidad de agitación es crítica para el control del tamaño de los coacervados (Lemetter *et al.*, 2009). Además, las cargas deben ser lo suficientemente grandes para inducir la interacción, pero no demasiado para provocar precipitados (Schmitt *et al.*, 2009). De hecho, se ha informado que las moléculas altamente cargadas poseen una conformación molecular extendida, la cual resulta en una coacervación desfavorable (Schmitt *et al.*, 1998). Particularmente, los efectos del cizallamiento, la reología, densidad y tensión superficial del medio de reacción, así como del tiempo de residencia de partículas sobre las características del producto final, no se encuentran analizados cabalmente en la literatura abierta (Timilsena *et al.*, 2019).

### 1.5.4.1.2 Aplicación de proteínas vegetales y polisacáridos en procesos de coacervación

Si bien la gelatina y la goma arábiga conforman el par de biopolímeros utilizados históricamente, se han obtenido variedades de nuevos pares para encapsular diversos productos, tanto hidrofóbicos como hidrofílicos (Tang *et al.*, 2020). Los estudios también sugieren que las proteínas vegetales procesadas adecuadamente, excepto unas pocas (por ejemplo, gluten y

proteína de maní), son comparativamente menos alergénicas en comparación con la gelatina y otras proteínas animales (por ejemplo, proteínas de la leche y del huevo) (Jenkins *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2012). Dada la gran popularidad de las proteínas vegetales y su naturaleza saludable, la exploración de nuevas fuentes ha ido creciendo en años recientes (Julio *et al.*, 2019a). Como se explicó anteriormente, la proteína de soja es la más estudiada y utilizada entre las proteínas vegetales; sin embargo, otras alternativas como el aislado de proteína de guisante, de lenteja, o canola también han adquirido popularidad en los últimos años (Shishir *et al.*, 2018).

### **1.5.4.1.3 *Secado de coacervados complejos***

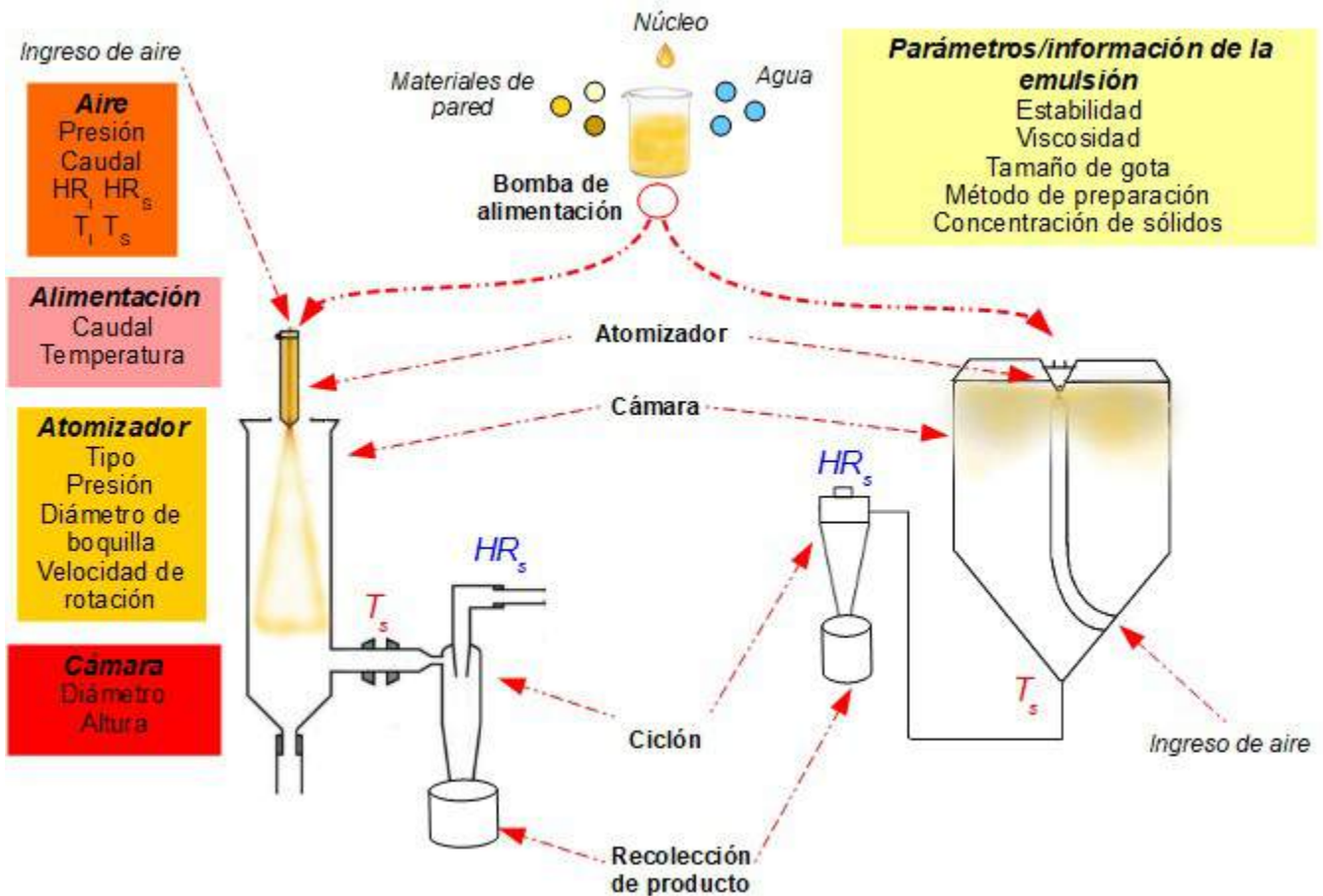
El secado es fundamental para obtener las microcápsulas en forma de polvo para su posterior aplicación en formulaciones alimentarias. Sin embargo, algunas aplicaciones no requieren cápsulas secas (Timilsena *et al.*, 2019). Estudios previos sobre coacervación compleja se han centrado principalmente sobre la optimización del proceso de formación de cápsulas; sin embargo, el efecto de las condiciones de secado sobre las propiedades fisico-químicas de las cápsulas y del núcleo encapsulado no suele ser estudiado en profundidad (Tang *et al.*, 2020; Timilsena *et al.*, 2016a). Se ha informado a través de distintas investigaciones que los coacervados se recuperan de la mezcla de reacción por simple filtración, deshidratando en alcohol o sílice y mediante secado en horno, al vacío, por aspersion o liofilización (Yan, 2016). En general, el secado por atomización rinde partículas casi esféricas de 5-50  $\mu\text{m}$  de diámetro, mientras que el producto de la liofilización debe ser triturado en forma de polvo por desintegración mecánica. Durante este proceso de molienda, algunas cápsulas se desintegran y una parte del ingrediente encapsulado puede lixivarse (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Por ende, este material que se encuentra sobre la superficie de la cápsula está expuesto al ambiente externo, y es más propenso al deterioro oxidativo. En principio, la liofilización utiliza una temperatura más baja para secar microcápsulas. De este modo, los ingredientes activos térmicamente sensibles generalmente se secan mediante este método. No obstante, el secado por atomización es una tecnología más aplicada que la liofilización, debido a numerosas razones que se destacan en la próxima sección.

## **1.6 SECADO POR ATOMIZACIÓN**

Entre las numerosas tecnologías disponibles para la microencapsulación de ingredientes, el secado por atomización es el método más comúnmente utilizado en la industria de los alimentos (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Drusch *et al.*, 2006; Gharsallaoui *et al.*, 2007) debido a la facilidad de industrialización y la posibilidad de operación en modo continuo. Además, esta técnica presenta bajos costos operativos y buena disponibilidad de equipamiento (Call y Sollohub,

2010; Langrish, 2009; McClements, 2015). Por otro lado, el secado por atomización se caracteriza por una operación muy flexible y altamente reproducible, y por producir partículas de buena calidad (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016). Este método implica la transformación de una alimentación en estado líquido (solución, dispersión o emulsión) a un sistema particulado seco, mediante el secado con un gas (generalmente aire) suficientemente caliente como para lograr una rápida evaporación del solvente contenido (generalmente agua) (Gallardo *et al.*, 2013; Krishnaiah *et al.*, 2012; Geranpour *et al.*, 2020). La remoción del agua en el secado por atomización es una práctica común en la ingeniería de alimentos que persigue diversos fines; entre ellos, asegurar la estabilidad microbiológica de los productos, evitar el riesgo de degradaciones químicas y biológicas, reducir los costos de almacenamiento y transporte, y obtener un producto con propiedades específicas (Di Battista, 2016; Gharsallaoui *et al.*, 2007).

La **Figura I.10** ilustra las etapas generales del procedimiento de secado por aspersion, incluyendo esquemáticamente las etapas de emulsificación y secado. Los parámetros medibles/información significativos de la emulsión inicial también se enumeran en esta figura. La estructura del secador consta de varios elementos principales, incluida la bomba de alimentación, atomizador, cámara de secado, ciclón y cámara de recolección de producto. En resumen, el proceso está diseñado de manera tal que el aire caliente y la alimentación ingresan a la cámara de secado simultáneamente (Assadpour y Jafari, 2017; Jafari *et al.*, 2019). Una bomba peristáltica conduce la alimentación hacia un atomizador, en el cual se produce la fisión de la alimentación en una gran cantidad de pequeñas gotas (*spray*), que a su vez se mezclan con el aire de secado caliente en el interior de la cámara. Este aire (a una dada temperatura de ingreso,  $T_i$ ) permite la evaporación del agua contenida en las gotas, para producir un polvo fino que circula hacia un ciclón de separación y se deposita en un recipiente colector. El aire exhausto, cargado de partículas finas, pasa a través de un filtro y es descargado a la atmósfera a través de un aspirador ubicado aguas abajo del filtro (Di Battista, 2016; Masters, 1979).



**Figura I.10.** Representación esquemática del proceso de secado por atomización, incluyendo los principales factores a tener en cuenta sobre la emulsión, las condiciones de proceso y los equipos. Se ilustran dos secadores con distintos tipos de atomizador: boquilla de fluido doble (izquierda) y rueda giratoria (derecha). El primero presenta un dispersor de aire en el techo, mientras que el segundo cuenta con un dispersor de aire central. Abreviaturas:  $HR_i$  y  $HR_s$ , humedad relativa del aire a su ingreso y salida, respectivamente.  $T_i$  y  $T_s$ , temperaturas del aire a su ingreso y salida, respectivamente.

Según la ubicación del atomizador en relación al ingreso del aire de secado, se puede distinguir entre el secado co – corriente, contracorriente y de flujo mezclado (Cal y Sollohub, 2010; Gharsallaoui *et al.*, 2007). En el proceso a co – corriente, el líquido se alimenta en la misma dirección que el aire caliente y la evaporación ocurre casi instantáneamente, limitando la degradación térmica. Por otro lado, en el secado a contracorriente, el líquido se alimenta en dirección opuesta al flujo de aire y el producto se expone a altas temperaturas, limitando su espectro de aplicación únicamente a productos no sensibles al calor (Gharsallaoui *et al.*, 2007). En relación a la última configuración, combina características de los diseños co-corriente y contracorriente. Es posible obtener productos particulados que exhiben una alta fluidez, en

cámaras de tamaño relativamente pequeño. No obstante, el polvo es expuesto a zonas de alta temperatura, limitando también su aplicación a productos no termo-sensibles (Masters, 1979).

Por otra parte, el proceso de atomización se puede llevar a cabo mediante diversos tipos de dispositivos, entre los cuales se destacan el atomizador de disco giratorio, la boquilla binaria (de dos fluidos) y la boquilla de ultrasonido (O' Sullivan *et al.*, 2019). En cualquier caso, el objetivo de la atomización es generar la máxima área de transferencia de calor y masa entre el aire de secado y el líquido (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Gharsallaoui *et al.*, 2007). La selección del atomizador depende de la naturaleza y el caudal de la alimentación, así como de las características del polvo seco que se desea obtener. Particularmente, en los atomizadores de dos fluidos, la alimentación líquida y el aire de atomización (comprimido) ingresan por separado a través de canales concéntricos y salen juntos en el extremo opuesto de la boquilla (Kaushik *et al.*, 2015). Este diseño utiliza la energía del aire comprimido para atomizar el líquido en gotas muy finas (10 - 1000  $\mu\text{m}$ ), cuyo tamaño depende del caudal (o presión) del aire (Arpagaus y Schwartzbach, 2008). Se emplea frecuentemente para atomizar líquidos viscosos (Masters, 1979). Por su parte, los atomizadores de disco rotatorio utilizan la energía de una rueda giratoria de alta velocidad para dividir la muestra líquida en gotas (< 200  $\mu\text{m}$ ) (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Para este tipo de atomizador, el tamaño de partícula puede variar fácilmente cambiando la velocidad de la rueda (Arpagaus y Schwartzbach, 2008). En efecto, el tamaño de la gota formada es inversamente proporcional a la velocidad de giro (Masters, 1979).

### 1.6.1 Variables de proceso

En relación a la operación, el proceso de secado por atomización puede ser considerado uno de los más complejos dentro de las tecnologías de secado (Cal y Sollohub, 2010). El operador de un secador por atomización tiene influencia sobre:

- temperatura de entrada del aire de secado;
- caudal de aire de secado;
- temperatura y caudal de alimentación;
- presión (y cantidad) de aire de atomización (para la boquilla de dos fluidos) o velocidad de la rueda rotatoria (para atomizadores rotativos).

Por otro lado, las siguientes variables dependen de la interrelación entre aquellas manipuladas por el operador, de la humedad relativa del aire (tomado del ambiente), y de las propiedades de la alimentación (Cal y Sollohub, 2010; Masters, 1979):

- temperatura de salida del aire de secado;
- tamaño de gota atomizada;
- eficacia del proceso de secado (masa del producto);

-propiedades físico-químicas del producto seco (por ejemplo, tamaño de partícula, contenido de humedad y higroscopicidad).

La **Tabla I.4** presenta las múltiples interrelaciones entre las variables de secado por aspersión, sin embargo, no debe considerarse una simplificación, dada la heterogeneidad de procesos usualmente encontrados en la práctica. Esto último generalmente obliga al operador a trabajar en función de ensayos a prueba y error, resaltando la necesidad de modelos matemáticos que sistematicen esta práctica en la industria (Lisboa *et al.*, 2018). La temperatura de ingreso del aire de secado corresponde a la temperatura del medio de secado, en el momento del primer contacto con la alimentación (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Masters, 1979). La carga térmica del aire determina su capacidad evaporativa (Bhandari *et al.*, 2008). Por su parte, la temperatura de salida del aire es una consecuencia de la temperatura de entrada, del caudal de aire de secado, de la entalpía de evaporación del disolvente y de la concentración de sólidos en la corriente líquida. Por tanto, es el resultado del intercambio de calor dentro del sistema de secado (Cal y Sollohub, 2010). En la práctica, es la temperatura más alta a la que se puede exponer el producto a su salida. Esta medición se toma en la corriente de aire, al ingreso del dispositivo de separación de producto (en nuestro caso, un ciclón). Otra propiedad importante del aire a la salida es su humedad relativa, ya que junto a la temperatura, determinan la velocidad de secado y su evolución es representativa del historial de secado de las gotas (Gianfrancesco *et al.*, 2009). Otros autores han encontrado fuertes correlaciones entre las propiedades del aire a la salida, el contenido de humedad y la actividad acuosa de productos lácteos obtenidos mediante secado por atomización (Schuck *et al.*, 2008). Generalmente, la humedad relativa (HR) está influenciada por la humedad absoluta (HA) y la temperatura de la salida aire, que a su vez dependen del caudal de alimentación, la temperatura del aire a la entrada y su HA, antes y después del calentamiento (Schuck *et al.*, 2008). Estas relaciones se resumen esquemáticamente en la **Tabla I.5**.

Los equipos pueden funcionar en modo de succión de aire o en modo inyección. En el primero de ellos, se produce una ligera depresión en el sistema. Cuanto menor sea el caudal de aire de secado, más lento el movimiento de producto a través del sistema, y mayor el tiempo de exposición al aire (Schmitz-Schug, 2014). Sin embargo, de acuerdo con las experiencias de secado encontradas en la literatura, es aconsejable ajustar el caudal de aire al valor máximo disponible, para maximizar la eficiencia de funcionamiento del ciclón (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Cal y Sollohub, 2010; Masters, 1979).

En relación a los dispositivos de atomización, cuanto mayor la presión del aire comprimido en una boquilla de fluido doble, o la velocidad de giro del disco en un atomizador rotativo, más pequeñas serán las gotas del *spray* y el tamaño del producto final (Di Battista, 2016). El uso de un dispositivo u otro se encuentra condicionado por las propiedades de la alimentación, por el

## ***CAPÍTULO I – Introducción General***

---

sistema de bombeo disponible, y por la posibilidad de control continuo del caudal suministrado (Cal y Sollohub, 2010). Generalmente, la boquilla de fluido doble permite el procesamiento de alimentaciones viscosas, mientras que los atomizadores rotativos posibilitan el manejo de sustancias abrasivas, dada la presencia de álabes y casquillos en la construcción del disco (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

**CAPÍTULO I – Introducción General**

**Tabla I.4.** Interrelación entre algunas variables del proceso de secado por atomización y propiedades del producto (tamaño de partícula y contenido de humedad). (Adaptada de Cal y Sollohub, 2010).

<b>Parámetro/ Propiedad</b>	<b>Caudal de aire de secado (+)</b>	<b>Temperatura de ingreso de aire (+)</b>	<b>Humedad relativa del aire a la salida (+)</b>	<b>Caudal de aire de atomización (+)</b>	<b>Caudal de alimentación (+)</b>	<b>Solvente orgánico, en lugar de agua</b>	<b>Contenido de sólidos en la alimentación (+)</b>
<b>Temperatura de salida de aire</b>	(++)menor pérdida de calor en términos de energía total	(+++)relación simple	*	(-)mayor cantidad de aire frío	(- -)mayor cantidad de solvente a evaporar	(+++)menos energía requerida para la evaporación	(++)menor cantidad de agua para ser evaporada
<b>Tamaño de partícula</b>	-	-	-	(- - -)mayor energía para la atomización	(+)mayor cantidad de suspensión para ser atomizada	(-)menor tensión superficial	(+++)mayor cantidad de sólidos disponible para la formación de partículas
<b>Contenido de humedad del producto</b>	(-- )menor presión parcial del vapor	(- -)menor humedad relativa del aire	(++)mayor presión parcial del vapor	-	(++)mayor contenido de humedad en la cámara	(- - -)ausencia de agua en la alimentación	(-)menor contenido de humedad en la cámara
<b>Eficiencia</b>	(++)mejor separación en el ciclón	(+)previene la adherencia de producto	(-)mayor adherencia de producto	-	(-/+ )depende de la aplicación	(++)ausencia de materiales higroscópicos facilita el secado	(+)partículas más grandes son más fáciles de separar en el ciclón

\*Relación desarrollada en la Tabla I.5.



**Tabla I.5.** Influencia de las modificaciones en la temperatura y humedad absoluta del aire a la salida (T2 y HA2 en el esquema, respectivamente) sobre la humedad relativa del aire y el contenido de humedad del producto. T2 y HA2 dependen, a su vez, de la temperatura y humedad absoluta del aire a la entrada del equipo, luego de ser calentado (T1 y HA1 en el esquema, respectivamente), así como del caudal de alimentación.

		<b>HA1 Caudal de alimentación</b>		
		+HA2	-HA2	-HA2
<b>T1</b> Caudal de alimentación	+T2	sin cambio	baja	baja
	-T2	sube	sin cambio	sube
	-T2	sube	baja	sin cambio

### 1.6.2 Influencia de las variables del proceso de secado sobre la eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación (*EE*) es un reflejo de la cantidad de aceite atrapado dentro de partículas/vehículos, y también de la velocidad a la que la estructura formada puede inhibir la difusión del aceite a través del material circundante (Sarabandi *et al.*, 2020). En otras palabras, la *EE* se puede definir como la relación entre el aceite atrapado y la cantidad total de aceite en las microcápsulas (luego del proceso de secado por atomización) (Geranpour *et al.*, 2020); la cantidad total de aceite comprende, a su vez, la fracción del aceite encapsulado y la del aceite superficial o no encapsulado (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Gallardo *et al.*, 2013). Los porcentajes de *EE* y de retención de aceite son dos propiedades importantes, que se utilizan para evaluar el proceso de encapsulación (Di Battista, 2016). No obstante, el porcentaje de retención representa la relación entre la cantidad total de aceite en las microcápsulas (después del proceso de secado) y la cantidad total de aceite en la emulsión inicial (Encina *et al.*, 2016).

Varios factores pueden afectar la *EE*, a saber, el tipo de materiales de pared, las características del material del núcleo, las condiciones emulsificación y de secado por atomización, y las propiedades de las partículas secas (Assadpour y Jafari, 2019; Jafari *et al.*, 2008a). Uno de los aspectos favorables de la operación de secado por atomización es la posibilidad de ajuste de parámetros (discutidos en la sección 1.6.1) para maximizar la *EE* y, posteriormente, aumentar la estabilidad y la vida útil de los aceites encapsulados (Geranpour *et al.*, 2020). Entre los parámetros ajustables presentados anteriormente, y que pueden afectar la *EE*, se encuentran: temperatura del aire a su ingreso, el tipo de atomizador (boquilla de uno/dos fluidos o centrífuga), condiciones del atomizador según su tipo (diámetro del orificio y presión para atomizadores de boquilla, o velocidad de rotación para atomizadores centrífugos), caudal de alimentación y de aire de secado (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En consecuencia, muchos estudios se han llevado a cabo en los últimos años para especificar las condiciones óptimas de secado por atomización (Bai *et al.*, 2019; Encina *et al.*, 2018; Fuentes-Ortega *et al.*, 2017; Geranpour *et al.*, 2019). Una temperatura de aire de entrada suficientemente alta conduce a un rápido desarrollo de una cubierta semipermeable, inhibiendo una mayor lixiviación del aceite en la superficie de las microcápsulas (Aghbashlo *et al.*, 2013; Geranpour *et al.*, 2019). Muchos investigadores han informado este efecto positivo sobre la *EE* (entre ellos, Bhushan *et al.*, 2017; Drusch *et al.*, 2006; Murali *et al.*, 2016). Sin embargo, una temperatura más alta también puede conducir al efecto contrario sobre la *EE*, debido a defectos superficiales originados por la oclusión y expansión de burbujas de aire dentro de la estructura; este fenómeno se conoce como *inflado* o *ballooning* (Goula y Adamopoulos, 2012). Asimismo, Gharsalloui *et al.* (2007) informaron que la formación de grietas en la superficie de la partícula, como resultado del fenómeno de inflado, conduce a una mayor degradación y liberación de compuestos bioactivos, y por tanto a la reducción de la *EE*.

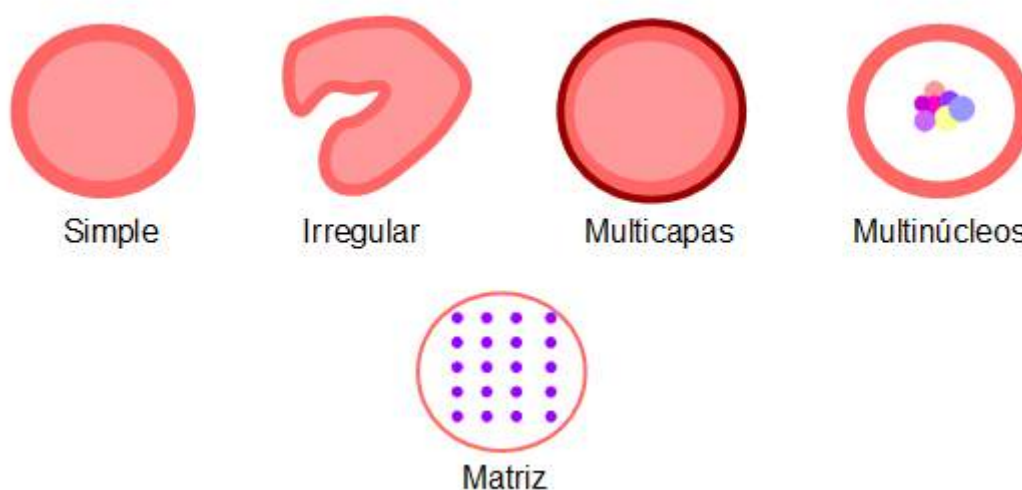
Finalmente, el tipo y las condiciones del atomizador ejercen una influencia directa sobre el tamaño de gota del *spray* en las etapas primarias de secado (Geranpour *et al.*, 2020). Como se explicó anteriormente, el incremento en la velocidad de rotación del atomizador, o de la presión en una boquilla de fluido doble, disminuye el tamaño de las gotas que ingresan a la cámara (Huang *et al.*, 2005). En efecto, cuanto más pequeña es la gota atomizada, mayor será la velocidad de secado y menor tiempo necesario para la evaporación de la gota (Jafari *et al.*, 2007).

### 1.6.3 Estructura de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización

El término microencapsulación ha sido utilizado ampliamente para la designación de microcápsulas, micropartículas, nanocápsulas, etc. (Ré, 1998). En su mayoría, son esferas

pequeñas; no obstante, su tamaño y forma dependen de los materiales y métodos de preparación utilizados, así como de las condiciones de secado (Gharsallaoui *et al.*, 2007) (**Figura I.11**).

De acuerdo a la distribución del ingrediente activo en el sistema, se distinguen distintos tipos de microcápsulas (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). La estructura más simple es aquella en la cual un núcleo de ingrediente activo (esférico o no) es rodeado por una pared o membrana de espesor uniforme (Di Battista, 2016). Esta estructura se conoce como **estructura de partícula simple**. También se pueden formar **estructuras multicapas**, que consisten en múltiples paredes de diferente composición rodeando a un único núcleo (Bakry *et al.*, 2015), o bien **estructuras multinúcleos**, que contienen numerosos núcleos en el interior de una única pared, también conocidas como “agregados” (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Por último, es posible obtener **estructuras tipo matriz**, las cuales comprenden aquellas partículas donde el núcleo se encuentra disperso uniformemente a través de todo el agente encapsulante (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

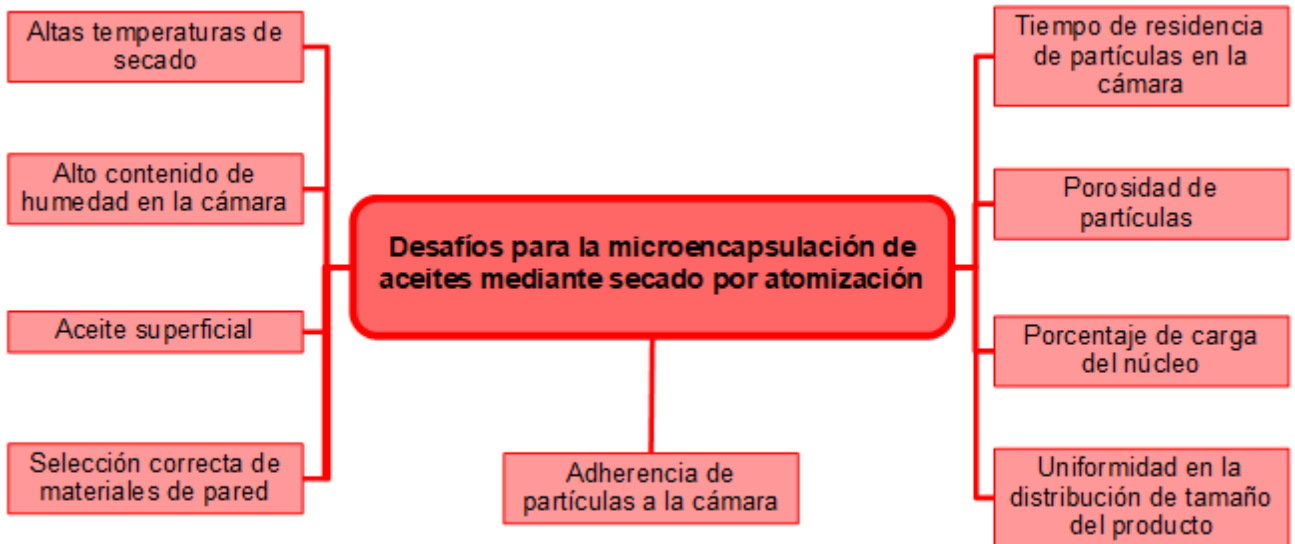


**Figura I.11.** Morfología de microcápsulas obtenidas a través del secado por atomización.

#### 1.6.4 Desafíos para la microencapsulación de aceites mediante secado por atomización

Si bien el fundamento del proceso de secado por atomización es conceptualmente simple, las variables implicadas son numerosas, así como las interacciones entre ellas. En función de los aspectos discutidos previamente, en relación a la aplicación de esta tecnología para la microencapsulación de ingredientes bioactivos, es posible observar que se suman nuevas dificultades cuando se trata de aceites ricos en ácidos grasos Omega-3. Para este tipo de ingredientes, una operación unitaria de secado robusta no sólo debe satisfacer el requisito básico

de producción de un polvo seco, sino también el de su preservación. De esta forma, el diseño de un proceso que cumpla con estas premisas implica una serie de desafíos, que pueden resumirse en el siguiente esquema (**Figura I.12**).



**Figura I.12.** Resumen de los desafíos encontrados y/o aspectos a tener en cuenta para el diseño de procesos de secado por atomización destinados a la microencapsulación de aceites ricos en ácidos grasos Omega-3.

## **1.7 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO**

### **1.7.1 Objetivo general**

Evaluar de manera integral la estabilización del aceite de chía, a través de la mezcla con otros aceites vegetales o de la microencapsulación, con el objeto de obtener un producto o insumo estable y apto para su consumo directo o para su incorporación en alimentos, según corresponda.

### **1.7.2 Objetivos específicos**

- Evaluar la calidad química y sensorial y la estabilidad oxidativa de mezclas de aceite de chía y aceites de nuez, almendra y sésamo.
- Analizar aspectos de formación y estabilización de emulsiones O/W con aceite de chía a través de la coacervación compleja entre proteínas de soja y goma arábica, para obtener una corriente de alimentación apta para el posterior secado por atomización.
- Determinar las variables del proceso de secado por atomización que influyen de manera significativa en las propiedades físico-químicas de los productos microencapsulados.
- Analizar la calidad química, la estabilidad oxidativa y la composición de ácidos grasos de los aceites microencapsulados.
- Evaluar el efecto de la digestión *in vitro* del aceite microencapsulado e incorporado a una matriz alimentaria modelo, sobre el perfil de ácidos grasos.
- Estudiar las propiedades físico-químicas y la estabilidad oxidativa, en condiciones de almacenamiento prolongado, de microcápsulas preparadas con aceite de chía conformando mezclas de aceite o con el agregado de un antioxidante sintético.
- Realizar el escalamiento del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía, a través del modelado matemático de procesos y la experimentación.

### **1.7.3 Hipótesis de trabajo**

**Hipótesis 1.** La incorporación de aceite de chía a los aceites de nuez, de almendra y de sésamo mejora su estabilidad oxidativa y perfil sensorial.

**Hipótesis 2.** La implementación de tecnologías alternativas como la adición de antioxidantes y microencapsulado del aceite de chía incrementan su conservación y reducen los cambios químicos y nutricionales durante el almacenamiento.

**Hipótesis 3.** La aplicación de modelos matemáticos y el sustento experimental permiten desarrollar una metodología para predecir propiedades deseadas de las partículas producidas mediante secado por atomización, y mejorar la eficiencia de operación del proceso.

***PARTE I***

---

**FORMULACIÓN DE *OIL BLENDS*  
CON ACEITE DE CHÍA**

## **CAPÍTULO II**

---

### **Estabilidad oxidativa de *oil blends* formulados con aceite de chía**

### **2.1 INTRODUCCIÓN**

Alrededor del 79%, de los más de 100 millones de toneladas de aceites y grasas comestibles producidos en todo el mundo anualmente, se extraen de fuentes vegetales (Fasina *et al.*, 2008). Una dieta rica en ácidos grasos Omega-3 se asocia con la prevención y el tratamiento de ciertas enfermedades no transmisibles, como la enfermedad coronaria, la diabetes y el cáncer (Poudyal *et al.*, 2012). Las semillas de chía (*Salvia hispanica* L.) contienen alrededor del 32 al 39% de aceite, en el que los ácidos grasos Omega-3 están presentes en grandes cantidades (61-70%), siendo la fuente vegetal más rica en ácidos grasos Omega-3 conocida hasta hoy (Bodoira *et al.*, 2017). Aunque parece claro que dicha composición de ácidos grasos es favorable desde un punto de vista nutricional, un mayor contenido de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) trae aparejada una estabilidad oxidativa más pobre y una vida útil más corta. De acuerdo a la sección **1.3.2** del Capítulo I, cuando los AGPI se exponen a factores ambientales como el aire, la luz y la temperatura, las reacciones de oxidación producen sabores indeseables, olores rancios, decoloración y otras formas de deterioro (Bodoira *et al.*, 2017; Frankel, 2005). Además, se producen especies radicalarias de oxígeno que pueden causar daños irreversibles al reaccionar con moléculas biológicas como el ADN, las proteínas o los lípidos (Cabiscol *et al.*, 2000). Como se puede ver, la oxidación de lípidos presenta efectos nocivos tanto en la calidad de los alimentos como en la salud humana. Por lo tanto, se deben llevar a cabo esfuerzos para mejorar la estabilidad oxidativa de los productos lipídicos (Li *et al.*, 2014).

La mezcla de dos o más aceites con diferentes características es uno de los procedimientos más simples para fabricar nuevos productos distintos. Mezclar diferentes tipos de aceites vegetales no solo puede cambiar los perfiles de ácidos grasos, sino también modificar los niveles de lípidos bioactivos y antioxidantes naturales en las mezclas, proporcionar aceites de mejor calidad, así como también mejorar las propiedades oxidativas y nutricionales. Esto implica mejores aplicaciones industriales a un costo relativamente bajo (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). Por ejemplo, se ha publicado sobre la combinación de aceite de girasol con aceite de canola o palma (Farag *et al.*, 2010), y sobre la mezcla de aceite de soja con aceite de maíz o girasol alto oleico (Naghshineh *et al.*, 2010). Además, se permite mezclar aceites comestibles comunes con aceites no convencionales, como el aceite de salvado de arroz, para reducir los costos y satisfacer las demandas de la industria (Choudhary *et al.*, 2015). Por lo tanto, algunos investigadores han estudiado la estabilidad oxidativa de diferentes mezclas, tales como: aceites de nuez y oliva virgen (Torres *et al.*, 2011), aceites de chía y girasol (Guiotto *et al.*, 2014), almendra, camelia, maíz, palma, maní, colza, sésamo, soja, girasol y *zanthoxylum* (Li *et al.*, 2013), entre otros.

Hoy en día, existe una creciente demanda de aceites y grasas especiales que, además de tener propiedades físicas específicas, contengan compuestos bioactivos que ofrezcan beneficios



para la salud, mejoren la estabilidad oxidativa de los productos alimenticios o muestren una composición de ácidos grasos clínicamente probada (Bhattacharya, 2006). Los cultivos de chía, sésamo, nueces y almendras están ganando interés debido a la creciente demanda de sus semillas o frutos, así como de sus subproductos en todo el mundo (Martínez y Maestri, 2015). Distintos aspectos relacionados a la distribución geográfica y a la producción de semillas de chía fueron presentados en el Capítulo I. Las producciones mundiales de cultivos de nueces y almendras son de aproximadamente 3400000 y 1934817 t, respectivamente (Martínez y Maestri, 2015). Ambos aceites se producen principalmente en Francia, España, Argentina y EUA a pequeña escala (Martínez *et al.*, 2017a). El aceite de nuez se compone principalmente de triglicéridos, en los que los AGPI (ácidos Linoleico y  $\alpha$ -Linolénico, 50-63% y 11-19%, respectivamente) son los más importantes. Esta fuente de aceite fue seleccionada para el presente estudio debido a su equilibrio único de ácidos grasos Omega-6/Omega-3 (4/1), a la presencia de componentes minoritarios importantes (tocoferoles, fosfolípidos, esteroides, etc.) y a su peculiar perfil sensorial (Martínez *et al.*, 2011). Con respecto al aceite de almendras, el principal ácido graso presente es el ácido oleico (50-70% del contenido total de ácidos grasos). La estabilidad oxidativa del aceite está relacionada principalmente con su composición de ácidos grasos y los antioxidantes endógenos, principalmente tocoferoles (aproximadamente, 450 ppm) (Martínez y Maestri, 2015). Esta particular composición química hace del aceite de almendras una fuente vegetal interesante para formular mezclas de aceites. Los principales países productores de semillas de sésamo son China, India, Sudán, Etiopía y México. Además, el cultivo está poco desarrollado en el norte de Argentina (Martínez y Maestri, 2015). Las semillas tienen un alto impacto económico debido a su contenido de aceite (45-60%) y la producción anual es de alrededor de 4756000 t (Martínez *et al.*, 2017b). Mientras tanto, el aceite de sésamo se caracteriza por el predominio de los ácidos Oleico y Linoleico, que están presentes en proporciones muy similares y juntos representan, en promedio, el 85% del aceite total (Martínez y Maestri, 2015). Sin embargo, en comparación con otros aceites, este contiene una proporción relativamente alta de materia insaponificable (hasta el 3% del aceite total), que incluye esteroides, tocoferoles y lignanos (principalmente sesamín, sesamolín, sesamol y sesaminol). Algunos de estos exhiben importantes propiedades antioxidantes (Suja *et al.*, 2004). El aceite de sésamo virgen muestra una notable estabilidad debido a la presencia de tocoferoles y lignanos, a pesar de sus altos niveles de ácidos grasos insaturados (Yoshida y Takagi, 1997). A su vez, las semillas de sésamo tostadas permiten obtener aceites con un sabor distintivo y una vida útil más larga, lo que se atribuye a una acción sinérgica entre sesamol, tocoferoles y melanoidinas producidas por reacciones de pardeamiento no enzimático (Wan *et al.*, 2015). Se seleccionaron aceites de sésamo virgen y tostado para este estudio debido a su contenido antioxidante único, que puede estabilizar al aceite de semilla de

chía conformando *oil blends*.

En función de este contexto, los objetivos y organización de este capítulo se muestran en la **Figura II.1**. El **objetivo principal** de este estudio fue producir mezclas de aceites vegetales ricas en ácidos grasos Omega-3 con mayor estabilidad oxidativa que la del aceite de chía puro, empleando aceites tipo *gourmet*. Se exploró la combinación de chía con otros aceites especiales (nueces, almendras y aceites de sésamo virgen y tostado). A continuación, se estudiaron algunas propiedades fisico-químicas de las mezclas de aceites en condiciones de almacenamiento acelerado y se realizó una evaluación sensorial basada en pruebas discriminativas respecto a un control previamente establecido.

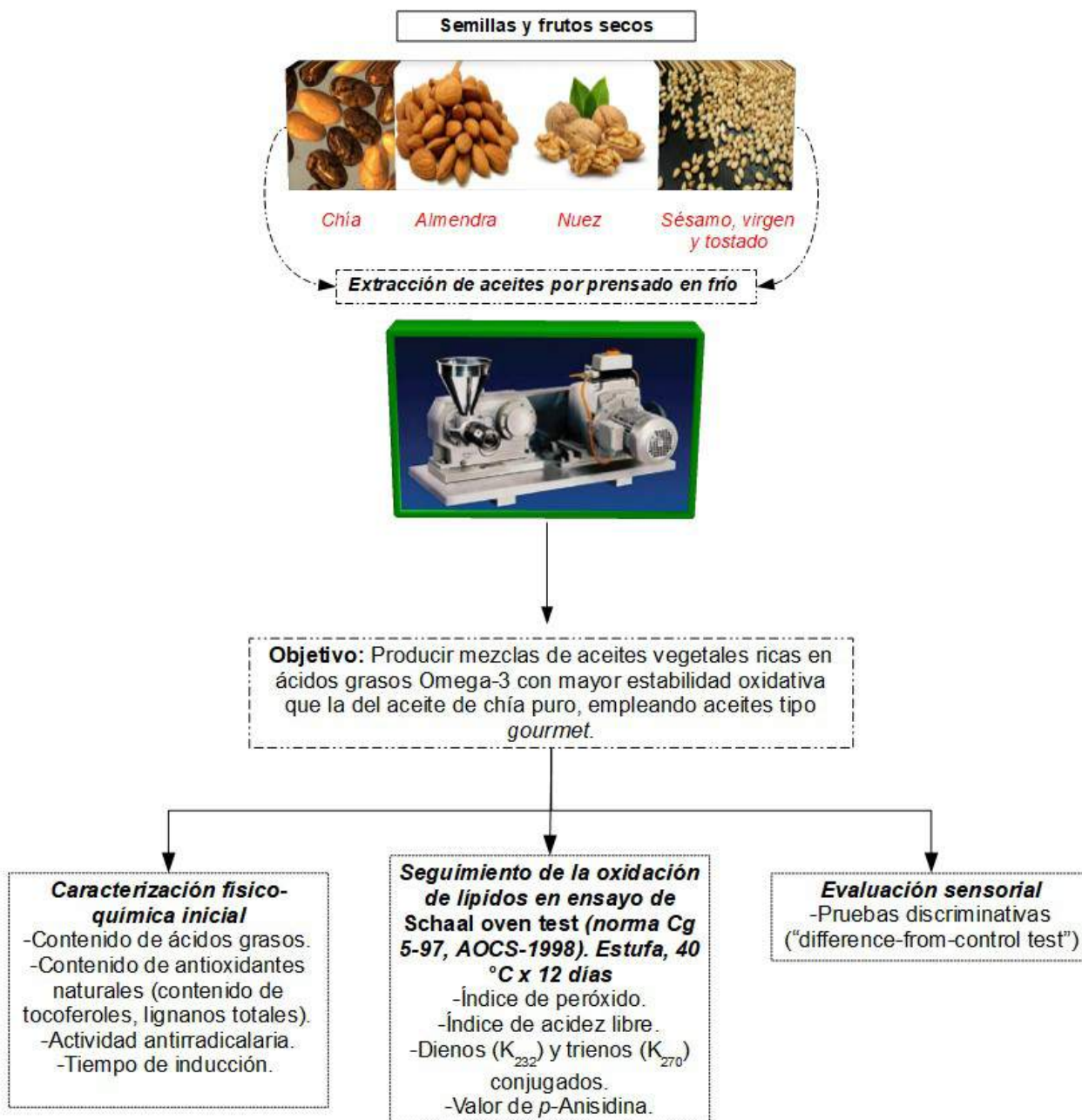


Figura II.1. Organización del Capítulo II.

## **2.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.2.1 Materiales**

Se obtuvieron semillas de chía y sésamo, nueces y almendras de plantaciones comerciales ubicadas en las provincias de Salta, Catamarca y San Juan. Las semillas y frutos fueron empacados en bolsas de polipropileno y mantenidos a  $5 \pm 1$  °C hasta su uso, de acuerdo con Bodoira *et al.* (2017). El radical 2,2- difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) y el ácido heneicosanoico (C21:0) se adquirió de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Los estándares de tocoferoles se obtuvieron de ICN Biomedicals (Costa Mesa, CA, EUA). Se utilizó ciclohexano espectrofotométrico (Cicarelli, Argentina) para análisis de dienos y trienos conjugados ( $K_{232}$  y  $K_{270}$ , respectivamente). Otros reactivos químicos empleados fueron de grado HPLC o analítico.

### **2.2.2 Extracción de aceites vegetales**

La extracción de aceites de semillas de chía (C), nueces (N), almendras (A) y semillas de sésamo virgen (SV) se realizó en una sola etapa con una prensa de tornillo Komet (Modelo CA 59 G; IBG Monforts, Mönchengladbach, Alemania). El aceite de sésamo tostado (ST) se extrajo después del tratamiento térmico de las semillas en un secador de lecho fluido (Sherwood Scientific Ltd.) durante 20 minutos, ajustando la temperatura de entrada de aire a  $180 \pm 5$  °C.

Las condiciones de extracción de cada uno de estos aceites vegetales se muestran en la **Tabla II.1**. Finalmente, el extracto obtenido (aceite + sólidos) se centrifugó de acuerdo con la metodología descrita por Martínez *et al.* (2008), a  $15 \pm 1$  °C, 11000 g durante 30 min.

### **2.2.3 Preparación de *oil blends***

Las mezclas binarias o *blends* se prepararon mezclando el aceite de chia con los de nuez, almendra o sésamo en las siguientes proporciones: 20/80, 30/70 y 40/60 (v/v). Las mezclas fueron agitadas uniformemente a 300 rpm durante 5 minutos de acuerdo con la metodología descrita por Guiotto *et al.* (2014).

**Tabla II.1.** Condiciones de acondicionamiento previo del material vegetal y de extracción de los aceites de chía (C), nuez (N), almendra (A), sésamo virgen (SV) y tostado (ST).

Aceite	Acondicionamiento de la semilla/fruto	Temperatura de extracción (°C)	Velocidad de prensado (rpm)	Diámetro de boquilla (mm)	Referencia
<b>Chía</b>	Humectación hasta contenido de humedad final: 11 %, b.h	30	20	6	Martínez <i>et al.</i> (2012)
<b>Nuez</b>	Molienda para lograr partículas entre 2.4-4.8 mm. Humectación hasta contenido de humedad final: 7.5 %, b.h	50	20	5	Martínez <i>et al.</i> (2008)
<b>Almendra</b>	Molienda para lograr partículas entre 2.4-4.8 mm. Humectación hasta contenido de humedad final: 8 %, b.h	40	20	5	Martínez <i>et al.</i> (2013)
<b>Sésamo virgen</b>	Humectación hasta contenido de humedad final: 12 %, b.h	25	20	4	Martínez <i>et al.</i> (2017b)
<b>Sésamo tostado</b>	Tostado de semillas a 180 ± 5 °C durante 20 min. Humectación hasta contenido de humedad final: 12 %, b.h	25	20	4	Martínez <i>et al.</i> (2017b) Bordón <i>et al.</i> (2020b)

## 2.2.4 Análisis de calidad química de aceites

### 2.2.4.1 Índice de peróxido

La determinación del índice de peróxido (IP) se desarrolló de acuerdo al método propuesto por González *et al.* (2016). Se pesaron 200 ± 0.5 mg de aceite, se agregó 3 mL de solución de ácido acético:cloroformo (3:2, v/v) y se agitó vigorosamente hasta disolución. Posteriormente, se agregó 0.5 mL de solución saturada de yoduro de potasio, se agitó nuevamente y luego se dejó en reposo bajo oscuridad durante 1 min. Seguidamente, se agregó 3 mL de agua destilada y se tituló, agitando continuamente, con solución 0.001 N de tiosulfato de sodio hasta desaparición del color

amarillo. Se adicionó 0.5 mL de solución de almidón (1 %, p/v) y se continuó titulando hasta desaparición del color azul. El índice de peróxidos (expresado como miliequivalentes de oxígeno/kg de aceite) se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$IP = \frac{(S \times N \times 1000)}{m} \quad (II.1)$$

donde  $S$ ,  $N$  y  $m$  son los mililitros netos de tiosulfato de sodio consumidos, la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio y la masa de aceite (g), respectivamente.

#### 2.2.4.2 **Índice de acidez libre**

La determinación del índice de acidez libre (IA) se llevó a cabo de acuerdo a los métodos oficiales (AOCS, 2009), con algunas modificaciones. Se pesó entre 200 y 250 mg de aceite, con una precisión de 0.5 mg, y se lo disolvió en una mezcla de 3.5 mL de etanol desnaturalizado (1:10 metanol:etanol), 3.5 mL de éter etílico y 0.3 mL de solución etanólica de fenolftaleína (1 % p/v). El IA del aceite se obtuvo al titular esta mezcla con una solución etanólica de KOH (0.02 N) y se expresó como mg KOH/g aceite según la siguiente ecuación:

$$IA = \frac{(S \times N \times 56.1)}{m} \quad (II.2)$$

donde  $S$ ,  $N$  y  $m$  son los mililitros netos de KOH consumidos, la normalidad de la solución de KOH y la masa de aceite (g), respectivamente.

#### 2.2.4.3 **Coefficientes de extinción específica: dienos ( $K_{232}$ ) y trienos ( $K_{270}$ ) conjugados**

Se pesaron  $0.03 \pm 0.005$  g ( $K_{232}$ ) y  $0.04 \pm 0.005$  g ( $K_{270}$ ) de aceite y se colocaron separadamente en matraces aforados de 25 mL y 10 mL, respectivamente. El volumen final se completó con ciclohexano de calidad espectrofotométrica. Las soluciones resultantes se homogeneizaron y una alícuota de cada una de las mismas se utilizó para medir la absorbancia (espectrofotómetro UV/Vis, Perkin Elmer Lambda 25) a 232 nm ( $K_{232}$ ) y 270 nm ( $K_{270}$ ), empleando el disolvente puro como referencia. Los coeficientes  $K_{232}$  y  $K_{270}$  fueron calculados a partir de la ley de Lambert y Beer ( $K = A / b c$ ), de acuerdo con el método oficial de AOCS Ti 1a-64 (AOCS, 2009).

#### 2.2.4.4 Valor de *p*-Anisidina

El valor de *p*-Anisidina (PAV) se define, por convención, como 100 veces la densidad óptica medida a  $\lambda = 350$  nm en una cubeta de 1.0 cm de solución conteniendo 1.0 g de aceite en 100 mL de mezcla de solvente y reactivo, según el método Cd 18-90 AOCS (1998). El método determina la cantidad de aldehídos (fundamentalmente 2-alquenal y 2,4-alcadienales) presentes en grasas animales y aceites vegetales.

Se pesó entre  $0.5-4.0 \pm 0.001$  g de aceite en un matraz aforado de 25 mL. El volumen final se completó con iso-octano. Seguidamente, se midió la absorbancia a 350 nm de la solución resultante, utilizando el disolvente puro como referencia. Por otra parte se colocaron, en dos tubos de ensayo diferentes, 5 mL de disolvente (Tubo 1) y 5 mL de la disolución de aceite en iso-octano (Tubo 2). A cada uno de ellos se agregó 1 mL de solución de *p*-Anisidina (0.25 % p/v en ácido acético glacial) y se agitó hasta disolución completa. Luego de 10 min, se midió la absorbancia a 350 nm de una alícuota del Tubo 2, empleando como referencia una alícuota del Tubo 1.

Este valor se calculó de acuerdo a la ecuación:

$$PAV = \frac{25 \times (1.2 A_s - A_b)}{m} \quad (II.3)$$

donde  $A_s$ ,  $A_b$  y  $m$  son la absorbancia de la fase lipídica luego de la reacción con la *p*-Anisidina, la absorbancia antes de la reacción y la masa de aceite (g), respectivamente.

#### 2.2.4.5 Contenido de ácidos grasos

La composición acídica de los aceites se determinó por cromatografía de gases (CG), de acuerdo a lo propuesto por González *et al.* (2018), con modificaciones. Se pesó entre 0.01 – 0.02 g de aceite en balones de 100 mL. A cada balón se añadió 2.4 mL de solución de estándar interno (ácido heneicosanoico C 21:0, 0.4 % p/v en cloroformo) y se concentró en evaporador rotatorio a 40 °C. Seguidamente, los aceites se saponificaron con 10 mL de solución de KOH 0.5 N en metanol mediante reflujo durante 15 min. Los ácidos grasos hidrolizados se esterificaron con 15 mL de solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{SO}_4$  en metanol mediante reflujo durante 5 min. A continuación, los ésteres metílicos de los ácidos grasos se extrajeron con cloroformo (2 x 30 mL). La solución resultante se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y concentró en evaporador rotatorio a 40 °C.

La mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos se analizó en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer, Shelton, EUA) con una columna capilar de sílice fundida (ZEBRON ZB-WAX, 30 m). Se empleó nitrógeno como gas portador (1 mL/min) y el siguiente programa de temperatura:

temperatura inicial de 180 °C, con un aumento de 2 °C/min hasta 210 °C (5 min). La temperatura de inyector y detector (FID) fue de 250 °C; relación de Split de 1:10. La identificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos se realizó mediante comparación con los tiempos de retención de los correspondientes compuestos de referencia (Supelco FAME MIX 37 Sigma-Aldrich, EUA) y el contenido de cada uno de los ácidos grasos identificados se expresó en mg/g aceite a partir de la cuantificación con el estándar interno.

El índice de yodo ( $I_2V$ ) y la relación de ácidos grasos monoinsaturados/poliinsaturados (AGMI/AGPI) se calculó a partir de los porcentajes de los ácidos grasos de acuerdo a Torres *et al.* (2009):

$$I_2V = (Oleico \times 0.899) + (Linoleico \times 1.814) + (Linolénico \times 2.737) \quad (II.4)$$

### **2.2.4.6 Contenido de tocoferoles**

Los tocoferoles se analizaron por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) de acuerdo con el procedimiento propuesto por Bodoira *et al.* (2017). Se pesó  $1 \pm 0.01$  g de aceite y se colocó en un matraz aforado de 25 mL. El volumen final se completó con *n*-hexano calidad HPLC. Una alícuota de 20  $\mu$ L de la solución previamente filtrada (filtro de nylon, poro 0.45  $\mu$ m) se inyectó en una columna de sílica de fase normal (Lichrosorb Si 60). Como fase móvil se utilizó *n*-hexano:acetato de etilo (70:30 v/v), con un flujo de 1 mL/min. Se empleó un detector UV a una longitud de onda de 295 nm. Los componentes de la mezcla ( $\alpha$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocoferol) se identificaron por comparación de sus tiempos de retención relativos respecto a patrones corridos bajo idénticas condiciones. Para la cuantificación de los componentes individuales, se valoró la respuesta del detector (como porcentaje de área) a diferentes diluciones de cada uno de los patrones puros. La concentración se expresó como mg de tocoferol/kg de aceite.

### **2.2.4.7 Contenido de lignanos totales**

El contenido de lignanos totales (CLT) en muestras formuladas con aceite de sésamo se determinó de acuerdo a Bhatnagar *et al.* (2015). Se pesó entre 0.01 y 0.015 g de aceite en un matraz aforado de 10 mL. El volumen final se completó con una mezcla de hexano:cloroformo (7:3, v/v) y se agitó vigorosamente durante 1 min hasta disolución completa. Se midió la absorbancia de una alícuota a 288 nm, utilizando la mezcla de hexano:cloroformo como referencia. El CLT se expresó como equivalentes de sesamol (g/kg aceite) y se calculó según la ecuación:



$$CLT = \frac{(A \times 100)}{(230.1 \times m)} \quad (II.5)$$

donde  $A$ ,  $m$  y 230.1 son la absorbancia de la muestra, su masa (g) y el coeficiente de extinción específica para el sesamol, respectivamente.

#### 2.2.4.8 **Estabilidad oxidativa**

Se evaluó el tiempo de inducción de los aceites (h) mediante el método Rancimat (Metrohm, Herisau, Suiza) de acuerdo a Oliveira *et al.* (2002). En esta metodología, los compuestos de oxidación de naturaleza volátil son transportados a una celda de medición, donde se dispersan en un medio de muy baja conductividad (agua Milli-Q). De este modo, mediante el registro de la conductividad en función del tiempo, se obtienen curvas de oxidación, cuyo punto de inflexión es el tiempo de inducción. Esta magnitud permite evaluar la estabilidad oxidativa de la muestra (Frankel, 2005).

Se pesó 3.5 g de aceite para cada determinación. Los ensayos se llevaron a cabo a 100 °C con un caudal de aire de 20 L/h.

#### 2.2.4.9 **Actividad antirradicalaria**

Para evaluar la actividad antirradicalaria (AA) de los aceites, se procedió según el método de Martínez y Maestri (2008). Se estudiaron tres concentraciones de aceite (75, 100 y 150 mg en un 1 mL de tolueno). Se agregó 3.9 mL de una solución  $10^{-4}$  M de DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) en tolueno, se agitó vigorosamente durante 20 segundos a temperatura ambiente y, luego de 30 min de reposo, se midió la absorbancia a 515 nm. En este ensayo, la AA se expresó como  $EC_{50}$  (mg aceite/ mg DPPH), definida como la cantidad de aceite necesaria para reducir al 50 % la absorbancia inicial.

#### 2.2.5 **Diseño experimental para la evaluación de estabilidad oxidativa**

Se realizó un ensayo de oxidación acelerado (*Schaal oven test*, SOT) para evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites y sus mezclas (Li *et al.*, 2013; Mohdaly *et al.*, 2010). Se almacenaron tres réplicas de cada muestra (30 mL) en botellas de vidrio sin tapas, en un horno de aire de tiro forzado (Bordón *et al.*, 2019). De acuerdo al principio N°1 de la norma Cg 5-97 de la AOCS (1998), es necesario trabajar en un rango entre 25-80 °C para crear condiciones de almacenamiento acelerado. Por un lado, temperaturas por encima de 80 °C no son representativas de los mismos mecanismos de oxidación que ocurren a temperatura ambiente. Sin embargo, temperaturas dentro del rango mencionado proveen la aceleración buscada en las

reacciones de oxidación, mientras que retienen los mecanismos observados a 25 °C y acortan los tiempos de ensayo (AOCS, 1998; Maszewska *et al.*, 2018).

De acuerdo a las recomendaciones de la norma, la temperatura se ajustó a  $40 \pm 1$  °C por 12 días. A lo largo del ensayo, se extrajeron frascos en diferentes momentos para evaluar la calidad química de las muestras. Entonces, este ensayo se ejecutó en condiciones estáticas, es decir, cada muestreo estuvo representado por frascos individuales de igual capacidad, los cuales no se abren hasta el momento de su análisis (Bodoira, 2014).

### **2.2.6 Evaluación sensorial**

La oxidación de los AGPI en el aceite de chía produce compuestos volátiles responsables de sabores desagradables, lo cual puede conducir a una pobre aceptación por parte del consumidor. No obstante, el perfil sensorial del aceite obtenido mediante semillas sin tratamiento se encuentra bien calificado por los consumidores (Imran *et al.*, 2016). Se ha demostrado que la formulación de *blends* puede moderar las propiedades de cada aceite, logrando un producto aún más agradable dados los cambios en los perfiles de flavor (Hashempour-Baltork *et al.*, 2016). De esta forma, se pretende conseguir una mezcla rica en ácidos grasos Omega-3, mediante la incorporación de aceite de chía y de otro con una mejor aceptabilidad sensorial. Por tanto, se desea que la percepción del aceite de chía por parte de los consumidores sea mínima. Con esta finalidad, se planteó una prueba discriminativa respecto a un "control". Los objetivos de la prueba fueron: (a) determinar si existe una diferencia entre una o más muestras y un control y (b) establecer la magnitud de tales diferencias. El aceite vegetal puro (N, A, SV y ST) fue designado como el "control" y todas las mezclas (0/100; 20/80; 30/70; 40/60 v/v, aceite de chia/aceite vegetal, respectivamente) fueron evaluadas considerando cuán diferente es cada muestra respecto al "control" (Meilgaard *et al.*, 1991). Se usó una escala de 5 puntos para indicar los grados de diferencia: 0 (sin diferencia), 1 (pequeña), 2 (moderada), 3 (grande) y 4 (muy grande).

Los 40 evaluadores semi-entrenados fueron reclutados en la ciudad de Córdoba de acuerdo con los siguientes criterios: entre 25 y 55 años de edad; sin alergias; no fumadores; personas que consuman aceites vegetales regularmente; personas interesadas en participar (Plemmons y Resurrección, 1998).

### **2.2.7 Análisis estadístico**

Las determinaciones analíticas informadas en este estudio fueron los promedios de mediciones realizadas por triplicado con tres muestras de aceite independientes. Para cada variable estudiada, las diferencias estadísticas entre tratamientos se estimaron a partir del análisis de la varianza (ANOVA) a un nivel de significancia del 5% ( $p \leq 0.05$ ), utilizando el programa

estadístico Statgraphics Centurion XVI.I (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA). En aquellos casos donde se observaron diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ), se empleó un test a posteriori de comparaciones múltiples (LSD). A su vez, se estimaron correlaciones entre las variables estudiadas mediante el test de correlación de Pearson.

### **2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **2.3.1 Calidad química de *oil blends***

La **Tabla II.2** muestra los valores iniciales para los indicadores de deterioro hidrolítico (IA) y oxidativo (IP, DC, TC y PAV), y las constantes aparentes de la tasa de oxidación ( $k$ , ver la sección **2.3.2**). Los aceites puros y *blends* analizados en este estudio mostraron valores de IA, IP, DC, TC y PAV comparables a otros datos publicados (Bodoira *et al.*, 2017; Martínez *et al.*, 2013, 2017b). Los valores de IP se encontraron dentro del rango permitido por el Codex Alimentarius (Codex, 2001) para aceites prensados en frío (hasta 15 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite). El IP inicial para el aceite de chía fue de 0.45 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite, y no se detectaron productos de oxidación primaria en el resto de aceites vegetales puros. Los aceites de nuez, almendra, sésamo virgen y tostado se encontraron presentes en mayor proporción en las formulaciones, por tanto, se observó un efecto de dilución después de la mezcla para los peróxidos en los *blends*. Como resultado, los valores de IP fueron tan bajos, que se encontraron por debajo del límite de detección del método estándar volumétrico utilizado para su determinación (AOCS, 2009). El índice de acidez libre, IA de los aceites de sésamo, tanto SV como ST, y de chía fue significativamente más alto ( $p \leq 0.05$ ) que el de nuez y almendra. Además, los valores de IA para las mezclas C/SV se encontraron por encima de los estándares del Codex (4.0 mg KOH/g de aceite). Esto puede deberse al acondicionamiento de la semilla de sésamo durante la cosecha y el almacenamiento posterior (alto contenido de agua y temperatura), de manera previa al proceso de extracción de aceite (Martínez y Maestri, 2015). Sorpresivamente, los valores de IA para el aceite de sésamo tostado y los *blends* correspondientes fueron significativamente más bajos ( $p \leq 0.05$ ) que los de las mezclas C/SV. De acuerdo a posibles mecanismos de reacción de pardeamiento no enzimático publicados previamente (Zamora e Hidalgo, 2005), los compuestos con grupos carbonilo derivados de ácidos grasos insaturados libres pueden condensarse fácilmente con grupos amino libres de proteínas. El aporte de los hidroperóxidos lipídicos y de los productos de oxidación secundaria a las vías de interacción con aminoácidos y proteínas dan como resultado múltiples reacciones complejas. No obstante, se ha relacionado a las reacciones entre hidroperóxidos y aminas, aminoácidos y proteínas, con el pardeamiento observado en muchos alimentos después del procesamiento y almacenamiento (Zamora e Hidalgo, 2005). Esto puede explicar en parte los valores más bajos de

IA observados en el aceite de sésamo tostado y en las mezclas C/ST después de tostar semillas de sésamo, en comparación con el aceite de sésamo virgen. En cuanto al PAV, este fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) en los aceites de chía y de sésamo tostado. Estos productos de oxidación, aldehídos saturados e insaturados de peso molecular medio y alto, principalmente surgen de los AGPI (Martínez y Maestri, 2015).

El contenido de ácidos grasos (AG) de los aceites y sus mezclas se presenta en la **Tabla II.3**. Excepto para el ácido esteárico, la mezcla de aceites modificó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) el contenido de AG analizado. Los principales cambios fueron observados para los ácidos grasos Oleico, Linoleico y  $\alpha$ -Linolénico. Por ejemplo, agregar aceite de chía al de nuez en un 20%, 30% y 40% causó un aumento gradual del 74%, 109% y 146%, respectivamente, en el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico en comparación con el aceite de nuez puro. Se observaron incrementos mayores para los *blends* C/A, C/SV, y C/ST. Varios estudios mencionaron efectos similares de la mezcla de aceites: Guiotto *et al.* (2014) demostraron que la mezcla del aceite de girasol con aceite de chía podría modificar el perfil de ácidos grasos. Además, Li *et al.* (2014) informaron que la mezcla de aceite de *Moringa oleifera* con girasol y soja en diferentes proporciones puede producir un aumento en el contenido ácido Oleico, así como una reducción en el de ácido Linoleico.

En relación a la ingesta diaria recomendada de ácidos grasos poliinsaturados, existen numerosas referencias a nivel internacional (ISSFAL, 2004). Una de las referencias mencionadas por el sub-comité de ISSFAL (*International Society for the Study of Fatty Acids and Lipids*) sobre recomendaciones para la ingesta diaria de ácidos grasos poliinsaturados en adultos sanos, hace alusión a los resultados de un workshop específico llevado a cabo en The Cloisters, National Institutes of Health (NIH), Bethesda, Maryland, EUA en Abril de 1999. En el reporte del workshop, denominado “Workshop on the Essentiality of and Recommended Dietary Intakes for Omega-6 and Omega-3 Fatty Acids”, Simopoulos *et al.* (1999) recomiendan 2.2 g de ácido  $\alpha$ -Linolénico por día en adultos sanos. Esta cantidad representa el 1 % de una dieta promedio diaria de 2000 kcal (ISSFAL, 2004; Simopoulos *et al.*, 1999). Una recomendación similar (2.0 g de ácido  $\alpha$ -Linolénico por día) se encuentra avalada por NHMRC (*National Health and Medical Research Council*) de Australia (ISSFAL, 2004) y EANS (*European Academy of Nutritional Sciences*) (de Deckere *et al.*, 1998; ISSFAL, 2004; Rubilar *et al.*, 2012).

En el presente estudio, se realizó un cálculo teórico con el fin de determinar las cucharadas soperas diarias de aceite que un adulto sano debería tomar para cumplir con las recomendaciones del párrafo anterior. Resulta interesante destacar el consumo teórico de aquellos aceites puros poco abundantes en ácido  $\alpha$ -Linolénico. De acuerdo a la **Tabla III.3**, se deberían tomar alrededor de **146** cucharadas de aceite de almendra, y alrededor de **35** cucharadas de aceite de sésamo virgen o tostado. Mediante la formulación de *oil blends* con aceite de chía, esta cantidad se reduce

a sólo **una** cucharada diaria para las mezclas C/A, C/SV y C/ST en todas las proporciones estudiadas.

Los valores de tiempo de inducción (TI), determinados por el método Rancimat (**Tabla II.2**), confirmaron que el aceite de chía presenta una muy baja estabilidad oxidativa; el valor de TI obtenido (2.57 h) estuvo de acuerdo con trabajos publicados previamente (Bodoira *et al.*, 2017). El TI del resto de los aceites puros fue mucho más alto que el de chía ( $p \leq 0.05$ ). En consecuencia, la estabilidad oxidativa de las mezclas de aceites vegetales resultantes fue significativamente mayor que la de chía ( $p \leq 0.05$ ). Resultados similares fueron informados por Guiotto *et al.* (2014) para mezclas de aceites de chía y girasol. Además, el TI mostró una correlación negativa con el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico y una correlación positiva con el contenido de lignanos totales (CLT) ( $p \leq 0.05$ ), este último sólo para el caso del los aceite de sésamo. Los tocoferoles y lignanos han sido identificados como componentes responsables de impartir actividad antioxidante y estabilidad oxidativa. Los contenidos de tocoferoles (CTT) y lignanos totales (CLT), así como los tocoferoles individuales, se muestran en la **Tabla II.4**. Los valores se encontraron dentro de los rangos publicados por otros autores (Kochhar, 2002; Martínez *et al.*, 2010).

El ensayo de DPPH' se usa ampliamente para la determinación de actividad antioxidante (Bhatnagar *et al.*, 2009). El aceite de almendra y sus mezclas mostraron los valores más bajos de EC<sub>50</sub> (**Tabla II.4**). Se observó la misma tendencia para CTT, para el cual se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos ( $p \leq 0.05$ ). Además, la actividad antirradicalaria mostró una correlación positiva con CTT, así como con TI ( $p \leq 0.05$ ). Estos resultados estuvieron de acuerdo con los de Bhatnagar *et al.* (2009), quienes informaron sobre la correlación entre el contenido de antioxidantes naturales y la actividad antioxidante frente al radical DPPH' en aceite de coco y otros vegetales.

Si bien el aceite de sésamo contiene, en promedio, un 30% menos de ácido Oleico que el aceite de almendras, las mezclas de C/SV y C/ST presentaron una mayor estabilidad oxidativa ( $p \leq 0.05$ ). Este hecho podría deberse a la presencia de compuestos biológicamente activos de la semilla de sésamo, llamados lignanos, como se mostró por medio del análisis de correlación. Estos compuestos abarcan un grupo amplio y diverso de metabolitos secundarios de naturaleza fenólica, formados a partir de la condensación de unidades fenilpropánicas (C6-C3). Debido al patrón de ciclación y al modo en que el átomo de oxígeno se incorpora al esqueleto carbonado, los lignanos propios de la semilla son del tipo furofurano (Dar y Arumugam, 2013). Buena parte de estos compuestos constituyen agliconas liposolubles, por lo tanto, permanecen en el aceite luego de su extracción. Sesamín, sesamolín, sesamol, sesaminol y sesamolínol son los lignanos liposolubles predominantes presentes en la semilla de sésamo (**Figura II.2**). De acuerdo con Suja *et al.* (2004), el sesamol exhibe una gran actividad antioxidante, en comparación con otros

lignanos liposolubles. En nuestro estudio, el CLT (expresado como equivalentes de sesamol) varió entre 9.53 y 10.19 g/kg de aceite para aceite de sésamo virgen y tostado, respectivamente. Por otro lado, Wu (2007) encontró un contenido promedio de lignanos totales de 11.5 g/kg en aceite de sésamo comercial, mientras que Rangkadilok *et al.* (2010) informaron valores de sesamín y sesamolín en el rango de 0.93 a 2.89 g/kg y 0.30 a 0.74 g/kg, respectivamente. Además, se ha observado que los lignanos de sésamo muestran un efecto sinérgico sobre la actividad antioxidante de tocoferoles (Kochhar, 2002). Aunque el CTT determinado en este trabajo fue mayor para el aceite de almendra y sus mezclas, en relación al resto de los tratamientos (**Tabla II.4**), la mayor estabilidad oxidativa asociada con el aceite de sésamo (tanto virgen como tostado) y sus mezclas podría atribuirse a un efecto sinérgico entre los tocoferoles y los lignanos presentes en la matriz lipídica (Wan *et al.*, 2015). Es importante resaltar que los indicadores de oxidación primaria estuvieron de acuerdo con las normas del Codex y con datos publicados previamente (Martínez *et al.*, 2017b), a pesar de los valores iniciales de IA para el aceite de sésamo virgen y sus mezclas. Esto último podría explicarse en función de la actividad antioxidante, mencionada anteriormente, de tocoferoles y lignanos de semillas de sésamo. En cuanto al aceite de sésamo tostado y sus *blends*, la mayor estabilidad oxidativa podría explicarse de acuerdo a la acción sinérgica entre sesamol, tocoferoles y melanoidinas, producidas por reacciones de pardeamiento no enzimáticas durante el tostado de semillas de sésamo (Rostami *et al.*, 2014). Estas moléculas podrían tener la capacidad de atrapar especies electrofílicas cargadas, radicales oxigenados o cationes metálicos para formar complejos inactivos (Delgado-Andrade *et al.*, 2005). Curiosamente, en nuestro estudio, se observó que el componente "rojo" del color del aceite aumentó significativamente ( $33.02 \pm 0.80$ ) debido al incremento de la temperatura del tostado, previo al prensado en frío. Este aumento en el desarrollo del color fue significativamente diferente en comparación a los aceites obtenidos de semillas no tratadas térmicamente (sésamo virgen,  $23.26 \pm 0.40$ ), lo cual podría atribuirse al contenido de melanoidinas (Bordón *et al.*, 2020bp). Por tanto, todos estos compuestos antioxidantes pueden reaccionar rápidamente con radicales libres conjugados, retardando así las reacciones de oxidación en cadena y la formación de hidroperóxidos (Frankel, 2005).

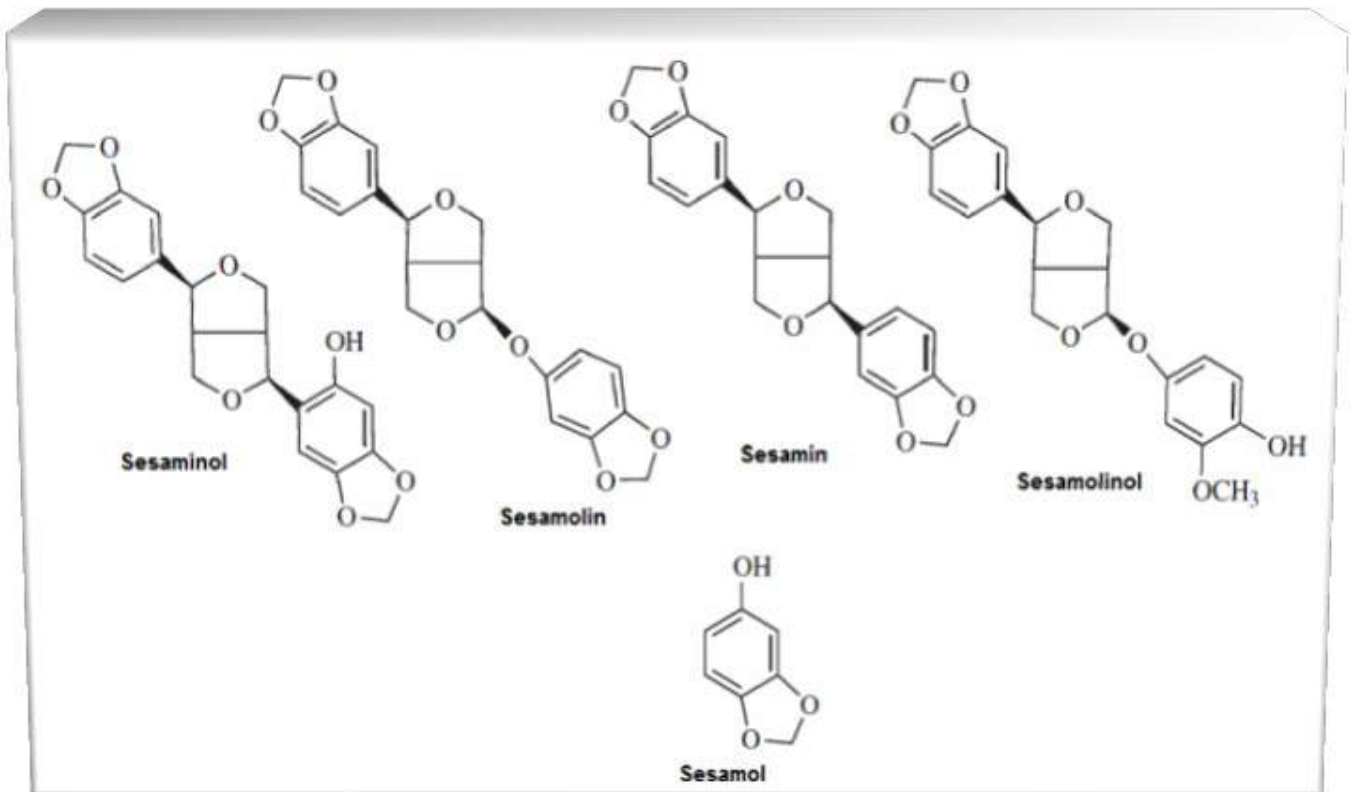


Figura II.2. Algunos lignanos liposolubles.

## CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de *oil blends* formulados con aceite de chia

**Tabla II.2.** Indicadores de deterioro para los aceites de nuez (N), almendra (A), sésamo (virgen (SV) y tostado (ST)), chia (C), y sus *blends*.

Indicadores de deterioro oxidativo e hidrolítico							
Aceite	<sup>A</sup> IA	<sup>B</sup> IP	<sup>C</sup> K <sub>232</sub>	<sup>D</sup> K <sub>270</sub>	<sup>E</sup> PAV	<sup>F</sup> TI	<sup>G</sup> k
C	1.94 <sup>f</sup> ±0.01	0.45±0.07	1.99 <sup>d</sup> ±0.10	0.46 <sup>g</sup> ±0.00	3.49 <sup>c</sup> ±0.12	2.57 <sup>a</sup> ±0.11	1.461 <sup>g</sup> ±0.007
N	0.14 <sup>a</sup> ±0.01	ND	1.14 <sup>a</sup> ±0.01	0.09 <sup>b</sup> ±0.00	ND	6.87 <sup>de</sup> ±0.03	0.929 <sup>f</sup> ±0.114
A	ND	ND	1.12 <sup>a</sup> ±0.08	0.04 <sup>a</sup> ±0.00	ND	27.15 <sup>j</sup> ±0.43	0.141 <sup>de</sup> ±0.005
SV	5.45 <sup>m</sup> ±0.02	ND	2.98 <sup>gh</sup> ±0.03	0.79 <sup>i</sup> ±0.01	ND	18.94 <sup>i</sup> ±1.05	0.000±0.000
ST	4.06 <sup>i</sup> ±0.01	ND	3.170 <sup>j</sup> ±0.05	0.85 <sup>j</sup> ±0.02	8.33 <sup>f</sup> ±0.03	26.94 <sup>j</sup> ±0.96	0.083 <sup>cd</sup> ±0.001
<b>Blends (v/v)</b>							
C/N (20/80)	0.67 <sup>b</sup> ±0.00	ND	1.36 <sup>bc</sup> ±0.06	0.14 <sup>c</sup> ±0.01	ND	5.23 <sup>c</sup> ±0.02	1.665 <sup>h</sup> ±0.013
C/N (30/70)	1.00 <sup>d</sup> ±0.01	ND	1.36 <sup>bc</sup> ±0.02	0.18 <sup>cd</sup> ±0.00	ND	4.91 <sup>bc</sup> ±0.11	1.685 <sup>h</sup> ±0.021
C/N (40/60)	1.23 <sup>e</sup> ±0.00	ND	1.49 <sup>c</sup> ±0.04	0.24 <sup>ef</sup> ±0.01	ND	4.17 <sup>b</sup> ±0.18	2.254 <sup>i</sup> ±0.026
C/A (20/80)	0.74 <sup>c</sup> ±0.00	ND	1.32 <sup>b</sup> ±0.01	0.17 <sup>cd</sup> ±0.00	ND	9.70 <sup>f</sup> ±0.30	0.142 <sup>de</sup> ±0.001
C/A (30/70)	1.01 <sup>d</sup> ±0.07	ND	1.32 <sup>b</sup> ±0.01	0.19 <sup>de</sup> ±0.01	ND	7.40 <sup>e</sup> ±0.19	0.153 <sup>e</sup> ±0.018
C/A (40/60)	1.19 <sup>e</sup> ±0.00	ND	1.47 <sup>bc</sup> ±0.00	0.25 <sup>f</sup> ±0.01	ND	6.22 <sup>d</sup> ±0.09	0.148 <sup>e</sup> ±0.007
C/SV (20/80)	4.95 <sup>l</sup> ±0.00	ND	2.86 <sup>fg</sup> ±0.04	0.70 <sup>h</sup> ±0.02	1.24 <sup>a</sup> ±0.03	10.97 <sup>g</sup> ±0.33	0.018 <sup>ab</sup> ±0.003
C/SV (30/70)	4.79 <sup>k</sup> ±0.01	ND	2.76 <sup>ef</sup> ±0.10	0.68 <sup>h</sup> ±0.03	1.75 <sup>ab</sup> ±0.31	8.86 <sup>f</sup> ±0.15	0.053 <sup>bc</sup> ±0.002
C/SV (40/60)	4.60 <sup>j</sup> ±0.01	ND	2.67 <sup>e</sup> ±0.13	0.69 <sup>h</sup> ±0.07	1.97 <sup>b</sup> ±0.02	7.08 <sup>e</sup> ±0.11	0.078 <sup>bc</sup> ±0.002
C/ST (20/80)	3.86 <sup>h</sup> ±0.00	ND	3.02 <sup>hi</sup> ±0.03	0.84 <sup>i</sup> ±0.02	7.37 <sup>e</sup> ±0.82	12.66 <sup>h</sup> ±0.18	0.067 <sup>bc</sup> ±0.001
C/ST (30/70)	3.86 <sup>h</sup> ±0.01	ND	3.18 <sup>i</sup> ±0.14	0.88 <sup>j</sup> ±0.03	6.25 <sup>d</sup> ±0.14	9.19 <sup>f</sup> ±0.01	0.078 <sup>bc</sup> ±0.007
C/ST (40/60)	3.72 <sup>g</sup> ±0.04	ND	2.86 <sup>fg</sup> ±0.02	0.72 <sup>h</sup> ±0.01	7.09 <sup>e</sup> ±0.09	7.63 <sup>e</sup> ±0.41	0.092 <sup>cde</sup> ±0.002

<sup>A</sup>IA Índice de acidez libre (mg KOH/g aceite), <sup>B</sup>IP Índice de peróxido (meq O<sub>2</sub>/kg aceite), <sup>C</sup>K<sub>232</sub> dienos conjugados, <sup>D</sup>K<sub>270</sub> dienos conjugados, <sup>E</sup>PAV valor de *p*-Anisidina, <sup>F</sup>TI tiempo de inducción (h), <sup>G</sup>k constante de velocidad aparente (meq O<sub>2</sub>/(kg aceite\*día)), ND no detectado. Se informa el valor medio de tres mediciones independientes. Letras diferentes en cada columna indican diferencias estadísticamente significativas (p ≤ 0.05) entre muestras de aceites.



**CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de oil blends formulados con aceite de chia**

**Tabla II.3.** Composición de ácidos grasos de los aceites de nuez (N), almendra (A), sésamo (virgen (SV) y tostado (ST)), chia (C), y sus blends.

Aceíte	<sup>A</sup> AG (mg/g aceite)						<sup>B</sup> I <sub>2</sub> V	<sup>C</sup> AGMI	<sup>D</sup> AGPI
	<sup>E</sup> C 16:0	<sup>F</sup> C 16:1	<sup>G</sup> C 18:0	<sup>H</sup> C 18:1	<sup>I</sup> C 18:2	<sup>J</sup> C 18:3			
C	70.26 <sup>c</sup> ±0.36	0.39 <sup>a</sup> ±0.00	32.70 <sup>g</sup> ±0.09	74.61 <sup>a</sup> ±0.39	197.14 <sup>a</sup> ±0.61	607.21 <sup>i</sup> ±2.28	208.66 <sup>i</sup> ±0.77	7.50 <sup>a</sup> ±0.04	80.43 <sup>i</sup> ±0.29
N	64.06 <sup>a</sup> ±0.39	0.22 <sup>a</sup> ±0.08	23.11 <sup>a</sup> ±0.19	202.05 <sup>e</sup> ±3.30	576.68 <sup>o</sup> ±2.37	129.94 <sup>c</sup> ±4.33	158.34 <sup>h</sup> ±1.31	20.22 <sup>e</sup> ±0.34	70.66 <sup>i</sup> ±0.67
A	73.30 <sup>d</sup> ±2.51	2.47 <sup>c</sup> ±0.49	28.64 <sup>e</sup> ±1.45	664.10 <sup>m</sup> ±3.29	228.85 <sup>d</sup> ±1.34	0.99 <sup>a</sup> ±0.01	101.48 <sup>a</sup> ±0.54	66.66 <sup>m</sup> ±0.28	22.98 <sup>a</sup> ±0.13
SV	96.8 <sup>i</sup> ±0.97	0.59 <sup>a</sup> ±0.07	48.63 <sup>k</sup> ±0.07	405.97 <sup>i</sup> ±0.25	438.0 <sup>l</sup> ±0.87	4.29 <sup>a</sup> ±0.25	117.14 <sup>b</sup> ±0.11	40.65 <sup>i</sup> ±0.02	44.24 <sup>d</sup> ±0.06
ST	98.2 <sup>i</sup> ±0.25	0.66 <sup>a</sup> ±0.01	48.12 <sup>k</sup> ±0.53	407.54 <sup>i</sup> ±0.09	434.84 <sup>k</sup> ±0.08	4.16 <sup>a</sup> ±0.30	116.66 <sup>b</sup> ±0.11	40.82 <sup>i</sup> ±0.01	43.90 <sup>d</sup> ±0.04
<b>Blends (v/v)</b>									
C/N (20/80)	64.41 <sup>a</sup> ±0.37	0.34 <sup>a</sup> ±0.01	25.00 <sup>b</sup> ±0.46	178.40 <sup>d</sup> ±3.51	505.23 <sup>n</sup> ±1.58	226.62 <sup>e</sup> ±2.76	169.71 <sup>i</sup> ±0.72	17.87 <sup>d</sup> ±0.35	73.18 <sup>i</sup> ±0.43
C/N (30/70)	65.46 <sup>ab</sup> ±0.16	0.33 <sup>a</sup> ±0.03	26.32 <sup>c</sup> ±0.05	169.35 <sup>c</sup> ±1.69	463.65 <sup>m</sup> ±1.48	272.13 <sup>h</sup> ±1.21	173.82 <sup>i</sup> ±0.44	16.97 <sup>c</sup> ±0.17	73.58 <sup>i</sup> ±0.27
C/N (40/60)	67.01 <sup>b</sup> ±1.08	0.40 <sup>a</sup> ±0.03	27.48 <sup>d</sup> ±0.30	160.07 <sup>b</sup> ±1.33	422.18 <sup>j</sup> ±0.97	319.18 <sup>i</sup> ±1.78	178.37 <sup>k</sup> ±0.54	16.05 <sup>b</sup> ±0.14	74.13 <sup>k</sup> ±0.27
C/A (20/80)	70.60 <sup>c</sup> ±1.73	2.45 <sup>c</sup> ±0.08	29.23 <sup>e</sup> ±0.32	544.93 <sup>l</sup> ±3.22	226.23 <sup>c</sup> ±0.69	126.57 <sup>bc</sup> ±0.44	124.67 <sup>c</sup> ±0.05	54.74 <sup>l</sup> ±0.32	35.28 <sup>b</sup> ±0.11
C/A (30/70)	71.99 <sup>cd</sup> ±0.36	2.24 <sup>c</sup> ±0.02	30.33 <sup>f</sup> ±0.09	485.64 <sup>k</sup> ±0.42	222.44 <sup>b</sup> ±0.08	185.04 <sup>d</sup> ±0.01	134.66 <sup>d</sup> ±0.05	48.79 <sup>k</sup> ±0.04	40.75 <sup>c</sup> ±0.01
C/A (40/60)	72.68 <sup>d</sup> ±0.34	1.60 <sup>b</sup> ±0.91	31.12 <sup>f</sup> ±0.04	427.34 <sup>j</sup> ±0.11	220.47 <sup>b</sup> ±1.37	245.54 <sup>f</sup> ±1.76	145.62 <sup>f</sup> ±0.72	42.89 <sup>j</sup> ±0.10	46.60 <sup>e</sup> ±0.31
C/SV (20/80)	91.06 <sup>h</sup> ±0.77	0.56 <sup>a</sup> ±0.01	45.70 <sup>i</sup> ±0.12	338.90 <sup>h</sup> ±0.69	390.44 <sup>i</sup> ±0.23	126.53 <sup>bc</sup> ±0.05	135.92 <sup>e</sup> ±0.00	33.95 <sup>h</sup> ±0.07	51.70 <sup>f</sup> ±0.03
C/SV (30/70)	88.62 <sup>fg</sup> ±0.95	0.46 <sup>a</sup> ±0.18	43.88 <sup>i</sup> ±0.43	307.95 <sup>g</sup> ±0.37	367.09 <sup>g</sup> ±0.03	186.51 <sup>d</sup> ±0.15	145.32 <sup>f</sup> ±0.01	30.84 <sup>g</sup> ±0.02	55.33 <sup>g</sup> ±0.01
C/SV (40/60)	86.45 <sup>e</sup> ±0.36	0.51 <sup>a</sup> ±0.02	42.69 <sup>h</sup> ±0.19	276.01 <sup>f</sup> ±1.37	342.50 <sup>f</sup> ±0.23	246.38 <sup>f</sup> ±1.03	154.38 <sup>g</sup> ±0.32	27.65 <sup>f</sup> ±0.13	58.89 <sup>h</sup> ±0.08
C/ST (20/80)	96.37 <sup>i</sup> ±0.95	0.67 <sup>a</sup> ±0.04	45.89 <sup>i</sup> ±0.83	341.96 <sup>h</sup> ±0.46	387.05 <sup>h</sup> ±1.05	125.88 <sup>b</sup> ±0.47	135.41 <sup>de</sup> ±0.42	34.26 <sup>h</sup> ±0.05	51.29 <sup>g</sup> ±0.23
C/ST (30/70)	89.92 <sup>gh</sup> ±0.14	0.52 <sup>a</sup> ±0.04	43.90 <sup>i</sup> ±0.34	308.26 <sup>g</sup> ±2.64	364.80 <sup>g</sup> ±1.27	187.78 <sup>d</sup> ±3.80	145.29 <sup>f</sup> ±0.57	30.88 <sup>g</sup> ±0.26	55.26 <sup>g</sup> ±0.25
C/ST (40/60)	87.19 <sup>ef</sup> ±0.38	0.54 <sup>a</sup> ±0.03	42.39 <sup>h</sup> ±0.25	274.04 <sup>f</sup> ±0.88	339.66 <sup>e</sup> ±1.02	250.77 <sup>g</sup> ±2.12	154.88 <sup>g</sup> ±0.32	27.46 <sup>f</sup> ±0.08	59.04 <sup>h</sup> ±0.11

<sup>A</sup>AG contenido de ácidos grasos (mg/g aceite), <sup>B</sup>I<sub>2</sub>V índice de yodo, <sup>C</sup>AGMI ácidos grasos monoinsaturados (%); <sup>D</sup>AGPI ácidos grasos poliinsaturados (%), <sup>E</sup>Palmítico, <sup>F</sup>Palmitoleico, <sup>G</sup>Esteárico, <sup>H</sup>Oleico, <sup>I</sup>Linoleico, <sup>J</sup>α-Linolénico. Se informa el valor medio de tres mediciones independientes. Letras diferentes en cada columna indican diferencias estadísticamente significativas (p ≤ 0.05) entre muestras de aceites.

**CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de oil blends formulados con aceite de chia**

**Tabla II.4.** Contenido de antioxidantes naturales y capacidad antioxidante de los aceites de nuez (N), almendra (A), sésamo (virgen (SV) y tostado (ST)), chia (C), y sus blends.

<b>Aceite</b>	<sup>A</sup> CTT	<sup>B</sup> CLT	<sup>C</sup> EC <sub>50</sub>	$\alpha$ -Tocoferol	$\beta$ -Tocoferol	$\gamma$ -Tocoferol	$\delta$ -Tocoferol
C	345.08 <sup>b</sup> ±3.24		560.33 <sup>i</sup> ±6.87	Tr	ND	330.00 <sup>e</sup> ± 2.83	14.00 <sup>f</sup> ± 1.82
N	404.93 <sup>e</sup> ±4.08		638.36 <sup>k</sup> ±2.29	39.00 <sup>d</sup> ± 1.41	ND	350.90 <sup>g</sup> ± 2.05	12.50 <sup>ef</sup> ± 1.05
A	544.42 <sup>i</sup> ±4.11		411.48 <sup>a</sup> ±3.29	539.50 <sup>h</sup> ± 0.71	ND	4.20 <sup>a</sup> ± 0.14	ND
SV	437.17 <sup>f</sup> ±6.19	10.19 <sup>c</sup> ±0.08	524.59 <sup>g</sup> ±1.46	ND	ND	430.00 <sup>k</sup> ± 2.82	6.50 <sup>bcd</sup> ± 0.77
ST	325.99 <sup>a</sup> ±0.12	9.53 <sup>c</sup> ±1.15	475.36 <sup>d</sup> ±0.78	ND	ND	325.60 <sup>e</sup> ± 0.18	ND
<b>Blends (v/v)</b>							
C/N (20/80)	386.61 <sup>c</sup> ±2.28		599.22 <sup>j</sup> ±3.16	30.00 <sup>c</sup> ± 2.21	ND	343.60 <sup>g</sup> ± 2.20	12.80 <sup>ef</sup> ± 1.18
C/N (30/70)	396.23 <sup>d</sup> ±4.52		566.56 <sup>j</sup> ±4.87	28.00 <sup>b</sup> ± 0.98	ND	341.40 <sup>f</sup> ± 2.28	12.00 <sup>ef</sup> ± 1.31
C/N (40/60)	382.51 <sup>c</sup> ±4.64		674.20 <sup>l</sup> ±5.34	24.00 <sup>a</sup> ± 0.85	ND	339.20 <sup>f</sup> ± 2.36	13.10 <sup>f</sup> ± 1.59
C/A (20/80)	516.09 <sup>h</sup> ±6.11		414.14 <sup>a</sup> ±8.25	432.00 <sup>g</sup> ± 0.56	ND	68.56 <sup>b</sup> ± 0.45	2.40 <sup>a</sup> ± 0.06
C/A (30/70)	493.11 <sup>h</sup> ±6.91		436.34 <sup>b</sup> ±1.46	377.30 <sup>f</sup> ± 0.49	ND	111.80 <sup>c</sup> ± 0.75	4.80 <sup>ab</sup> ± 0.14
C/A (40/60)	449.78 <sup>g</sup> ±5.43		449.54 <sup>c</sup> ±2.51	321.40 <sup>e</sup> ± 0.44	ND	122.92 <sup>d</sup> ±1.13	5.60 <sup>abc</sup> ± 0.13
C/SV (20/80)	410.77 <sup>e</sup> ±5.58	6.22 <sup>a</sup> ±0.13	487.85 <sup>e</sup> ±0.56	ND	ND	401.60 <sup>h</sup> ± 2.83	8.40 <sup>cd</sup> ± 0.26
C/SV (30/70)	416.29 <sup>e</sup> ±1.53	6.99 <sup>ab</sup> ±0.23	500.53 <sup>f</sup> ±5.13	ND	ND	397.40 <sup>i</sup> ± 2.82	8.70 <sup>cd</sup> ± 0.62
C/SV (40/60)	411.66 <sup>e</sup> ±5.11	6.43 <sup>ab</sup> ±0.11	518.54 <sup>g</sup> ±2.10	ND	ND	387.20 <sup>h</sup> ± 2.88	9.80 <sup>de</sup> ± 0.98
C/ST (20/80)	331.97 <sup>a</sup> ±4.16	6.55 <sup>ab</sup> ±0.04	520.22 <sup>g</sup> ±3.94	ND	ND	323.80 <sup>e</sup> ± 3.11	2.40 <sup>a</sup> ± 0.56
C/ST (30/70)	333.38 <sup>a</sup> ±2.34	7.35 <sup>b</sup> ±0.06	549.09 <sup>h</sup> ±10.13	ND	ND	326.05 <sup>e</sup> ± 3.27	4.20 <sup>ab</sup> ± 0.84
C/ST (40/60)	350.61 <sup>b</sup> ±3.14	7.17 <sup>ab</sup> ±0.35	684.67 <sup>m</sup> ±3.39	ND	ND	344.20 <sup>f</sup> ± 3.04	5.40 <sup>abc</sup> ± 0.13

<sup>A</sup>CTT contenido de tocoferoles totales (mg/kg aceite), <sup>B</sup>CLT contenido de lignanos totales (g/kg aceite), <sup>C</sup>EC<sub>50</sub> actividad antirradicalaria (mg aceite/mg DPPH), Tr traza, ND no detectado. Media (n = 3) ± desvío estándar. Letras diferentes en cada columna indican diferencias estadísticamente significativas (p ≤ 0.05) entre muestras de aceites.

### 2.3.2 Comportamiento de *oil blends* bajo condiciones de *Schaal oven test*

Las **Figuras II.3-8** muestran los efectos de mezclar aceite de chía con los de nuez, almendra y sésamo (SV y ST) sobre el desarrollo de IP, K232 y K270 a lo largo del ensayo de almacenamiento en condiciones de oxidación acelerada. A pesar de las diferencias en su composición inicial, el aceite de chía y las mezclas C/N mostraron un comportamiento similar, mientras que el aceite de nuez puro reveló una estabilidad mayor. Esos tratamientos excedieron los 10 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite entre los días 9 y 11, alcanzando valores finales de IP de 17.75, 19.46, 19.63, y 22.10 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite, respectivamente (**Figura II.3A**). Los resultados muestran que la incorporación de aceite de chía al de nuez en las proporciones estudiadas, aumentó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) la producción de compuestos de oxidación primaria después del cuarto día de ensayo. La baja estabilidad oxidativa asociada con estos tratamientos es consistente con su contenido de AG, el cual dicta la velocidad de oxidación. Por ejemplo, a 100 °C, las velocidades de oxidación relativas de ácido Esteárico (C18: 0), Oleico (C18: 1), Linoleico (C18: 2) y  $\alpha$ -Linolénico (C18: 3) son 1: 100: 1000/1500: 2000/3500, respectivamente (Frankel, 2005). Después de 12 días de almacenamiento a 40 °C, el aceite de nuez no alcanzó el período de inducción (el tiempo necesario para que el IP de la muestra alcance 15 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite). Esta muestra presentó una mayor estabilidad oxidativa, 8.47 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite, incluso luego de 12 días. Sin embargo, los aceites de almendra, sésamo virgen y tostado, así como sus respectivas mezclas, mostraron una baja generación de productos de oxidación primaria. Los valores finales de IP para estos tratamientos fueron (**Figura II.3B**, **Figura II.4A-B**) inferiores a 3 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite durante todo el ensayo, de acuerdo con las normas del Codex. Prescha *et al.* (2014) informaron hasta 4.13 meq. O<sub>2</sub>/kg en muestras de aceite almacenadas durante 12 meses, a 20 °C, en un estudio de almacenamiento bajo condiciones de luz (12 h):oscuridad (12 h). Sin embargo, la estabilidad oxidativa de los aceites de nuez, almendra y sésamo (SV y ST) disminuyó significativamente con la incorporación de aceite de chía ( $p \leq 0.05$ ). Todas las mezclas C/A y las C/SV (30/70) y (40/60) presentaron un aumento significativo de IP después del segundo y décimo día del ensayo. Es importante enfatizar que la mezcla C/SV (20/80) no mostró diferencias estadísticamente significativas en comparación con el aceite de sésamo virgen durante el almacenamiento ( $p \leq 0.05$ ). Además, la mezcla C/ST (20/80) presentó el tiempo de inducción más largo de todos los *blends* estudiados; sin embargo, en relación con C/SV (20/80), desarrolló un IP más alto durante el almacenamiento (**Figura II.4A-B**). Esto puede atribuirse a que durante el tratamiento térmico de las semillas, antes de la extracción de aceite, se generan compuestos de oxidación primaria y diversas sustancias volátiles (aldehídos, cetonas, alcoholes, pirazinas, furanos y pirroles) (Li *et al.*, 2014). Aun así, la mayor estabilidad oxidativa de las mezclas C/ST podría explicarse por la acción sinérgica entre sesamol, tocoferoles y melanoidinas, como se

indicó anteriormente.

Finalmente, la mezcla de C/ST (40/60) mostró una estabilidad oxidativa significativamente menor que la de ST puro luego del día 2 ( $p \leq 0.05$ ); mientras tanto, las mezclas 30/70 y 20/80 mostraron una evolución de IP similar durante el ensayo. En cada tratamiento, la curva trazada para la acumulación de peróxido fue similar a las de CD y CT, lo que indica que la formación de hidroperóxidos lipídicos y de dobles y triples enlaces conjugados en ácidos grasos coinciden (**Figuras II.3-8**). La **Figura II.9** presenta los cambios de PAV en aceites de chía, nuez y sus mezclas durante 12 días de almacenamiento. En estas muestras, el PAV aumentó con el paso del tiempo. El PAV del aceite de chía se encontró en un rango de 3.49 a 25.43. Los resultados muestran que la incorporación de aceite de chía al de nuez en las proporciones estudiadas promovieron significativamente la generación de compuestos de oxidación secundaria (aceite de nuez, 0 a 2.45, C/N [20/80], 0 a 10.45; [30/70], 0 a 11.31; [40/60], 0 a 19,71) ( $p \leq 0.05$ ). El resto de las muestras, de acuerdo con el TI, no presentó incremento significativo en la producción de compuestos de oxidación secundaria (datos no mostrados en la figura). Choe y Min (2007) informaron que la incorporación de aceite de sésamo al de soja en un 10% y 20% (v/v) parece reducir la formación de sustancias reactivas a la *p*-Anisidina hasta cierto punto. De acuerdo con las tendencias observadas en los indicadores de oxidación primaria y secundaria durante el almacenamiento, las constantes aparentes de velocidad de oxidación ( $k$ ) (**Tabla II.2**) de las mezclas son muy inferiores en relación al aceite de chía puro, excluyendo las mezclas con aceite de nuez ( $k = 1.461$  meq.  $O_2 / ((\text{kg de aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.919$ ;  $k = 1.660$  meq.  $O_2 / ((\text{kg de aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.923$ ;  $k = 1.685$  meq.  $O_2 / ((\text{kg aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.970$ ;  $k = 2.254$  meq.  $O_2 / ((\text{kg aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.893$ ) para aceite de chía, C/N (20/80), C/N (30/70), C/N (40/60), respectivamente. El resto de las mezclas presentaron valores de constantes aparentes entre 0.018 meq.  $O_2 / ((\text{kg aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.927$  (C/SV (20/80)) y 0.153 meq.  $O_2 / ((\text{kg de aceite}) \cdot (\text{día}))$ ,  $R^2 = 0.951$  (C/A (30/70)). En cuanto a la evolución de IA, no se observó en ningún caso diferencias estadísticamente significativas entre el día 0 y 12 ( $p > 0.05$ ). Esto indica que tanto los aceites puros como sus mezclas son estables frente a fenómenos de deterioro hidrolítico, incluso en condiciones de termooxidación (**Tabla II.2**). Shiela *et al.* (2004) observaron que el IA de aceites de maní, girasol, de semilla de mostaza, palma y de salvado de arroz, tanto puros como en mezclas, no aumentó apreciablemente durante 6 meses de almacenamiento, a 27 y 40 °C, en comparación con su valor inicial.

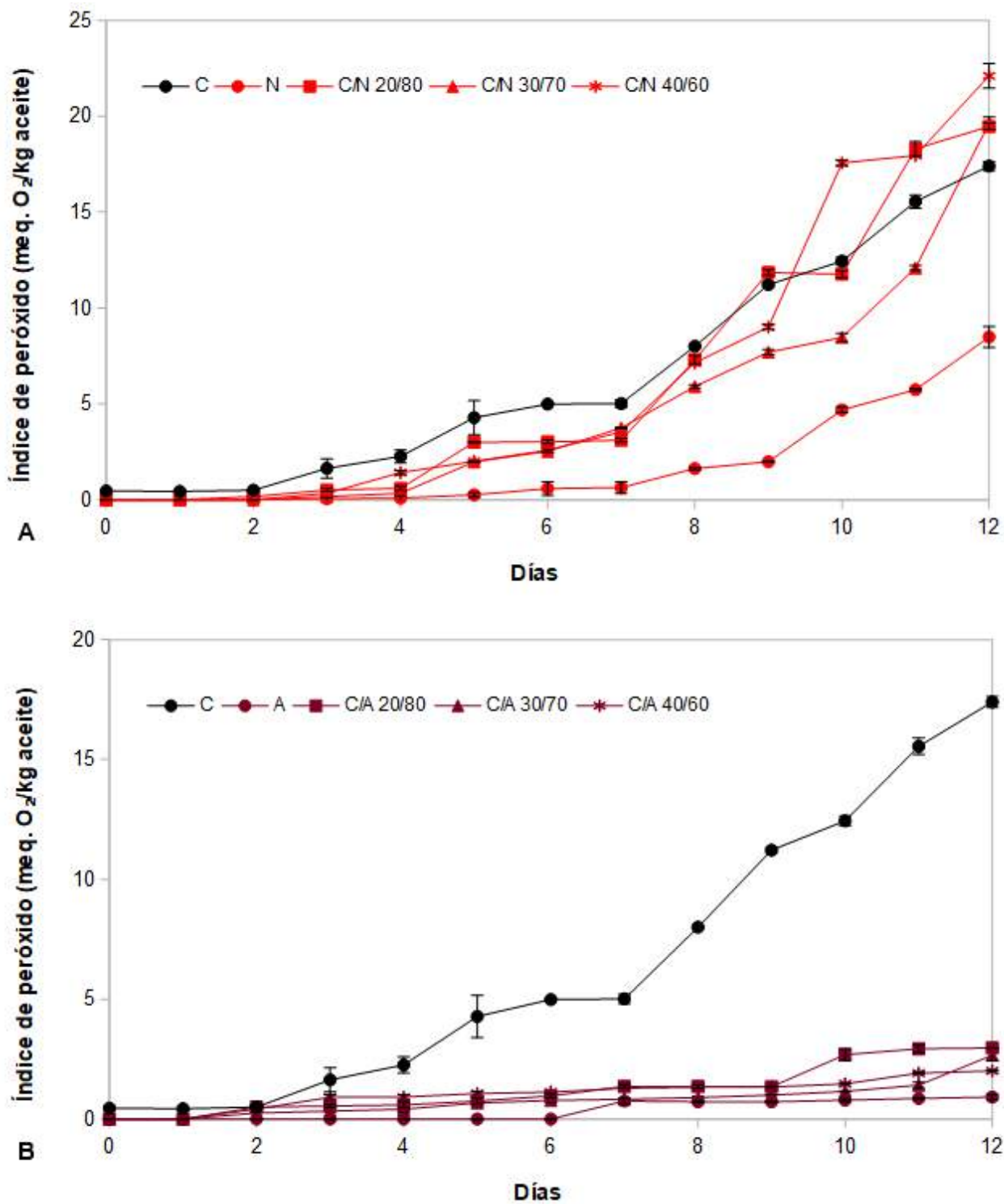


Figura II.3. Curva de formación de hidroperóxidos durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía; (A) N: nuez; (B) A: almendra.

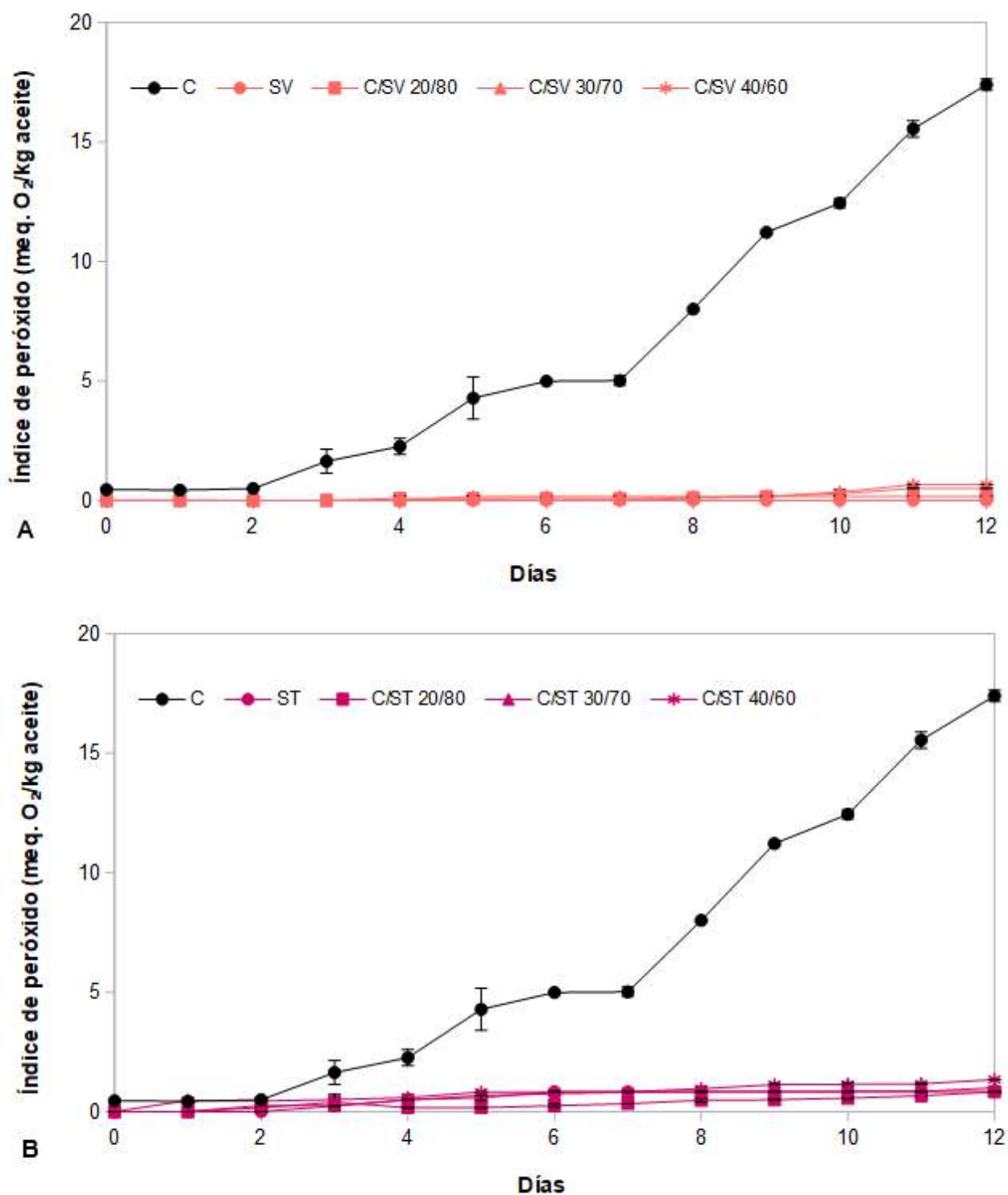


Figura II.4. Curva de formación de hidroperóxidos durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía; (A) SV: sésamo virgen; (B) ST: sésamo tostado.

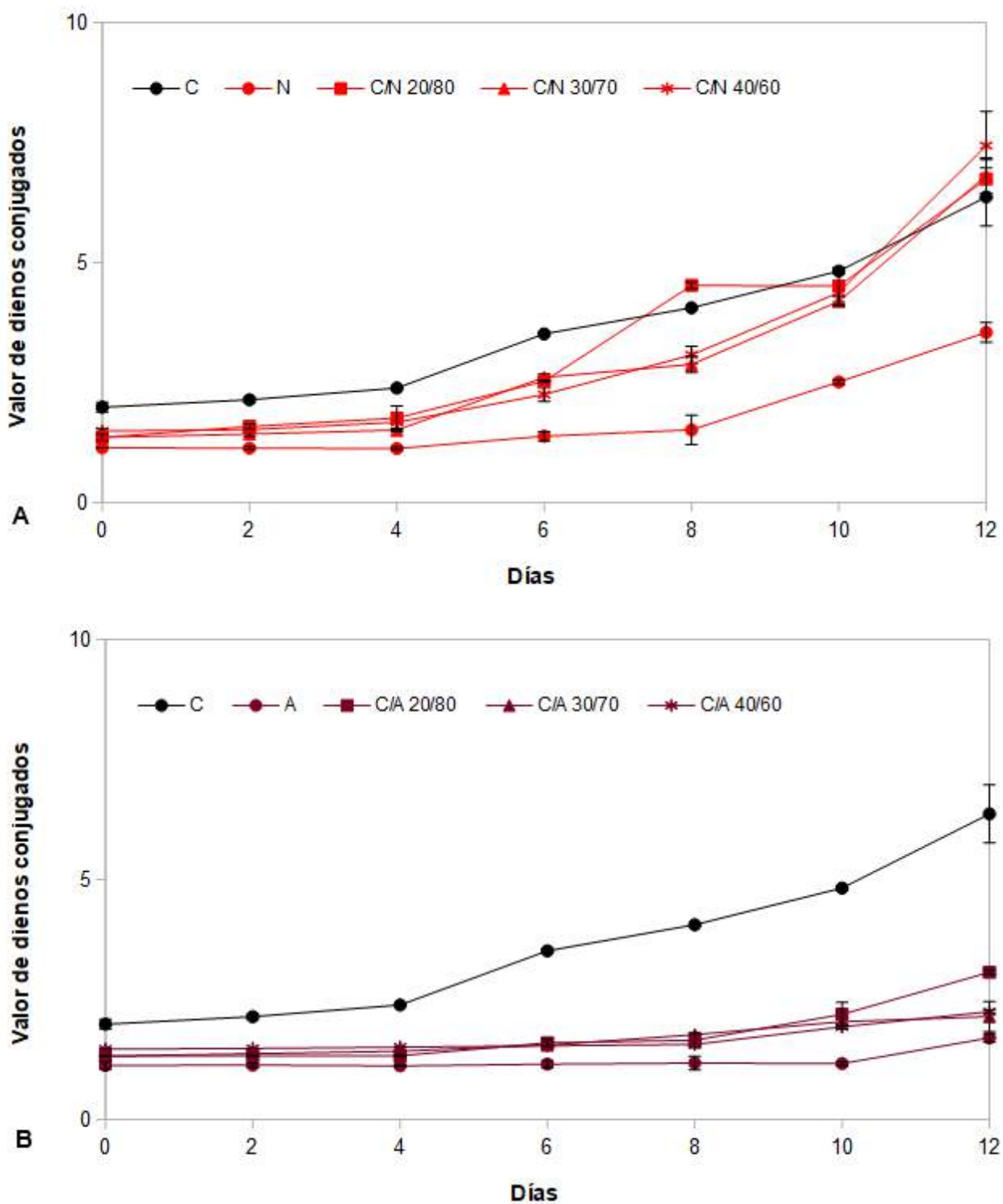


Figura II.5. Curva de formación de dienos conjugados durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía; (A) N: nuez; (B) A: almendra.



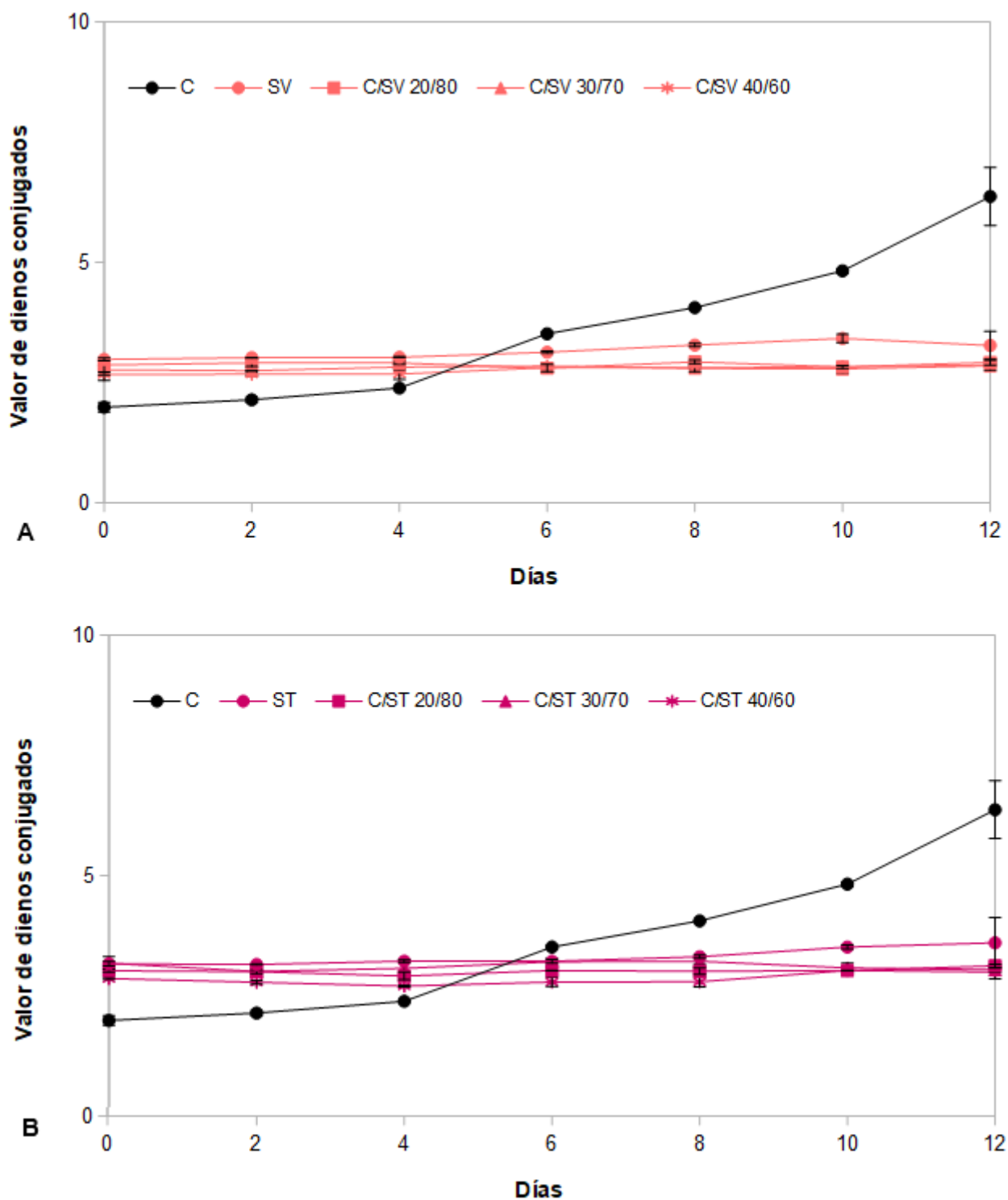


Figura II.6. Curva de formación de dienos conjugados durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía;N: nuez; (A) SV: sésamo virgen; (B) ST: sésamo tostado.



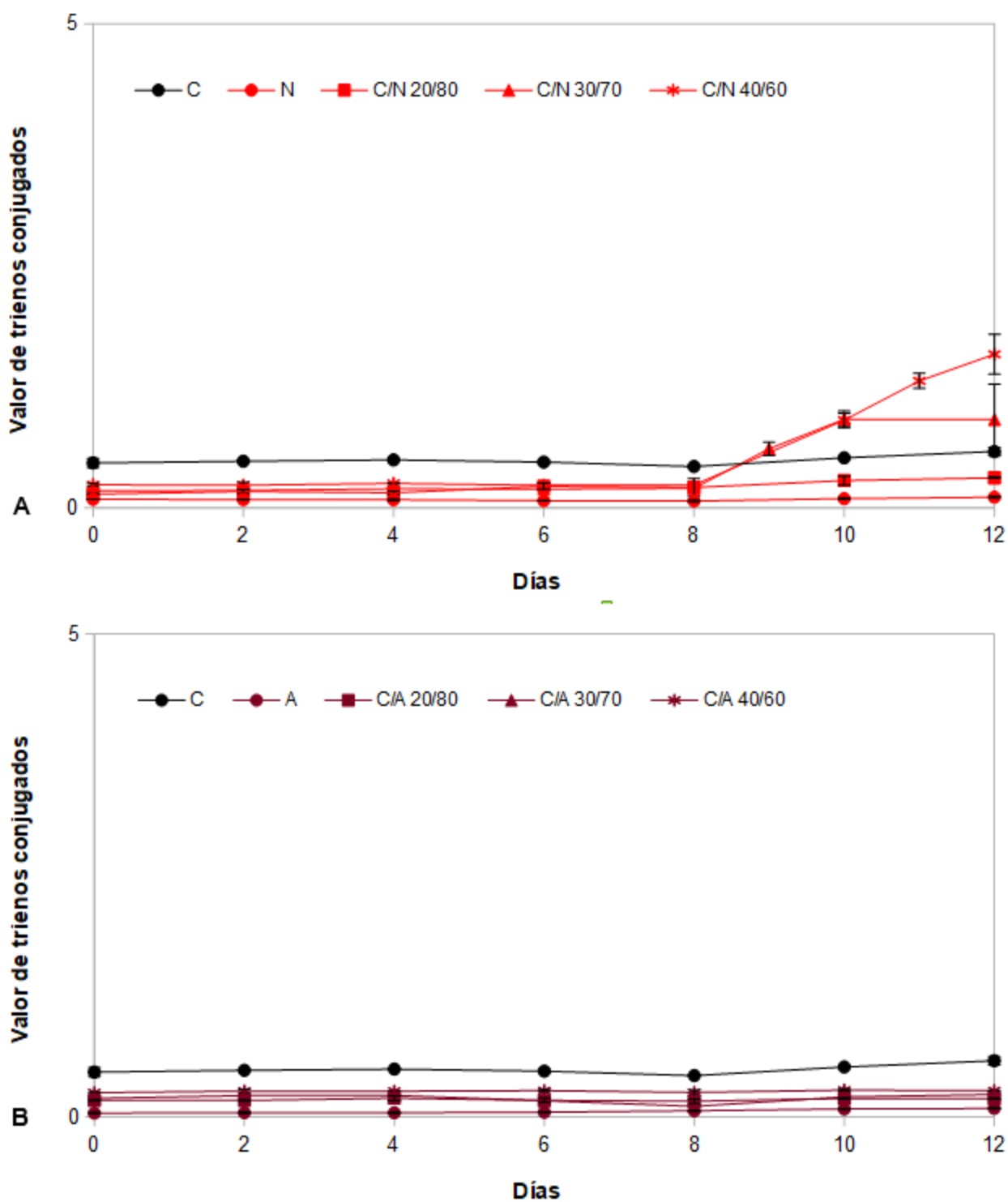


Figura II.7. Curva de formación de trienos conjugados durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía; (A) N: nuez; (B) A: almendra.

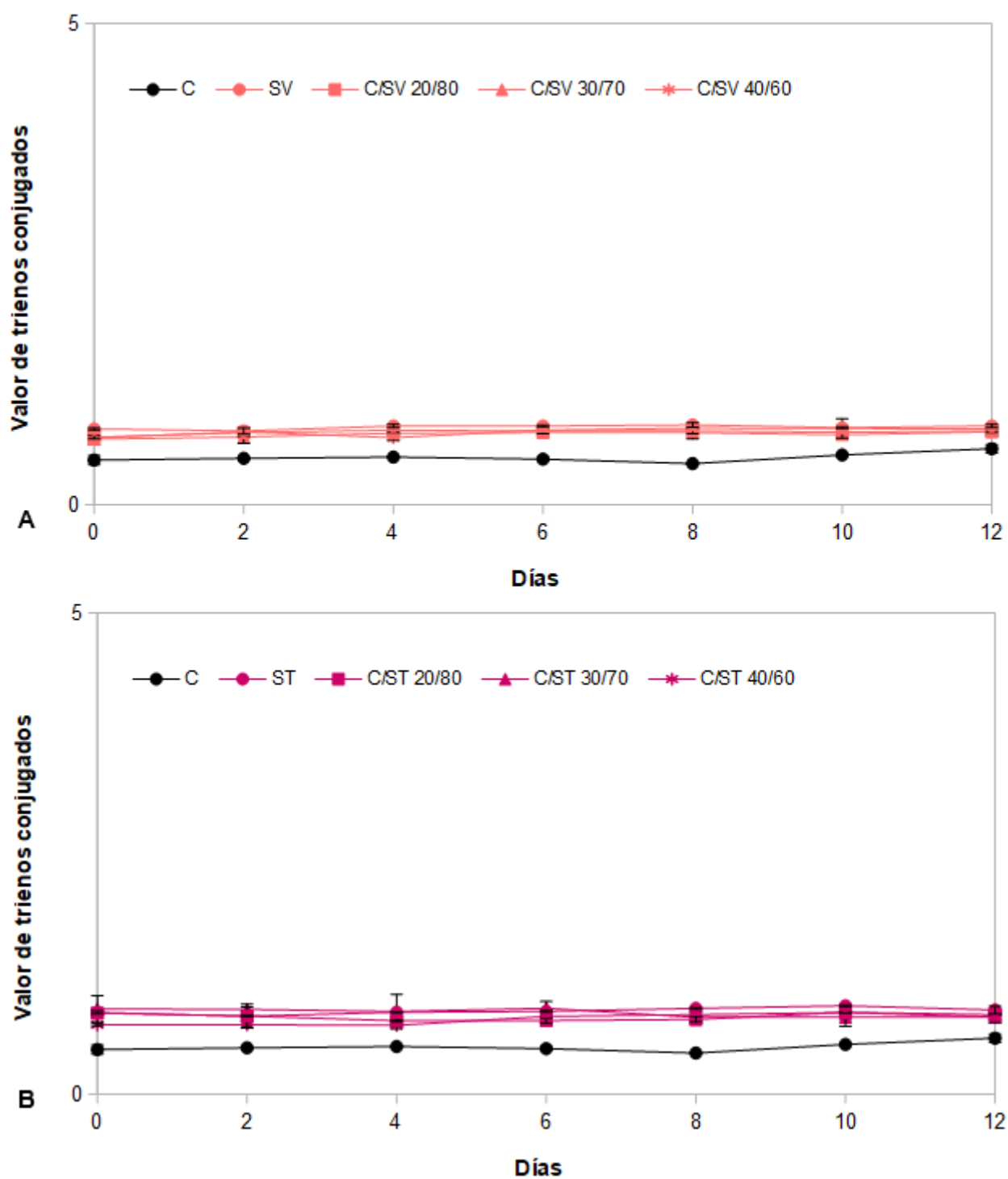


Figura II.8. Curva de formación de trienos conjugados durante el *Schaal oven test*. Se muestran aceites puros y sus mezclas con chía. C: chía; (A) SV: sésamo virgen; (B) ST: sésamo tostado.

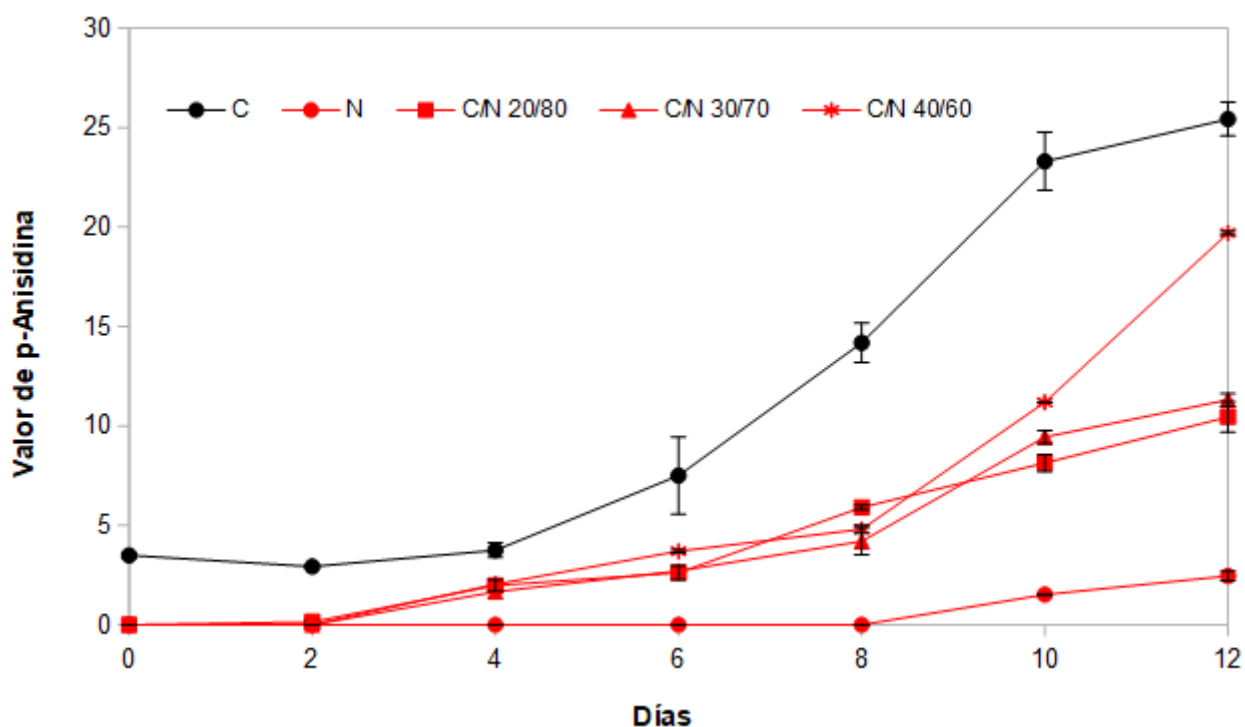


Figura II.9. Curva de evolución del valor de *p*-Anisidina durante el *Schaal oven test*. Se muestran valores para aceite de chía, nuez y sus mezclas. C: chía;N: nuez.

### 2.3.3 Evaluación sensorial

Con el fin de establecer similitudes o diferencias sensoriales globales entre las mezclas y la muestra control, se llevó a cabo una prueba discriminativa. El análisis de la varianza (ANOVA) evidenció que los jueces percibieron una diferencia estadísticamente significativa entre las mezclas y sus respectivos aceites puros ( $p \leq 0.05$ ). Las diferencias halladas fueron desde pequeñas (nuez y sésamo) a moderadas (almendra). Sin embargo, para un aceite puro dado (N, A, SV y ST), los jueces no percibieron diferencias estadísticamente significativas entre las distintas proporciones de mezcla con aceite de chía estudiadas ( $p > 0.05$ ) (Tabla II.5). Las ligeras diferencias encontradas para las mezclas C/N, C/SV y C/ST en comparación con los aceites puros de nuez, sésamo virgen y tostado, respectivamente, pueden atribuirse sus perfiles sensoriales. En primer lugar, el aceite de nuez se caracteriza principalmente por un aroma frutado, y en menor medida, picante y astringente (Martínez *et al.*, 2011). El aceite de sésamo tiene un sabor agradable y característico de semillas de sésamo, el cual se intensifica después del tostado (Yoshida y Takagi, 1997). El tostado de las semillas representa una operación clave para el desarrollo de color y sabor deseables, así como para mejorar la estabilidad oxidativa, tal como se

## CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de *oil blends* formulados con aceite de chía

explicó anteriormente (Wan *et al.*, 2015). Yoshida y Takagi (1997) informaron que temperaturas de tostado superiores a 220 °C produjeron un aceite de baja calidad, con sabor a quemado y amargo, y de color pardo. Por tanto, según los autores, las temperaturas de tostado deben encontrarse por debajo de 200 °C para obtener un sabor óptimo. Finalmente, cuando aceites tipo *gourmet* con atributos tan intensos son mezclados con aceite de chía, la percepción de este último es sutil.

Por otro lado, el aceite de almendra se caracteriza por una muy baja intensidad de sabor amargo, típico de las nueces y almendras (Civille *et al.*, 2010). En consecuencia, este atributo sensorial de baja intensidad produjo diferencias moderadas entre el aceite puro y los *blends* C/A, y no menores.

**Tabla II.5.** Análisis sensorial de *oil blends*, incluyendo la muestra “control”.

<b>Blends (v/v)</b>	<b>Diferencia respecto al aceite puro</b>
C/N (0/100)	0.34 <sup>a</sup> ±0.02
C/N (20/80)	1.28 <sup>b</sup> ±0.08
C/N (30/70)	1.45 <sup>b</sup> ±0.15
C/N (40/60)	1.31 <sup>b</sup> ±0.11
C/A (0/100)	0.00 <sup>a</sup> ±0.00
C/A (20/80)	2.10 <sup>b</sup> ±0.10
C/A (30/70)	2.17 <sup>b</sup> ±0.10
C/A (40/60)	2.00 <sup>b</sup> ±0.02
C/SV (0/100)	0.10 <sup>a</sup> ±0.01
C/SV (20/80)	1.30 <sup>b</sup> ±0.12
C/SV (30/70)	0.89 <sup>b</sup> ±0.03
C/SV (40/60)	1.30 <sup>b</sup> ±0.01
C/ST (0/100)	0.14 <sup>a</sup> ±0.01
C/ST (20/80)	1.01 <sup>b</sup> ±0.11
C/ST (30/70)	1.03 <sup>b</sup> ±0.02
C/ST (40/60)	1.04 <sup>b</sup> ±0.01

Se informan valores medios de 40 mediciones independientes. Letras diferentes en cada columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre muestras de aceites. Escala: “0” (sin diferencia), “1” (pequeña), “2” (moderada), “3” (grande), “4” (muy grande).

### 2.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- De acuerdo con los resultados anteriores, la mezcla de aceites vegetales constituye un procedimiento físico, económico y simple para cambiar el contenido de ácidos grasos y aumentar componentes bioactivos y antioxidantes naturales. A su vez, para conseguir productos con propiedades específicas. Más precisamente, el desarrollo de *oil blends* con aceite de chía y otros aceites tipo *gourmet* ofrece la oportunidad de obtener matrices lipídicas ricas en ácidos grasos Omega-3 y con mayores índices de estabilidad oxidativa que el aceite de chía puro.
- Se realizó un ensayo de almacenamiento en condiciones de oxidación acelerada para evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites y mezclas, y para comparar diferentes formulaciones de mezclas de aceites. Las mismas tendencias en comportamiento fueron observadas a partir de los resultados de *Schaal oven test* y de Rancimat: las mezclas de aceite de sésamo, tanto virgen como tostado, fueron las más estables, seguidas de aquellas formuladas con almendra. Las mezclas C/N fueron las menos estables. Los valores finales de IP para estos últimos *blends* se encontraron por encima de los estándares del Codex (15 meq. O<sub>2</sub>/kg de aceite) para aceites prensados en frío. Por otro lado, los valores de IP para las mezclas C/A, C/SV y C/ST se hallaron por debajo de 3 meq. O<sub>2</sub>/kg al final del *Schaal oven test*.
- A pesar del IA inicial para el aceite de sésamo virgen y sus mezclas (por encima de 4.0 mg de KOH/g de aceite), la generación de productos de oxidación primaria y secundaria fue la más baja a lo largo de todo el ensayo de termooxidación, lo cual podría atribuirse a un efecto sinérgico entre tocoferoles totales y lignanos presentes en el aceite. Reacciones de pardeamiento no enzimáticas durante el tostado de las semillas de sésamo producen melanoidinas, las cuales pueden contribuir a la notable estabilidad oxidativa del aceite de sésamo tostado y sus *blends* a través de una acción sinérgica con sesamol y tocoferoles.
- Se realizó un cálculo teórico con el fin de determinar las cucharadas soperas diarias de *oil blend* que un adulto sano debería tomar para cumplir con las recomendaciones internacionales. Resulta interesante destacar el consumo teórico de aquellos aceites puros poco abundantes en ácido  $\alpha$ -Linolénico: se deberían tomar alrededor de 146 cucharas de aceite de almendra, y alrededor de 35 cucharadas de aceite de sésamo virgen o tostado. Mediante la formulación de *oil blends* con aceite de chía, esta cantidad se reduce a sólo una cucharada diaria para las mezclas C/A, C/SV y C/ST en todas las proporciones estudiadas. Por ende, no sólo se consiguieron productos ricos en ácidos grasos Omega-3, sino también más estables que el aceite de chía puro.

## **CAPÍTULO II – Estabilidad oxidativa de *oil blends* formulados con aceite de chía**

- La percepción del aceite de chía en las mezclas finales varió de poca (*blends* C/N, C/SV y C/ST) a moderada (mezclas C/A), de acuerdo con los resultados de la evaluación sensorial.
- A partir de todos los resultados discutidos, es posible concluir que, fundamentalmente los *oil blends* C/SV y C/ST reunieron las cualidades buscadas: ricos en Omega-3, con buena estabilidad frente al deterioro oxidativo, y con poca percepción del aceite de chía.
- A futuro, se precisa de la ejecución de ensayos para establecer la vida útil real de las mezclas formuladas en condiciones estáticas (que se encuentran en los mercados minoristas) y condiciones dinámicas (donde el volumen del espacio de cabeza aumenta a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento).

## ***PARTE II***

---

# **MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE CHÍA MEDIANTE COACERVACIÓN COMPLEJA Y SECADO POR ATOMIZACIÓN**

## ***CAPÍTULO III***

---

# **Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja**



### 3.1 INTRODUCCIÓN

El consumo de ácidos grasos Omega-3 se asocia con beneficios para la salud bien conocidos, especialmente en lo que respecta a la prevención de cáncer, enfermedades cardiovasculares e inflamatorias (Punia *et al.*, 2019). El aceite de chía (*Salvia hispanica* L.) es la principal fuente vegetal de ácido  $\alpha$ -Linolénico conocida actualmente, por lo que se ha fomentado ampliamente el desarrollo de suplementos alimenticios y nutricionales fortificados con chía (Ixtaina *et al.*, 2015). Sin embargo, el aceite es altamente susceptible a la oxidación debido a la estructura insaturada de los ácidos grasos Omega-3 (González *et al.*, 2016; Timilsena *et al.*, 2016a), lo cual disminuye el valor nutricional de alimentos e impacta negativamente sobre sus propiedades sensoriales (González *et al.*, 2016). Por lo tanto, la necesidad de protección de aceites ricos en Omega-3 a través de tecnologías de microencapsulación está bien justificada (González *et al.*, 2016, 2018, 2020).

Entre los métodos de microencapsulación, la coacervación compleja (sección **1.5.4.1**) constituye una alternativa única para compuestos lipídicos debido a la alta eficiencia de encapsulación lograda y las condiciones de procesamiento suaves involucradas (Timilsena *et al.*, 2016a). La coacervación compleja es un fenómeno de separación de fases inducido por modificaciones del pH, temperatura, fuerza iónica o solubilidad del medio de disolución (Turgeon *et al.*, 2003). En estos procesos, una proteína y un polisacárido ejercen fuertes interacciones atractivas entre sí, principalmente de naturaleza electrostática. Los complejos conformados por biopolímeros se agregan, resultando una red tridimensional debido a la neutralización de carga. Para minimizar la energía libre interfacial del sistema, la fase de mezcla se separa a nivel macroscópico: una fase es rica en los dos biopolímeros (la fase coacervada) y la otra fase es rica en solvente (Turgeon *et al.*, 2003). Pueden surgir diferentes estructuras a partir de la formación de complejos proteína-polisacárido, sin embargo, los coacervados complejos son los más buscados para fines de microencapsulación, debido a su rápida migración a las interfaces (Rodríguez-Patino y Pilosof, 2011).

Durante los últimos diez años, las proteínas de soja (sección **3.2.1.1.1**) se han convertido en uno de los emulsionantes de origen vegetal más utilizados, probablemente debido a la extensa producción de esta leguminosa en todo el mundo (Burgos-Díaz *et al.*, 2016). No obstante, se ha informado que las emulsiones formuladas solamente con estas proteínas no son muy estables (Burgos-Díaz *et al.*, 2016). Por lo tanto, se ha estudiado la coacervación compleja entre proteínas de soja (PS) y polisacáridos aniónicos para mejorar la estabilidad de las emulsiones. En el presente trabajo se seleccionó a la goma arábiga (GA), además del aislado de proteína de soja (APS), con el fin de encapsular aceite de chía por coacervación compleja y posterior secado por atomización. La selección de este polisacárido se debe fundamentalmente a su doble papel como

tensioactivo y matriz de secado (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Hasta ahora, Jun-Xia *et al.* (2011) y Dong *et al.* (2013, 2015) han descrito fenómenos de coacervación compleja entre PS y GA, en términos de calorimetría de titulación isotérmica, turbidez, sedimentación y límites de fase ternarios. Los autores analizaron la influencia de diferentes variables en el rendimiento de coacervación (RC). Sin embargo, la mayoría de estos estudios se realizaron en un rango estrecho y con valores bajos de concentración total de biopolímeros (0-1%), lo cual afecta el rendimiento del proceso y la energía requerida para evaporar el solvente en las operaciones de secado que producen las micropartículas sólidas finales (Yan, 2016). Dado este contexto, los objetivos y la organización del presente capítulo se detallan en la **Figura III.1**. El **primer objetivo** fue analizar el efecto de tres factores experimentales (concentración total de biopolímeros, relación APS/GA y fuerza iónica) sobre la variabilidad en RC, mediante un diseño de experimentos realizado en una amplia gama de contenido total de sólidos (0.8 - 16% p/v). Esto último se llevó a cabo con el fin de seleccionar la concentración de biopolímeros, la relación APS/GA y la fuerza iónica para formular una emulsión, que sea apta para el posterior secado por atomización.

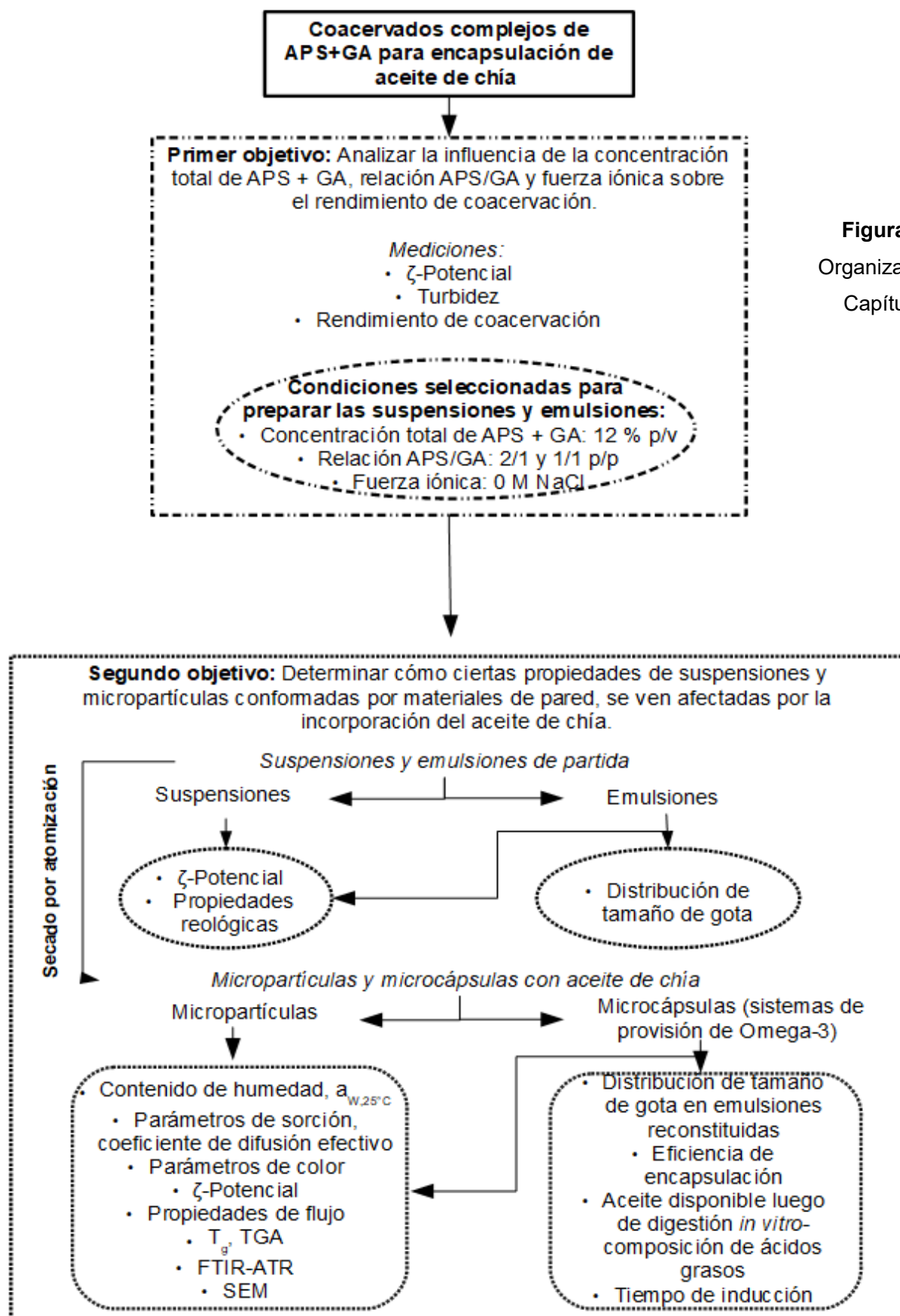
Se han encapsulado diferentes materiales en coacervados complejos APS + GA, por ejemplo, aceite de naranja dulce (Jun-Xia *et al.*, 2011), pescado (Costa de Conto *et al.*, 2013), linaza (Dong *et al.*, 2015), aceites de soja (Kong *et al.*, 2017) y antocianinas (Mansour *et al.*, 2020). En estos trabajos se analizaron las propiedades de las emulsiones O/W preparadas por diferentes rutas, así como de los polvos obtenidos por atomización (Jun-Xia *et al.*, 2011) o liofilización (Costa de Conto *et al.*, 2013; Mansour *et al.*, 2020). En este sentido, la **segundo objetivo (Figura III.1)** de este capítulo fue comprender sistemáticamente cómo las propiedades importantes de las dispersiones de materiales de pared y/o de los polvos secados por atomización, basados en coacervados complejos APS + GA, se ven afectadas por la incorporación del aceite de chía. En particular, se dedica una discusión especial a algunas propiedades fisicoquímicas. Primero, el comportamiento reológico dependiente del tiempo (tixotropía) y propiedades viscoelásticas de dispersiones de materiales de pared y emulsiones, a través de diferentes etapas de preparación de estos sistemas dispersos: homogeneización de alta velocidad (HAV), homogeneización de alta presión (HAP), coacervación compleja (CC) y agregado de maltodextrina dextrosa equivalente 5 (MD DE 5). En este aspecto, Kong *et al.* (2017) evaluaron las propiedades reológicas de las emulsiones O/W preparadas con coacervados complejos APS + GA y aceite de soja, sin embargo, no se menciona la evaluación del comportamiento dependiente del tiempo. Además, Dong y Cui (2019) estudiaron las propiedades viscoelásticas de los coacervados complejos de APS + GA. No obstante, el análisis se realizó sólo con un contenido total de sólidos bajo (1%), lejos de la concentración de interés para aplicaciones de secado por atomización, y no se llevó a cabo en las emulsiones O/W.

### **CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja**

---

En segundo lugar, este capítulo dedicó especial atención a la estabilidad química del aceite de chía dentro de la estructura de las microcápsulas. Esto último se realizó mediante el análisis del tiempo de inducción (prueba de Rancimat) y el perfil de ácidos grasos del aceite encapsulado antes y después de un proceso de digestión *in vitro*.

Tercero, y finalmente, se estudiaron propiedades específicas en micropartículas conformadas sólo por mezclas de materiales de pared (desprovistas de aceite de chía) y en microcápsulas: el comportamiento de sorción de vapor de agua, así como el coeficiente de difusión efectivo, la temperatura de transición vítrea, la estabilidad térmica evaluada por análisis termogravimétrico (TGA), y los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR).



**Figura III.1.**  
Organización del  
Capítulo III.

## **3.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.2.1 Materiales**

El aceite de chía se extrajo de semillas provenientes de la provincia de Salta (Nutracéutica Sturla SRL, Argentina) mediante prensado en frío, tal como se describió en el Capítulo II (sección **2.2.2**). El aislado de proteína de soja (APS) SUPRO E con 90% de proteína en peso seco y sin grasa se adquirió de The Solae Company (Argentina); la goma arábica (GA) (Alland & Robert, Francia) y la maltodextrina (MD) DE 5 (Lorelite 5, Companhia Lorenz, Brasil) se compraron a un distribuidor local (Distribuidora NICCO, Argentina). El éter de petróleo (Biopack, Argentina), ácido cítrico grado analítico, hidróxido de sodio y cloruro de sodio (Laboratorios Cicarelli, Argentina) se compraron a un distribuidor local (Prooveduría Científica, Argentina). Las enzimas  $\alpha$ -amilasa, pepsina y pancreatina se adquirieron por Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Otros reactivos utilizados fueron de grado analítico o HPLC (Cicarelli, Argentina).

#### **3.2.1.1 *Materiales de pared utilizados en el presente trabajo de tesis***

##### **3.2.1.1.1 *Aislado proteico de soja.***

Las proteínas de soja se consideran el representante más típico de proteínas de leguminosas, dado que contienen un alto contenido proteico y características funcionales especiales (Nesterenko *et al.*, 2013; Shishir *et al.*, 2018; Yan, 2016). Dentro de las proteínas de soja, el aislado proteico (APS) exhibe notables propiedades fisico-químicas en cuanto a formación de gel, emulsificación, absorción de grasas, capacidad de unión de agua y protección de nutrientes contra la oxidación. Dos fracciones proteicas se encuentran presentes principalmente en APS, glicinina (globulina 11S) y conglicinina (globulina 7S) (Rascón *et al.*, 2011). La aplicación de este material en la encapsulación ha sido ampliamente investigada por una serie de autores, particularmente para la encapsulación de aceite de algas, oleorresina de tomate, curcumina, licopeno y oleorresina de pimentón (Dai *et al.*, 2017; Ho *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2015; Rascón, *et al.*, 2011; Yuan *et al.*, 2017).

Finalmente, existen numerosas referencias que demuestran una mejor protección, estabilidad oxidativa y propiedades de secado logradas mediante la combinación de APS con polisacáridos como material de encapsulación (Cheng *et al.*, 2017; Rascón *et al.*, 2011; Mansour *et al.*, 2020; Shishir *et al.*, 2018; Yuan *et al.*, 2017).

##### **3.2.1.1.2 *Goma arábica.***

La goma arábica es una goma natural, biocompatible y no tóxica (Krishnaiah *et al.*, 2012). Es un exudado proveniente de tallos y ramas de cepas naturales de acacias, cuya vegetación es

la más extendida en el reino de las plantas (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Evans *et al.*, 2013). Esta goma es un complejo altamente ramificado, compuesto principalmente por polisacáridos de alto peso molecular (380 - 850 kDa), conformados por arabinosa, galactosa, ramnosa, ácido glucurónico y ácido 4-O-metilglucurónico (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015), y por sales de calcio, magnesio y potasio. Este complejo también presenta pequeñas cantidades (alrededor de un 2 % p/p) de proteínas como una parte integral de la estructura (Evans *et al.*, 2013; Shishir *et al.*, 2018). El alto nivel de ramificación que presenta la goma arábiga le confiere una baja viscosidad en soluciones concentradas, en comparación con otros hidrocoloides lineales como la goma guar (Di Battista, 2016).

Esta goma natural se utiliza ampliamente en formulaciones farmacéuticas orales y tópicas, encontrándose catalogada en la lista de ingredientes *GRAS* por la FDA (Nayak *et al.*, 2012). Asimismo, más de la mitad del suministro mundial se destina a la elaboración de dulces para retardar la cristalización del azúcar, y como espesante en dulces, jarabes, glaceados y goma de mascar (Quintana, 2003). Por otra parte, la goma arábiga es uno de los agentes encapsulantes más explorados para la microencapsulación mediante secado por atomización (McClements, 2015, 2016). La adaptación de este polisacárido a diversas aplicaciones de microencapsulación se debe a su alta solubilidad en agua, baja viscosidad, buenas propiedades de formación de películas, y de estabilización de emulsiones sobre un amplio rango de condiciones ácidas e iónicas (Evans *et al.*, 2013; Krishnaiah *et al.*, 2012; Shishir *et al.*, 2018). No obstante, el suministro intermitente, la variación de calidad y el incremento de los precios de la goma arábiga han motivado la búsqueda de polímeros alternativos que puedan reemplazarla total o parcialmente (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

#### **3.2.1.1.3 Maltodextrina.**

Las maltodextrinas se obtienen mediante hidrólisis parcial (ácida o enzimática) del almidón. Usualmente, se clasifican de acuerdo a su grado de hidrólisis, expresado como dextrosa equivalente (DE), por lo que este valor está estrechamente relacionado con su peso molecular y por ende, con su temperatura de transición vítrea (Chronakis, 1998). Es un sacárido nutritivo, no dulce, y está conformado por una mezcla de polímeros compuestos de D-glucosa, con un valor de dextrosa equivalente inferior a 20 (Rowe *et al.*, 2006). Las unidades de D-glucosa están unidas primariamente por enlaces  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  4), pero también existen segmentos ramificados unidos por enlaces  $\alpha$ -(1  $\rightarrow$  6) (Fioramonti *et al.*, 2015). Actualmente, se encuentran dentro de la lista de ingredientes *GRAS*, son aceptadas como aditivo alimentario, y están incluidas en la guía de ingredientes inactivos por la FDA (Rowe *et al.*, 2006).

Se utilizan muy comúnmente como agentes encapsulantes gracias a su bajo costo, buena

digestibilidad, ausencia de sabor, alta solubilidad en agua (por encima del 75 %) y baja viscosidad en solución (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Krishnaiah *et al.*, 2012). Cumplen una gran variedad de funciones, tales como la formación de películas, la disminución en la permeabilidad al oxígeno de la matriz de pared. Recientemente, se ha demostrado que las maltodextrinas de bajo valor de dextrosa equivalente (principalmente DE 5) producen gotas con una pared elástica al comienzo del período de velocidad decreciente durante el secado, resistiendo así la compresión de la superficie de una manera más eficiente que las maltodextrinas de mayor valor de DE ( $\geq 21$ ) (Siemons *et al.*, 2020). De hecho, la DE juega un papel importante en la funcionalidad de maltodextrina como material de pared (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

No obstante, presentan como principales limitaciones una baja capacidad de emulsificación y retención marginal de volátiles, razón por la cual se suelen mezclar con otros agentes encapsulantes (Burgos-Díaz *et al.*, 2016). En el proceso de secado por atomización, las maltodextrinas se utilizan en combinación con la goma arábiga para reducir costos y aumentar la eficiencia de encapsulación (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

### **3.2.2 COACERVADOS COMPLEJOS**

#### **3.2.2.1 Preparación de dispersiones de material de pared**

El polvo de APS se dispersó en agua Milli-Q hasta disolución completa (~ 1 h) con agitación suave (González *et al.*, 2016). Por otra parte, el polvo de GA se dispersó en agua Milli-Q tibia (50 °C) de acuerdo a Di Battista *et al.* (2015). Se pesó la cantidad necesaria de polvo para lograr las concentraciones totales de biopolímeros y las relaciones APS/GA deseadas. Finalmente, las suspensiones de APS y GA se mantuvieron durante 24 h a 4 °C para una completa hidratación de biopolímeros (González *et al.*, 2016).

#### **3.2.2.2 Preparación de coacervados complejos**

Los coacervados complejos APS + GA se prepararon de acuerdo con la metodología descrita por Jun-Xia *et al.* (2011) con breves modificaciones. Las dispersiones de APS y GA se mezclaron por homogeneización a alta velocidad (16000 rpm, 5 min, homogeneizador Ultraturrax IKA T18, Alemania). Posteriormente, se indujo la coacervación compleja entre biopolímeros ajustando el pH al valor óptimo correspondiente (ver la siguiente sección, **3.2.2.3**) con ácido cítrico 3 M, añadido gota a gota y bajo agitación suave. Una vez alcanzado el valor de pH deseado, el sistema se agitó adicionalmente en un baño de agua durante 30 minutos a 40 ° C.



**3.2.2.3 Análisis preliminares:  $\zeta$ -Potencial, turbidez y mediciones de rendimiento de coacervación**

**3.2.2.3.1  $\zeta$ -Potencial**

Las mediciones de  $\zeta$ -Potencial se llevaron a cabo a 25 °C (Nano Zetasizer, Malvern Instruments, Reino Unido) con un tiempo de equilibrio para cada muestra de 120 s. Esta determinación se basa en el principio de la dispersión de la luz en un campo electroforético. Para ello, se introduce una suspensión en una celda que contiene dos electrodos, sobre los cuales se establece un campo eléctrico. Las partículas que poseen carga eléctrica neta migrarán hacia el electrodo con carga eléctrica opuesta a una determinada velocidad, conocida como movilidad electroforética ( $\mu$ ), la cual se encuentra relacionada a su  $\zeta$ -Potencial de acuerdo a la ecuación de Smoluchowski (McClements, 1999):

$$\zeta\text{-Potencial} = \frac{\eta\mu}{\epsilon} \quad (\text{III.1})$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del fluido y  $\epsilon$  la constante dieléctrica.

Se analizó la densidad de carga de las dispersiones individuales de APS y GA y sus mezclas a una concentración total de sólidos de 0.8% p/v, para la cual no se observaron efectos de múltiple dispersión de la luz en ensayos previos. Este análisis se llevó a cabo con el fin de determinar el pH óptimo ( $\text{pH}_{\text{opt}}$ ) para cada relación APS/GA, dado que el rendimiento de la coacervación alcanza su valor más alto a  $\text{pH}_{\text{opt}}$ , donde la carga neta en el sistema es cero ( $\zeta$ -Potencial = 0 mV) (Kaushik *et al.*, 2015). De este modo, el pH de las muestras se ajustó en un rango de 2.0-7.0 con ácido cítrico 3 M o NaOH 0.1 M.

Además, se calculó la fuerza electrostática de interacción (FEI,  $\text{mV}^2$ ) entre APS y GA de acuerdo con Timilsena *et al.* (2016b). La importancia de esta última variable radica, fundamentalmente, en que las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales de pared, así como el patrón de liberación del núcleo, dependen del grado de interacción entre los biopolímeros participantes (Dong y Hua, 2018).

$$FEI = |\zeta\text{-Potencial}_{\text{APS}} \times \zeta\text{-Potencial}_{\text{GA}}| \quad (\text{III.2})$$

donde el producto de los valores de  $\zeta$ -Potencial se calculó para el rango de pH entre 2.0-7.0.



### 3.2.2.3.2 **Turbidez**

La turbidez de las mezclas APS + GA (concentración total de sólidos de 0.8% p/v) se registró en función del pH para cada relación APS/GA (espectrofotómetro Lambda 35 Perkin-Elmer, EUA), a 600 nm según Timilsena *et al.* (2016b). La medición de densidad óptica de los sistemas se basa en el incremento de la turbidez de una suspensión, que inicialmente contiene uno de los biopolímeros, debido al agregado de otro biopolímero o al ajuste de pH. Normalmente, un pico en el valor de turbidez (a  $pH_{opt}$ ) se asocia al máximo rendimiento de coacervación observado (Eghbal y Choudhary, 2018).

### 3.2.2.3.3 **Rendimiento de coacervación**

Se determinó el rendimiento de coacervación (RC) a una concentración total de biopolímero de 0.8% p/v, para cada relación APS/GA en función del pH. Después de permitir que los sistemas se estabilicen durante 2 días (Dong *et al.*, 2013) para alcanzar el equilibrio a temperatura ambiente, la fase de coacervado se separó por centrifugación (10100 g, 20 min, 15 °C) y posteriormente se secó a 105 °C hasta peso constante.

El rendimiento de coacervación se calculó con la ecuación:

$$RC = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad \text{(III.3)}$$

donde  $RC$  es rendimiento de coacervación (% b.s.),  $m_f$  y  $m_0$  son la masa de coacervados (b.s.) y la masa inicial de APS + GA, respectivamente.

### 3.2.2.4 **Diseño factorial multinivel**

Una vez identificado el  $pH_{opt}$ , se creó un diseño factorial replicado de 3x6x4 (144 experimentos) para analizar el efecto de tres factores (relación APS/GA, concentración total de biopolímeros y fuerza iónica) sobre la variable dependiente  $RC$ . Los niveles correspondientes para cada factor fueron: relación APS/GA (0.5, 1, 2 p/p), concentración total de biopolímero (0.8, 1, 4, 8, 12, 16% p/v), fuerza iónica (0, 0.1, 0.5, 1 M NaCl).

### 3.2.2.5 **Imágenes de microscopía**

Se tomaron micrografías de coacervados complejos APS + GA utilizando un microscopio óptico (Leica DM5000 B, Leica Microsystems, Alemania) equipado con una cámara digital (Leica

DFC 490) operada en modo campo oscuro y con un aumento de 100 x. Además, se evaluó la morfología de los coacervados utilizando un microscopio confocal láser de barrido (Olympus FV1000, Japón) con un objetivo de inmersión en aceite de 60x. Ambos biopolímeros, APS y GA, fueron teñidos con un marcador fluorescente, Rodamina B (Sigma-Aldrich, Alemania) ( $0.08 \text{ g kg}^{-1}$  sobre materia seca), para la cual las longitudes de onda de excitación/emisión son 540/625 nm, respectivamente. El marcador se excitó con un láser verde de helio-neón y su fluorescencia se detectó con un filtro 600LP (González *et al.*, 2018).

### **3.2.3 PREPARACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS CON ACEITE DE CHÍA**

Entre las razones principales para desarrollar coacervados complejos de proteína-polisacárido como estabilizantes de emulsiones, se encuentran su actividad superficial y su capacidad para aumentar la viscosidad de la fase continua (Rodríguez-Patino y Pilosof, 2011). De este modo, las condiciones de preparación de los sistemas dispersos (concentración total de biopolímeros, relación entre biopolímeros, fuerza iónica, etc.) deben adaptarse para lograr la siguiente solución de compromiso. Por un lado, la maximización del *RC*. Esta variable aumenta a baja concentración de los materiales encapsulantes, por lo que el contenido de sólidos totales generalmente es bajo. No obstante, esto último afecta el costo energético del proceso de secado (Yan, 2016). Además, la eficiencia de encapsulación se puede mejorar y la energía que se debe suministrar para evaporar el solvente puede reducirse significativamente aumentando el contenido de sólidos de la formulación (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En consecuencia, debe lograrse una compensación entre un contenido suficientemente alto para mejorar la eficiencia térmica del proceso de secado (Masters, 1979), pero no demasiado alto para suprimir el *RC* y dificultar el bombeo de la emulsión hacia el secador.

En función de lo anteriormente expuesto, y con fundamento en los resultados que se mostrarán en la sección **3.3.1**, se prepararon y caracterizaron dispersiones conformadas únicamente por mezclas de material de pared (sin aceite de chía) y emulsiones propiamente dichas con una concentración total de biopolímeros de 12% p/v (APS + GA), relaciones 1/1 y 2/1 APS/GA (p/p) y fuerza iónica de NaCl 0 M, tal como se resume en la **Figura III.1**.

#### **3.2.3.1 Preparación de sistemas dispersos**

Se prepararon emulsiones O/W con aceite de chía de acuerdo con el siguiente procedimiento, el cual se esquematiza en la **Figura III.2**. Primero, las dispersiones de APS y GA se mezclaron por homogeneización de alta velocidad (16000 rpm, 5 min, homogeneizador Ultraturrax IKA T18, Alemania). Posteriormente, el aceite de chía se incorporó gota a gota en las suspensiones APS + GA, en una relación 2/1 (p/p) [(APS + GA)/aceite] por homogeneización de

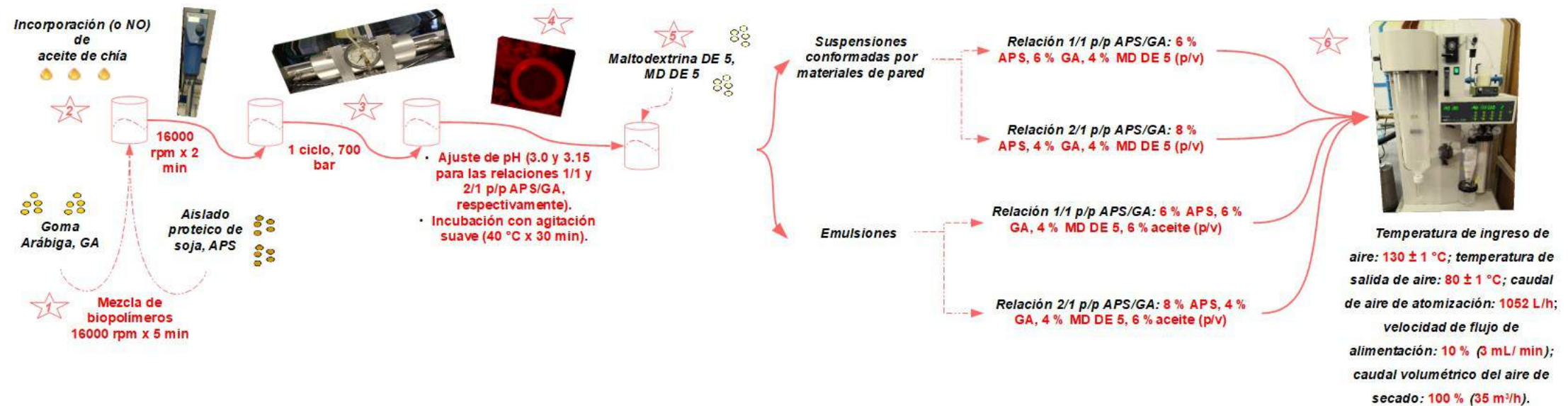
### **CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja**

---

alta velocidad (HAV) (16000 rpm, 2 min, homogeneizador Ultraturrax IKA T18). Estas pre-emulsiones se sometieron a homogeneización de alta presión (HAP) a 700 bar y 1 ciclo (homogeneizador de válvula escala laboratorio, EmulsiFlex C5, Canadá). El pH de las emulsiones resultantes se ajustó a  $\text{pH}_{\text{opt}}$  (3.0 y 3.15 para una relación APS/GA 1/1 y 2/1, respectivamente) con ácido cítrico 3 M para inducir la coacervación compleja (CC) entre APS y GA. La reacción se completó con agitación a 40 °C y 30 min. Posteriormente, se incorporó mediante agitación maltodextrina (MD DE 5) como coadyuvante de secado (4% p/v en la emulsión final). El contenido total de sólidos en las emulsiones (correspondiente al material de pared) fue de 16 % p/v, mientras que el contenido de aceite de chía fue del 6 % p/v.

Finalmente, se prepararon dispersiones de material de pared (sin aceite de chía) siguiendo el mismo protocolo del párrafo anterior.

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja



**Figura III.2.** Esquema del proceso de preparación y secado de suspensiones de materiales de pared y emulsiones con aceite de chía. **1.** Mezcla de APS y GA mediante homogeneización de alta velocidad (HAV). **2.** Obtención de la pre-emulsión, con la incorporación de aceite de chía mediante HAV (no ocurre si se prepara suspensión únicamente conformada por materiales de pared). **3.** Homogeneización secundaria mediante el uso de un homogeneizador a válvula de alta presión (HAP). **4.** Inducción de la coacervación compleja entre biopolímeros *in situ*. **5.** Agregado del coadyuvante de secado. **6.** Secado por atomización, Mini Spray Dryer Büchi B-290.

### 3.2.3.2 Caracterización de los sistemas dispersos

#### 3.2.3.2.1 Distribución de tamaño de gota en emulsiones

La distribución de tamaño de gota en las emulsiones, a través de los diferentes pasos de preparación descritos, se determinó mediante la técnica de difracción láser. La técnica mide la distribución de tamaño a partir de la variación angular de la intensidad de luz dispersada, cuando un rayo láser incide sobre una muestra con partículas dispersas. Estas partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, el cual depende de su tamaño. Generalmente, el ángulo de dispersión se relaciona de manera inversa con el tamaño. A continuación, la luz dispersada en distintos ángulos pasa por un sistema óptico complejo e incide sobre los detectores, obteniéndose un patrón angular de luz dispersada. El software incorporado al equipo analizador permite traducir este patrón en la correspondiente distribución de tamaño, para lo cual se requiere el conocimiento del índice de refracción tanto de las partículas como del líquido circundante a la longitud de onda del láser utilizado (McClements, 1999).

Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C según Julio *et al.* (2018), a través de un analizador LA 950V2 Horiba (Japón) con un rango de medición entre 0.1 y 1000  $\mu\text{m}$ . Se calcularon los diámetros medios de Brouckere ( $D [4,3]$ ) y de Sauter ( $D [3,2]$ ), y el valor de *Span* (**Ec. III.5.A-C**). Los índices de refracción fueron 1.47 y 1.33 para la fase dispersa y continua, respectivamente. Por tanto, el índice de refracción relativo utilizado (índice de refracción del aceite/índice de refracción del agua) fue 1.10 (Ixtaina *et al.*, 2015).

$$D[4,3] = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{(III.5A)}$$

$$D[3,2] = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{(III.5B)}$$

donde  $n_i$  corresponde al número de gotas de diámetro  $d_i$ .

$$\text{Span} = \frac{(D_{V,0.9} - D_{V,0.1})}{D_{V,0.5}} \quad \text{(III.5C)}$$

donde 90, 10 y 50% del volumen de aceite en las emulsiones está contenido en gotas de diámetro inferior o igual a  $D_{V,0.9}$ ,  $D_{V,0.1}$  y  $D_{V,0.5}$ , respectivamente (Julio *et al.*, 2018).

Finalmente, la superficie específica de las gotas ( $SE$ ) se calculó de acuerdo con Di Giorgio *et al.* (2019):

$$SE = \frac{6\Phi}{D[3,2]} \quad (\text{III.6})$$

donde  $\Phi$  es la relación entre las fases (v/v) dispersa y continua.

#### 3.2.3.2.2 $\zeta$ -Potencial

Para evitar efectos de múltiple dispersión de la luz, las emulsiones y dispersiones sin aceite se diluyeron utilizando agua Milli-Q hasta lograr una concentración total de sólidos de 0.8% (p/v) para mediciones de  $\zeta$ -Potencial (Kaushik *et al.*, 2015), tal como se realizó para la caracterización de coacervados complejos (sección 3.2.2.3.1).

#### 3.2.3.2.3 **Propiedades reológicas**

Las propiedades reológicas de los materiales de pared individuales, las dispersiones sin aceite y emulsiones, se evaluaron utilizando un reómetro de esfuerzo controlado, Physica MCR 301 Anton Paar (Physica Messtechnik, Stuttgart, Alemania). Se utilizó una geometría de plato-cono (1°, 50 mm de diámetro), trabajando con un *gap* de 0.05 mm de acuerdo a González *et al.* (2019). Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C.

##### 3.2.3.2.3.1 Propiedades de flujo dependientes del tiempo

En primer lugar, se aplicó una velocidad de cizalla con una rampa logarítmica continua de 1 a 100 s<sup>-1</sup> en 3 minutos. La velocidad de cizalla se mantuvo constante durante 1 minuto para luego disminuir de manera logarítmica durante otros 3 minutos adicionales hasta que se detuvo. Las curvas ascendentes (esfuerzo cortante,  $\tau$  versus velocidad de cizalla,  $\dot{\gamma}$ ) se ajustaron al modelo reológico de Ley de la potencia.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.7})$$

donde  $K$  es el índice de consistencia (Pa.s<sup>n</sup>) y  $n$  es el índice de flujo (sin dimensiones).

La recuperación estructural del sistema se expresó mediante el área ( $AH$ ) dentro del *loop* de histéresis (Pa/s), la cual se calculó con el software Rheoplus/32 V3.10 (Anton Paar) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$AH = \int_{\text{ascenso}} \tau d\gamma(t) - \int_{\text{descenso}} \tau d\gamma(t) \quad (\text{III.8})$$

donde la primera y segunda integral representan las áreas debajo de las curvas de ascenso y descenso, respectivamente.

#### 3.2.3.2.3.2 Propiedades viscoelásticas

Se realizaron barridos de frecuencia en el rango de 0.1 - 100 Hz, aplicando una deformación de 1% (rango viscoelástico lineal) para evaluar la estructura de la red. Se analizaron los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ), así como la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en función de la frecuencia.

El modelo mecánico de Friedrich y Heymann (Friedrich y Heymann, 1988) se utilizó para evaluar la extensión y la fuerza de la red. Según este modelo,  $\eta^*$  puede expresarse como:

$$\eta^* = A_G \omega^{(\alpha-1)} \quad \text{con } 0 < \alpha < 1 \quad (\text{III.9})$$

donde  $A_G$  es la rigidez del material ( $\text{Pa} \cdot \text{rad}^{-\alpha} \cdot \text{s}^\alpha$ ) y  $\alpha$  es la función de orden de relajación, la cual se utiliza para identificar la extensión de la red. Un valor más bajo de  $\alpha$  indica un mayor número de interacciones (Hasanvand y Rafe, 2018).

### 3.2.4 **PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS Y MICROPARTÍCULAS SIN ACEITE DE CHÍA**

#### 3.2.4.1 **Proceso de secado por atomización**

El proceso de secado por atomización se llevó a cabo según González *et al.* (2016) (**Figura III.2**). Se utilizó un secador escala laboratorio Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG, Suiza) equipado con una boquilla binaria (de dos fluidos) (0.7 mm de diámetro). Las condiciones del proceso fueron las siguientes: temperatura de ingreso de aire:  $130 \pm 1$  °C; temperatura de salida de aire:  $80 \pm 1$  °C; caudal de aire de atomización: 1052 L/h; velocidad de flujo de alimentación: 10 % (aproximadamente 3 mL/ min); caudal volumétrico del aire de secado: 100 % ( $35 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

#### 3.2.4.2 **Caracterización especial de microcápsulas con aceite de chía**

##### 3.2.4.2.1 **Distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas**

Primero, las microcápsulas (10 g) se dispersaron en agua destilada hasta alcanzar 100 mL finales de emulsión a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C), y se agitaron en vórtex 3 veces durante 2

minutos. Posteriormente, las mediciones se realizaron tal como se describió para las emulsiones originales (sección 3.2.3.2.1). Los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , así como el valor de *Span* y la *SE* de las gotas se calcularon de acuerdo con las **Ec. III.5A-C** y **III.6**.

#### 3.2.4.2.2 **Eficiencia de encapsulación**

La eficiencia de encapsulación (*EE*) se calculó a partir del contenido de aceite total en microcápsulas (*AT*) y del contenido de aceite superficial (*AS*):

$$EE = \frac{(AT - AS)}{AT} \times 100 \quad \text{(III.10)}$$

Dependiendo de las características de la matriz, varían las metodologías de extracción del aceite total. Ciertas extracciones se llevan a cabo con mezclas de alcohol y disolventes orgánicos, o en el caso de matrices más difíciles de disgregar, mediante la utilización de ácidos, bases o detergentes previamente a la extracción con disolventes. Una segunda opción es la ruptura mecánica de la matriz para liberar el aceite encapsulado, por ejemplo a través de un mortero, y luego extraer con disolventes orgánicos (Holgado Arroyo, 2011).

En el presente estudio, las determinaciones de contenido de aceite total y superficial se llevaron a cabo de acuerdo a González *et al.* (2016). Primero, para la determinación del contenido de aceite total, se sometieron  $4.0 \pm 0.1$  g de material a extracción sólido-líquido con 200 mL de *n*-hexano, en un aparato Soxhlet durante 24 h. El aceite total extraído se pesó y se expresó en relación al peso seco de las microcápsulas. En segundo lugar, para la determinación del contenido de aceite superficial, se pesaron  $2.00 \pm 0.01$  g de microcápsulas, se mezclaron con 30 mL de éter de petróleo, se agitó y se filtró. Seguidamente, se repitió el paso anterior mezclando 10 mL de solvente con los sólidos resultantes. Las fases orgánicas de ambas etapas de extracción se combinaron y se evaporó el solvente. El aceite resultante se colocó en estufa a 105 °C durante 24 h, hasta alcanzar peso constante. Finalmente, el valor de *AS* se informó como g de aceite/100 g de sólidos secos (% , b.s).

#### 3.2.4.2.3 **Digestión in vitro y composición de ácidos grasos**

Se prepararon fluidos para simular las tres etapas de digestión, con el fin de cuantificar la cantidad de aceite de chía disponible para la absorción intestinal. Se prepararon fluidos salivales simulados (FSS), gástricos (FGS) e intestinales (FIS) de acuerdo a Timilsena *et al.* (2017) y la Farmacopea de EUA (Pharmacopeia, 2000). Brevemente, se disolvieron 521 mg de  $\text{NaHCO}_3$ , 137 mg de  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 88 mg de  $\text{NaCl}$ , 48 mg de  $\text{KCl}$  y 41 mg de  $\text{CaCl}_2$  en 90 mL de agua.



Posteriormente, se añadieron 216 mg de mucina y 740 mg de  $\alpha$ -amilasa a la solución anterior, y el pH se ajustó a 7.0 utilizando NaOH 1 M. El volumen final de FSS se ajustó a 100 mL.

El FGS se preparó disolviendo 200 mg de NaCl y 700  $\mu$ L de HCl (36% p/v) en 90 mL de agua. Luego, se añadieron 240 mg de pepsina y se agitó hasta disolución completa. El pH se ajustó a 2.0 con HCl 1 M y el volumen final se completó a 100 mL.

Se preparó el FIS añadiendo 680 mg de  $K_2HPO_4$ , 880 mg de NaCl y 640 mg de pancreatina en 100 mL de agua. El pH de la mezcla se ajustó a 7.0 con NaOH 1 M. Luego, la solución se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente y se almacenó durante 24 h a 4 °C.

Posteriormente, las microcápsulas ( $4.0 \pm 0.1$  g) se expusieron a 12.5 mL de FSS durante 2 minutos a 37 °C, en un agitador orbital. El pH se ajustó a 2.0 con HCl 1 M y se añadieron inmediatamente 25 mL de FGS. Las muestras fueron expuestas al FGS durante 2 h a 37 °C. Posteriormente, el pH de la mezcla se llevó a 7.0 con NaOH 1 M y se añadieron 25 mL de FIS. El sistema se expuso durante 2 h a 37 °C.

La cantidad de aceite disponible (*AD*) luego de la digestión *in vitro* se determinó mediante extracción con cuatro porciones de 30 mL de *n*-hexano, según lo descrito por González *et al.* (2018). El disolvente se evaporó y el aceite remanente se pesó ( $m_f$ ) y comparó con la cantidad inicial agregada a las formulaciones ( $m_i$ ). *El AD* se calculó de la siguiente manera:

$$AD = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{III.11})$$

Finalmente, la composición de ácidos grasos del aceite sin encapsular, y del microencapsulado antes y después de la digestión *in vitro*, se analizó por cromatografía gaseosa según Martínez *et al.* (2017) realizando algunas modificaciones a la metodología descrita en la sección 2.2.4.5. En primer lugar, no se agregó un estándar interno para la cuantificación de los ácidos grasos. En segundo lugar, las extracciones del material insaponificable se llevaron a cabo con *n*-hexano (3 x 30 mL). Finalmente, el contenido de cada uno de los ácidos grasos identificados se expresó como valor porcentual en relación al contenido total de los mismos.

#### 3.2.4.2.4 **Evaluación de la estabilidad oxidativa**

El aceite de chía y las microcápsulas se sometieron a oxidación acelerada en un aparato Rancimat, siguiendo lo descrito en la sección 2.2.4.8. Las condiciones establecidas fueron: 100 °C, caudal de aire: 20 L/h,  $1.00 \pm 0.50$  g de muestra (González *et al.*, 2016). El tiempo de inducción (*TI*) final se expresó en horas.

### **3.2.4.3 Caracterización microcápsulas y micropartículas sin aceite de chía**

#### **3.2.4.3.1 Contenido de humedad**

El análisis del contenido de humedad ( $H$ ) se realizó mediante un analizador operado con calentamiento infrarrojo (modelo MB45 OHAUS, EUA) (González *et al.*, 2016).

#### **3.2.4.3.2 Actividad acuosa**

La actividad acuosa ( $a_w$ ) de los polvos se determinó mediante un analizador Aqua-Lab (208 Series 3, Decagon Devices Inc., EUA) a  $25.0 \pm 0.5$  °C (Us-Medina *et al.*, 2018).

#### **3.2.4.3.3 Isotermas de sorción**

El contenido de humedad de equilibrio durante la sorción en los polvos se determinó a través de un método gravimétrico. Se utilizó un instrumento de sorción dinámica de vapor (*Dynamic vapor sorption, DVS*) (modelo Advantage 1, Surface Measurement Systems Ltd., Reino Unido) a 25 °C, según lo descrito por Gili *et al.* (2017). La humedad dentro de una cámara con temperatura controlada se reguló variando el flujo de nitrógeno seco a través de una etapa de humidificación. Los cambios de masa se registraron mediante una microbalanza alojada dentro de la cámara. Los polvos se distribuyeron de manera uniforme sobre una cápsula, conformando una lámina delgada mediante suaves golpes sobre una superficie plana. El espesor promedio de la lámina fue de 2.3 mm (Yu *et al.*, 2008).

El modelo teórico de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) se ajustó a los datos experimentales. Este modelo se basa en la teoría de adsorción multicapa y se ha utilizado ampliamente para describir el comportamiento de sorción en diferentes sistemas microencapsulados particulados (Escalona-García *et al.*, 2016).

$$W = \frac{W_m C K_g a_w}{(1 - K_g a_w)(1 - K_g a_w + C K_g a_w)} \quad (\text{III.12})$$

donde  $W$  es el contenido de humedad de equilibrio (g H<sub>2</sub>O/100 g de sólidos secos),  $W_m$  es el contenido de monocapa (g H<sub>2</sub>O/100 g de sólidos secos),  $C$  y  $K_g$  son constantes modelo y  $a_w$  es la actividad acuosa.

Este modelo ofrece muchas ventajas sobre otros dada su base teórica, que se fundamenta en el supuesto de adsorción física multicapa (Alvarenga Botrel *et al.*, 2014). Además, los

parámetros GAB tienen un significado físico. Primero, el contenido de monocapa  $W_m$  es una medida de la disponibilidad de sitios activos para la sorción de agua (Quirijns *et al.*, 2005). Asimismo, representa el contenido de humedad en el que los alimentos deshidratados muestran la vida útil máxima, dado que las reacciones de degradación son limitadas, a excepción de la oxidación de lípidos (Escalona-García *et al.*, 2016). En segundo lugar, el parámetro  $C$  está relacionado a la fuerza de unión del agua a los sitios de unión primarios. Cuanto mayor es este valor, más fuerte la unión a la monocapa y mayor es la diferencia entre las moléculas monocapa y multicapa (Quirijns *et al.*, 2005). En tercer lugar,  $K_g$  corrige las propiedades de las moléculas multicapa en relación con las del agua libre, por lo tanto, se denomina factor de corrección (Escalona-García *et al.*, 2016). Cuando  $K_g$  se acerca a 1, casi no hay diferencia entre las moléculas multicapa y las del agua libre (Lewicki, 1997; Quirijns *et al.*, 2005).

#### 3.2.4.3.3.1 Estimación del coeficiente de difusión efectivo

Los datos de sorción se emplearon para calcular el coeficiente de difusión efectivo ( $D_{ef}$ ) de acuerdo con la metodología propuesta por Maidannyk *et al.* (2020). Esta metodología se basó en el supuesto de sorción de humedad limitada por difusión. La solución de la segunda ley de Fick para una lámina delgada se expresa de la siguiente manera (Maidannyk *et al.*, 2020):

$$\Gamma = \frac{(W - W_{eq})}{(W_i - W_{eq})} = \frac{8}{(\pi)^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp \frac{Def (2n+1)^2 (\pi)^2 t}{4 \ell^2} \quad \text{(III.13)}$$

donde  $W_{eq}$ ,  $W_i$  y  $W$  representan el contenido de humedad de equilibrio, el contenido inicial y el correspondiente al tiempo  $t$ , respectivamente;  $\ell$  es el grosor de la lámina conformada por el polvo.

La ecuación anterior supone un contenido de humedad inicial uniforme y densidad constante, de acuerdo a Maidannyk *et al.* (2020), y se resolvió mediante el método de la pendiente utilizado por estos autores, considerando sólo el primer término de la **Ec. III.13**:

$$Def = - \left( \frac{4 \ell^2}{\pi^2} \right) \times \text{Pendiente} \quad \text{(III.14)}$$

donde la pendiente en la **Ec. III.14** se determinó mediante una gráfica de  $\ln(\Gamma)$  vs. tiempo, para cada una de las etapas de sorción (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011).

#### 3.2.4.3.4 $\zeta$ -Potencial

Para mediciones de  $\zeta$ -Potencial, los polvos se redispersaron utilizando agua Milli-Q hasta llegar a una concentración de sólidos totales de 0.8% (p/v), tal cual se procedió para coacervados complejos y emulsiones (secciones 3.2.2.3.1 y 3.2.3.2.2).

#### 3.2.4.3.5 Color

Las muestras se distribuyeron de manera homogénea sobre una placa de Petri en capas de 1.5 cm de espesor y se recubrieron con un vidrio de baja reflectancia.. Posteriormente, las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro de superficie (CM600d, Konica-Minolta®, Japón) utilizando un iluminante D65, 10° de ángulo de observación y componente especular incluido según González *et al.* (2018). El color se informó de acuerdo a las coordenadas CIELAB,  $L$  (luminosidad),  $a$  (rojo-verde),  $b$  (amarillo-azul). Posteriormente, se calcularon los índices de blancura o *whiteness index* ( $WI$ ) y de amarillo o *yellowness index* ( $YI$ ) según lo descrito por Rodríguez *et al.* (2019):

$$WI = L - 3b \quad (\text{III.15})$$

$$YI = \frac{142.86b}{L} \quad (\text{III.16})$$

#### 3.2.4.3.6 Propiedades de flujo

La fluidez de los polvos se evaluó utilizando el Índice de Carr ( $IC$ ) y la Relación de Hausner ( $RH$ ) de la siguiente manera:

$$IC = \left[ \frac{(\rho_E - \rho_A)}{\rho_E} \right] \times 100 \quad (\text{III.17})$$

$$RH = \frac{\rho_E}{\rho_A} \times 100 \quad (\text{III.18})$$

donde  $\rho_A$  y  $\rho_E$  son la densidad aparente aireada y empacada, respectivamente, las cuales se determinaron y calcularon según Rodríguez *et al.* (2019):

$$\rho_A = \frac{m_0}{V_0} \quad \text{(III.19)}$$

$$\rho_E = \frac{m_0}{V_E} \quad \text{(III.20)}$$

donde  $m_0$  es la masa de muestra y  $V_0$  es el volumen ocupado leído sobre una probeta graduada;  $V_E$  es el volumen ocupado por  $m_0$  luego de someter la probeta a impactos verticales suaves.

#### **3.2.4.3.7 Temperatura de transición vítrea y análisis termogravimétrico (TGA)**

Las determinaciones de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el TGA se llevaron a cabo en un analizador DSC Discovery (TA Instruments, New Castle, Pensilvania, EUA). A estos análisis se sometieron polvos de materiales de pared individuales, aceite de chía, micropartículas sin aceite y microcápsulas con aceite.

Para la determinación de  $T_g$ , el equipo se calibró con indio de alta pureza ( $T_m = 429.8 \text{ K}$ ,  $\Delta H_m = 28.4 \text{ J.g}^{-1}$ ). Todas las determinaciones se realizaron bajo flujo de nitrógeno ( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Las muestras secas (3 mg) se calentaron desde  $-30$  a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  en cápsulas de aluminio con una velocidad de calentamiento lineal de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Se utilizó una cápsula vacía como material de referencia. Finalmente, para TGA, se calentaron 3 mg de muestra en cápsulas abiertas empleando el mismo equipo, y desde  $25$  a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento lineal de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **3.2.4.3.8 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)**

Los polvos de materiales de pared individuales, aceite de chía, micropartículas sin aceite y microcápsulas con aceite también se analizaron mediante FTIR-ATR (espectrómetro FTIR Nicolet 5-SXC, Thermo Fisher Scientific), utilizando un cristal ZnSe con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$ . Los espectros se tomaron como un promedio de 32 barridos registrados con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando aire de fondo (González *et al.*, 2019).

#### **3.2.4.3.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las microcápsulas y de las micropartículas sin aceite se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los polvos se adhirieron a un portaobjeto cubierto por

una fina película de Au/Pd y se examinaron en condiciones de alto vacío a 5 kV en un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss, Sigma, Oberkochen, Alemania) (González *et al.*, 2016). Se tomaron micrografías con aumentos de 500 x, 4.00 K x y 11.00 K x.

### 3.2.5 Análisis estadístico

Las determinaciones analíticas informadas en este estudio fueron los promedios de mediciones realizadas por triplicado. El análisis de varianza se realizó con técnicas de ANOVA unidireccional y multifactorial a un nivel de confianza del 95% (valor  $p \leq 0.05$ ). En aquellos casos donde se observaron diferencias estadísticamente significativas, se empleó un test a posteriori de comparaciones múltiples (LSD). Los análisis se llevaron a cabo utilizando el software Statgraphics Centurion XVI.I (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA).

## 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COACERVADOS COMPLEJOS

El rango de pH en el cual se produce la coacervación compleja puede identificarse fácilmente mediante la medición de densidad de carga superficial ( $\zeta$ - Potencial) vs. pH (Eghbal y Choudhary, 2018). Los valores de  $\zeta$ - Potencial para APS y GA, así como la intensidad de la interacción electrostática (FEI) en el rango de pH de 2.0-7.0 se muestran en la **Figura III.3**. Los comportamientos de carga superficial en APS y GA fueron similares a los informados por otros autores (Dong *et al.*, 2015a, 2015b; Dong & Hua, 2018; Kong *et al.*, 2017). APS mostró valores de  $\zeta$ - Potencial cada vez más negativos con el aumento de pH, volviéndose estos positivos por debajo de su punto isoeléctrico ( $pI \sim 4.5$ ). Por otro lado, el polisacárido, GA, se encontró débilmente cargado en todo el rango de pH estudiado y mostró valores de carga negativos. Por ende, la coacervación compleja entre APS y GA puede tener lugar por debajo de  $pH = 4.5$  y por encima de  $pH = 2.0$ , donde ambos biopolímeros llevan cargas eléctricas opuestas. Dentro de este rango de pH, como lo muestran los valores de FEI, la probabilidad de interacción APS/GA es más alta a  $pH \sim 4.0$ . Jun-Xia *et al.* (2011) informaron el mismo valor de pH para una máxima interacción entre APS y GA. Sin embargo, es importante resaltar que para las relaciones de biopolímero estudiadas, la neutralización de carga (**Figura III.4**), así como los valores más altos de turbidez (**Figura III.5A**) y RC a 0.8% p/v de sólidos totales (**Figura III.5B**), no se lograron al valor de pH correspondiente al FEI máximo ( $pH = 4.0$ ). La **Figura III.4** muestra los valores de  $\zeta$ - Potencial para coacervados complejos a diferentes relaciones APS/GA. Como se puede observar, los valores de carga están por debajo de -10 mV para todas las relaciones. El pH de neutralidad fue 3.0, 3.15 y 2.75 para las relaciones APS/GA de 1/1, 2/1 y 1/2 (p/p), respectivamente. Estos resultados coinciden con la **Figura III.5A**, en la cual se muestran los cambios de turbidez. Los

valores de turbidez más altos para todas las relaciones de biopolímeros se observaron a valores de  $\text{pH} \sim 3.0$ . Esta región de máxima turbidez se corresponde con la neutralidad de carga entre biopolímeros, es decir, donde se produce la máxima interacción entre ellos (Eghbal y Choudhary, 2018). De hecho, estos resultados están respaldados por los valores máximos de *RC* encontrados alrededor de  $\text{pH} = 3.0$  (**Figura III.5B**). Finalmente, los valores óptimos de  $\text{pH}$  y sus correspondientes *RC* fueron:  $\text{pH}_{\text{opt}} = 3.15$  ( $\text{RC} = 83.45 \pm 3.07\%$ ),  $\text{pH}_{\text{opt}} = 3.0$  ( $\text{RC} = 73.66 \pm 4.26\%$ ) y  $\text{pH}_{\text{opt}} = 2.75$  ( $\text{RC} = 43.60 \pm 1.94\%$ ) para las relaciones APS/GA de 2/1, 1/1 y 1/2 (p/p), respectivamente. Curiosamente, Dong *et al.* (2015b) informaron valores similares para  $\text{pH}$  óptimo y los correspondientes rendimientos de coacervación en los sistemas goma arábica-proteínas de soja (PS):  $\text{pH}_{\text{opt}} = 3.75$  ( $\text{RC} = 88.1 \pm 0.6\%$ ),  $\text{pH}_{\text{opt}} = 3.15$  ( $\text{RC} = 81.2 \pm 2.0\%$ ) y  $\text{pH}_{\text{opt}} = 2.8$  ( $\text{RC} = 58.4 \pm 0.6\%$ ) para las relaciones APS/GA de 2/1, 1/1 y 1/2 (p/p), respectivamente. Se encontró que el  $\text{pH}_{\text{opt}}$  cambió a valores más altos cuando se incrementó la relación APS/GA. Dado que hay una mayor cantidad de APS disponible por cadena de GA, la proteína debería exhibir una carga menos positiva para alcanzar la neutralidad, cambiando el  $\text{pH}_{\text{opt}}$  a valores más altos (Dong *et al.*, 2015b; Yuan *et al.*, 2017).

Además, es importante destacar que en condiciones de  $\text{pH}$  bajo, las fuerzas de atracción son más débiles dentro de las estructuras del coacervado, dada la carga disminuida de los polisacáridos debajo de su  $\text{pKa}$  (Moschakis y Biliaderis, 2017; Schmitt *et al.*, 1998). Esto fue confirmado por los valores más bajos de turbidez y *RC* a  $\text{pH} = 2.0$  (**Figuras III.5A-B**). Por otro lado, a  $\text{pH} = 7.0$ , ambos biopolímeros están cargados negativamente y ejercen fuertes fuerzas repulsivas entre sí. En consecuencia, no es posible la formación de complejos y, una vez más, se obtienen bajos valores de turbidez y *RC*.

Una vez establecidos los valores de  $\text{pH}_{\text{opt}}$  para las diferentes relaciones APS/GA, se llevó a cabo un diseño factorial replicado de  $3 \times 6 \times 4$  (144 experimentos) para analizar la influencia de la concentración total de biopolímeros, la relación APS/GA y la fuerza iónica. Las contribuciones de los factores experimentales y sus interacciones sobre la variabilidad *RC* se estudiaron mediante técnicas de ANOVA multifactorial. Estos resultados se muestran en la **Tabla III.1** y, como puede observarse, todos los efectos e interacciones principales fueron estadísticamente significativos ( $p < 0.001$ ). Además, las **Figuras III.6A-C**, **III.7** y **III.8** muestran gráficos de dispersión para los valores de *RC*, por nivel de cada factor experimental estudiado. En todos los casos, las gráficas sugieren que hubo diferencias entre los niveles evaluados.

Con respecto a la concentración total de biopolímeros, se obtuvieron valores significativamente más altos de *RC* ( $p \leq 0.05$ ) (hasta 80% b.s.) con una baja concentración total de biopolímeros, es decir, 0.8% p/v. Esto también se muestra en las **Figuras III.6A-C**. Weinbreck *et al.* (2003) informaron un fenómeno similar en coacervados complejos de aislado de proteína de



suero- goma arábica. A pH = 3.5 y una relación proteína/polisacárido = 2/1, los autores observaron la presencia de coacervados complejos de hasta un 15% p/p de concentración total de biopolímeros. No obstante, a una concentración total del 1% p/p, la coacervación compleja fue óptima. Este efecto de la concentración total puede explicarse mejor en términos del comportamiento de los polielectrolitos. La ionización de los grupos laterales ayuda a la solubilización del polielectrolito, resultando en una macromolécula cargada y contraiones (Espinosa-Andrews *et al.*, 2007). La formación de complejos es impulsada por el aumento de entropía, causado por la liberación de contraiones de la doble capa alrededor de las cadenas individuales de polielectrolitos (Espinosa-Andrews *et al.*, 2007; Schmitt *et al.*, 2009; Turgeon *et al.*, 2007). Sin embargo, como lo notaron Weinbreck *et al.* (2003) por encima de una concentración óptima total de biopolímeros, dependiente del sistema, la eficiencia de la coacervación compleja comienza a disminuir y la ganancia de entropía debido a la liberación de contraiones no prevalece. De hecho, a medida que aumenta la concentración total de biopolímeros, se ve favorecida la liberación de más contraiones al medio, los cuales apantallan las cargas de los biopolímeros. Por tanto, la solubilidad de los coacervados aumenta y el *RC* decae (Schmitt *et al.*, 2009; Weinbreck *et al.*, 2003). Asimismo, de acuerdo al modelo de Veis y Aranyi (1960) para la coacervación compleja, a baja concentración total, prevalecen las interacciones polielectrolito - polielectrolito. En cambio, a una alta concentración total, los biopolímeros tienden a encontrarse altamente hidratados y las interacciones entre polielectrolito y solvente son fuertes. En el presente estudio, esto explicaría en parte los valores de *RC* significativamente más bajos ( $p \leq 0.05$ ) observados a altas concentraciones, lo cual se sugiere claramente en la **Figuras III.6A-C** para 12% y 16% p/v.

La relación APS/GA y la fuerza iónica también ejercieron una influencia estadísticamente significativa sobre *RC* ( $p \leq 0.05$ ). El primero de estos factores determina el equilibrio de carga existente entre la proteína y el polisacárido. Se observó una diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) para los valores de *RC*, que se encontraron en el siguiente orden:  $1/2 < 1/1 < 2/1$ . Esto último se ve claramente sugerido para todo el rango de concentración total estudiado, en las **Figuras III.6A-C** (los puntos de color rojo corresponden a la relación APS/GA indicada), y en la **Figura III.7**. Estas observaciones podrían atribuirse al pequeño volumen molecular de la cadena de GA a bajos valores de pH (pH = 2.75), tal como lo explican Dong *et al.* (2013), lo cual produce complejos de pequeño volumen. En cuanto a la influencia de la fuerza iónica, los valores de *RC* sin sal añadida (0 M NaCl) fueron significativamente más altos ( $p \leq 0.05$ ) que con NaCl agregado al medio (**Figura III.8**). Numerosos autores destacaron los efectos energéticamente perjudiciales del aumento de la fuerza iónica del sistema (Bungenberg de Jong, 1949; Schmitt *et al.*, 2009). Primero, se produce el apantallamiento de las cargas de macromoléculas. En segundo lugar, existe un equilibrio entre la concentración de contraiones en la fase continua y en la



vecindad de las cadenas de polielectrolitos. Como consecuencia, se suprime la ganancia de entropía (Schmitt *et al.*, 2009). Sin embargo, es importante destacar que para algunos sistemas, la adición de baja concentración de sal puede tener un efecto positivo en la coacervación compleja, dada la superación de repulsiones de corto alcance entre biopolímeros y el efecto de *salting in* sobre las proteínas.

En base a los resultados discutidos en esta sección, se escogieron determinadas condiciones para la preparación de sistemas dispersos que sean aptos para un posterior secado por atomización. En primer lugar, se seleccionó una concentración total de 12% p/v para la suspensión APS + GA, con el objetivo de lograr un alto contenido de sólidos en la alimentación. Esta concentración se escogió a pesar de que los valores de RC no fueron los más altos: la media observada fue de 40.96 %, menor que la registrada en el rango de concentraciones entre 0.8-8 % p/v. No obstante, la más alta concentración estudiada (16% p/v) no fue elegida debido a dos grandes razones. Número uno, no todas las dispersiones de APS + GA preparadas con esta concentración total de sólidos evidenciaron el fenómeno de macrocoacervación (sección 1.5.4.1), es decir, una separación macroscópica de fases luego de dos días de estabilización (metodología descrita en la sección 3.2.2.3.3), especialmente aquellas con fuerza iónica no nula. Número dos, debido al aumento en la viscosidad de las suspensiones con tal contenido de sólidos, dada la presencia de APS. Al respecto, Liu *et al.* (2017) informaron un incremento en el índice de consistencia de suspensiones de APS a 25 °C, desde 5.28 a 221.11 Pa.s<sup>n</sup>, cuando el contenido de sólidos aumentó desde 16 a 22 %. Esto último no resultaría favorable para el bombeo de la alimentación.

En segundo lugar, se descartó la relación 1/2 APS/GA debido al pobre RC obtenido. Como se observó anteriormente, las medias de acuerdo a la relación APS/GA se encontraron en el siguiente orden: 1/2 (29.88%) < 1/1 (41.14%) < 2/1 (55.26%). En tercer lugar, los valores de RC para NaCl 0 M fueron significativamente ( $p \leq 0.05$ ) más altos (con una media de 49.78%) respecto a los otros niveles de fuerza iónica estudiados. Por ende, todos los sistemas dispersos posteriores fueron preparados sin el agregado de sal.

Finalmente, se muestran en la **Figura III.9** micrografías de coacervados APS + GA. La figura corresponde a una relación APS/GA 2/1, para la cual se obtuvieron los valores RC más altos. Se observaron pequeñas estructuras densamente empaquetadas, cercanas a otras de gran tamaño. Además, se tomaron imágenes de fluorescencia. En la misma figura también se muestra un corte de un *Z-stack* compuesto por 80 imágenes. Este último corte evidencia claramente dos características importantes. Primero, que la estructura más grande presenta una pared gruesa. En segundo lugar, que las pequeñas estructuras tienen tendencia a aglomerarse, formando agregados densos. Moschakis *et al.* (2010) observaron una microestructura similar en

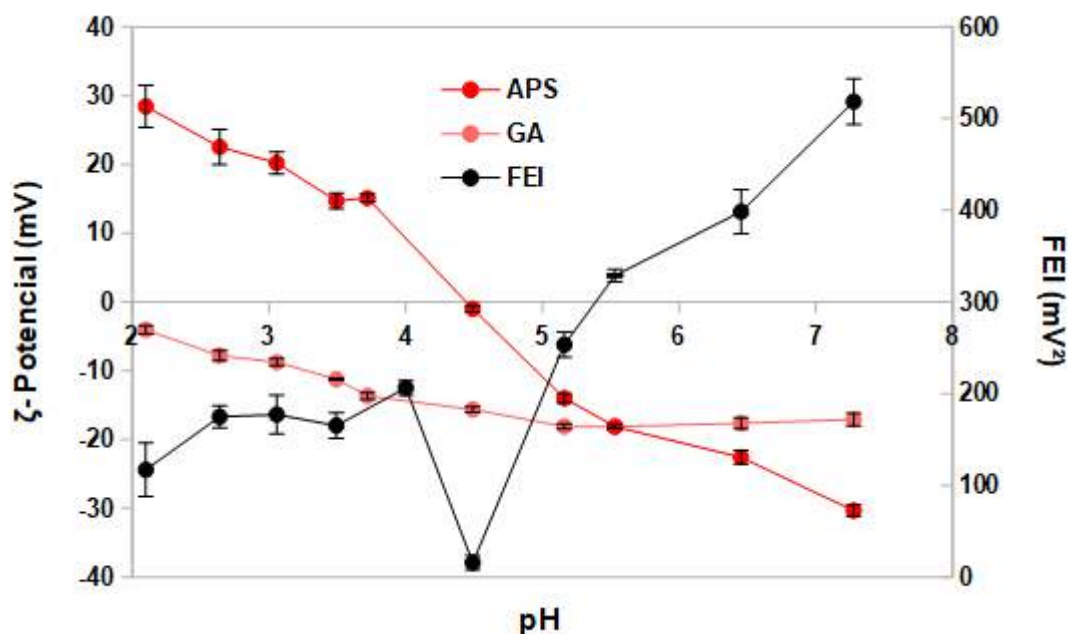
### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

dispersiones conformadas por mezclas de goma arábica-quitosano al dejar el sistema en reposo. Las gotas de coacervado sedimentaron formando una fase inferior densa. Dado el aspecto esférico de las estructuras evidenciado en las micrografías, se concluyó que las mismas se corresponden con coacervados complejos. Otros autores realizaron observaciones similares (Moschakis *et al.*, 2010; Schmitt *et al.*, 2001; Turgeon *et al.*, 2003).

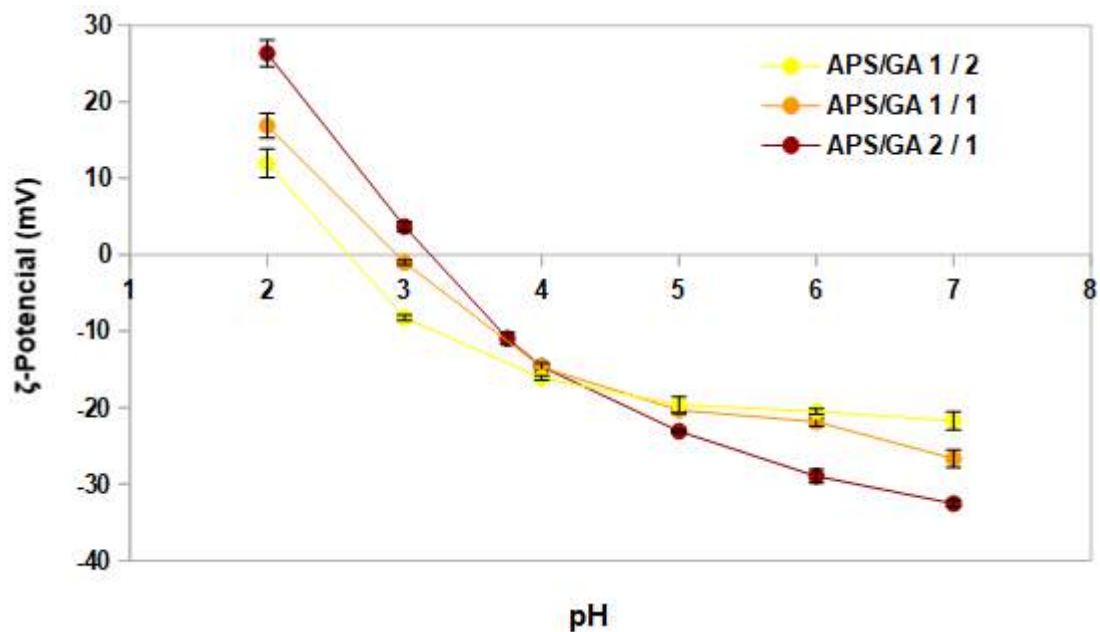
**Tabla III.1.** ANOVA multifactorial para el rendimiento de coacervación (RC).

Factor	Gl	Suma de cuadrados
Concentración total (A)	3	2939.940***
Relación APS/GA (B)	2	15465.300***
Fuerza iónica (C)	5	1003.690***
A x B	6	1475.250***
A x C	15	3311.630***
B x C	10	924.715***
Residual	102	2437.550
Total (corregido)	143	27558.100

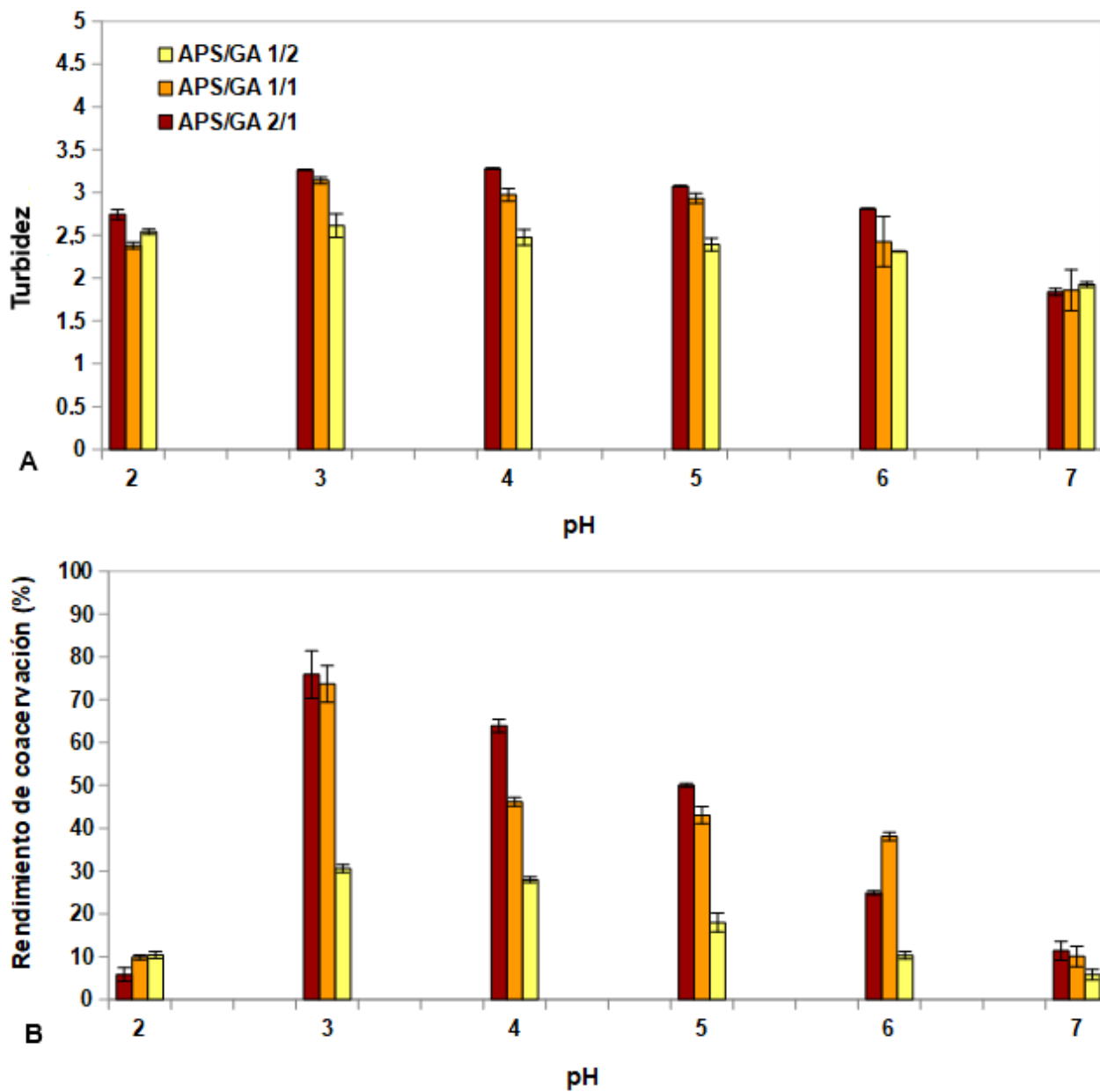
Concentración total (% p/v), Relación APS/GA (p/p), Fuerza iónica (M NaCl). Gl, grados de libertad. Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001.



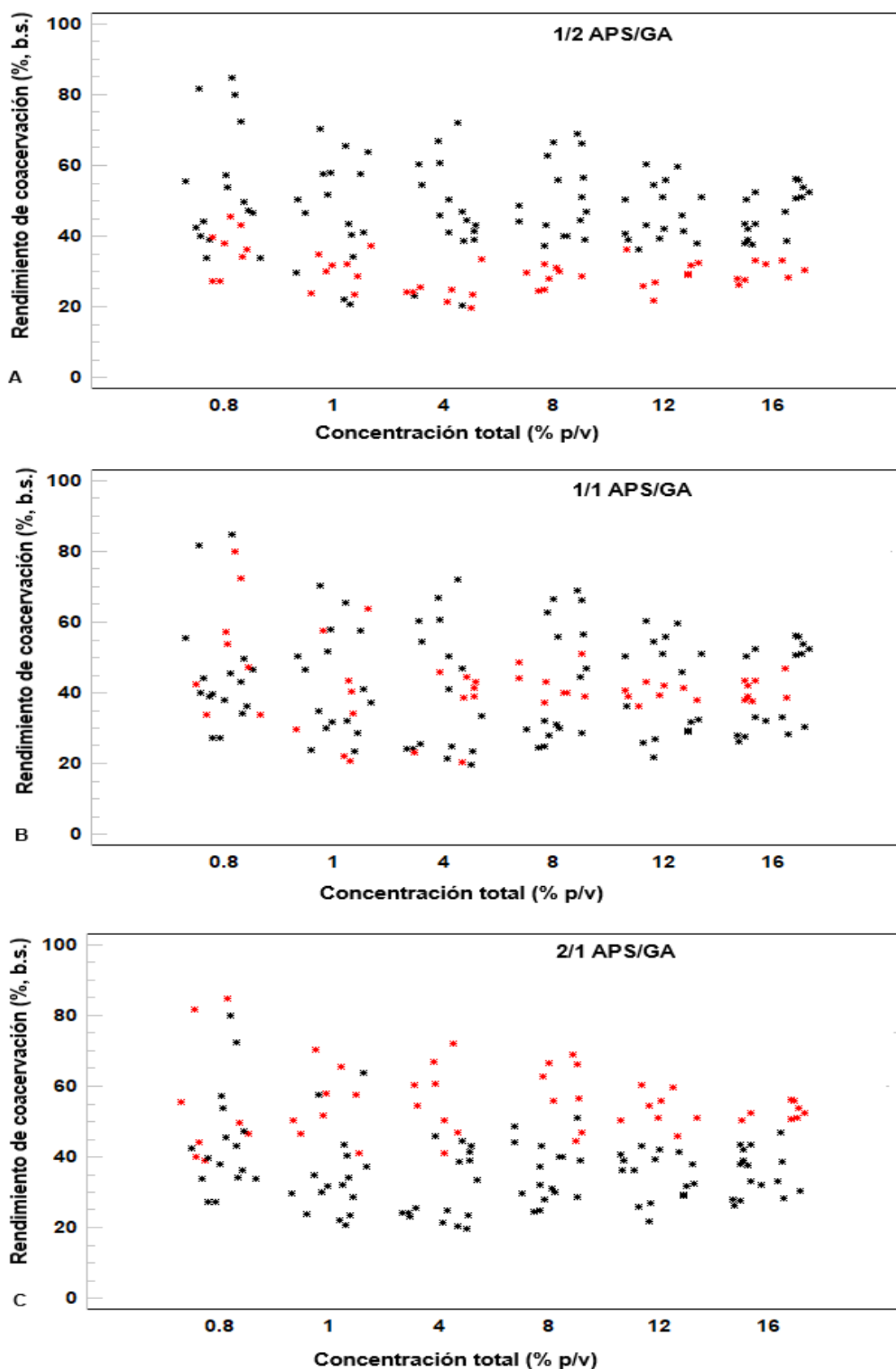
**Figura III.3.** ζ-Potencial en función del pH para biopolímeros individuales (APS, aislado proteico de soja y GA, goma arábica), incluyendo la fuerza electrostática de interacción (FEI). La concentración total de biopolímeros fue de 0.8 % (p/v).



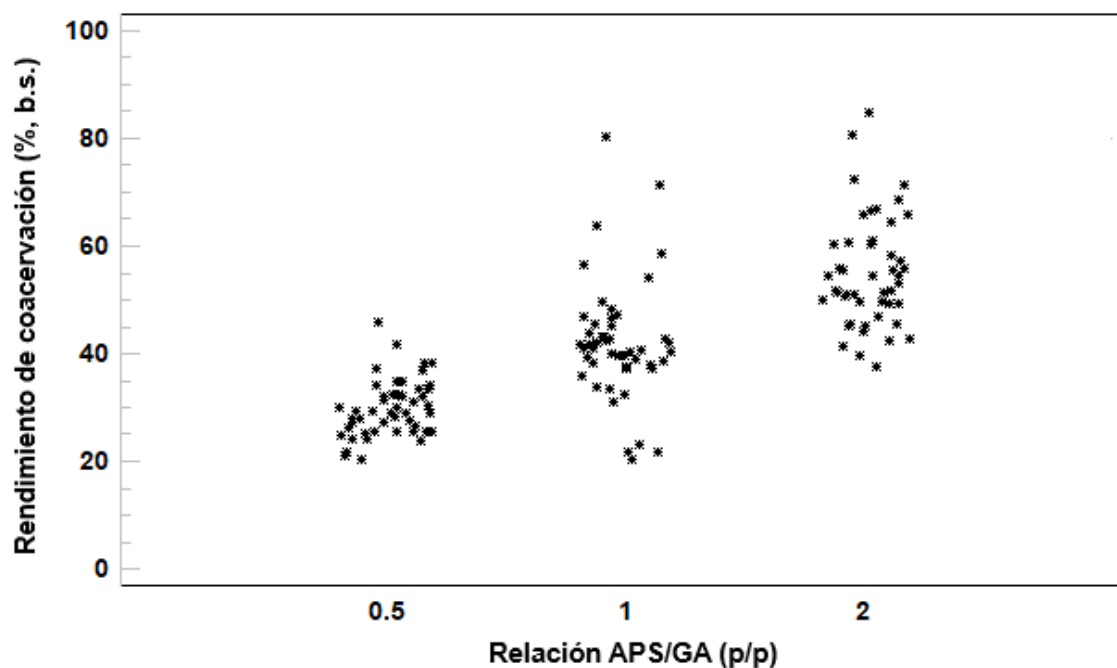
**Figura III.4.**  $\zeta$ -Potencial en función del pH para complejos a distinta relación APS/GA (p/p). (APS, aislado proteico de soja y GA, goma arábica). La concentración total de biopolímeros fue de 0.8 % (p/v).



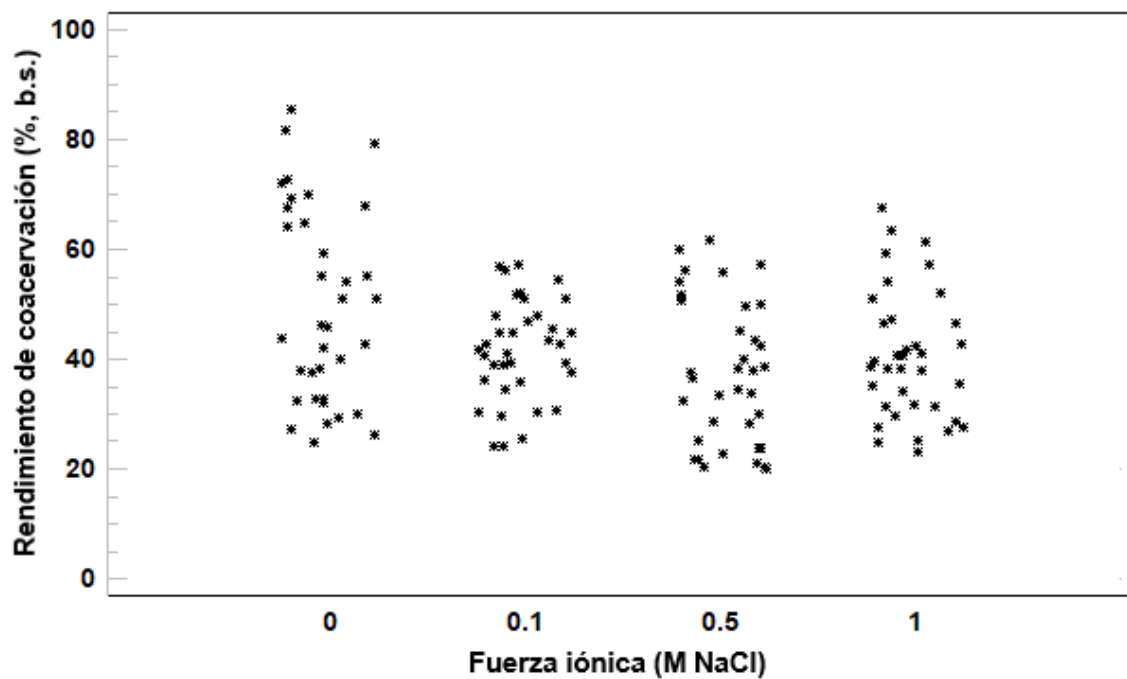
**Figura III.5. (A) Turbidez y (B) Rendimiento de coacervación (RC) para distintas relaciones APS/GA (p/p) a una concentración total de biopolímeros de 0.8 % (p/v).**



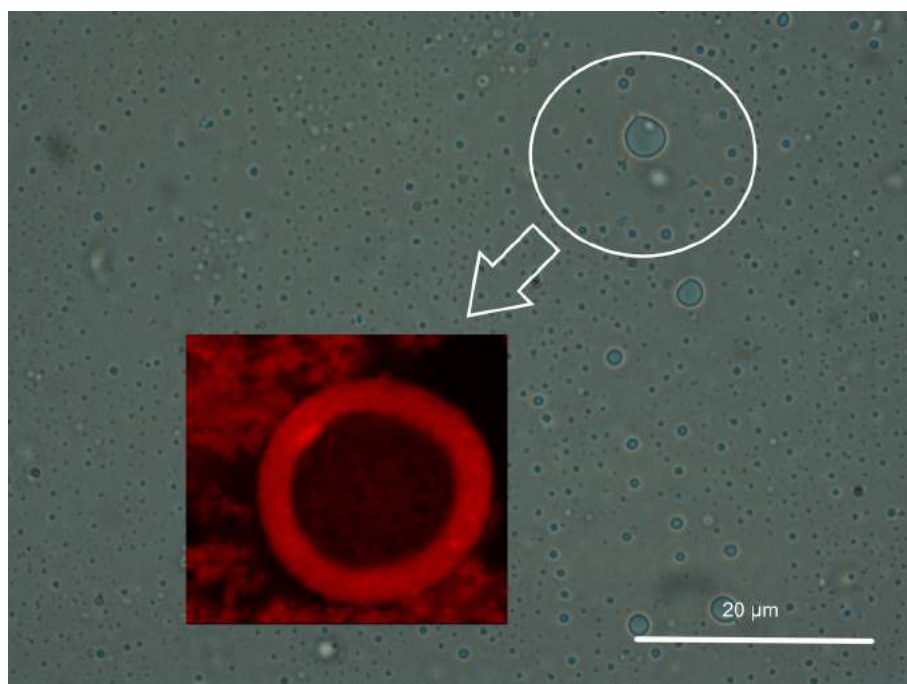
**Figura III.6.** Rendimiento de coacervación en función de la concentración total de biopolímeros. Los puntos de color rojo corresponden a la relación APS/GA p/p indicada. (A) 1/2, (B) 1/1 y (C) 2/1.



**Figura III.7.** Rendimiento de coacervación en función de la relación APS/GA p/p.



**Figura III.8.** Rendimiento de coacervación en función de la fuerza iónica.



**Figura III.9.** Micrografía de coacervados complejos de APS + GA (100 x). Se muestra también un plano de un *Z-stack* compuesto por 80 imágenes obtenidas con un microscopio confocal de fluorescencia.

### 3.3.2 **PREPARACIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS CON ACEITE DE CHÍA**

#### 3.3.2.1 **Caracterización de los sistemas dispersos**

##### 3.3.2.1.1 **Distribución de tamaño de gota en emulsiones**

Diversos autores han destacado la influencia de las características de la emulsión original sobre las propiedades finales de los polvos, especialmente la distribución de tamaño de gota (Ixtaina *et al.*, 2015; Us- Medina *et al.*, 2018). Estos resultados son útiles para evaluar la homogeneidad del sistema y rastrear los cambios debidos a la interacción entre componentes, condiciones ambientales, transformaciones por proceso, almacenamiento prolongado o digestión gástrica simulada (McClements, 2015).

La **Tabla III.2** muestra la contribución de las etapas del proceso de preparación y de la relación APS/GA (p/p) sobre las variables relacionadas con la distribución de tamaño en las emulsiones. Además, la distribución de tamaño después de cada etapa se representa en las **Figuras III.10A** (relación 1/1 APS/GA) y **B** (relación 2/1 APS/GA). Los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$  se muestran en las **Figuras III.11A** (relación 1/1 APS/GA) y **B** (relación 2/1 APS/GA).

Finalmente, la superficie específica de las gotas (*SE*) y el valor de *Span* se presentan en las **Figuras III.12A** (relación 1/1 APS/GA) y **B** (relación 2/1 APS/GA). Como puede verse en la **Tabla III.2**, ambos factores y su interacción ejercen un efecto significativo ( $p \leq 0.05$ ) sobre los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , así como sobre el valor de *Span* y la *SE* de las gotas.

Las pre-emulsiones (HAV) mostraron una distribución bimodal (**Figuras III.10A-B**), con los siguientes valores de  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$  (**Figuras III.11A-B**):  $28.13 \pm 2.69 \mu\text{m}$  y  $12.87 \pm 1.55 \mu\text{m}$  (relación 1/1 APS/GA) y  $34.52 \pm 0.20 \mu\text{m}$  y  $12.87 \pm 1.44 \mu\text{m}$  (relación 2/1 APS/GA), respectivamente. Se indican con letras mayúsculas en negrita las diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre los diámetros  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$  para cada etapa. Cuanto mayor es la diferencia entre ambos diámetros, más heterogénea es la distribución del tamaño (Di Giorgio *et al.*, 2019). Los valores de *Span* y *SE* (**Figuras III.12A-B**) observados fueron:  $8.41 \pm 0.58$  y  $0.034 \pm 0.004 \mu\text{m}^{-1}$  (relación 1/1 APS/GA) y  $6.73 \pm 0.58$  y  $0.029 \pm 0.003 \mu\text{m}^{-1}$  (relación 2/1 APS/GA), respectivamente. Para ambas relaciones de biopolímeros, se evidenciaron cambios significativos después de la homogeneización a alta presión (HAP), en comparación con las pre-emulsiones. Primero, la distribución del tamaño cambió de bimodal a unimodal. Segundo, los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , así como el valor de *Span* se redujeron significativamente ( $p \leq 0.05$ ):  $11.45 \pm 0.02 \mu\text{m}$ ,  $3.74 \pm 0.00 \mu\text{m}$  y  $0.18 \pm 0.00$  (relación 1/1 APS/GA) y  $11.26 \pm 0,00 \mu\text{m}$ ,  $1.30 \pm 0.10 \mu\text{m}$  y  $0.52 \pm 0.01$  (relación 2/1 APS/GA), respectivamente. La diferencia entre los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$  disminuyó para ambas relaciones, en comparación con la etapa de HAV. A su vez, la *SE* aumentó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) como consecuencia del mayor trabajo mecánico aplicado al sistema:  $0.112 \pm 0.000 \mu\text{m}^{-1}$  (relación 1/1 APS/GA) y  $0.292 \pm 0.030 \mu\text{m}^{-1}$  (2/1 Relación APS/GA). Cuando una pre-emulsión pasa a través de la válvula de un homogeneizador de alta presión, se somete a una combinación de esfuerzo de cizalla intenso, fuerzas de cavitación y condiciones de flujo turbulento, lo cual reduce el tamaño de las gotas más grandes (Schultz *et al.*, 2004).

La formación de coacervados complejos (CC) condujo a un aumento en el tamaño de gota, en comparación con la etapa de HAP. Para la relación 1/1 APS/GA, este aumento no fue significativo ( $p > 0.05$ ) en el diámetro medio  $D [4,3]$  ( $13.08 \pm 0.00 \mu\text{m}$ ) ni en el valor de *Span* ( $0.29 \pm 0.00$ ). No obstante, se notaron cambios significativos ( $p \leq 0.05$ ) en el diámetro medio  $D [3,2]$  ( $12.81 \pm 0.09 \mu\text{m}$ ) y en la *SE* ( $0.029 \pm 0.000 \mu\text{m}^{-1}$ ). Ambas variables se encuentran relacionadas a la superficie expuesta de las gotas, por lo que los cambios observados pueden atribuirse a la formación del coacervado. Este último se adsorbe a la interfaz agua/aceite, uniendo varias gotas y encapsulándolas de manera conjunta. Este fenómeno produce estructuras polinucleadas. Por tanto, la capa de coacervado alrededor de las gotas aumenta su diámetro medio (Ach *et al.*, 2015). Para la relación 2/1 APS/GA, se observaron cambios significativos ( $p \leq 0.05$ ) en los diámetros medios  $D [4,3]$  ( $14.58 \pm 0.31 \mu\text{m}$ ),  $D [3,2]$  ( $8.79 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ) y en la *SE* ( $0.043 \pm 0.000$



### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

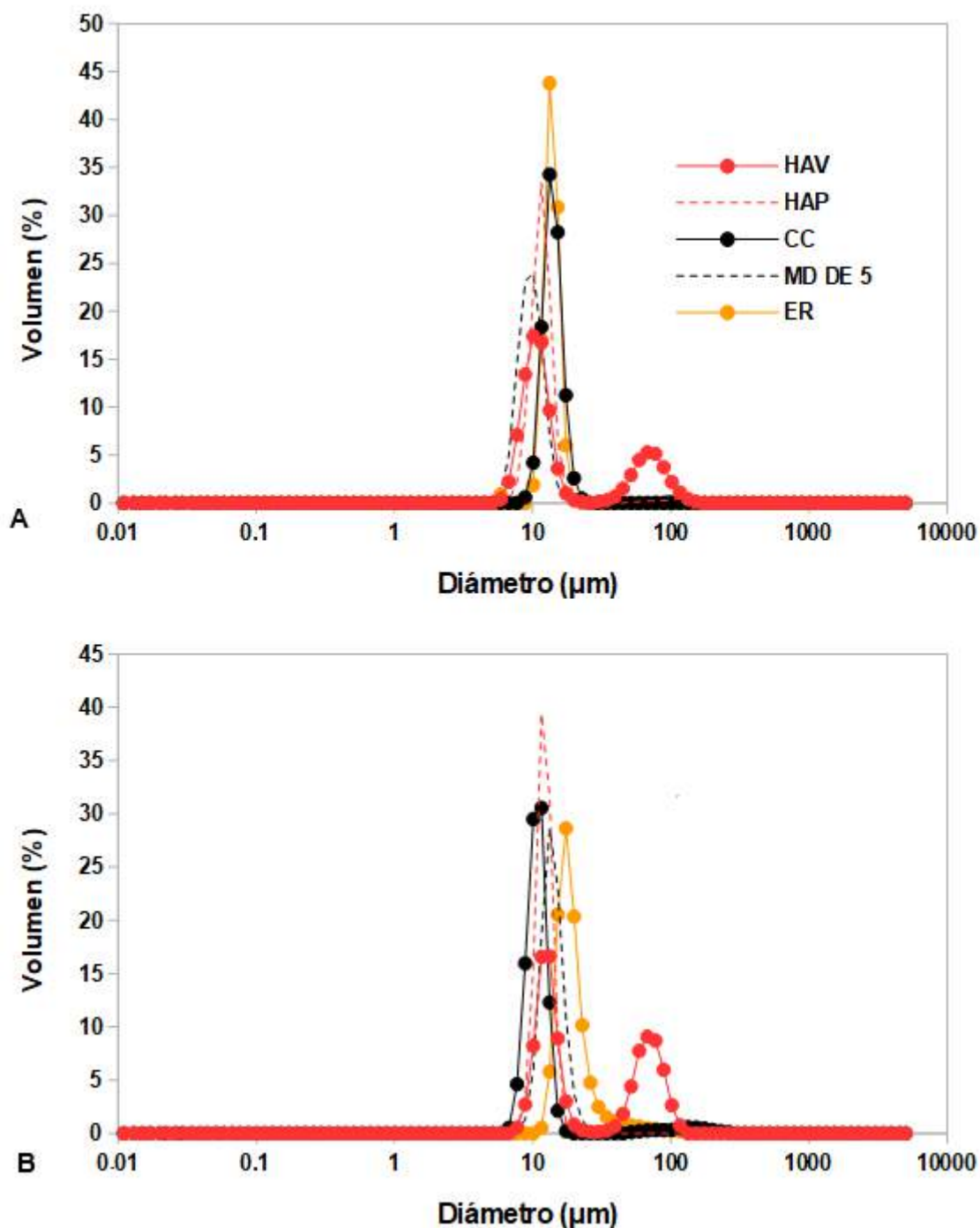
$\mu\text{m}^{-1}$ ). Una vez más, el valor de *Span* no se vio afectado significativamente ( $p > 0.05$ ) ( $0.35 \pm 0.02$ ).

La etapa final es la adición de maltodextrina dextrosa equivalente 5 (MD DE 5) antes del secado por atomización. Este agregado puede causar un aumento en el tamaño de gota, tal como explican Gharsallaoui *et al.* (2010). Sin embargo, en el presente estudio, no se evidenciaron cambios significativos ( $p > 0.05$ ) en las variables relacionadas con la distribución del tamaño para ambas relaciones APS/GA (**Figuras III.10, 11, 12A-B**), en comparación con el paso anterior (CC).

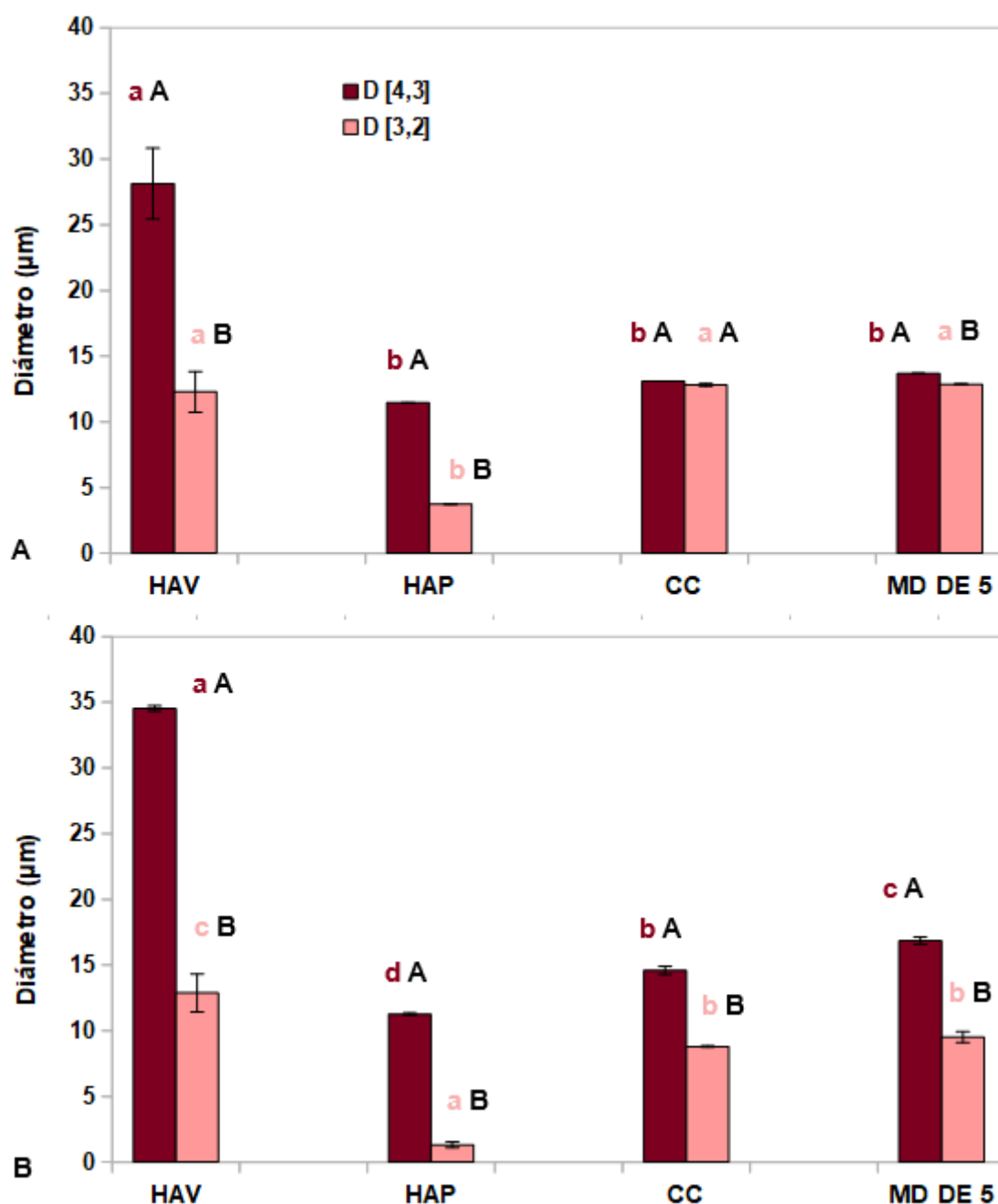
**Tabla III.2.** ANOVA multifactorial para variables relacionadas a la distribución de tamaño en emulsiones.

Factor	Gl	Suma de cuadrados			
		D [4,3]	D [3,2]	Span	SE
Etapa (A)	1	986.381***	249.650***	154.185***	0.085***
Relación APS/GA (B)	3	29.656***	21.229***	0.474*	0.010***
A x B	3	23.652**	12.391*	2.457**	0.023***
Residual	8	7.489	4.710	0.694	0.002
Total (corregido)	15	1047.180	287.983	157.81	0.120

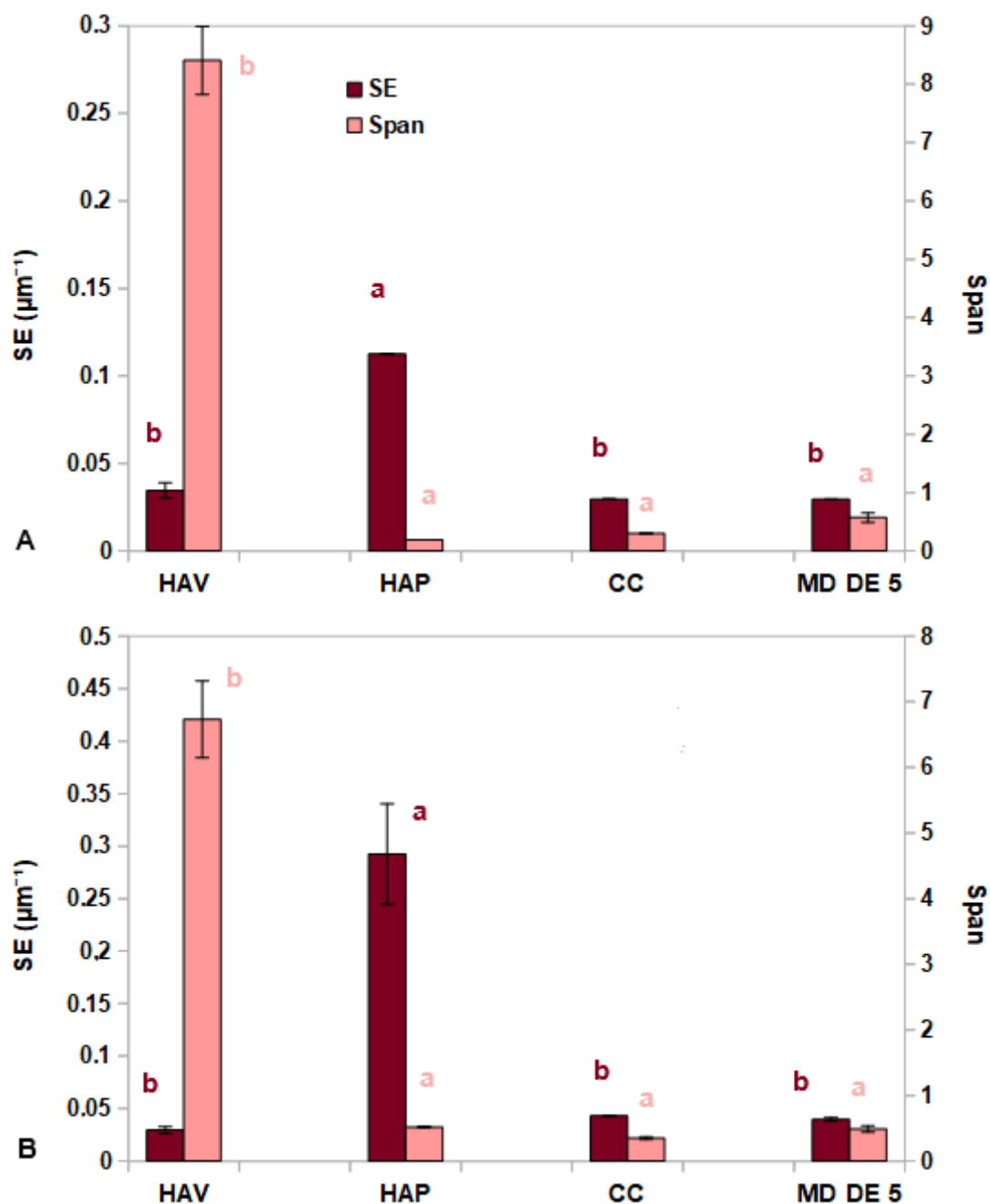
Relación APS/GA (p/p); D [4,3], diámetro medio de Broucker ( $\mu\text{m}$ ); D [3,2], diámetro medio de Sauter ( $\mu\text{m}$ ); *Span* (-); *Gl*, grados de libertad; SE, superficie específica ( $\mu\text{m}^{-1}$ ). Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .



**Figura III.10.** Distribución de tamaño de gota en emulsiones a través de las etapas de preparación. Distribución de tamaño en base al volumen: relación (p/p) **(A)** 1/1 APS/GA y **(B)** 2/1 APS/GA. Pasos del proceso: HAV: homogeneización a alta velocidad, HAP: homogeneización a alta presión, CC: coacervación compleja, MD DE 5: adición de maltodextrina DE 5. ER: emulsión reconstituida (luego de la atomización).



**Figura III.11.** Diámetros medios D [4,3] y D [3,2] a través de las etapas de preparación de las emulsiones: **(A)** relación 1/1 APS/GA (p/p) y **(B)** relación 2/1 APS/GA (p/p). Pasos del proceso: HAV: homogeneización a alta velocidad, HAP: homogeneización a alta presión, CC: coacervación compleja, MD DE 5: adición de maltodextrina DE 5. Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para cada variable se encuentran señaladas con un color único. Las letras minúsculas indican diferencias significativas entre las etapas. Las letras mayúsculas en negrita muestran diferencias significativas entre los diámetros medios D [4,3] y D [3,2] en cada paso.



**Figura III.12.** Superficie específica (SE) y valor de *Span* a través de las etapas de preparación de las emulsiones: **(A)** relación 1/1 APS/GA (p/p) y **(B)** relación 2/1 APS/GA (p/p). Pasos del proceso: HAV: homogeneización a alta velocidad, HAP: homogeneización a alta presión, CC: coacervación compleja, MD DE 5: adición de maltodextrina DE 5. Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para cada variable se encuentran señaladas con un color único.

### 3.3.2.1.2 $\zeta$ -Potencial

La carga en la superficie de una partícula dicta sus interacciones con otras especies cargadas (Julio *et al.*, 2018). Además, la carga efectiva acumulada sobre la superficie determina la dispersión o agregación de partículas (Song *et al.*, 2013). Por tanto, se determinó el  $\zeta$ -Potencial a través de las etapas de preparación en dispersiones sin aceite y en emulsiones. Las **Figuras III.13A y B** muestran el cambio en  $\zeta$ -Potencial para las relaciones 1/1 APS/GA y 2/1 APS/GA, respectivamente. Además, las contribuciones de la etapa del proceso, la relación APS/GA, la presencia del aceite y sus interacciones sobre la variabilidad del  $\zeta$ -Potencial se muestran en la **Tabla III.3**.

En cuanto a la relación APS/GA, se encontraron diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre las relaciones 2/1 y 1/1. De hecho, se observaron valores absolutos más altos de  $\zeta$ -Potencial para la relación 2/1, especialmente en las etapas HAV y HAP. Por encima de  $\text{pH}_{\text{opt}}$ , es decir, antes de la etapa de CC, APS y GA están cargados negativamente (**Figura III.3A**). Dado que hay más cargas negativas disponibles de APS por cadena de GA (Dong *et al.*, 2013), se registraron valores absolutos más altos de  $\zeta$ -Potencial.

Una tendencia sobresaliente que ambas relaciones comparten, con y sin la inclusión del aceite, es el aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en el valor absoluto de  $\zeta$ -Potencial después de HAP, en comparación con la etapa HAV. Song *et al.* (2013) observaron un fenómeno similar en las dispersiones de APS al aumentar el número de pasos a través de un homogeneizador de alta presión (de alrededor de 16 a 30 mV). Según los autores, la ruptura de las moléculas de los biopolímeros provoca un aumento en su superficie específica. En consecuencia, se acumulan más cargas sobre la superficie. En el presente estudio, si bien el aumento en los valores de  $\zeta$ -Potencial son menores a los observados por Song *et al.* (2013), podría obedecer a la explicación brindada por estos autores. Se evidenciaron incrementos en el valor absoluto de  $\zeta$ -Potencial, aunque no significativo ( $p > 0.05$ ), en las etapas HAV y HAP luego de la incorporación del aceite, en comparación con las dispersiones conformadas por mezclas de materiales de pared. Estas observaciones pueden explicarse por la ruptura y el despliegue de las biomoléculas después de la formación de una nueva interfaz que no existía en las dispersiones sin aceite, es decir, la interfaz O/W. La cantidad y la distribución de los cargas se modifican, acumulándose así sobre la interfaz recién formada (Ma *et al.*, 2019).

Después de la etapa de CC, todos los sistemas alcanzaron valores de  $\zeta$ -Potencial cercanos a cero, y no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre dispersiones sin aceite y emulsiones. Las cargas de APS y GA fueron neutralizadas por interacciones electrostáticas, como es de esperar en procesos de coacervación compleja (Tavares y Zapata Noreña, 2019). No se

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

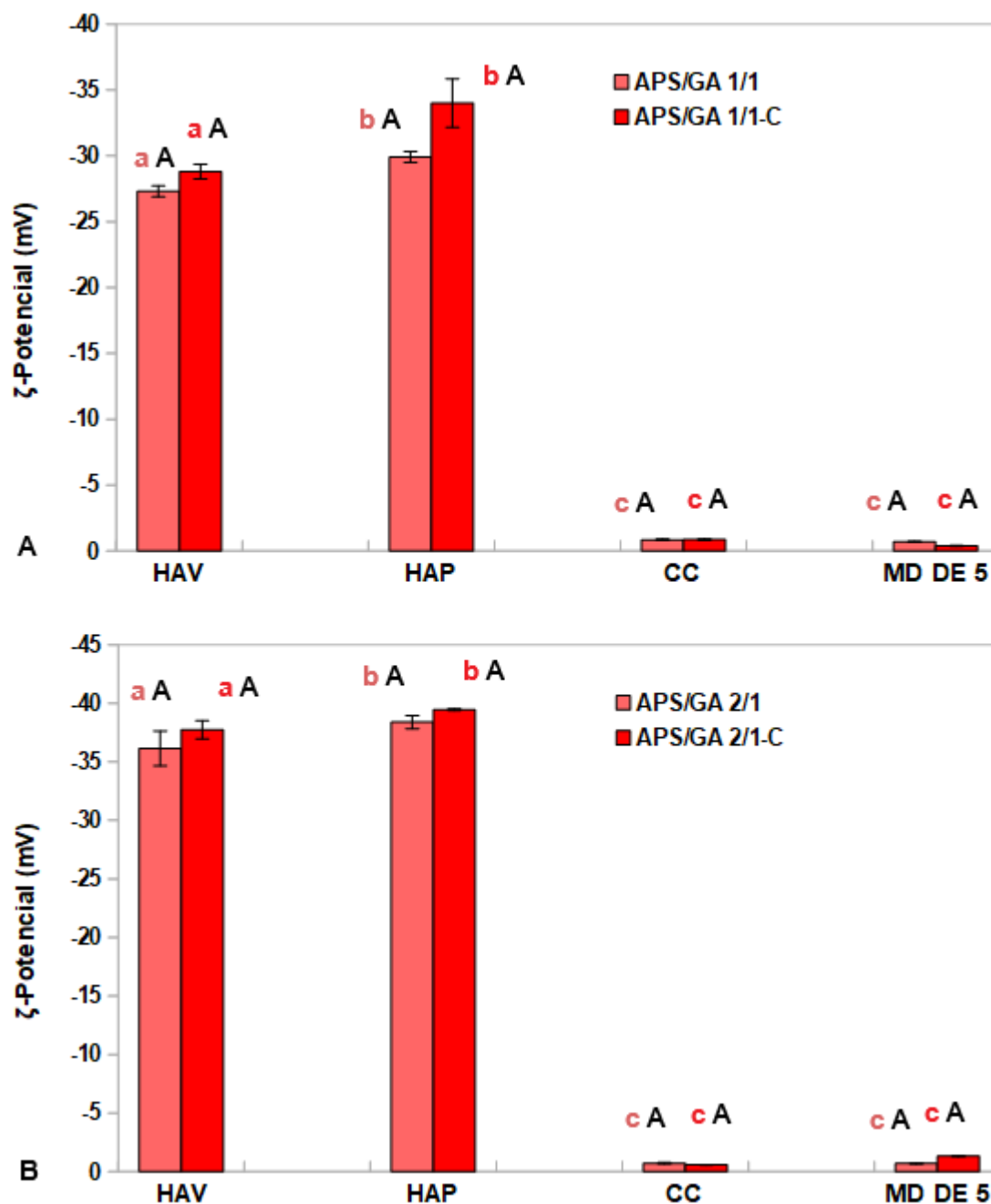
añadieron más cargas a los sistemas luego de la incorporación de maltodextrina (MD DE 5), como lo reflejan los cambios no significativos ( $p > 0.05$ ) en el  $\zeta$ -Potencial. Esto último también fue observado por Julio *et al.* (2018), quienes informaron un efecto no significativo de la adición de maltodextrina sobre los valores  $\zeta$ -potenciales en emulsiones formuladas con aceite de chía.

La repulsión electrostática es uno de los principales mecanismos para la estabilización de las emulsiones alimentarias debido a la carga de biopolímeros adsorbidos sobre la interfaz O/W (Julio *et al.*, 2018). Sin embargo, la estabilidad de las gotitas de aceite recubiertas con el complejo APS + GA no sólo puede ser causada por repulsiones electrostáticas, dados los valores de  $\zeta$ -Potencial observados en condiciones de coacervación compleja:  $-1.33 \pm 0.05$  mV (relación 2/1 APS/GA) y  $-0.38 \pm 0.02$  mV (relación 1/1 APS/GA). Gharsallaoui *et al.* (2010) realizaron observaciones similares para emulsiones estabilizadas por complejos de aislado proteico de guisante-pectina. A pH = 2.4, el valor absoluto para el  $\zeta$ -Potencial fue de alrededor de 2.8 mV. Los autores sugirieron la repulsión estérica entre las gotas como mecanismo plausible, el cual también puede explicar la estabilidad observada en las presentes emulsiones en condiciones de coacervación compleja. De hecho, se ha informado que pequeñas gotas de aceite (diámetro medio  $< 50 \mu\text{m}$ ) podrían encapsularse en una matriz de coacervado complejo más fácilmente que las gotas grandes, formando una película gruesa homogénea sobre la superficie de las gotas de aceite (Ach *et al.*, 2015).

**Tabla III.3.** ANOVA multifactorial para  $\zeta$ - potencial en suspensiones conformadas por mezclas de materiales de pared y en emulsiones.

<b>Factor</b>	<b>Gl</b>	<b>Suma de cuadrados</b>
Etapa (A)	3	8855.190***
Relación APS/GA (B)	1	130.205***
Aceite (C)	1	8.939**
A x B	1	126.040***
A x C	3	9.184*
B x C	3	0.851
Residual	19	12.292
Total (corregido)	31	9142.440

Relación APS/GA (p/p),  $\zeta$ - potencial (mV). Gl, grados de libertad; Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .



**Figura III.13.** ζ-Potencial en dispersiones sin aceite y emulsiones a través de los pasos de preparación. **(A)**

1/1 APS/GA (p/p) y **(B)** 2/1 APS/GA (p/p). La leyenda de las emulsiones incluye "C", que significa incorporación de aceite de chía. Pasos del proceso: HAV: homogeneización a alta velocidad, HAP: homogeneización a alta presión, CC: coacervación compleja, MD DE 5: adición de maltodextrina DE 5. Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para dispersiones sin aceite o emulsiones están señaladas con un color único. Las letras minúsculas indican diferencias significativas entre las etapas. Las letras mayúsculas en negrita muestran diferencias significativas entre las dispersiones sin aceite y las emulsiones en cada paso.

### 3.3.2.1.3 **Propiedades reológicas**

Se evaluaron las propiedades de flujo dependiente del tiempo y viscoelásticas en dispersiones sin aceite y emulsiones. Tal como se analizó para las propiedades de las secciones **3.3.2.1.1** y **3.3.2.1.2**, las contribuciones de la etapa del proceso, la relación APS/GA, la presencia del aceite y sus interacciones, se evaluaron mediante técnicas ANOVA multifactorial. Los resultados se muestran en la **Tabla III.4**.

#### 3.3.2.1.3.1 Propiedades de flujo dependiente del tiempo

Las **Figuras III.14A-B** exhiben la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla para los materiales encapsulantes individuales. A su vez, las **Figuras III.15A-B** (HAV y HAP) y **III.16A-B** (CC y MD DE 5) muestran esta misma relación para dispersiones sin aceite y emulsiones, a través de las etapas de preparación. Para una mayor claridad de las figuras, sólo se representan las curvas de ascenso (*UP*) y descenso de la tasa de corte (*DOWN*), y no el período de mantenimiento durante 1 minuto (*HOLD*). Los parámetros de la ley de potencia ( $K$ ,  $n$ ) para las curvas ascendentes (esfuerzo cortante,  $\tau$  versus velocidad de cizalla,  $\dot{\gamma}^*$ ), el coeficiente de determinación correspondiente ( $R^2$ ), la viscosidad aparente a  $100 \text{ s}^{-1}$  ( $\eta_{100}$ ) y el área del *loop* de histéresis (*AH*) calculada a partir de las curvas  $\tau$  versus  $\dot{\gamma}^*$ , se presentan en las **Tablas III.5** (materiales de pared individuales) y **III.6** (resto de los sistemas dispersos a lo largo de las etapas de preparación). Como puede observarse en las figuras y tablas, todos los sistemas exhibieron un comportamiento pseudoplástico ( $n < 1$ ) y los datos reológicos se ajustaron con éxito a la ley de potencia ( $R^2 > 0.90$ ). Este comportamiento se debió a la inclusión de APS en las formulaciones ( $n = 0.321-0.336$ ) (**Figura III.14A, Tabla III.5**), dado que las suspensiones de GA y MD DE 5 exhibieron un comportamiento newtoniano ( $n > 0.950$ ) dentro del rango de tasas de corte estudiado (**Figura III.14B, Tabla III.5**). Estas observaciones estuvieron de acuerdo con Di Battista *et al.* (2015) para GA, Siemons *et al.* (2020) para MD DE 5, y con Li *et al.* (2017) para suspensiones de APS. Además, otra característica compartida por los sistemas, como consecuencia de la presencia de APS, fue el *AH* distinto de cero, lo cual indica un comportamiento reológico dependiente del tiempo (Liu *et al.*, 2017).

La etapa de proceso, así como las interacciones con la relación APS/GA y la presencia del aceite ejercieron una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre  $K$ ,  $n$ ,  $\eta_{100}$  y *AH* (**Tabla III.4**). La primera característica sobresaliente es el aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en  $K$ ,  $\eta_{100}$  y *AH* (**Tabla III.6**) desde la etapa de HAV a la de HAP en dispersiones sin aceite y emulsiones. Luego del tratamiento de HAP, disminuye significativamente el tamaño de gota (sección **3.3.2.1.1**). A su vez, la influencia de las interacciones repulsivas sobre la reología de los sistemas dispersos depende de la separación



y tamaño de gota. En caso de gotas pequeñas rodeadas por una gruesa capa de biopolímeros, el efecto de las fuerzas repulsivas puede aumentar significativamente la viscosidad del sistema (McClements, 1999), explicando los incrementos significativos ( $p \leq 0.05$ ) en  $K$  y  $\eta_{100}$ . De hecho, por encima del pH de coacervación compleja, APS y GA se encuentran cargados negativamente y existe compatibilidad termodinámica limitada entre ambos biopolímeros (Rodríguez Patino y Pilosof, 2011). La repulsión establecida entre los componentes podría explicar la menor recuperación estructural bajo los esfuerzo de cizalla, tal como lo reflejan los mayores valores de  $AH$  en comparación con el resto de las etapas de preparación.

En la etapa de CC, el  $\zeta$ -Potencial de los complejos es cercano a cero. Se favorecen las interacciones interpartícula sobre aquellas partícula-solvente, por lo que se expulsa agua al seno de la suspensión (Rodríguez Patino y Pilosof, 2011; Ach *et al.*, 2015). Esta liberación del solvente explicaría la reducción significativa en  $K$  y  $\eta_{100}$ . A su vez, al verse incrementada la interacción entre APS y GA, se observa una mayor recuperación estructural frente a la cizalla, por lo que  $AH$  disminuye ( $p \leq 0.05$ ).

La adición de MD DE 5 tiene un papel clave en las formulaciones, así como en su posterior secado por atomización. Recientemente, se ha demostrado que las maltodextrinas de bajo valor de dextrosa equivalente (principalmente DE 5) producen gotas con una pared elástica al comienzo del período de velocidad decreciente durante el secado, resistiendo así la compresión de la superficie de una manera más eficiente que las maltodextrinas de mayor valor de DE ( $\geq 21$ ) (Siemons *et al.*, 2020). En el presente estudio, esta incorporación condujo a un aumento de  $K$  y  $\eta_{100}$ , aunque no fue significativo ( $p > 0.05$ ) para algunos sistemas (**Tabla III.6**). El beneficio más importante obtenido fue la reducción significativa ( $p \leq 0.05$ ) en  $AH$ . Esto puede atribuirse a las zonas de unión multifuncionales proporcionadas por maltodextrinas de baja DE (Chronakis, 1998), las cuales mejorarían la recuperación estructural de los sistemas al aumentar las interacciones entre sus componentes.

Con respecto a la relación APS/GA, se evidenciaron aumentos significativos ( $p \leq 0.05$ ) en  $K$ ,  $\eta_{100}$  y  $AH$  con un mayor contenido de proteínas. Sin embargo, no se observó una influencia significativa ( $p > 0.05$ ) sobre el índice de flujo,  $n$  (**Tabla III.4**). Los aumentos pueden explicarse por un mayor cruzamiento entre las moléculas de proteína a una concentración más alta, causando más fricción intermolecular (Liu *et al.*, 2017).

El comportamiento reológico de las emulsiones a través de las etapas de preparación fue similar al exhibido por las dispersiones sin aceite, dado que la viscosidad de cualquier emulsión es directamente proporcional a la de la fase continua (McClements, 2015). No obstante, la presencia del aceite produjo aumentos significativos en los valores de  $K$ ,  $\eta_{100}$  y  $AH$ , y una reducción en  $n$  en comparación con las dispersiones sin aceite ( $p \leq 0.05$ ). La adición de gotas de aceite perturba el

flujo del fluido, promoviendo así una mayor disipación de energía (McClements, 1999; Dickinson, 2008).

Finalmente, las correlaciones significativas para observar con respecto a las propiedades reológicas de las emulsiones son las halladas entre  $D [3,2]$  y  $K$  ( $r = -0.7318$ ,  $p = 0.0013$ ),  $\eta_{100}$  ( $r = -0.7022$ ,  $p = 0.0024$ ) y  $AH$  ( $r = -0.5867$ ,  $p = 0.0169$ ). Estas correlaciones reflejan el incremento de la viscosidad de las emulsiones debido a las interacciones repulsivas, que aumentan cuando se producen pequeñas gotas (Dickinson, 2008). Además,  $\eta_{100}$  se correlacionó significativamente con el valor de  $Span$  ( $r = -0.6918$ ,  $p = 0.0030$ ). Cuanto menos polidispersas las gotas de aceite, menos eficiente es su empaquetamiento y se generan estructuras abiertas tridimensionales que ocupan todo el espacio y aumentan la viscosidad del sistema. Por el contrario, cuanto mayor sea el valor de  $Span$ , más eficiente será el empaque de las gotas y menor la viscosidad (McClements, 1999).

#### **3.3.2.1.3.2 *Propiedades viscoelásticas***

Los espectros mecánicos de las suspensiones de APS se muestran en la **Figura III.17**. Por otra parte, los espectros de las dispersiones sin aceite y emulsiones a través de las etapas de preparación se representan en las **Figuras III.18A-B** (HAV y HAP) y **III.19A-B** (CC y MD DE 5). Los parámetros del modelo de Friedrich y Heymann ( $A$ ,  $\alpha$ ) y el coeficiente de determinación correspondiente ( $R^2$ ) se muestran en las **Tablas III.7** (suspensiones de APS) y **III.8** (resto de los sistemas dispersos a lo largo de las etapas de preparación).

La presencia del aceite, la relación APS/GA y sus interacciones ejercieron una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre las propiedades viscoelásticas. En cuanto a la etapa del proceso, sólo la interacción con la presencia del aceite fue significativa ( $p \leq 0.05$ ) (**Tabla III.4**). Se evidenciaron características especiales. Principalmente, la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) en todos los sistemas disminuyó casi linealmente con la frecuencia, lo cual sugiere un comportamiento pseudoplástico. Segundo, dentro del rango de frecuencia analizado se observó un comportamiento de geles, con dominancia del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) sobre el de pérdida ( $G''$ ), lo cual puede atribuirse a la presencia de la proteína (González *et al.*, 2019) dado que GA y MD DE 5 se comportaron como fluidos newtonianos y sin estructura (McClements, 1999). No se encontraron puntos de cruce dentro del rango de frecuencia estudiado (Hasanvand y Rafe, 2018), a excepción de dos sistemas con una relación 1/1 APS/GA a altas frecuencias: la dispersión sin aceite después de la etapa de HAV (**Figura III.18A**) y la emulsión luego de CC (**Figura III.19A**). Esto último puede indicar que la aplicación de una mayor frecuencia oscilatoria debilita la estructura original del gel, volviéndola más abierta (Anvari y Chung, 2016). Además, los espectros mecánicos de las suspensiones de APS evidenciaron un aumento de ambos módulos con frecuencia, y un cruce hacia el final del rango de frecuencia estudiado cuando hubo menos proteína presente (**Figura**

III.17). Por lo tanto, estas últimas observaciones pueden explicar los puntos de cruce observados en los dos sistemas con la relación 1/1 APS/GA.

El modelo de Friedrich y Heymann (Friedrich y Heymann, 1988) ajustó adecuadamente los datos de  $\eta^*$  ( $R^2 > 0.98$ ) (Tablas III.7 y III.8). La fuerza del gel se determinó mediante el parámetro de rigidez del material ( $A_G$ ). Se observó un aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en todos los sistemas, desde la etapa de HAV a la de HAP, posiblemente atribuido a las mayores interacciones repulsivas que también afectaron propiedades como  $K$ ,  $\eta_{100}$  y  $AH$ . De hecho, los valores de  $A_G$  superiores se observaron para la etapa de HAP. Después de la CC y la adición de MD DE 5, se redujeron las fuerzas netas de repulsión, disminuyendo así la resistencia del gel en comparación con la etapa de HAP (Hasanvand y Rafe, 2018). Esto se reflejó en valores de  $A_G$  significativamente más bajos ( $p \leq 0.05$ ).

La siguiente propiedad analizada es la función de orden de relajación ( $\alpha$ ), la cual varía entre 1 para líquidos viscoelásticos a baja frecuencia y 0 para materiales sólidos (Dong y Cui, 2019). Cuanto menor es este valor, mayor es el número de interacciones (Gabriele *et al.*, 2001). Se encontraron valores entre 0.014-0.203, evidenciando el comportamiento elástico típicamente observado en sistemas similares a un gel (Lorenzo *et al.*, 2011). Se obtuvieron valores de  $\alpha$  significativamente más bajos ( $p \leq 0.05$ ) para CC, en comparación con el resto de las etapas. El aumento de las interacciones electrostáticas dentro de la estructura del gel puede explicar este hallazgo (Hasanvand y Rafe, 2018). Curiosamente, Dong y Cui (2019) prepararon coacervados complejos APS + GA, pero con un contenido total de sólidos del 1%. Cuando la proteína no se sometió a tratamiento térmico, los valores registrados para  $\alpha$  fueron cercanos a 1, evidenciando un comportamiento similar a un líquido. Lo contrario se observó en esta investigación, lo cual puede atribuirse al mayor contenido sólidos empleado.

Un mayor contenido de proteína afectó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) el parámetro  $A_G$ . En lo que respecta a la incorporación del aceite, es importante señalar los efectos sobre  $\alpha$ . Resultaron evidentes diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) en las medias entre dispersiones sin aceite (0.144) y emulsiones (0.082). Las interacciones físicas entre el aceite y los materiales de la pared (Tavares y Zapata Noreña, 2019), además de las múltiples interacciones coloidales que se establecen entre gotas de aceite (Quintana, 2003), pueden implicar un mayor número de interacciones en emulsiones, en comparación con las dispersiones sin aceite, generando como consecuencia una reducción del parámetro  $\alpha$ .

**CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja**

**Tabla III.4.** ANOVA multifactorial para propiedades reológicas de suspensiones conformadas por mezclas de materiales de pared y de emulsiones.

<b>Factor</b>	<b>Gl</b>	<b>Suma de cuadrados</b>					
		<b>K</b>	<b>n</b>	$\eta_{100}$	<b>AH</b>	<b>A<sub>G</sub></b>	<b><math>\alpha</math></b>
Etapa (A)	3	43.658***	0.041***	0.017***	346825.000***	3498.830***	0.004
Relación APS/GA (B)	1	23.400***	0.001	0.026***	239288.000***	3114.290***	0.003*
Aceite (C)	1	34.729***	0.012***	0.031***	173194.000***	1898.400***	0.031***
A x B	3	24.590***	0.026***	0.008***	60180.600**	100.412***	0.000
A x C	1	0.138	0.008**	0.001*	108949.000***	1428.930***	0.015***
C x B	3	15.539***	0.022***	0.014***	49127.400***	59.860**	0.008***
Residual	19	7.343	0.013	0.002	48969.200	100.412	0.009
Total (corregido)	31	149.397	0.122	0.098	1.026E6	10470.800	0.070

Relación APS/GA (p/p); K, índice de consistencia (Pa.s<sup>n</sup>); n, índice de flujo;  $\eta_{100}$ , viscosidad aparente a 100 s<sup>-1</sup> (Pa.s); AH, área de histéresis (Pa/s); A<sub>G</sub>, parámetro de rigidez del material (Pa.rad<sup>- $\alpha$</sup> .s <sup>$\alpha$</sup> );  $\alpha$ , función de orden de relajación. Gl, grados de libertad. Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001.

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

**Tabla III.5.** Propiedades reológicas dependientes del tiempo para los materiales encapsulantes.

<b>Material encapsulante</b>	<b>K</b>	<b>n</b>	<b><math>\eta_{100}</math></b>	<b>AH</b>	<b>R<sup>2</sup> (ley de la Potencia)</b>
APS (relación 1/1 APS/GA)	0.738 <sup>b</sup> ±0.070	0.366 <sup>a</sup> ±0.030	0.043 <sup>b</sup> ±0.002	57.627 <sup>a</sup> ±0.250	0.975
APS (relación 2/1 APS/GA)	4.087 <sup>c</sup> ±0.200	0.333 <sup>a</sup> ±0.017	0.193 <sup>d</sup> ±0.001	415.134 <sup>b</sup> ±1.193	0.993
GA (relación 1/1 APS/GA)	0.228 <sup>a</sup> ±0.011	0.966 <sup>b</sup> ±0.011	0.195 <sup>d</sup> ±0.002	-	0.999
GA (relación 2/1 APS/GA)	0.093 <sup>a</sup> ±0.001	0.940 <sup>b</sup> ±0.046	0.073 <sup>c</sup> ±0.000	-	0.999
MD DE 5	0.030 <sup>a</sup> ±0.003	0.965 <sup>b</sup> ±0.028	0.026 <sup>a</sup> ±0.001	-	0.999

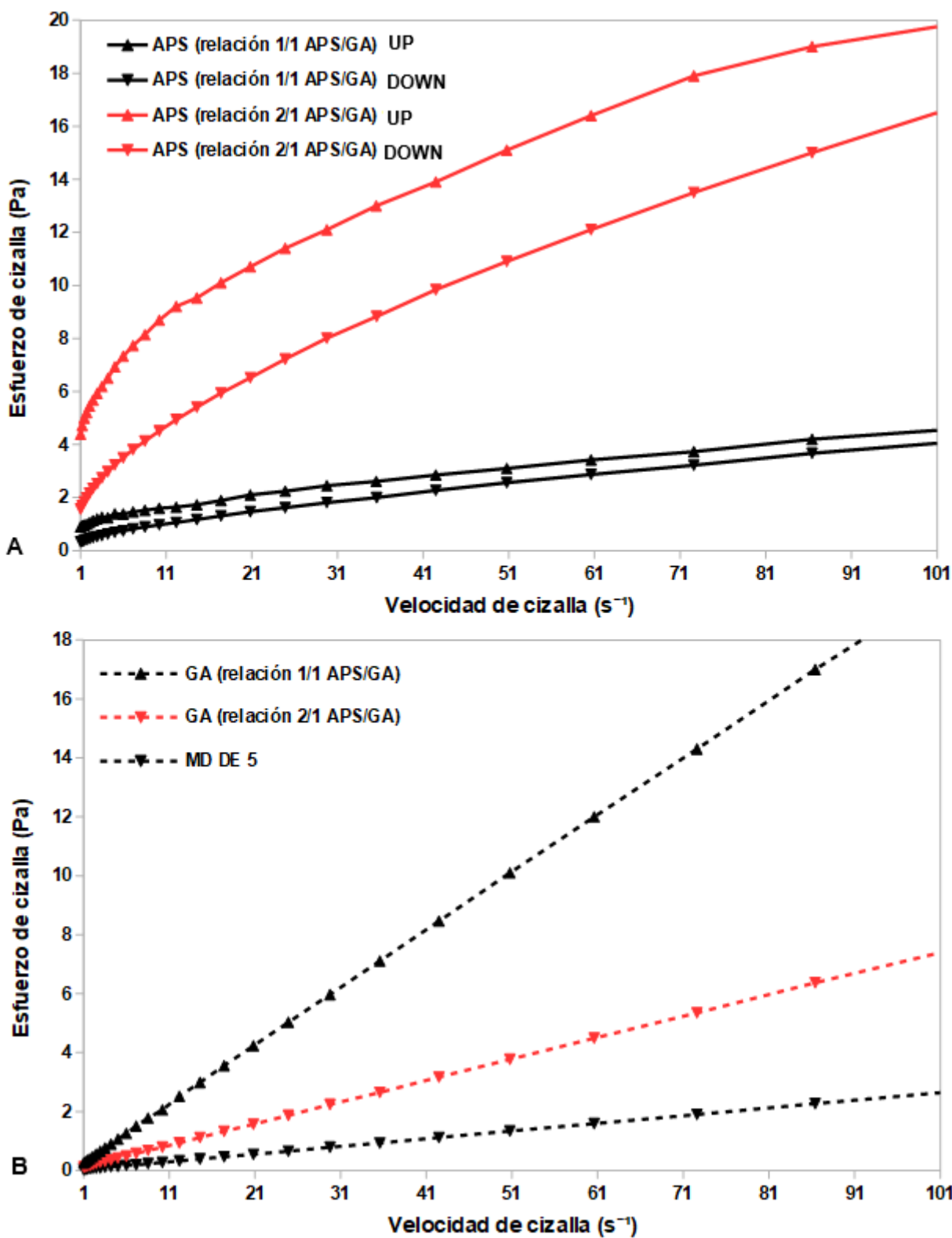
APS, aislado proteico de soja; GA, goma arábica; Relación APS/GA (p/p); K, índice de consistencia (Pa.s<sup>n</sup>); n, índice de flujo;  $\eta_{100}$ , viscosidad aparente a 100 s<sup>-1</sup> (Pa.s); AH, área de histéresis (Pa/s). Valor medio (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas en columnas indican diferencias estadísticamente significativas (p≤0.05) entre materiales.

**CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja**

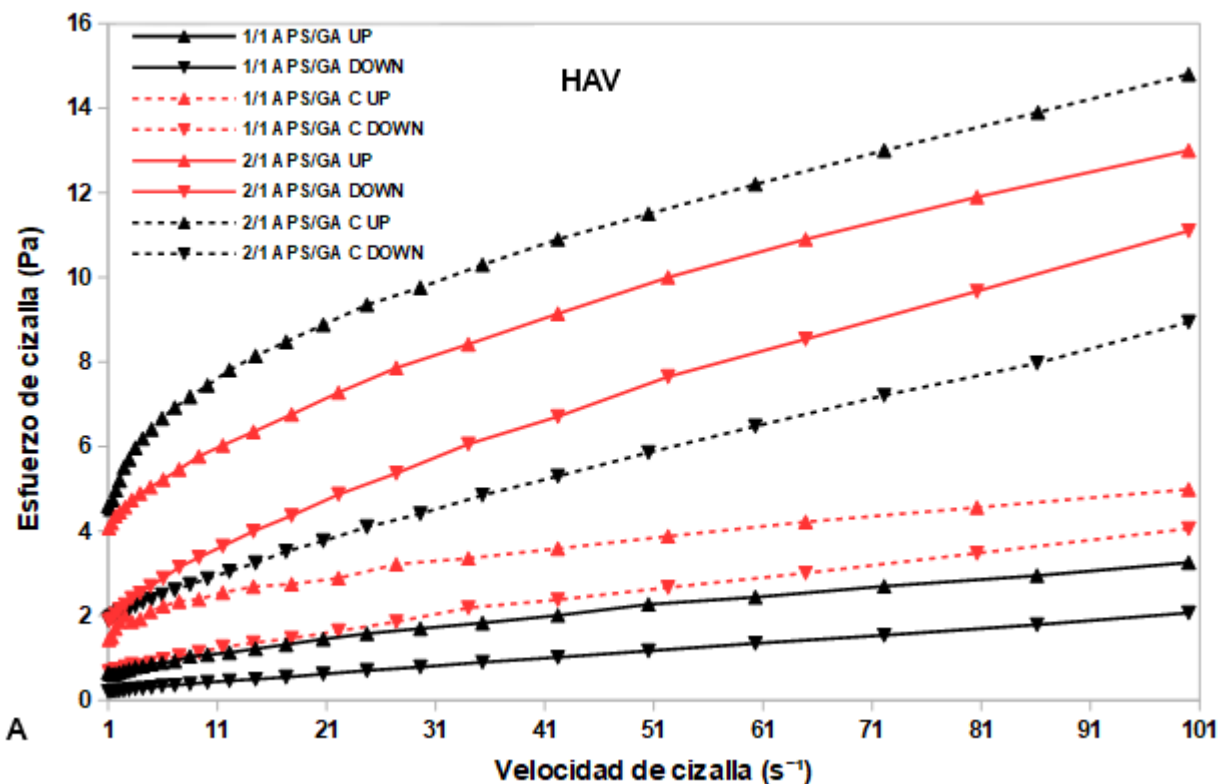
**Tabla III.6.** Propiedades reológicas dependientes del tiempo en suspensiones conformadas por materiales de pared (MP) y en emulsiones (E), para distintas relaciones APS/GA a lo largo de las etapas de preparación.

		<i>K</i>		<i>n</i>		$\eta_{100}$		<i>AH</i>		<i>R</i> <sup>2</sup> (MP)	<i>R</i> <sup>2</sup> (E)
		MP	E	MP	E	MP	E	MP	E		
<b>APS/GA 1/1</b>	<b>HAV</b>	0.457 <sup>aA</sup> ±0.055	1.506 <sup>aB</sup> ±0.049	0.401 <sup>aB</sup> ±0.043	0.233 <sup>aA</sup> ±0.018	0.033 <sup>aA</sup> ±0.002	0.049 <sup>aB</sup> ±0.001	100.761 <sup>cA</sup> ±0.649	115.102 <sup>cB</sup> ±1.962	0.980	0.983
	<b>HAP</b>	1.412 <sup>bA</sup> ±0.133	4.265 <sup>cB</sup> ±0.114	0.330 <sup>aA</sup> ±0.036	0.298 <sup>bA</sup> ±0.010	0.063 <sup>bA</sup> ±0.000	0.174 <sup>dB</sup> ±0.002	125.540 <sup>dA</sup> ±2.376	303.384 <sup>dB</sup> ±1.423	0.966	0.992
	<b>CC</b>	1.254 <sup>bA</sup> ±0.077	3.145 <sup>bB</sup> ±0.080	0.329 <sup>aA</sup> ±0.022	0.314 <sup>bA</sup> ±0.010	0.062 <sup>bA</sup> ±0.000	0.140 <sup>bB</sup> ±0.000	32.651 <sup>bA</sup> ±0.890	77.566 <sup>bB</sup> ±0.051	0.987	0.991
	<b>MD DE 5</b>	1.158 <sup>bA</sup> ±0.165	3.173 <sup>bB</sup> ±0.233	0.379 <sup>aA</sup> ±0.053	0.315 <sup>bA</sup> ±0.028	0.077 <sup>cA</sup> ±0.000	0.150 <sup>cB</sup> ±0.000	24.615 <sup>aA</sup> ±0.531	62.605 <sup>aB</sup> ±1.421	0.968	0.978
<b>APS/GA 2/1</b>	<b>HAV</b>	2.836 <sup>bA</sup> ±0.287	4.235 <sup>cB</sup> ±0.115	0.343 <sup>aA</sup> ±0.038	0.256 <sup>bA</sup> ±0.010	0.128 <sup>bA</sup> ±0.002	0.136 <sup>bA</sup> ±0.011	211.714 <sup>cA</sup> ±3.798	553.695 <sup>bB</sup> ±1.279	0.946	0.991
	<b>HAP</b>	3.957 <sup>cA</sup> ±0.218	10.038 <sup>dB</sup> ±0.188	0.216 <sup>bA</sup> ±0.033	0.227 <sup>bA</sup> ±0.007	0.152 <sup>cA</sup> ±0.002	0.248 <sup>cB</sup> ±0.002	221.897 <sup>cA</sup> ±13.241	693.092 <sup>cB</sup> ±0.860	0.973	0.992
	<b>CC</b>	1.902 <sup>aA</sup> ±0.032	2.041 <sup>aA</sup> ±0.115	0.373 <sup>aA</sup> ±0.005	0.400 <sup>aA</sup> ±0.016	0.107 <sup>aA</sup> ±0.001	0.132 <sup>aA</sup> ±0.001	138.584 <sup>bA</sup> ±6.174	163.279 <sup>aB</sup> ±6.962	0.997	0.996
	<b>MD DE 5</b>	1.901 <sup>aA</sup> ±0.216	3.143 <sup>bB</sup> ±0.069	0.349 <sup>aA</sup> ±0.041	0.370 <sup>aA</sup> ±0.016	0.108 <sup>aA</sup> ±0.001	0.194 <sup>cB</sup> ±0.000	89.707 <sup>aA</sup> ±2.536	153.822 <sup>aB</sup> ±4.621	0.965	0.976

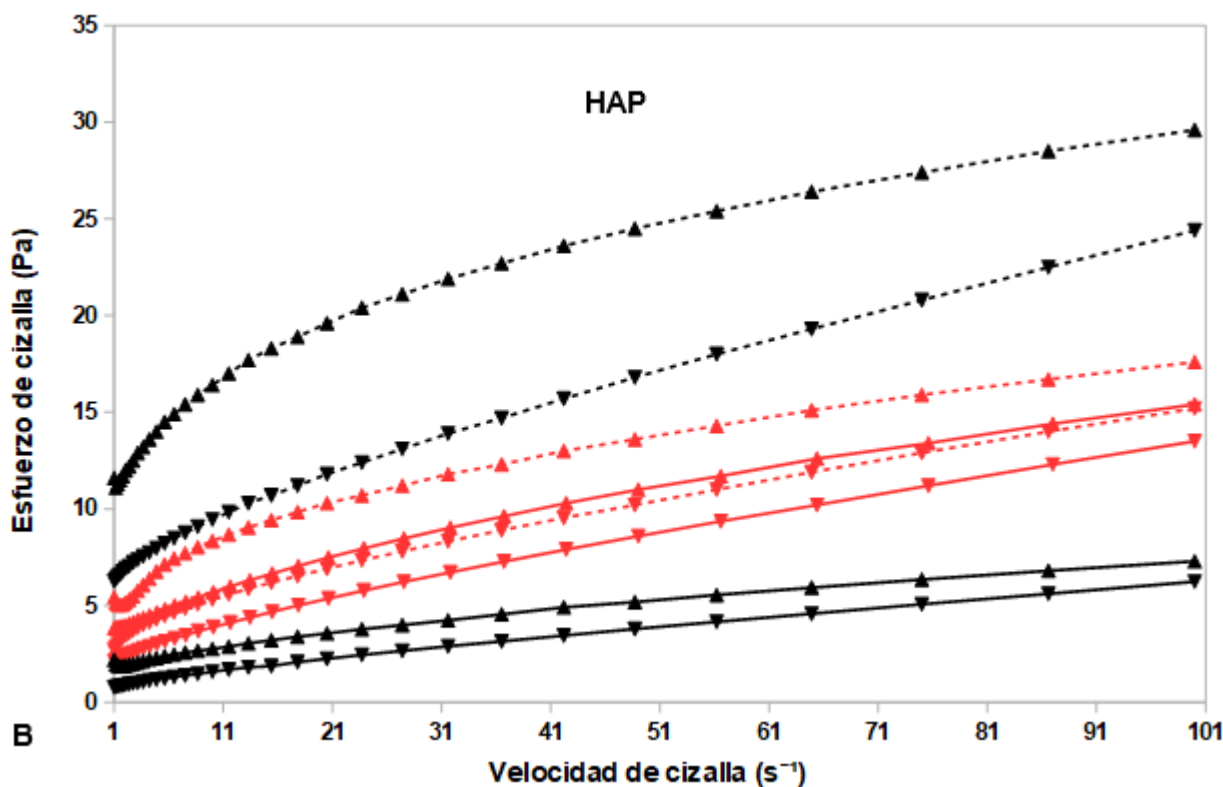
Relación APS/GA (p/p); Etapas de proceso, HAV: Homogeneización de alta velocidad, HAP: Homogeneización de alta presión, CC: Coacervación compleja, MD DE 5: Agregado de maltodextrina. *K*, índice de consistencia (Pa.s<sup>n</sup>); *n*, índice de flujo;  $\eta_{100}$ , viscosidad aparente a 100 s<sup>-1</sup> (Pa.s); *AH*, área de histéresis (Pa/s); *R*<sup>2</sup>, coeficiente de determinación para el modelo de Ley de potencia. Valor medio (*n* = 3) ± desvío estándar. Para cada relación APS/GA, las letras minúsculas en columnas indican diferencias estadísticamente significativas (*p*≤0.05) entre las etapas del proceso; en cada fila, las letras mayúsculas indican diferencias significativas (*p*≤0.05) entre suspensiones de materiales de pared (MP) y emulsiones (E).



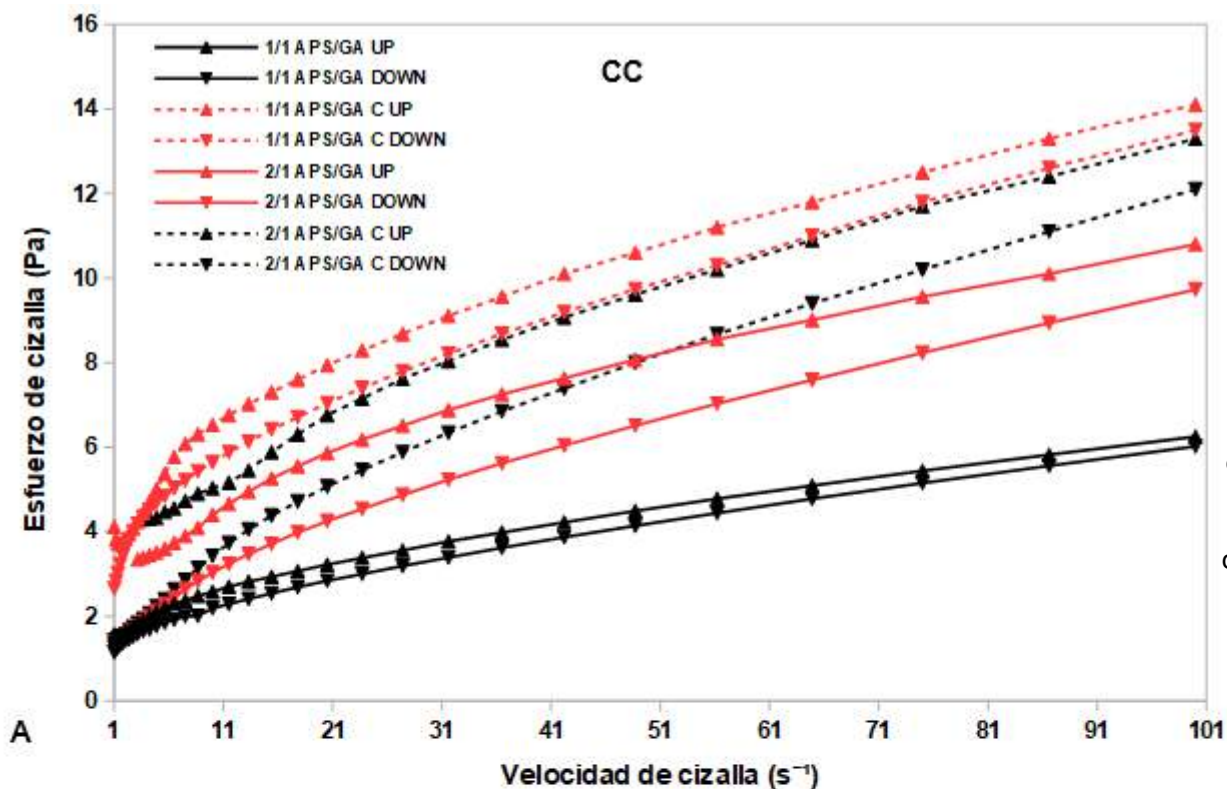
**Figura III.14.** Esfuerzo vs. velocidad de cizalla para suspensiones de materiales de pared. En el caso de APS y GA, se muestran curvas de las diferentes relaciones APS/GA (p/p). **(A)** fluidos pseudoplásticos, APS: aislado proteico de soja, **(B)** fluidos newtonianos, GA: goma arábica y MD DE 5: maltodextrina DE 5.



**Figura III.15.** Esfuerzo vs. velocidad de cizalla para dispersiones sin aceite y emulsiones con diferentes relaciones APS/GA (p/p). La leyenda de las emulsiones incluye "C", que significa incorporación de aceite de chía. **(A)** HAV: homogeneización a alta velocidad, **(B)** HAP: homogeneización de alta presión.

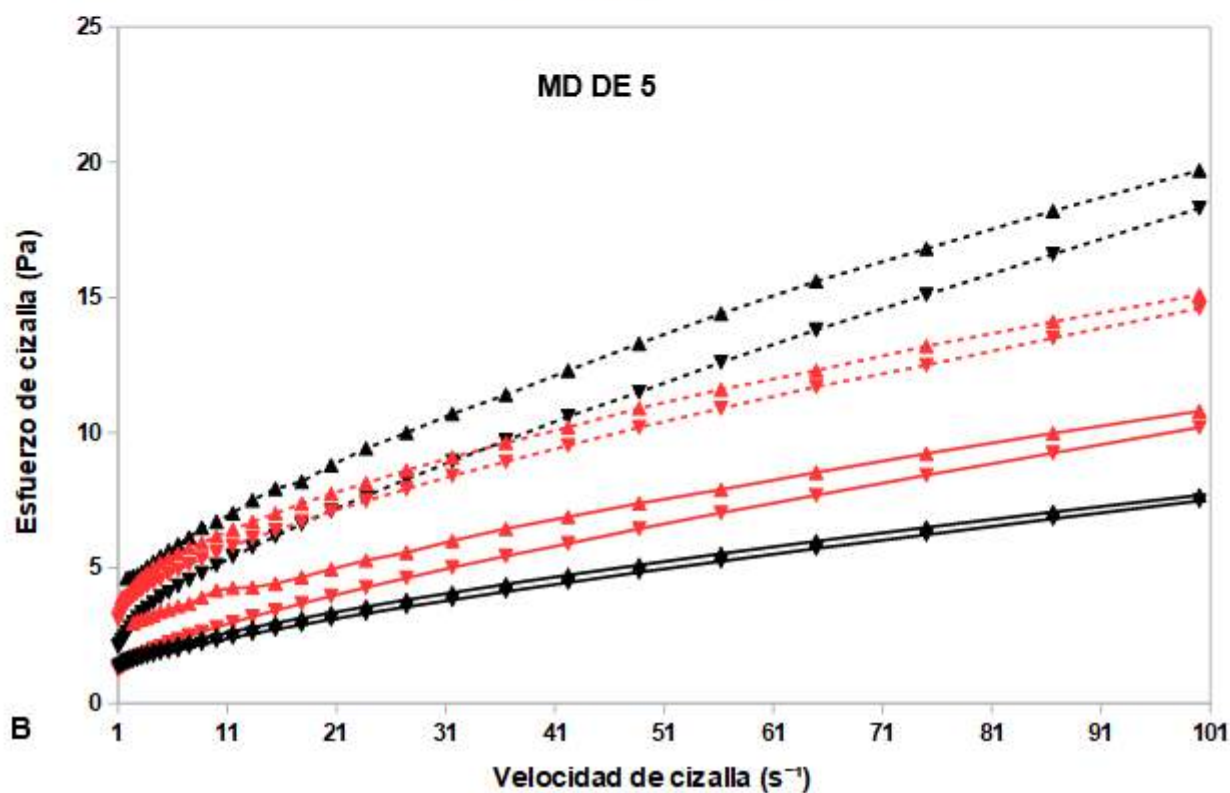






**Figura III.16.** Esfuerzo vs. velocidad de cizalla para dispersiones sin aceite y emulsiones con diferentes relaciones APS/GA (p/p).

La leyenda de las emulsiones incluye "C", que significa incorporación de aceite de chía. **(A)** CC: coacervación compleja, **(B)** MD DE 5: agregado de maltodextrina DE 5.



**Tabla III.7.** Propiedades viscoelásticas de los material encapsulantes.

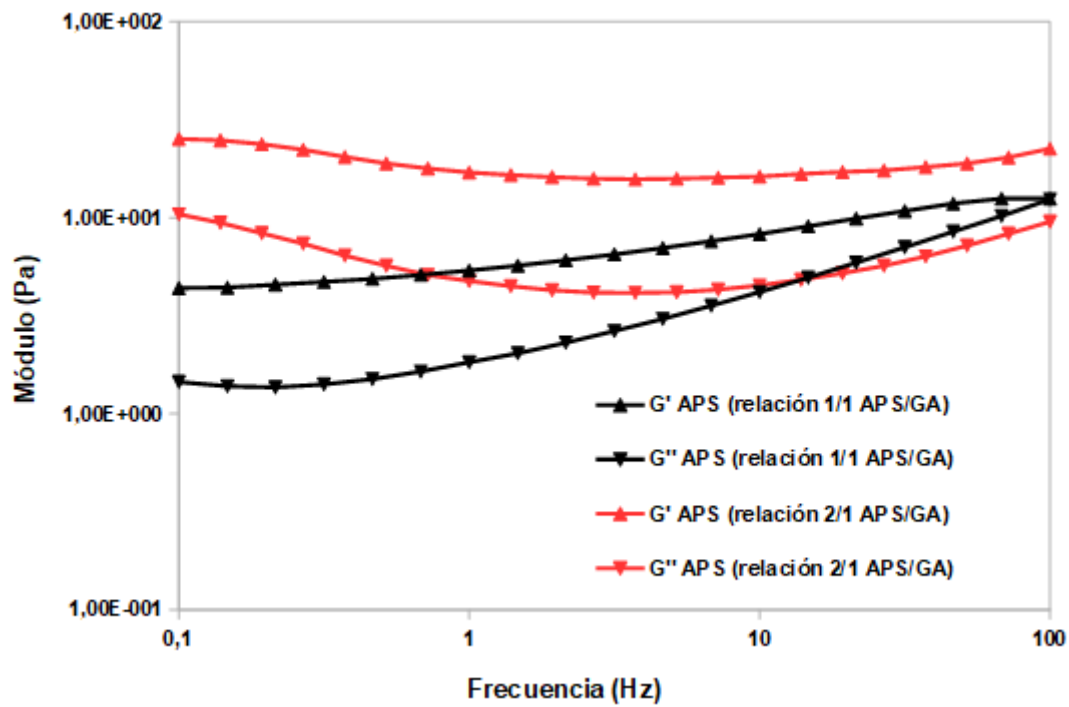
<b>Material encapsulante</b>	<b>A<sub>G</sub></b>	<b>α</b>	<b>R<sup>2</sup> (modelo de Friedrich y Heymann)</b>
APS (relación 1/1 APS/GA)	5.878 <sup>a</sup> ±0.345	0.202 <sup>b</sup> ±0.003	0.9974
APS (relación 2/1 APS/GA)	13.854 <sup>b</sup> ±0.773	0.112 <sup>a</sup> ±0.002	0.9979
GA (relación 1/1 APS/GA)	-	-	-
GA (relación 2/1 APS/GA)	-	-	-
MD DE 5	-	-	-

APS, aislado proteico de soja; GA, goma arábica; Relación APS/GA (p/p); A<sub>G</sub>, parámetro de rigidez del material (Pa.rad<sup>-α</sup>.s<sup>α</sup>); α, función de orden de relajación. Valor medio (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas en columnas indican diferencias estadísticamente significativas (p≤0.05) entre materiales.

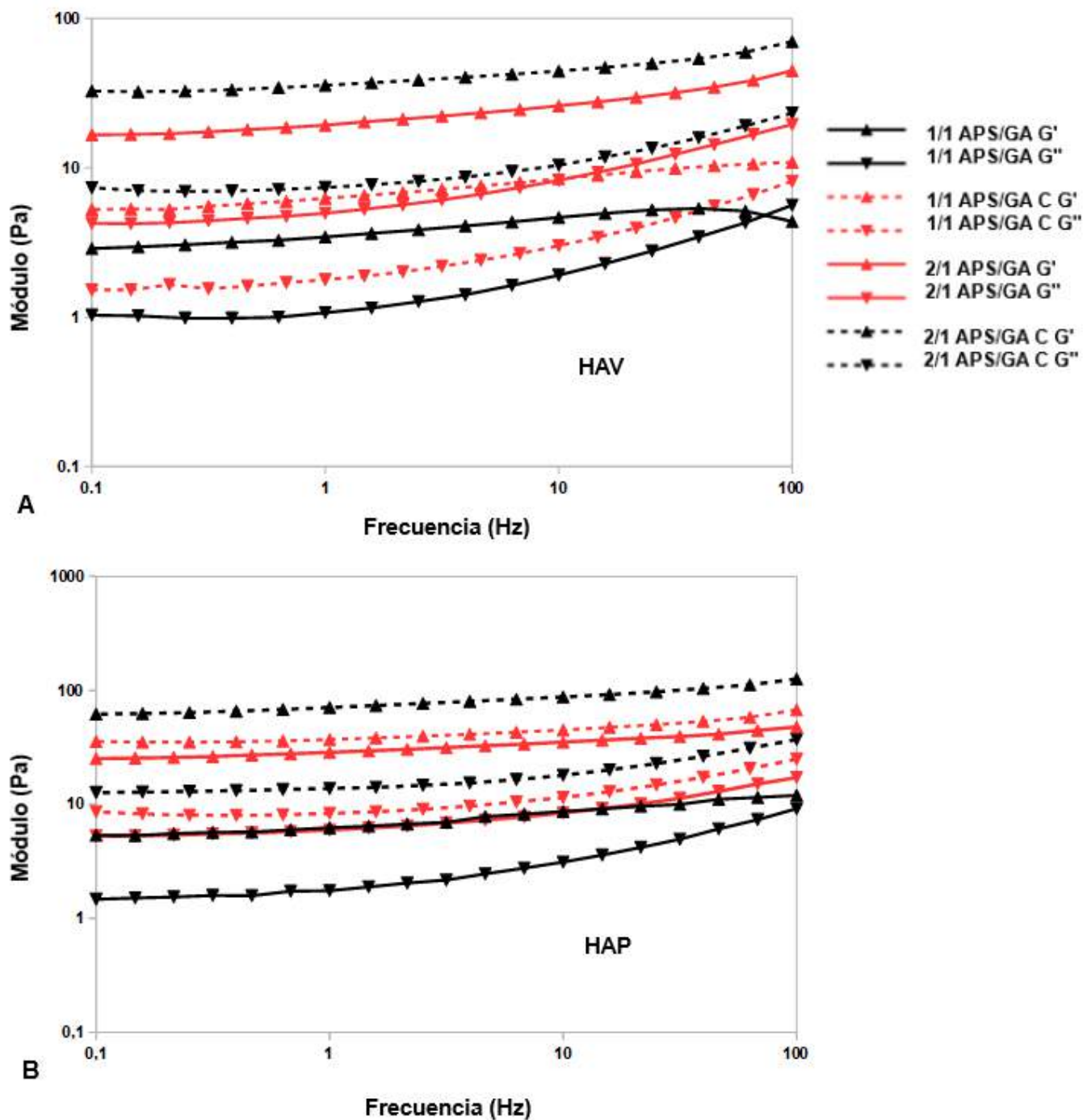
**Tabla III.8.** Propiedades viscoelásticas en suspensiones conformadas por materiales de pared (MP) y en emulsiones (E), para distintas relaciones APS/GA a lo largo de las etapas de preparación.

		<b>A<sub>G</sub></b>		<b>α</b>		<b>R<sup>2</sup> (MP)</b>	<b>R<sup>2</sup> (E)</b>
		<b>MP</b>	<b>E</b>	<b>MP</b>	<b>E</b>		
<b>APS/GA 1/1</b>	<b>HAV</b>	3.775 <sup>cA</sup> ±0.013	6.718 <sup>aB</sup> ±0.012	0.130 <sup>aB</sup> ±0.005	0.136 <sup>dA</sup> ±0.005	0.9996	0.9998
	<b>HAP</b>	6.823 <sup>dA</sup> ±0.018	39.797 <sup>cB</sup> ±0.021	0.146 <sup>bB</sup> ±0.008	0.091 <sup>cA</sup> ±0.008	0.9997	0.9997
	<b>CC</b>	2.422 <sup>bA</sup> ±0.018	9.610 <sup>bB</sup> ±0.023	0.203 <sup>cB</sup> ±0.007	0.014 <sup>aA</sup> ±0.000	0.9997	0.9998
	<b>MD DE 5</b>	1.546 <sup>aA</sup> ±0.072	9.116 <sup>bB</sup> ±0.018	0.196 <sup>cB</sup> ±0.030	0.061 <sup>bA</sup> ±0.007	0.9994	0.9994
<b>APS/GA 2/1</b>	<b>HAV</b>	20.895 <sup>cA</sup> ±0.020	37.846 <sup>cB</sup> ±0.020	0.144 <sup>dB</sup> ±0.030	0.107 <sup>dA</sup> ±0.008	0.9997	0.9997
	<b>HAP</b>	29.880 <sup>dA</sup> ±0.010	73.770 <sup>dB</sup> ±0.013	0.095 <sup>aB</sup> ±0.004	0.100 <sup>cA</sup> ±0.005	0.9999	0.9998
	<b>CC</b>	16.988 <sup>bA</sup> ±0.007	23.185 <sup>bB</sup> ±0.009	0.110 <sup>bB</sup> ±0.003	0.062 <sup>aA</sup> ±0.004	0.9999	0.9998
	<b>MD DE 5</b>	14.782 <sup>aA</sup> ±0.013	20.303 <sup>aB</sup> ±0.031	0.126 <sup>cB</sup> ±0.006	0.082 <sup>bA</sup> ±0.001	0.9999	0.999

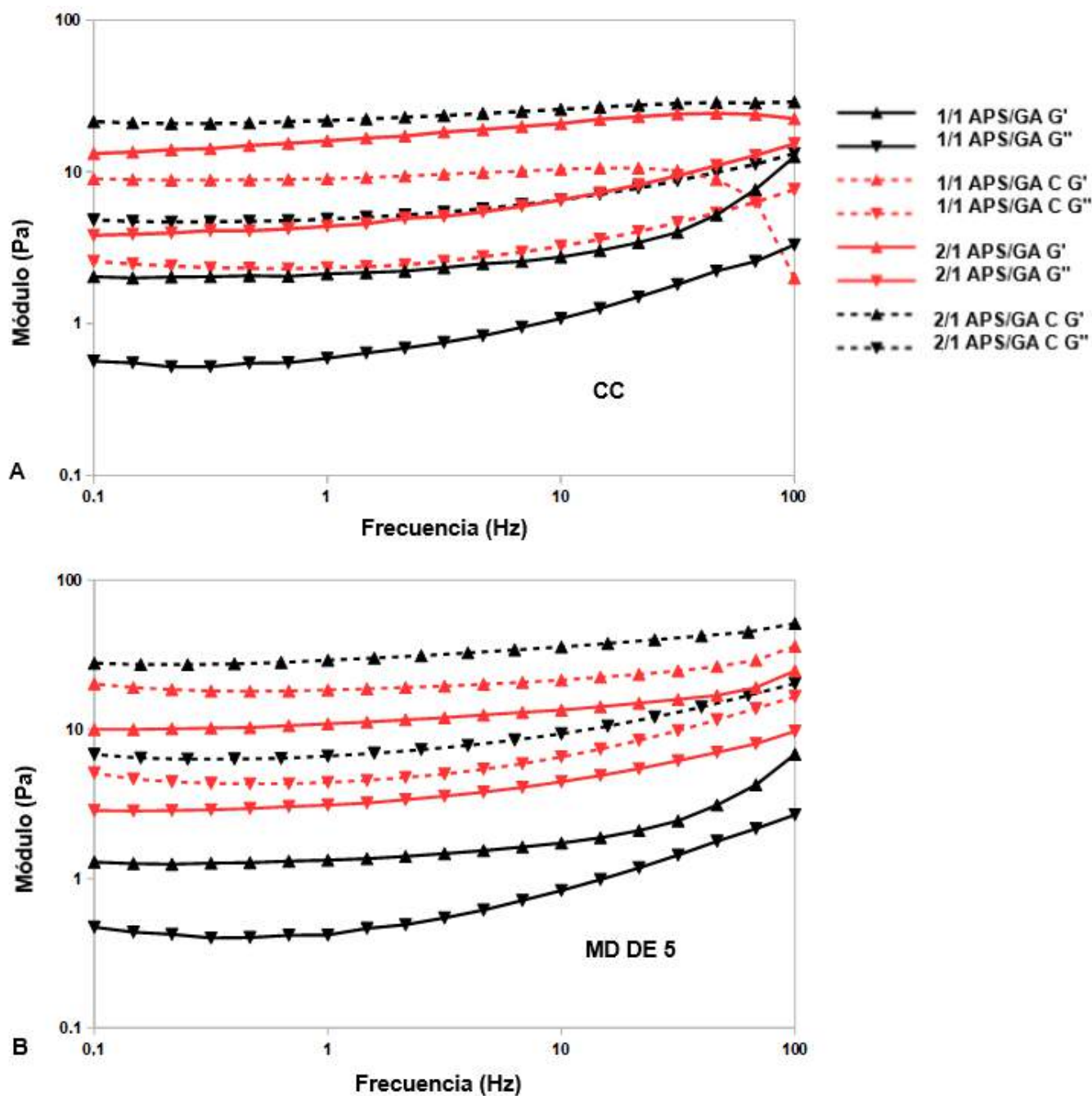
Relación APS/GA (p/p); Etapas de proceso, HAV: Homogeneización de alta velocidad, HAP: Homogeneización de alta presión, CC: Coacervación compleja, MD DE 5: Agregado de maltodextrina. A<sub>G</sub>, parámetro de rigidez del material (Pa.rad<sup>-α</sup>.s<sup>α</sup>); α, función de orden de relajación; R<sup>2</sup>, coeficiente de determinación para el modelo de Friedrich y Heymann. Valor medio (n = 3) ± desvío estándar. Para cada relación APS/GA, las letras minúsculas en columnas indican diferencias estadísticamente significativas (p≤0.05) entre las etapas del proceso; en cada fila, las letras mayúsculas indican diferencias significativas (p≤0.05) entre suspensiones de materiales de pared (MP) y emulsiones (E).



**Figura III.17.** Espectros mecánicos de las suspensiones de APS (aislado proteico de soja), utilizadas para obtener las distintas relaciones APS/GA p/p.



**Figura III.18.** Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) versus frecuencia para dispersiones sin aceite y emulsiones con diferentes relaciones APS/GA (p/p). La leyenda de las emulsiones incluye "C", que significa incorporación de aceite de chía. **(A)** HAV: homogeneización de alta velocidad, **(B)** HAP: homogeneización de alta presión.



**Figura III.19.** Módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y pérdida ( $G''$ ) versus frecuencia para dispersiones sin aceite y emulsiones con diferentes relaciones APS/GA (p/p). La leyenda de las emulsiones incluye "C", que significa incorporación de aceite de chía. **(A)** CC: coacervación compleja, **(B)** MD DE 5: agregado de maltodextrina DE 5.

### **3.3.3 PREPARACIÓN DE MICROCÁPSULAS Y MICROPARTÍCULAS SIN ACEITE DE CHÍA**

#### **3.3.3.1 Caracterización especial de microcápsulas con aceite de chía**

Las principales propiedades fisico-químicas estudiadas sólo para microcápsulas con aceite de chía (no micropartículas sin aceite) se muestran en la **Tabla III.9**. Los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , el valor de *Span* y la *SE* de las gotas de aceite en las emulsiones reconstituidas se analizaron de la misma manera que con las emulsiones originales, dado que proporcionan información valiosa sobre la estabilidad de las gotas de aceite durante los procesos de secado (Us-Medina *et al.*, 2018). La distribución de tamaño en emulsiones reconstituidas se muestra en la **Figura III.10**. Los valores de  $D [4,3]$ ,  $D [3,2]$ , *Span* y *SE* correspondientes a las emulsiones alimentadas al secador, se muestran entre paréntesis en la tabla. Se observaron diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre ambas relaciones APS/GA, así como entre las emulsiones originales y reconstituidas. Tras la atomización, los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , el valor de *Span* y la *SE* cambiaron significativamente ( $p \leq 0.05$ ) para la relación 1/1 APS/GA. Por otro lado, sólo se observaron cambios significativos ( $p \leq 0.05$ ) en el diámetro medio  $D [4,3]$  para la relación 2/1 APS/GA, que aumentó de  $16.85 \pm 0.26 \mu\text{m}$  a  $19.60 \pm 0.00 \mu\text{m}$ . Fenómenos de fisión y re-coalescencia de gotas ocurren durante la atomización (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015), y el predominio de este último fenómeno puede explicar el aumento en el diámetro  $D [4,3]$ . A su vez, la mayor viscosidad de la alimentación para la relación 2/1 en comparación con la relación 1/1 (**Tabla III.6**) podría haber ofrecido más resistencia a las fuerzas de desintegración (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

También se estudiaron el contenido de aceite superficial (*AS*) y la eficiencia de encapsulación (*EE*) de los polvos. Como se puede ver en la **Tabla III.9**, no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre ambas relaciones. Se registraron valores bajos de *AS* (<5%, b.s.) y *EE* > 80%. Ixtaina *et al.* (2015) y Us-Medina *et al.* (2018) informaron valores de *EE* similares para el aceite de chia microencapsulado.

Las siguientes propiedades analizadas fueron el aceite disponible (*AD*) y su composición de ácidos grasos después de la digestión *in vitro*. Muchos autores han discutido que los componentes no lipídicos, como las proteínas, los polisacáridos y las fibras, afectan la velocidad de digestión de los lípidos (Timilsena *et al.*, 2017). Por lo tanto, en una primera etapa, se determinó el aceite disponible *in vitro* para ser absorbido a través del tracto gastrointestinal. El aceite liberado se informó como un porcentaje (%) del aceite originalmente contenido en microcápsulas. En segundo lugar, se analizó la composición de ácidos grasos después de la digestión simulada. Se encontró una liberación del  $93.69 \pm 2.33\%$  y  $84.12 \pm 7.03\%$  respecto al aceite originalmente contenido en



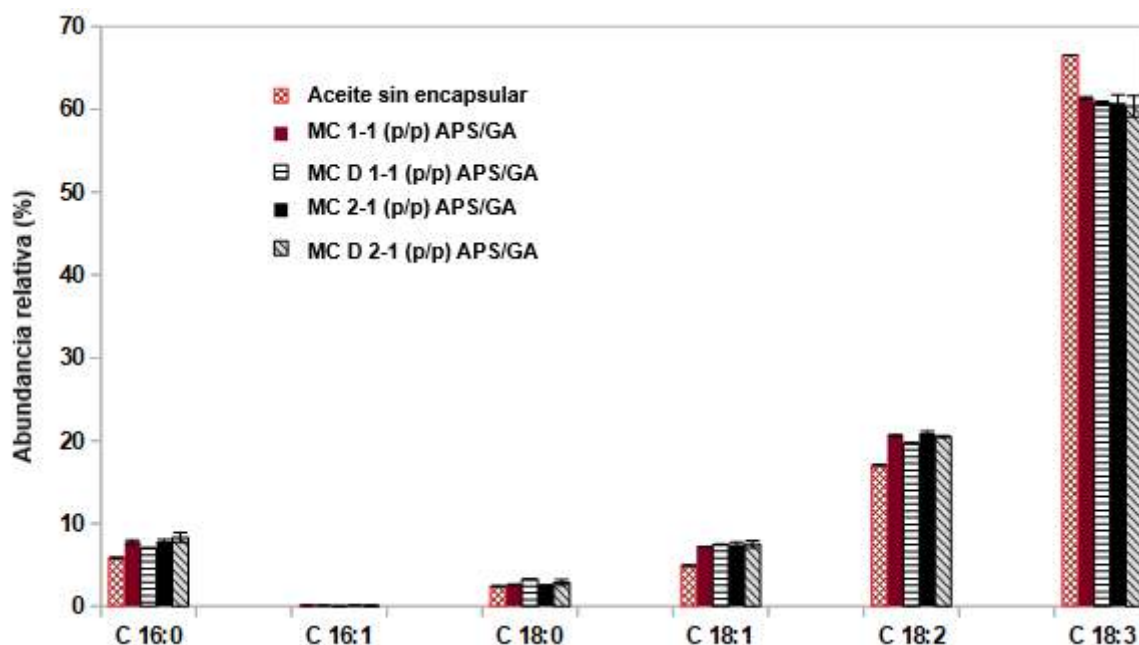
polvos para las relaciones 1/1 y 2/1 APS/GA, respectivamente (**Tabla III.9**). La diferencia entre las proporciones no fue estadísticamente significativa ( $p > 0.05$ ). Además, los valores fueron similares a los informados para microcápsulas con aceite de chía utilizando APS solo como material de pared, obtenidas por liofilización (González *et al.*, 2018) e impregnación supercrítica asistida por CO<sub>2</sub> (Gañán *et al.*, 2020);  $94.83 \pm 2.57\%$  y  $95.69 \pm 4.28\%$  del aceite disponible se liberó de acuerdo a lo observado por los primeros y últimos autores, respectivamente. Timilsena *et al.* (2017) informaron un alto porcentaje de liberación ( $> 95\%$ ) de aceite de chia encapsulado en coacervados complejos diferentes, compuestos por mucílago de chia y aislado de proteína de chia. La composición de ácidos grasos para aceites microencapsulados antes y después de la digestión *in vitro* se representa en la **Figura III.20**. En cuanto al contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico, se encontró una reducción leve pero no significativa ( $p > 0.05$ ) para las muestras (contenido de Omega-3 de alrededor del 60%) en comparación con el aceite original ( $66.53 \pm 0.01\%$ ), lo cual confirma la estabilidad química del aceite a través de la emulsificación, etapas de secado y digestión *in vitro*. Una vez más, los resultados estuvieron de acuerdo con González *et al.* (2018) y Gañán *et al.* (2020).

La propiedad final analizada sólo para microcápsulas fue la estabilidad oxidativa del aceite. El aceite original mostró un tiempo de inducción de  $2.18 \pm 0.01$  h, comparable a los valores informados previamente en condiciones similares (González *et al.*, 2016). Los tiempos de inducción para los aceites microencapsulados fueron significativamente mayores ( $p < 0.05$ ). El factor de protección, definido como el cociente entre los tiempos de inducción para aceite microencapsulado y original, fue de  $3.01 \pm 0.19$  y  $2.69 \pm 0.07$  para relaciones 1/1 y 2/1 APS/GA, respectivamente. Como se puede observar, hubo un efecto protector significativamente menor ( $p \leq 0.05$ ) para la relación 2/1.APS/GA. De manera similar, Di Giorgio *et al.* (2019) informaron una menor estabilidad oxidativa del aceite de pescado a medida que aumentó el contenido de proteínas en la pared encapsulante, a pesar de la mayor eficiencia de encapsulación. Los autores ofrecieron una explicación plausible, que también puede aplicarse a las observaciones de la presente investigación. Se ha sugerido que la presencia de proteínas en la alimentación facilita la formación inmediata de una membrana elástica en la superficie de las gotas durante el secado (Masters, 1979). Por lo tanto, cuanto mayor sea el contenido de proteína, más inmediato será el cambio de la cinética de secado al período de velocidad decreciente (Di Giorgio *et al.*, 2019; Edrisi Sormoli y Langrish, 2016). A su vez, la mayor resistencia a la evaporación durante este período podría aumentar la temperatura de las partículas, promoviendo así la generación de más compuestos de oxidación (Di Giorgio *et al.*, 2019).

**Tabla III.9.** Propiedades físico-químicas de las microcápsulas obtenidas.

Propiedad	Relación APS/GA	
	1/1	2/1
D [4,3]	12.80 <sup>a</sup> ±0.09 (13.66±0.00)	19.60 <sup>b</sup> ±0.00 (16.85±0.26)
D [3,2]	9.03 <sup>a</sup> ±0.02 (12.85±0.02)	9.85 <sup>b</sup> ±0.09 (9.50±0.42)
SE	0.042 <sup>b</sup> ±0.000 (0.029±0.000)	0.038 <sup>a</sup> ±0.000 (0.040±0.001)
Span	0.21 <sup>a</sup> ±0.00 (0.57±0.01)	0.63 <sup>b</sup> ±0.01 (0.49±0.04)
AS	4.58 <sup>a</sup> ±0.40	3.54 <sup>a</sup> ±0.47
EE	83.19 <sup>a</sup> ±1.48	87.02 <sup>a</sup> ±1.71
AD	93.69 <sup>a</sup> ±2.33	84.12 <sup>a</sup> ±7.03
TI	6.84 <sup>a</sup> ±0.07	5.65 <sup>b</sup> ±0.08

Relación APS/GA (p/p); D [4,3], diámetro medio de Brouckere (µm); D [3,2] diámetro medio de Sauter(µm); SE, superficie específica (µm<sup>-1</sup>); Span (-); AS, contenido de aceite superficial (%; b.s); EE, eficiencia de encapsulación (%; b.s); AD, aceite disponible luego de digestión *in-vitro* (%); TI, tiempo de inducción (h). El D [4,3], D [3,2], Span y SE de las emulsiones orginlaes se muestran entre paréntesis. Valor medio (n = 3) ± desvío estándar. Letras distintas en cada fila indican diferencia estadísticamente significativa (p≤0.05) entre las relaciones APS/GA (p/p).



**Figura III.20.** Composición de ácidos grasos (abundancia relativa) del aceite de chía y microencapsulados con diferentes relaciones APS/GA (p/p), antes (MC) y después (MC D) de la digestión *in vitro*. Ácidos grasos: C 16: 0, Palmítico; C 16: 1, Palmitoleico; C 18: 0, Esteárico; C 18: 1, Oleico; C 18: 2, Linoleico; C 18: 3, α-Linolénico.



### 3.3.3.2 **Caracterización de microcápsulas y micropartículas sin aceite**

La **Tabla III.10** resume las contribuciones de la relación APS/GA, la presencia del aceite y la interacción entre ambas sobre la variabilidad de algunas propiedades fisico-químicas analizadas en microcápsulas y micropartículas sin aceite. Además, los resultados de estas propiedades se enumeran en la **Tabla III.11**.

#### 3.3.3.2.1 **Contenido de humedad y actividad de agua**

El contenido de humedad ( $H$ ) y  $a_w$  (25 ° C) de los polvos se encontraron entre 3.25 - 3.93% (b.h) y 0.297 - 0.404, respectivamente, de acuerdo con los valores recomendados para polvos alimenticios (Bhandari y Adhikari, 2008). Por un lado, el valor de actividad acuosa de los productos representa la disponibilidad del agua libre, responsable de numerosas reacciones bioquímicas que tienen lugar en los alimentos, mientras que el contenido de humedad hace referencia al porcentaje de agua que compone un alimento (Bhandari y Adhikari, 2008; Papoutsis *et al.*, 2018). Como se puede observar en la **Tabla III.10**, ambas propiedades fueron influenciadas significativamente ( $p \leq 0.05$ ) por la relación APS/GA, la presencia del aceite y las interacciones entre ellas. Los valores de  $H$  y  $a_w$  fueron significativamente ( $p \leq 0.05$ ) más altos para las micropartículas sin aceite y estos resultados pueden explicarse en términos del comportamiento de sorción de humedad.

#### 3.3.3.2.2 **Isotermas de sorción**

Los datos experimentales de sorción a 25 °C se muestran en las **Figuras III.21A y B**. Además, los datos de sorción se ajustaron a la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (**Ec. III.12**). Esta ecuación se ha aplicado previamente para modelar el comportamiento de sorción de productos microencapsulados (Escalona-García *et al.*, 2016). Se obtuvieron altos coeficientes de determinación ( $R^2 > 0.98$ ) para el ajuste de los datos experimentales de sorción. En cuanto a la bondad de ajuste de la ecuación GAB, se ha demostrado que se logra una descripción realista de las isotermas de tipo sigmoideal cuando los parámetros  $K_g$  y  $C$  se mantienen dentro de las regiones:  $0.24 < K_g \leq 1$  y  $5.67 \leq C \leq \infty$  (Lewicki, 1997). Como se puede observar en la **Tabla III.11**, los parámetros  $K_g$  y  $C$  se hallaron dentro de los rangos especificados.

Se observó un valor de  $W_m$  significativamente ( $p \leq 0.05$ ) mayor para las micropartículas sin aceite, en comparación con las microcápsulas, lo cual evidencia más sitios de sorción disponibles en el primer caso. Los valores de  $W_m$  parecen indicar que la presencia del aceite reduce la capacidad de retención de agua de los polvos (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011). Además, estos valores pueden explicar la cantidad significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) de agua adsorbida por micropartículas sin aceite a 25 °C y  $a_w = 0.8$ , es decir,  $MG_{0.8}$  (**Tabla III.11**). De hecho, dentro del

rango experimental estudiado, se encontró una correlación importante entre  $W_m$  y  $MG_{0.8}$  ( $r = 0.9880$ ,  $p = 0.000$ ). A su vez, los valores de  $MG_{0.8}$  siguieron las mismas tendencias que los de  $H$  y  $a_w$  ( $25^\circ\text{C}$ ), y pueden estar relacionados con ellos. Según la clasificación de Pharmacopeia (2000), los polvos estudiados son higroscópicos de acuerdo a los valores de  $MG_{0.8}$  registrados ( $\geq 15\%$  p/p).

Escalona-García *et al.* (2016) informaron valores más altos de  $W_m$  ( $6.315 \pm 0.095$  kg de agua/100 kg de sólidos secos) para el aceite de chia microencapsulado, utilizando una mezcla de concentrado de proteína de suero y goma de mezquite como material de pared. Estos autores también observaron valores de  $C$  mucho más altos ( $35.229 \pm 1.059$ ) que los de este estudio, indicando una mayor interacción entre el adsorbato y los sitios primarios de sorción. No obstante, ciertos autores han señalado que el parámetro  $C$  puede no tener ningún significado físico, y ser el resultado de una compensación matemática entre parámetros durante el ajuste de curvas (Báez-González, 2010; Escalona-García *et al.*, 2016). Con respecto a  $K_g$ , los valores no fueron significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) entre los polvos (**Tablas III.10** y **III.11**) y fueron cercanos a 1, lo cual sugiere que las moléculas multicapa mostraron propiedades similares a las del agua libre.

#### 3.3.3.2.2.1 Coeficiente de difusión efectivo

El coeficiente de difusión de humedad efectivo durante la sorción se estimó a partir de los datos de DVS por el método de la pendiente (Maidannyk *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2008). Los resultados en función de la humedad relativa (% HR) se muestran en la **Figura III.22** y se basaron en los siguientes supuestos: cinética de sorción limitada por difusión, coeficiente de difusión constante para cada % HR (este podría cambiar de una etapa a otra) y tamaño de partícula homogéneo (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011; Maidannyk *et al.*, 2020). Murrieta-Pazos *et al.* (2011) informaron coeficientes del mismo orden de magnitud en leche desnatada y entera en polvo. Como se puede observar en la figura, los valores más altos se registraron para micropartículas sin aceite, en concordancia con los valores de  $W_m$  y  $MG_{0.8}$  discutidos en la sección anterior. Una vez más, estas observaciones respaldan el hecho de que la presencia del aceite afecta la capacidad de interacción con el agua de la matriz de biopolímeros. Además, se observó una tendencia en los valores con forma de campana, de acuerdo con Murrieta-Pazos *et al.* (2011) y Maidannyk *et al.* (2020). Los autores atribuyeron esta forma a una serie de fenómenos que también pueden explicar las observaciones en esta investigación. Primero, la adsorción ocurre rápidamente debido a la presencia de sitios de sorción en los materiales higroscópicos. No obstante, el efecto plastificante del agua se vuelve predominante a un cierto % HR. Junto al máximo, puede producirse el apelmazamiento e impermeabilización de la estructura macroscópica, lo que a su vez puede conllevar cambios en la porosidad de las partículas (Drusch *et al.*, 2006). Por lo tanto,

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

las tasas de sorción disminuyen (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011).

**Tabla III.10.** ANOVA multifactorial para distintas propiedades de los polvos.

		<b>Factor</b>				
		Relación APS/GA (A)	Aceite (B)	AxB	Residual	Total (corregido)
	<b>Gl</b>	1	1	1	4	7
<b>Suma de cuadrados</b>	<b>H</b>	0.365***	0.127***	0.127***	0.007	0.627
	<b>a<sub>w,25°C</sub></b>	0.007***	0.001***	0.017***	0.000	0.024
	<b>MG<sub>0,8</sub></b>	0.504**	56.939***	0.082	0.051	57.576
	<b>W<sub>m</sub></b>	0.004	4.267***	0.001	0.061	4.335
	<b>C</b>	2.487	1.126	45.460*	10.627	59.701
	<b>K<sub>g</sub></b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	<b>ζ-potencial</b>	0.228*	0.008	0.022	0.053	0.311
	<b>L</b>	1.471*	3.367*	0.214	0.755	5.807
	<b>a</b>	0.000	0.485***	0.012	0.022	0.520
	<b>b</b>	1.148*	34.403***	0.122	0.307	35.980
	<b>WI</b>	19.594*	377.575***	2.290	6.075	405.534
	<b>YI</b>	3.756*	91.645***	0.483	1.055	96.939
	<b>IC</b>	42.730*	612.979***	12.568	14.565	682.842
	<b>RH</b>	0.011	0.200***	0.001	0.007	0.221
	<b>T<sub>g</sub></b>	6.782	5.373	1.123	24.007	37.286
<b>T<sub>onset</sub></b>	3.672	60.610	7.411	57.425	129.119	
<b>PM</b>	4.384	59.252	0.009	37.742	101.388	

Relación APS/GA (p/p); H, contenido de humedad (% b.h); a<sub>w,25°C</sub>, actividad de agua a 25 °C; MG, masa ganada durante la sorción a a<sub>w</sub> = 0.8 (g H<sub>2</sub>O/ 100 g sólidos secos); W<sub>m</sub>, contenido de agua de la monocapa (g H<sub>2</sub>O/ 100 g sólidos secos); C y K<sub>g</sub>, constantes del modelo de Guggenheim-Abderson-de Boer (GAB); ζ-potencial (mV); coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*; IC, índice de Carr; RH, relación de Hausner; T<sub>g</sub>, temperatura de transición vítrea (°C); T<sub>onset</sub>, temperatura de inicio (°C) para la segunda etapa de descomposición durante el análisis termogravimétrico (TGA); PM, pérdida de masa (% b.h.) durante el ensayo de TGA. Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001. Gl, grados de libertad.

### CAPÍTULO III – Formulación de sistemas dispersos con aceite de chía encapsulado por coacervación compleja

**Tabla III.11.** Principales propiedades de micropartículas conformadas por mezclas de materiales de pared (MP) y microcápsulas con aceite de chía (MC).

Propiedad	Polvo	Relación APS/GA		Propiedad (cont.)	Polvo	Relación APS/GA	
		1/1	2/1			1/1	2/1
<b>H</b>	MP	3.65 <sup>aB</sup> ±0.01	3.93 <sup>bB</sup> ±0.06	<b>b</b>	MP	8.82 <sup>aB</sup> ±0.21	9.33 <sup>aA</sup> ±0.22
	MC	3.25 <sup>aA</sup> ±0.03	3.43 <sup>bA</sup> ±0.01		MC	12.72 <sup>aA</sup> ±0.47	13.73 <sup>aB</sup> ±0.18
<b>a<sub>w25°C</sub></b>	MP	0.371 <sup>aA</sup> ±0.002	0.404 <sup>bA</sup> ±0.001	<b>WI</b>	MP	65.40 <sup>aB</sup> ±0.03	63.34 <sup>bA</sup> ±1.31
	MC	0.297 <sup>aB</sup> ±0.000	0.347 <sup>bB</sup> ±0.001		MC	52.73 <sup>aA</sup> ±1.97	48.53 <sup>aB</sup> ±0.68
<b>MG<sub>0.8</sub></b>	MP	20.753 <sup>aB</sup> ±0.165	20.049 <sup>bB</sup> ±0.114	<b>YI</b>	MP	13.72 <sup>aA</sup> ±0.02	14.60 <sup>bA</sup> ±0.45
	MC	15.215 <sup>aA</sup> ±0.049	14.916 <sup>aA</sup> ±0.091		MC	20.00 <sup>aB</sup> ±0.86	21.86 <sup>aB</sup> ±0.32
<b>W<sub>m</sub></b>	MP	5.207 <sup>aB</sup> ±0.128	5.135 <sup>aB</sup> ±0.153	<b>IC</b>	MP	20.00 <sup>bA</sup> ±0.00	12.87 <sup>aA</sup> ±0.24
	MC	3.721 <sup>aA</sup> ±0.136	3.698 <sup>aA</sup> ±0.055		MC	35.00 <sup>aB</sup> ±2.36	32.88 <sup>aB</sup> ±2.99
<b>C</b>	MP	11.271 <sup>aA</sup> ±1.000	13.137 <sup>aA</sup> ±1.535	<b>RH</b>	MP	1.25 <sup>bA</sup> ±0.00	1.15 <sup>aA</sup> ±0.00
	MC	7.254 <sup>aA</sup> ±0.770	7.618 <sup>aA</sup> ±0.567		MC	1.54 <sup>aB</sup> ±0.05	1.49 <sup>aB</sup> ±0.06
<b>K<sub>g</sub></b>	MP	0.947 <sup>aA</sup> ±0.011	0.946 <sup>aA</sup> ±0.009	<b>T<sub>g</sub></b>	MP	173.00 <sup>aA</sup> ±2.36	171.91 <sup>aA</sup> ±2.47
	MC	0.949 <sup>aA</sup> ±0.008	0.942 <sup>aA</sup> ±0.005		MC	172.11 <sup>aA</sup> ±3.46	169.52 <sup>aA</sup> ±0.59
<b>ζ-potencial</b>	MP	-0.471 <sup>aA</sup> ±0.014	-0.914 <sup>bA</sup> ±0.009	<b>T<sub>onset</sub></b>	MP	260.20 <sup>aA</sup> ±1.89	260.77 <sup>aA</sup> ±6.24
	MC	-0.512 <sup>aA</sup> ±0.027	-0.744 <sup>aA</sup> ±0.077		MC	256.62 <sup>aA</sup> ±1.49	253.34 <sup>aA</sup> ±3.56
<b>L</b>	MP	91.88 <sup>aA</sup> ±0.09	91.35 <sup>aA</sup> ±0.65	<b>PM</b>	MP	58.63 <sup>aA</sup> ±4.97	57.08 <sup>aA</sup> ±2.78
	MC	90.91 <sup>aA</sup> ±0.55	89.72 <sup>aA</sup> ±0.13		MC	53.12 <sup>aA</sup> ±2.31	51.71 <sup>aA</sup> ±0.01
<b>a</b>	MP	0.04 <sup>aA</sup> ±0.00	0.11 <sup>bA</sup> ±0.01				
	MC	0.61 <sup>aB</sup> ±0.04	0.53 <sup>aB</sup> ±0.00				

Relación APS/GA (p/p); MC, microcápsula; MP, micropartículas sin aceite de chía; H, contenido de humedad (%; b.h.);  $a_{w25°C}$ , actividad de agua a 25 °C; MG, masa ganada durante la sorción a  $a_w = 0.8$  (g H<sub>2</sub>O/ 100 g sólidos secos); W<sub>m</sub>, contenido de agua de la monocapa (g H<sub>2</sub>O/ 100 g sólidos secos); C y K<sub>g</sub>, constantes del modelo de Guggenheim-Abderson-de Boer (GAB); ζ-potencial (mV); coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*; IC, índice de Carr; RH, relación de Hausner; T<sub>g</sub>, temperatura de transición vítrea (°C); T<sub>onset</sub>, temperatura de inicio (°C) para la segunda etapa de descomposición durante el análisis termogravimétrico (TGA); PM, pérdida de masa (%; b.h.) durante el ensayo de TGA. Valores medios (n = 3) ± desvío estándar.

Letras minúsculas distintas en cada fila indican diferencia estadísticamente significativa (p≤0.05) entre las relaciones APS/GA (p/p). Para cada relación APS/GA, letras mayúsculas distintas indican diferencia entre micropartículas sin aceite de chía (MP) y microcápsulas con aceite (MC).

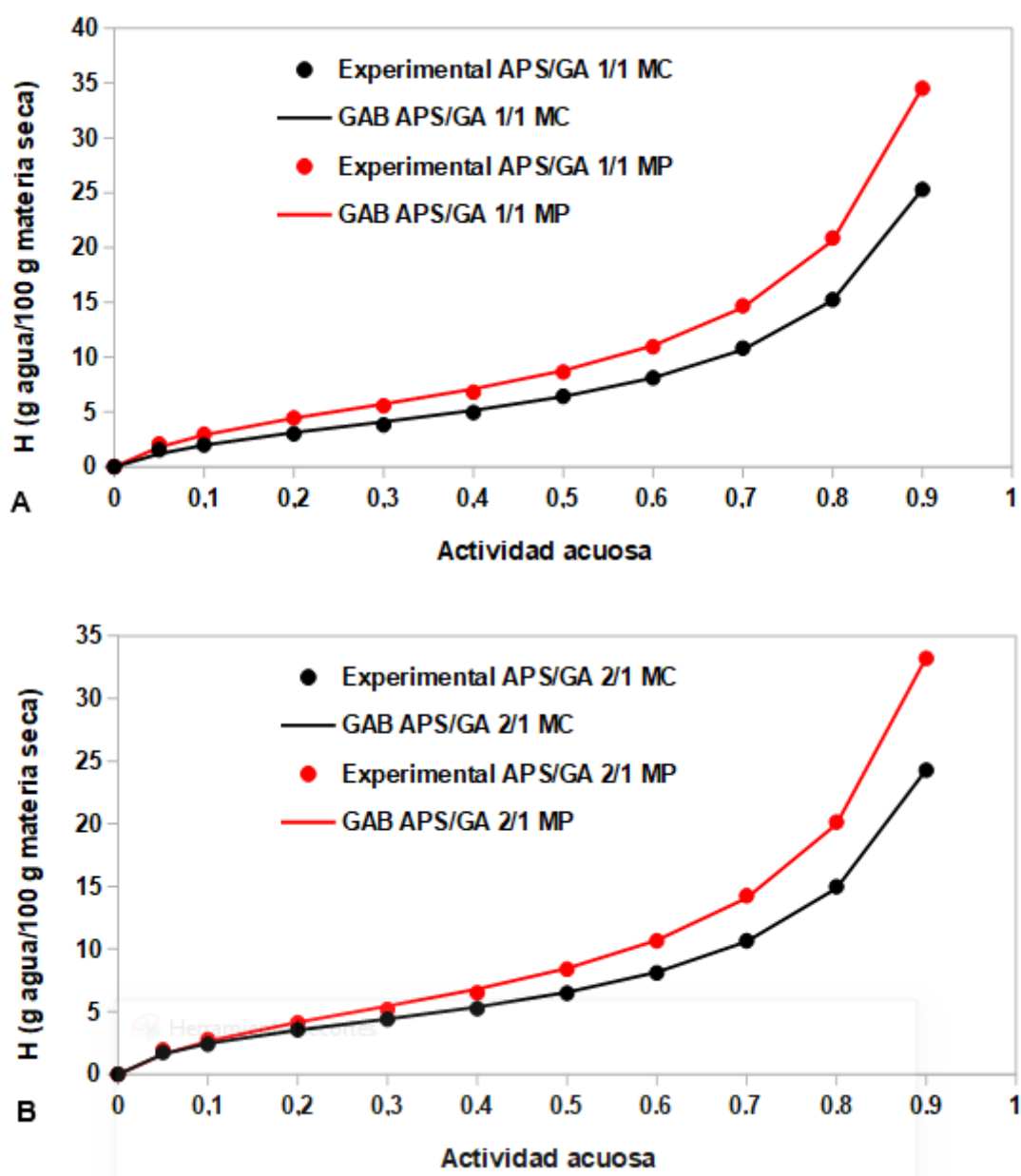
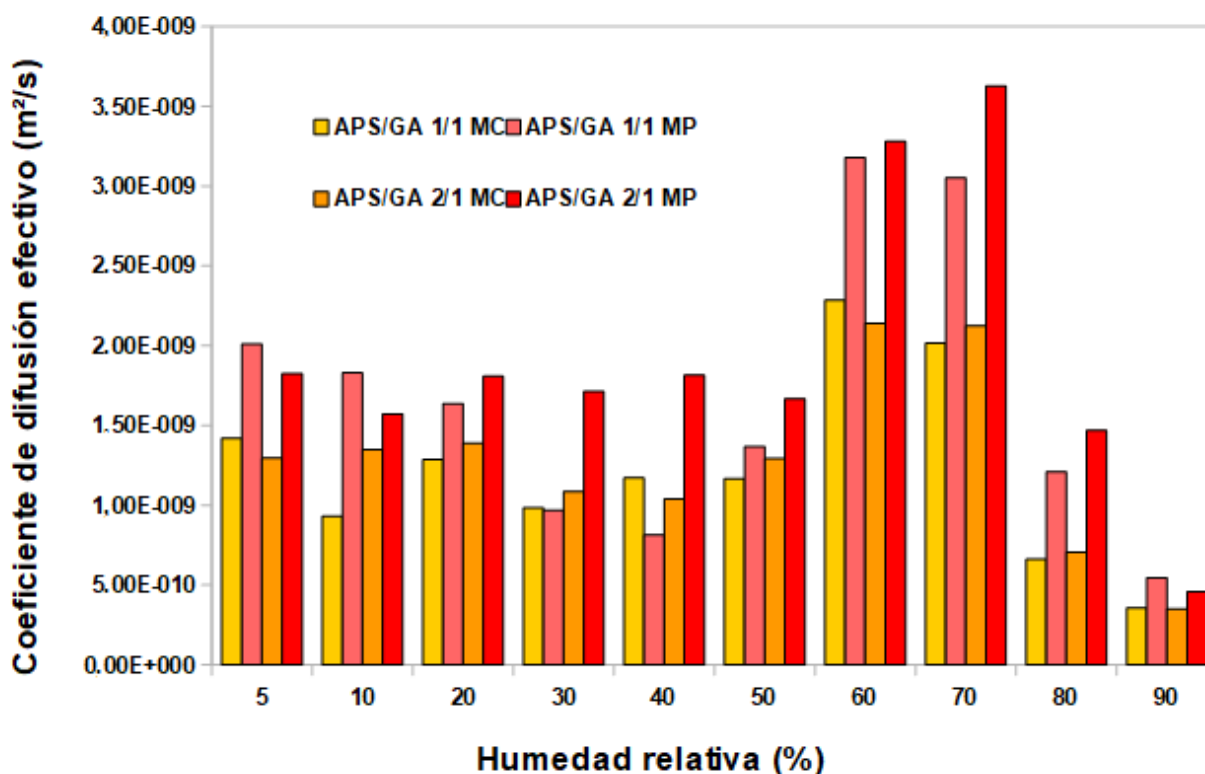


Figura III.21. Isothermas de sorción y desorción a 25 °C para microcápsulas (MC) y micropartículas sin aceite (MP). (A) 1/1 APS/GA (p/p) y (B) 2/1 APS/GA (p/p).



**Figura III.22.** Coeficiente de difusión efectivo en función de la humedad relativa, para microcápsulas (MC) y micropartículas sin aceite (MP) a distintas relaciones APS/GA (p/p).

### 3.3.3.2.3 $\zeta$ -Potencial

Se midió el  $\zeta$ -Potencial de las emulsiones reconstituidas y las dispersiones sin aceite. Estos valores se encontraron cerca de la neutralidad, lo cual significa que el proceso de secado por atomización no alteró la carga superficial de los coacervados. Finalmente, como se observó antes de la atomización (es decir, en las etapas de CC y MD DE 5), no se evidenciaron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre las relaciones APS/GA, así como entre las dispersiones sin aceite y las emulsiones reconstituidas (**Tabla III.11**).

### 3.3.3.2.4 **Color**

El color de los polvos es de suma importancia, pues determina el aspecto macroscópico de los productos alimenticios en los que se incorporan como ingredientes (González *et al.*, 2016). Los polvos blanquecinos se prefieren sobre otros con una apariencia amarillenta, dado que un color amarillo puede ser un signo de reacciones de deterioro (Rodríguez *et al.*, 2019). Por lo tanto, se determinaron las coordenadas CIELAB y se calcularon el *whiteness index* (WI) y el *yellowness*

*index* (*YI*). Como se puede observar en la **Tabla III.11**, se encontraron incrementos significativos ( $p \leq 0.05$ ) en las coordenadas *a* y *b*, así como en *YI* debido a la incorporación del aceite, obteniendo productos más verdes y amarillos. Además, *WI* disminuyó significativamente ( $p \leq 0.05$ ). Gañán *et al.* (2020) informaron un efecto similar en el color de las micropartículas de proteína de soja después de la impregnación supercrítica de aceite de chía con CO<sub>2</sub>, como es de esperar por el color original del aceite. Finalmente, vale la pena señalar que las microcápsulas con aceite de chía mostraron valores de luminosidad (*L*), *WI* e *YI* comparables a los observados en el tiempo inicial de almacenamiento por Rodríguez *et al.* (2019) para aceite de chía microencapsulado y con el agregado de diferentes antioxidantes.

#### 3.3.3.2.5 **Propiedades de flujo**

La importancia del flujo de polvos radica en el hecho de que aproximadamente el 75% de los procesos de fabricación de productos químicos implican el manejo de sólidos particulados en alguna etapa (Emery *et al.*, 2009). Particularmente, un problema asociado con los aceites microencapsulados es su escasa fluidez (Drusch, Serfert y Schwarz, 2006). Este flujo se rige principalmente por las propiedades físicas, por ejemplo, la distribución de tamaño y forma de las partículas, el contenido de humedad y la consolidación en el tiempo (Rodríguez *et al.*, 2019). Además, se han informado diferentes tendencias para el rol de la humedad adsorbida y el aceite no encapsulado en las fuerzas cohesivas que surgen entre las partículas (Drusch *et al.*, 2006; Emery *et al.*, 2009). Las fuerzas electrostáticas entre partículas también pueden afectar las propiedades de flujo (Bhandari y Adhikari, 2008), aunque otros factores podrían explicar las diferencias observadas en el presente estudio.

La fluidez de los polvos se evaluó a través del Índice de Carr (*IC*) y la relación de Hausner (*RH*). De acuerdo con la **Tabla III.11**, las micropartículas sin aceite exhibieron una mejor fluidez que las microcápsulas. Los valores de *IC* para el primer caso están por debajo del límite de un polvo que fluye libremente (~ 25%), mientras que los valores entre 26 y 31% indican un flujo deficiente (Rodríguez *et al.*, 2019). La mayor compresibilidad observada en las microcápsulas evidencia un polvo más cohesivo (Drusch *et al.*, 2006). Se observó la misma tendencia en los valores de *RH*, de los cuales se distinguieron los polvos fáciles (*RH* < 1.25) y difíciles de fluidizar (*RH* > 1.40) (Rodríguez *et al.*, 2019). De manera similar, Quispe-Condori *et al.* (2011) informaron mejores propiedades de flujo (*RH* < 1.25 e *IC* < 25%) para el polvo de material de pared (zeínas) que para las microcápsulas con aceite de lino (*RH* > 1.42 y *IC* > 29 %). Sin embargo, no se brindaron explicaciones para estos resultados. Cualquier afirmación debe ser cautelosa, dado que se han informado previamente diferentes tendencias con respecto al origen de las fuerzas cohesivas (Emery *et al.*, 2009).

En esta investigación, las fuerzas electrostáticas no parecen explicar en gran medida las diferencias observadas entre las micropartículas sin aceite y las microcápsulas, dado que no se notaron cambios significativos ( $p > 0.05$ ) en el  $\zeta$ -Potencial. Sin embargo, la menor disponibilidad de sitios de adsorción en las microcápsulas, junto con la fracción de aceite no encapsulada, podría volver su superficie más hidrofóbica (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004; Drusch *et al.*, 2006). Esto conlleva un problema, ya que las fuerzas de fricción que limitan la fluidez de los polvos se reducen por la humedad adsorbida, la cual actúa como lubricante (Emery *et al.*, 2009). Por lo tanto, la  $W_m$  significativamente más alta ( $p \leq 0.05$ ) encontrada en las micropartículas sin aceite puede explicar los resultados obtenidos a través de la evaluación de fluidez del polvo. De hecho, debe tenerse en cuenta que especialmente la  $RH$  refleja las condiciones de fricción en una masa de polvo en movimiento, no en una situación estática (Rodríguez *et al.*, 2019). Finalmente, vale la pena resaltar la fuerte y negativa correlación encontrada para el contenido de monocapa  $W_m$  con  $IC$  ( $r = -0.9333$ ,  $p = 0.0007$ ) y con  $RH$  ( $r = -0.9414$ ,  $p = 0.0005$ ), en el rango experimental estudiado.

#### 3.3.3.2.6 *Temperatura de transición vítrea y análisis termogravimétrico (TGA)*

La importancia de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) radica en mantener la calidad de los polvos durante el almacenamiento, ya que a temperaturas superiores a la misma, pueden ocurrir fenómenos de cristalización. A su vez, pueden iniciarse reacciones de deterioro debido a una mayor difusividad de oxígeno a través de la matriz (Us-Medina *et al.*, 2018). La  $T_g$  no fue influenciada ( $p > 0.05$ ) por la relación APS/GA ni por la presencia del aceite, como se muestra en las **Tablas III.10** y **III.11**. Además, las curvas DSC se representan en las **Figuras III.23A-B**. En las figuras, la región del punto de inflexión se encuentra delimitada por un círculo. Los valores de  $T_g$  registrados para materiales de pared se muestran en la **Tabla III.12** y están de acuerdo con los informados para MD DE 5 anhidra (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015), GA (Barros Fernandes *et al.*, 2014) y APS (Tang *et al.*, 2006). En cuanto al resto de los polvos, la  $T_g$  también concuerda con los valores previamente publicados para los materiales de pared constituyentes. En este análisis, la  $T_g$  para cada polvo se obtuvo en estado anhidro y, como explicaron Alvarenga Botrel *et al.* (2014), los valores observados fueron altos debido a la ausencia del efecto plastificante del agua.

Se evaluó el comportamiento térmico del aceite de chía (**Figura III.24A**), materiales encapsulantes individuales (**Figura III.24B-D**, **Tabla III.12**), las micropartículas sin aceite (**Figura III.25A y B**) y las microcápsulas (**Figura III.25C y D**). En las figuras, la temperatura  $T_{onset}$ , donde comienza la mayor pérdida de masa, es indicada con una flecha. Los polvos mostraron dos etapas principales de pérdida de masa dentro del rango de temperatura estudiado. La primera etapa, por



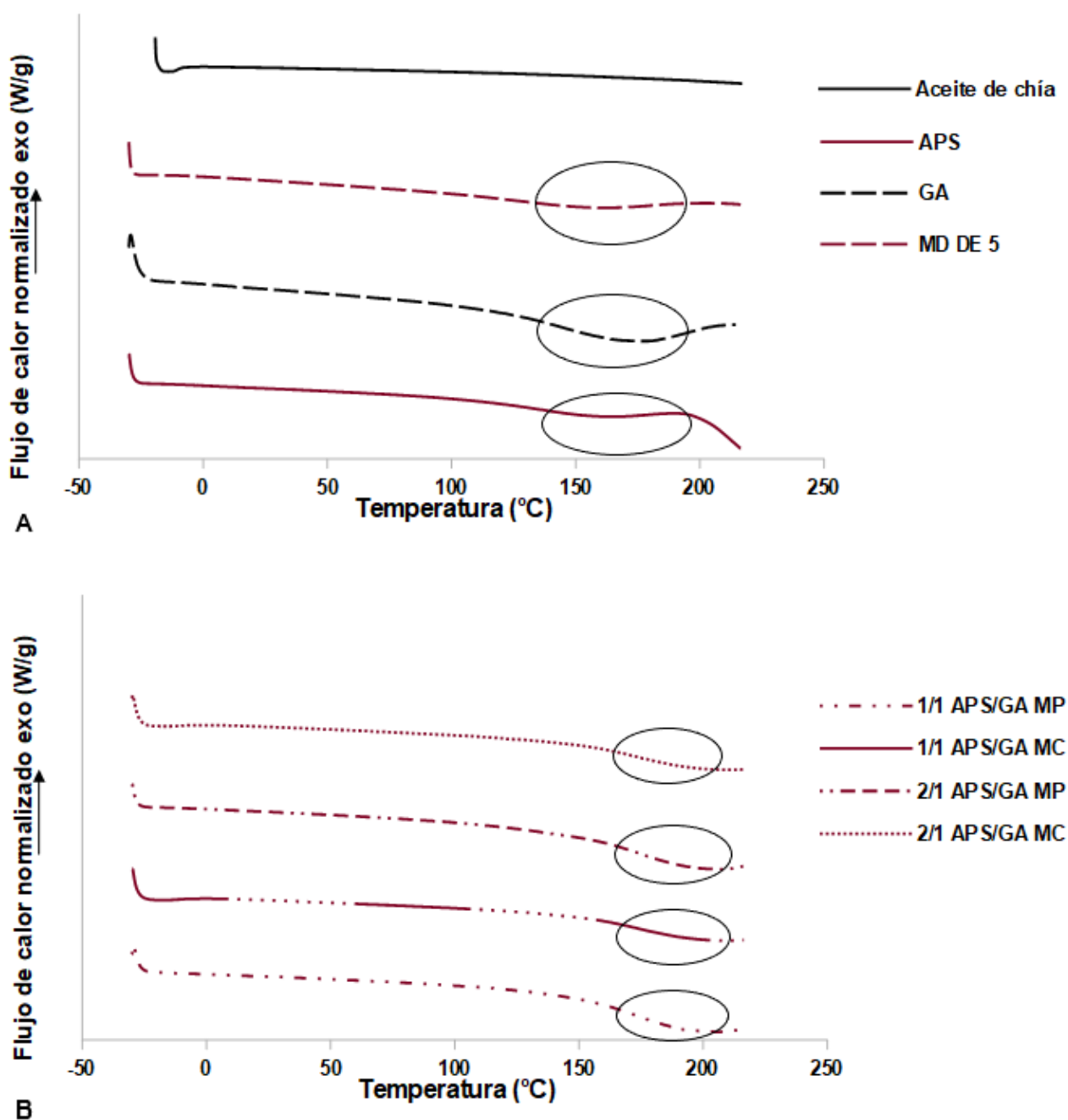
debajo de 100 °C, puede estar relacionada con la desorción de agua (Song *et al.* 2013), y tuvo asociada una pequeña pérdida de peso para todos los polvos. Las temperaturas de inicio para la segunda etapa de degradación ( $T_{onset}$ ) en los polvos estuvieron de acuerdo con los valores informados para los materiales de pared del presente trabajo, y pueden atribuirse a la descomposición de unidades de aminas moleculares largas de APS (~ 270 ° C, Song *et al.*, 2013; Tavares y Zapata Noreña, 2019), y al perfil de degradación térmica de los polisacáridos (Castro-Cabado *et al.*, 2016). Como se puede observar en las **Tablas III.10** y **III.11**, no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre las relaciones APS/GA y entre las microcápsulas y las micropartículas sin aceite para los valores de  $T_{onset}$  y pérdida de masa ( $PM$ ). No obstante, se registraron valores de  $PM$  ligeramente más altos para micropartículas sin aceite. Curiosamente, se observó una correlación significativa entre el factor de corrección  $K_g$ , que evidenció propiedades similares de las moléculas multicapa respecto a las del agua libre, y  $PM$  ( $r = 0.7242$ ,  $p = 0.0422$ ).

En relación al aceite, la pérdida de peso observada hasta 350 °C está asociada a la primera etapa de la descomposición térmica de los aceites vegetales, donde comienza la degradación de los ácidos grasos insaturados (Guimarães-Inácio *et al.*, 2018). La  $T_{onset}$  para el aceite de chía fue de  $210.04 \pm 2.18$  °C, lo cual refleja un aumento en la estabilidad térmica de los aceites microencapsulados debido a su  $T_{onset}$  significativamente más alta ( $p \leq 0.05$ ). Una observación similar fue informada por Guimarães-Inácio *et al.* (2018) para el TGA de aceite de chia microencapsulado por liofilización.

**Tabla III.12.** Temperatura de transición vítrea, temperatura de inicio (correspondiente a la segunda etapa de pérdida de masa) y pérdida de masa total durante TGA de los materiales encapsulantes.

<b>Material encapsulante</b>	<b><math>T_g</math></b>	<b><math>T_{onset}</math></b>	<b>PM</b>
APS	140.59 <sup>a</sup> ±0.73	262.78 <sup>a</sup> ±0.93	55.49 <sup>a</sup> ±0.53
GA	139.77 <sup>a</sup> ±3.72	284.30 <sup>b</sup> ±1.02	67.43 <sup>b</sup> ±3.20
MD DE 5	189.19 <sup>b</sup> ±0.52	287.91 <sup>b</sup> ±3.84	76.77 <sup>c</sup> ±4.48

APS, aislado proteico de soja; GA, goma arábica; MD DE 5, maltodextrina dextrosa equivalente 5;  $T_g$ , temperatura de transición vítrea (°C);  $T_{onset}$ , temperatura de inicio(°C); PM, pérdida de masa (%). Media (n=3) ± desvío estándar. pLetras diferentes en cada columna indican diferencia ( $p \leq 0.05$ ) estadísticamente significativa entre polvos.



**Figura III.23.** Curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para (A) aceite de chía y materiales de pared individuales y (B) polvos con diferentes relaciones APS/GA (p/p). MP: micropartículas sin aceite, MC: microcápsula.

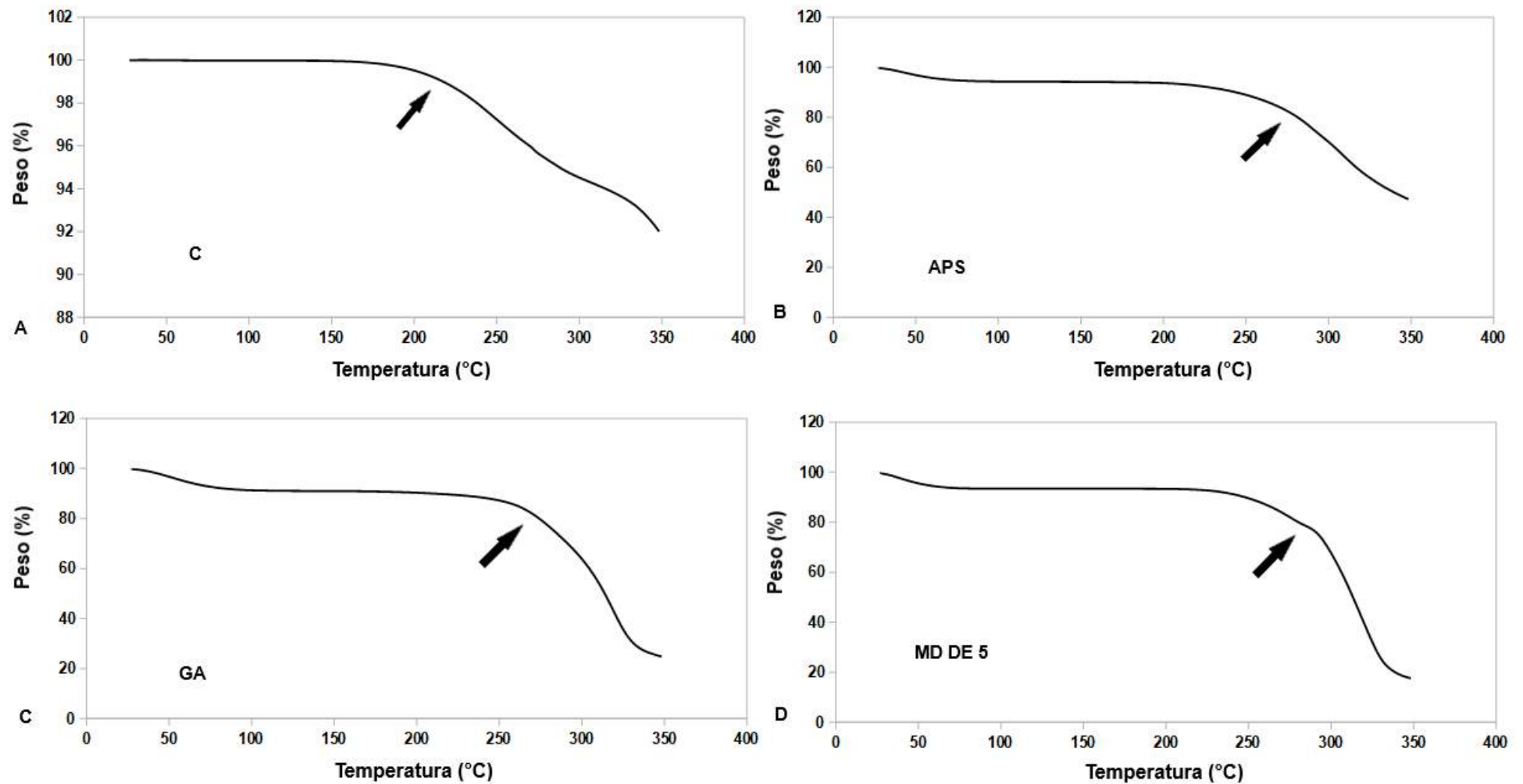


Figura III.24. Análisis termogravimétrico (TGA) para aceite de chía (C) y materiales de pared individuales.

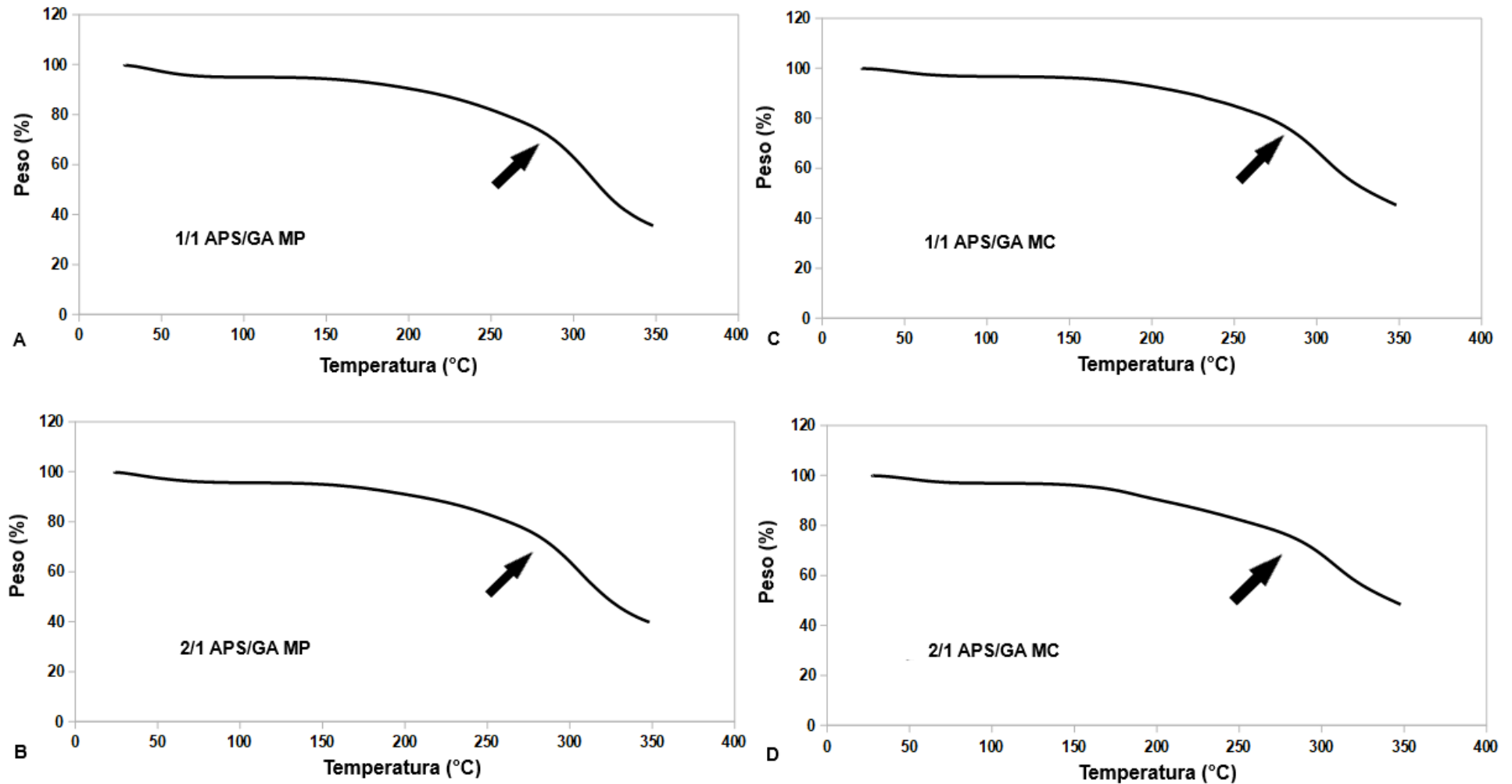
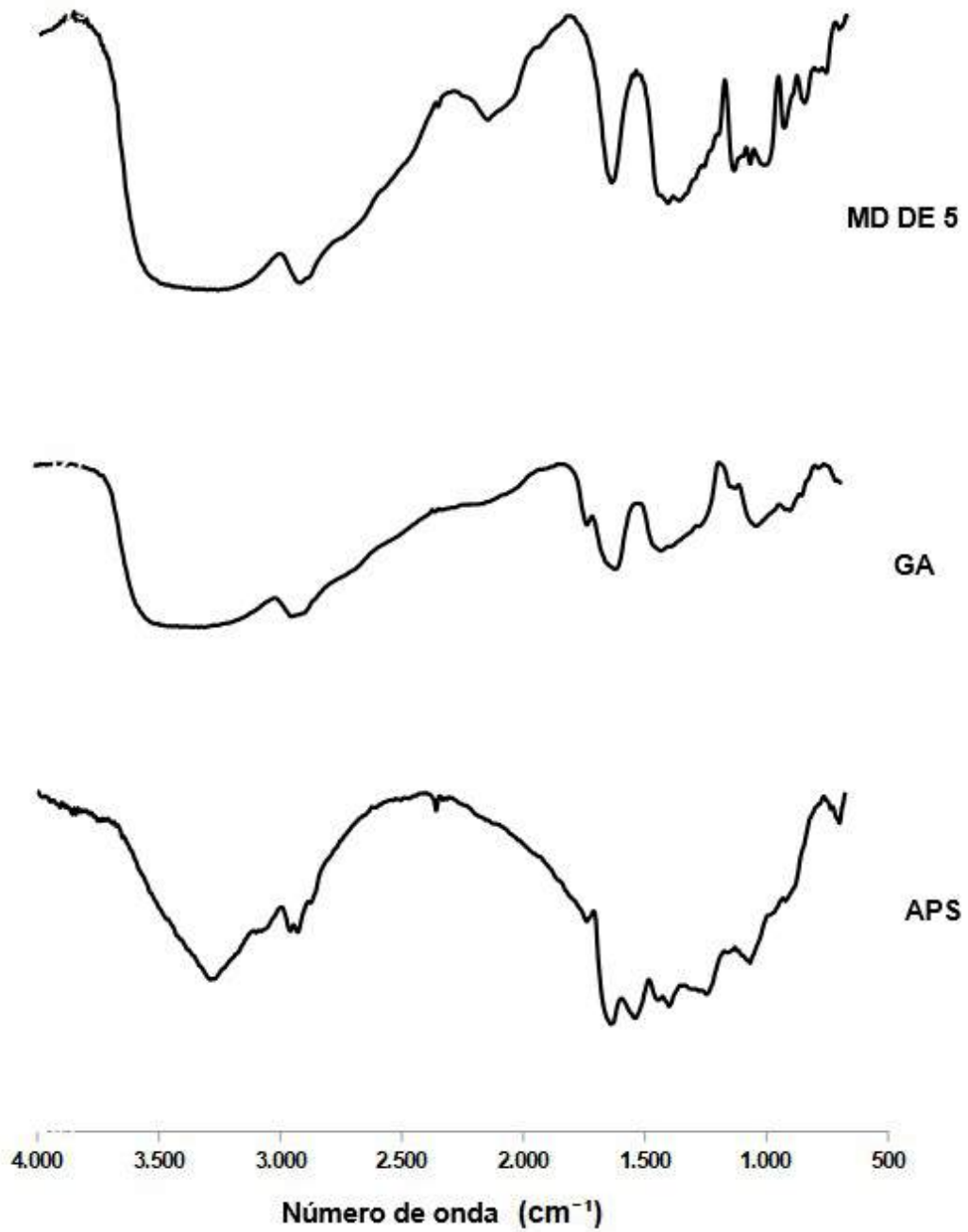


Figura III.25. Análisis termogravimétrico (TGA) para polvos con diferentes relaciones APS/GA (p/p). MP: micropartículas sin aceite, MC: microcápsula.

### 3.3.3.2.7 **Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

El análisis de FTIR se realizó en materiales de pared individuales (**Figura III.26**), el aceite, microcápsulas y micropartículas sin aceite (**Figuras III.27A-B**), para identificar la presencia de grupos funcionales específicos que puedan explicar la integridad del aceite dentro de la estructura de la microcápsula. El análisis del aceite mostró bandas de absorción de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con los enlaces C-H: asimétrico ( $\text{CH}_2$  a 2934  $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento simétrico ( $\text{CH}_2$  a 2854  $\text{cm}^{-1}$ ) (Guimarães-Inácio *et al.*, 2018). La región de la huella digital por debajo de 1600  $\text{cm}^{-1}$  muestra un perfil más complejo de bandas de absorción identificadas: 1459 ( $-\text{C}-\text{H}_2-$ ), 1238 ( $-\text{CH}_3$ ), 914 ( $-\text{CO}-$ , éster), 864 ( $=\text{CH}_2$ ) y 720  $\text{cm}^{-1}$  (ácidos grasos con dobles enlaces *cis*) (Guimarães-Inácio *et al.*, 2018; Lavanya *et al.*, 2019). De acuerdo con Lavanya *et al.* (2019), una absorción intensa a 1150  $\text{cm}^{-1}$  evidencia la presencia de ácido  $\alpha$ -Linolénico en el aceite de chía. En la presente investigación, esta banda (1149  $\text{cm}^{-1}$ ) se identificó en el aceite de chía a original y en microencapsulados, pero no en micropartículas sin aceite (flechas en las **Figuras III.27A-B**). Esta banda característica se atenuó en la microcápsula, lo cual indica la ubicación del aceite dentro de la matriz (Guimarães-Inácio *et al.*, 2018). Otras bandas identificadas en los polvos se ubicaron a 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento O – H), 2926 (estiramiento C – H), 1735-1750 (éster, estiramiento C = O), 1617 (amida I, estiramiento C = O), 1365 (flexión O-H) y 1075 (estiramiento de C-O), de acuerdo con Krishnaiah *et al.* (2012), González *et al.* (2019) y Tavares y Noreña (2019). Vale la pena señalar características especiales observadas después de la coacervación compleja. Primero, las bandas identificadas a 1544  $\text{cm}^{-1}$  (amida II, flexión N – H) y a 1225  $\text{cm}^{-1}$  (amida III, estiramiento C – N) en APS (**Figura III.26**) y a 1612  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento C = O, grupos carboxilo libres) en GA, de acuerdo con Huang *et al.* (2012) y Nayak *et al.* (2012), respectivamente, se desplazaron hacia números de onda más bajos en micropartículas sin aceite y en microcápsulas. Esto podría indicar interacciones entre grupos funcionales (González *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2012). Además, todos los espectros mostraron una banda ancha alrededor de 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando una mayor presencia de interacciones del tipo puente de hidrógeno en comparación con la APS sola. Esto último también fue observado por Huang *et al.* (2012) tras la coacervación entre aislado de proteína de soja y quitosano.

No se observó la formación de nuevas bandas para las microcápsulas, lo cual indica que no se establecieron nuevos enlaces químicos entre el aceite y los materiales de la pared. A su vez, esto implica el predominio de interacciones físicas entre ellos. Tavares y Noreña (2019) informaron sobre la ausencia de nuevos enlaces químicos entre el coacervado complejo (quitosano y aislado de proteína de suero) y el material encapsulado (extracto de ajo).



**Figura III.26.** Espectros FTIR para polvos de materiales de pared individuales.

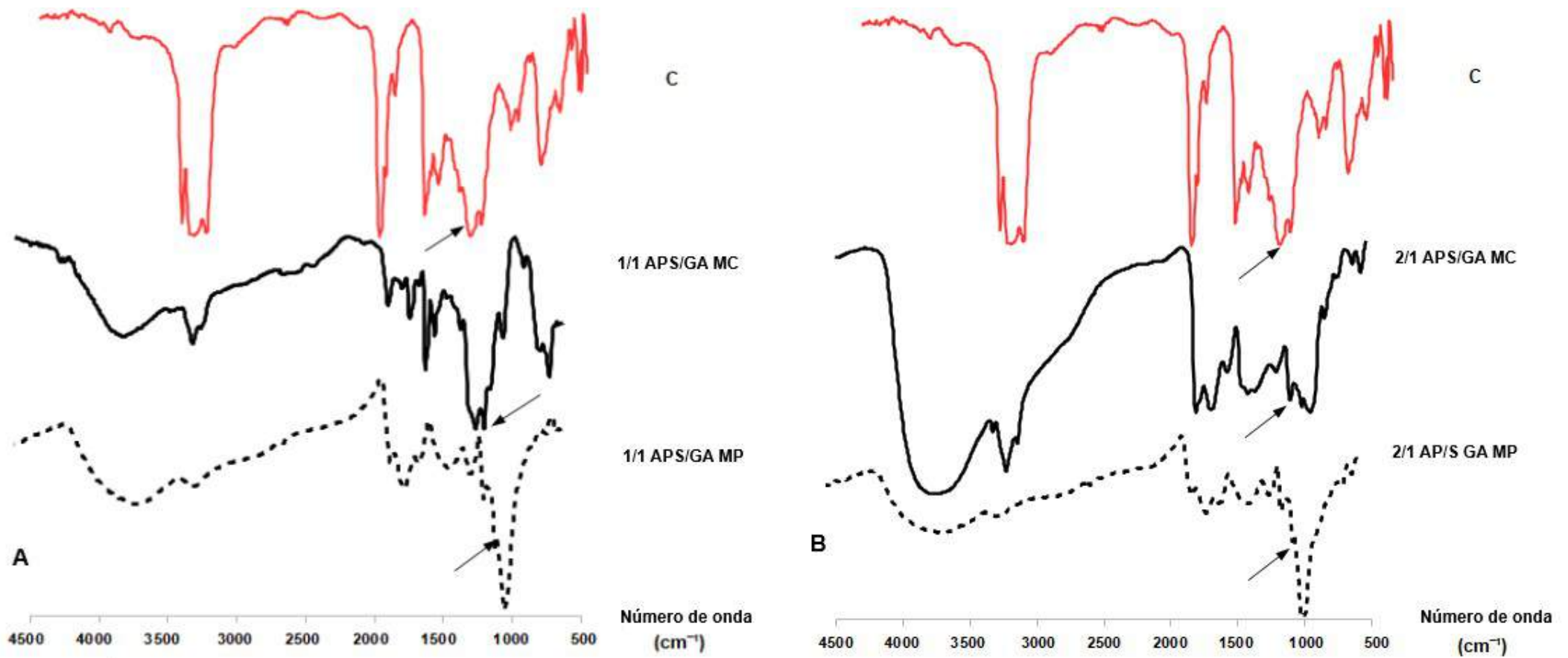
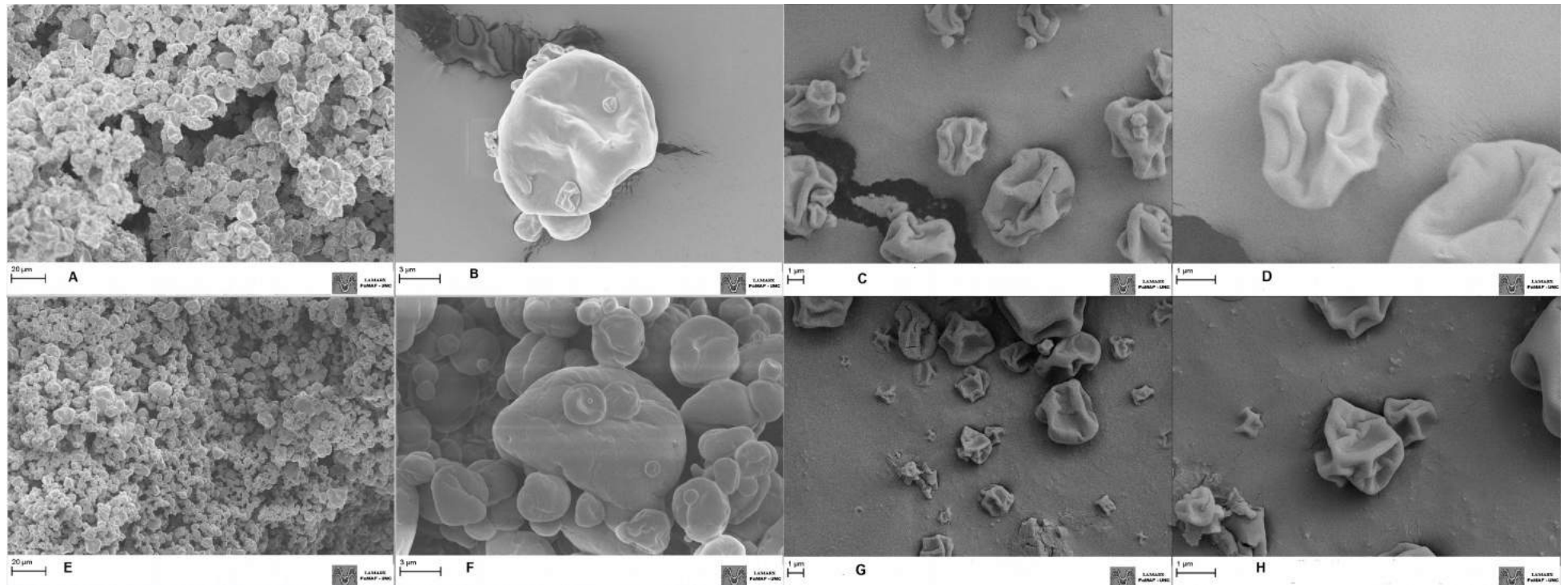


Figura III.27. Espectros FTIR para polvos, incluido el aceite de chía (C). (A) 1/1 APS/GA (p/p), (B) 2/1 APS/GA (p/p). La presencia o ausencia de la banda de absorción cerca de 1150 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al ácido  $\alpha$ -Linolénico, se indica con una flecha.

**3.3.3.2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las micrografías de SEM de microcápsulas y micropartículas sin aceite se muestran en la **Figura III.28**. El análisis de la superficie reveló que se obtuvieron partículas con forma de esferas desinfladas, con depresiones en la superficie y paredes continuas. Las gotas que experimentan una alta velocidad de evaporación en un secador con configuración co-corriente (aire-alimentación) pueden expandirse y dar ese tipo de partículas (Masters, 1979). Además, tanto las microcápsulas como las micropartículas sin aceite presentaron superficies cóncavas y arrugadas, que generalmente se producen durante procesos de secado por atomización (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Us-Medina *et al.*, 2018). También se encontraron algunos aglomerados pequeños, como resultado de las partículas finas producidas por los atomizadores del tipo boquilla de dos fluidos (Masters, 1979).





**Figura III.28.** Micrografías de SEM de microcápsulas y micropartículas sin aceite. Microcápsulas con relación 1/1 APS/GA (p/p): **(A)** 500 x, **(B)** 4.00 K x. Micropartículas sin aceite con relación 1/1 APS/GA (p/p): **(C)** 4.00 K x, **(D)** 11.00 K x. Microcápsulas con relación 2/1 APS/GA (p/p): **(E)** 500 x, **(F)** 4.00 K x. Micropartículas sin aceite con relación 2/1 APS/GA (p/p): **(G)** 4.00 K x, **(H)** 11.00 K x.

### 3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Esta investigación abarcó diferentes aspectos de la formulación de coacervados complejos, de preparación de emulsiones y caracterización del producto final para la microencapsulación de aceite de chía.
- Se exploró el proceso de coacervación compleja entre el aislado de proteína de soja (APS) y la goma arábiga (GA), como un paso preliminar para el desarrollo de emulsiones O/W adecuadas para el posterior secado por atomización. Con ese objetivo, se analizó el efecto de tres factores (concentración total de biopolímeros, relación APS/GA y fuerza iónica) sobre el rendimiento de coacervación como variable dependiente (*RC*). Las relaciones proteína-polisacárido que arrojaron los valores de *RC* más altos (relaciones 1/1 y 2/1 APS/GA p/p) se seleccionaron para la estabilización de emulsiones O/W.
- Se prepararon emulsiones y dispersiones sin aceite para analizar la influencia de la incorporación del aceite sobre el  $\zeta$ -Potencial, las propiedades reológicas dependientes del tiempo y las de viscoelasticidad antes del secado por atomización. También se evaluaron las contribuciones de la etapa del proceso de preparación, la relación APS/GA y sus interacciones.
- Debe señalarse la importancia de la adición de maltodextrina (MD DE 5), no sólo como agente coadyuvante para la secado por atomización, sino también para mejorar la recuperación estructural de emulsiones y dispersiones sin aceite durante el cizallamiento.
- Se realizó una caracterización exhaustiva en microcápsulas y micropartículas sin aceite. Vale la pena destacar la protección del aceite proporcionada por el proceso de microencapsulación, como lo demuestran los factores de protección mejorados en comparación con el aceite de chía original. Además, el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico no se redujo significativamente después del secado por atomización y los procesos de digestión *in vitro*.
- Otras conclusiones sobresalientes fueron la observación de una temperatura de inicio más alta para la descomposición térmica en microcápsulas, en comparación con el aceite original (TGA), y la identificación de una banda de absorción a  $1149\text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de ácido  $\alpha$ -Linolénico en aceite y encapsulados (FTIR-ATR). Este último análisis también ayudó a confirmar el predominio de las interacciones físicas entre el aceite y la pared de encapsulante.
- La presencia del aceite también afectó las características de los polvos, lo cual se reflejó principalmente en el comportamiento de sorción. El contenido de monocapa del modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) y los coeficientes de difusión de humedad efectivos

mostraron tendencias diferentes dependiendo de la incorporación (o no) del aceite. Este último comportamiento, a su vez, podría explicar las diferencias observadas en propiedades importantes para el manejo de polvos, es decir, las propiedades de flujo.

- En función de los resultados obtenidos en este capítulo, se trabajó en los siguientes con aquella preparación que permitió obtener sistemas dispersos con mejor recuperación estructural luego del sometimiento a cizalla, así como microencapsulados con la mayor estabilidad oxidativa: esto es, con la **relación 1/1 APS/GA (p/p)**.

## ***CAPÍTULO IV***

---

# **Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

#### **4.1 INTRODUCCIÓN**

Las tendencias actuales de investigación sobre el desarrollo de alimentos funcionales evidencian un notable aumento en el número de artículos científicos que tratan sobre la incorporación del aceite de chía (*Salvia hispanica* L.) en diferentes productos, ya sea en forma libre o encapsulada (Muñoz-Tébar *et al.*, 2019). Este notable incremento se debe principalmente al alto contenido de ácidos grasos Omega-3 presente (entre 61-70%), al cual se han atribuido numerosos y ampliamente documentados beneficios para la salud (Lange, 2020). Sin embargo, un problema importante que conlleva esta composición química es garantizar la estabilidad del aceite durante el procesamiento de alimentos. Por lo tanto, se deben diseñar operaciones unitarias robustas para producir aceite de chia microencapsulado de alta calidad como ingrediente alimentario, tal como se ha destacado en el Capítulo III.

Entre las tecnologías disponibles para la encapsulación, el secado por atomización es el más atractivo a escala industrial debido a su modo de operación simple y continuo, la disponibilidad de diversos equipos y los costos de producción relativamente bajos (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Gracias a la atomización de una emulsión dentro de una cámara a temperaturas relativamente altas, se logra una rápida encapsulación del aceite a través de una corteza sólida formada por las altas velocidades de evaporación del agua. Finalmente, se obtienen polvos con propiedades específicas y de fácil manejo (Masters, 1979). Si bien es posible encontrar varios artículos sobre encapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización, publicados durante los últimos cinco años (**Tabla IV.I**), sólo Lavanya *et al.* (2019) abordan la variación de la temperatura de salida del aire y su influencia en las propiedades de polvos, pero no a través de una definición clara de un diseño experimental. En el resto de los artículos mencionados, las micropartículas se produjeron bajo una, o como máximo dos, combinaciones diferentes de temperatura de entrada/salida del aire de secado y/o temperatura de entrada de aire de secado/velocidad de alimentación.

Se pueden encontrar dos tipos básicos de diseño de secadores por atomización de acuerdo con la forma de la cámara (Langrish, 2009). Una relación de aspecto (altura/diámetro, H/D) mayor que 5/1 es propia de secadores *tall-type*, en cuya cámara se crea una zona predominante de flujo pistón. Por otro lado, la relación de aspecto para los secadores *short-type*, con una cámara corta, es de alrededor de 2/1. Este tipo de secadores se caracteriza por un flujo de aire de tipo mezcla completa y un rango más amplio de tiempos de residencia que el primer diseño (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). A lo largo de este capítulo, se designarán a los secadores *tall-type* y *short-type* como secador de cámara alta (SCA) y corta (SCC), respectivamente.

El término "contacto *spray*-aire" se refiere a la orientación relativa de la corriente de aire (más específicamente, el dispersor de aire) y el dispositivo atomizador. Se pueden distinguir tres sistemas principales: secadores co-corriente, contracorriente y flujo mixto (Cal y Sollohub, 2010).

Los objetivos y organización del presente capítulo se muestran en la **Figura IV.I**. El **primer objetivo** de este estudio fue evaluar la influencia de la temperatura de entrada del aire ( $T_i$ ) y del caudal volumétrico de alimentación ( $V_a$ ) sobre las siguientes variables de respuesta: propiedades del aire a su salida (temperatura  $T_s$  y humedad relativa  $HR_s$ ), rendimiento de sólidos, propiedades físico-químicas del aceite microencapsulado, tiempo estimado de evaporación de las gotas y tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara de los secadores. Se realizó un tradicional diseño de experimentos (*Design of experiments, DOE*) con el fin de analizar los efectos de  $T_i$  y  $V_a$ , y se llevó a cabo un tratamiento estadístico de los parámetros de secado por atomización en dos secadores de flujo co-corriente y con relación de aspecto diferente (SCA y SCC). Este tipo de configuración de flujo se utiliza ampliamente, en especial para el secado de productos sensibles al calor (Masters, 1979).

Un enfoque fundamental para el análisis del proceso de secado por atomización radica en la definición de dos volúmenes de control: el volumen macroscópico y el entorno alrededor de las gotas atomizadas (Dobry *et al.*, 2009). El primero incluye toda la cámara y determina el espacio de diseño termodinámico basado en variables de proceso fácilmente medidas: caudales de alimentación, de aire de secado y de atomización, temperaturas de entrada y salida de aire, y humedad relativa de salida de aire (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). El segundo volumen de control es el entorno de gotas, el cual conforma esencialmente un subconjunto del volumen macroscópico (Dobry *et al.*, 2009). Los cálculos alrededor de este último entorno permiten la predicción de diversos fenómenos, como la formación de gotas y la interacción con el aire circundante, así como la evaporación del solvente para formar partículas sólidas. Todos estos eventos se conocen como *cinética de secado* (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). A su vez, el tiempo de exposición adicional de las partículas dentro de la cámara, cuando ya se encuentran en estado seco, puede tener un impacto notable en la calidad del polvo final según Schmitz-Schug (2014). Por lo tanto, el **segundo objetivo** de este capítulo se centró en el cálculo del tiempo teórico necesario para evaporar una única gota de emulsión funcional formulada con aceite de chía, mediante un modelo simple publicado por Lisboa *et al.* (2018), así como también en la estimación del tiempo promedio de residencia de las partículas dentro de la cámara.

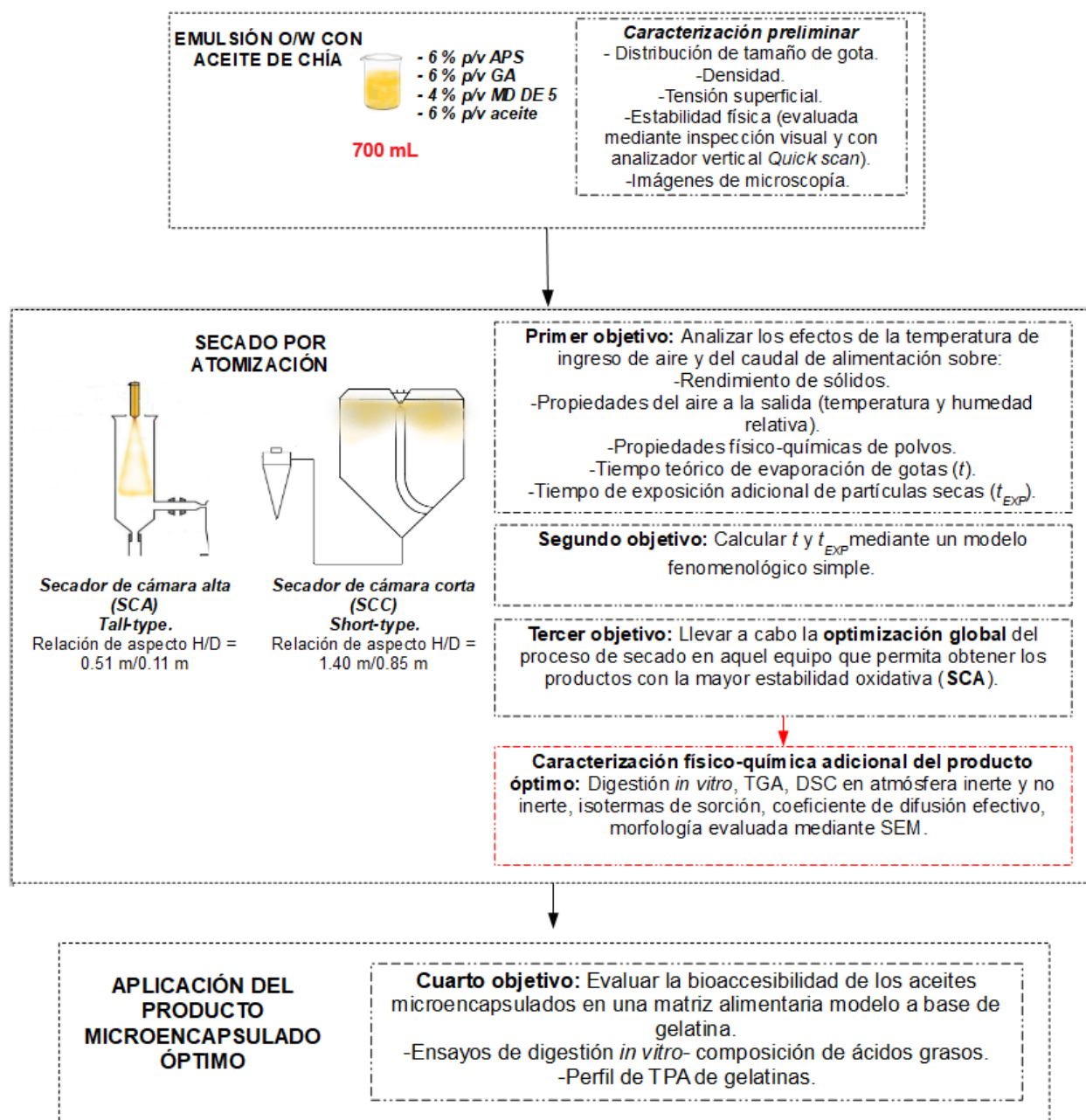
A pesar de ser considerado un proceso adecuado para compuestos termo-sensibles, la degradación del producto puede ocurrir durante el secado por atomización. Para este tipo de compuestos, un proceso robusto no sólo debe cumplir con el requisito básico de producción de un polvo seco, sino también con el de su preservación (Schmitz-Schug *et al.*, 2013). Por tanto, el

**tercer objetivo** de este estudio fue determinar la combinación de factores experimentales (es decir,  $T_i$  y  $V_a$ ) que permitieron obtener productos secos con la mejor calidad físico-química, minimizando al mismo tiempo  $T_s$ ,  $HR_s$  y el tiempo de exposición adicional de las partículas dentro de la cámara. Con ese fin, se realizó un estudio de optimización de múltiples respuestas para el equipo que produjo polvos con la mayor estabilidad oxidativa.

A continuación, se analizó la estabilización físico-química del aceite en el producto microencapsulado óptimo mediante los siguientes estudios: el perfil de ácidos grasos antes y después de procesos de digestión *in vitro*, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC, bajo nitrógeno y condiciones de flujo de aire), el comportamiento de sorción de humedad y la morfología de la superficie estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por último, el **cuarto objetivo** de este estudio fue evaluar la potencial aplicación del producto microencapsulado óptimo en una matriz alimentaria modelo a base de gelatina. Con este fin, se analizó la composición de ácidos grasos luego de la digestión *in vitro* de la matriz modelo, así como los cambios en su perfil de textura luego de la incorporación del producto particulado.

## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto



**Figura IV.1.** Organización del Capítulo IV.



**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.I.** Referencias encontradas en la literatura abierta sobre microencapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización (últimos cinco años).

<b>Material encapsulante</b>	<b>Relación pared/aceite</b>	<b>Método de preparación de la alimentación</b>	<b>Condiciones de secado por atomización y modelo de secador</b>	<b>Caracterización del polvo obtenido</b>	<b>Referencia</b>
Caseinato de sodio (10 % p/p) + Lactosa (10 % p/p)	2/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (10000 rpm, 60 s) Homogeneización de alta presión (4 pasos, 400 y 600 bar)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 130/75 y 170/90. Secador escala laboratorio (Mini Spray dryer B-191, BuchiLaborotechnik, Flawil, Suiza)	Contenido de humedad, actividad acuosa, eficiencia de encapsulación, distribución de tamaño de partícula, redispersión, <i>Back scattering</i> , morfología, evolución del índice de peróxido durante 180 días	Ixtaina <i>et al.</i> (2015)
Hidroxipropilmetilcelulosa (3 % p/v) + maltodextrina (6 % p/v)	2/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (18000 rpm, 10 min)	Temperatura de ingreso del aire (163 °C), presión del aire de atomización (6 bar), caudal del aire de atomización (279 L/h), caudal de alimentación (2.8 mL/min). Secador escala laboratorio Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI, Suiza)	Contenido de humedad, eficiencia de encapsulación, morfología, evolución del índice de peróxido, dienos y trienos conjugados durante 90 días	Martínez <i>et al.</i> (2015)
Concentrado proteico de suero lácteo (12.5 % p/p) + Goma de mezquite (12.5 % p/p)	3/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (6400 rpm, 10 min)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 135/80, presión de aire de atomización (4 bar), caudal de alimentación (40 mL/min). Secador escala piloto Nichols/Niro spray-drier (Turbo Spray PLA, NY, EUA).	Isotermas de sorción, análisis termodinámico del proceso de sorción (entropía integral), temperatura de transición vítrea, análisis de oxidación de lípidos a granel y encapsulados en función de la actividad acuosa (0.115-0.765) y la temperatura de almacenamiento (25, 35 y 40 °C) a lo largo de 60 días	Escalona-García <i>et al.</i> (2016)

**Tabla IV.I (CONT.).** Referencias encontradas en la literatura abierta sobre microencapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización (últimos cinco años).

<b>Material encapsulante</b>	<b>Relación pared/aceite</b>	<b>Método de preparación de la alimentación</b>	<b>Condiciones de secado por atomización y modelo de secador</b>	<b>Caracterización del polvo obtenido</b>	<b>Referencia</b>
Aislado proteico de soja (8 % p/v), Aislado proteico de soja: maltodextrina (1:1), Aislado proteico de soja: maltodextrina (1:3),	2/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (18000 rpm, 10 min)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 170/88, caudal del aire de atomización (1 m³/h), caudal de aire de secado (35 m³/h). Secador escala laboratorio Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI, Suiza)	Contenido de humedad, eficiencia de encapsulación, color, morfología, tiempo de inducción, evolución del índice de peróxido durante 90 días	González <i>et al.</i> (2016)
Aislado proteico de suero lácteo (0.5 % p/v)/pectina (0.5 % p/v)/maltodextrina o Hi-Cap@100 (23 % p/v)	4/1 (p/p)	Emulsión primaria (homogeneización de alta velocidad 12000 rpm, 1 min + homogeneización de alta presión 3 pasos, 250 bar). Emulsión secundaria (homogeneización de alta velocidad 12000 rpm, 1 min + homogeneización de alta presión 1 paso, 250 bar). Agregado de maltodextrina o Hi-Cap@100 (homogeneización de alta velocidad 16000 rpm, 4 min)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 130/80, caudal del aire de atomización (538 L/h), caudal de alimentación (2.8 mL/min), caudal de aire de secado (38 m³/h). Secador escala laboratorio Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI, Suiza)	Contenido de humedad, actividad acuosa, tamaño de partícula, eficiencia de encapsulación, morfología, tiempo de inducción	Noello <i>et al.</i> (2016)

**Tabla IV.I (CONT.).** Referencias encontradas en la literatura abierta sobre microencapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización (últimos cinco años).

<b>Material encapsulante</b>	<b>Relación pared/aceite</b>	<b>Método de preparación de la alimentación</b>	<b>Condiciones de secado por atomización y modelo de secador</b>	<b>Caracterización del polvo obtenido</b>	<b>Referencia</b>
Aislado proteico de chía (10 % p/v), mucílago de chía (2.5 % p/v) o coacervado complejo de aislado proteico de chía (12 % p/v) – mucílago de chía (2 % p/v)	1/1, 1/2 y 2/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (10000 rpm, 2 min) Homogeneización de alta presión (2 pasos, 140 bar)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 180/80. Secador escala piloto (LabPlant, SD-06, Inglaterra).	Contenido de humedad, actividad acuosa, eficiencia de encapsulación, color, densidad a granel, área superficial, porosidad, morfología, tiempo de inducción, evolución del valor de TOTOX (PAV + 2 (IP)) durante 30 días	Timilsena <i>et al.</i> (2016a)
Caseinato de sodio (10 % p/p) + lactosa (10 % p/p), caseinato de sodio (10 % p/p) + maltodextrina (10 % p/p), fracción rica en proteína de chía (2 % p/p) + maltodextrina (18 % p/p), caseinato de sodio (10 % p/p) + lactosa (9.8 % p/p) + mucílago de chía (0.2 % p/p), fracción rica en proteína de chía (2 % p/p) + maltodextrina (17.8 % p/p) + mucílago de chía (0.2 % p/p)	2/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (10000 rpm, 60 s) Homogeneización de alta presión (4 pasos, 600 bar)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 170/90, caudal de alimentación (10 mL/min). Secador escala laboratorio (Mini Spray dryer B-191, BuchiLabortechnik, Flawil, Suiza)	Contenido de humedad, actividad acuosa, eficiencia de encapsulación, distribución de tamaño de partícula, redispersión, <i>Back scattering</i> , tiempo de inducción, morfología	Us-Medina <i>et al.</i> (2018)

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.I (CONT.).** Referencias encontradas en la literatura abierta sobre microencapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización (últimos cinco años).

<b>Material encapsulante</b>	<b>Relación pared/aceite</b>	<b>Método de preparación de la alimentación</b>	<b>Condiciones de secado por atomización y modelo de secador</b>	<b>Caracterización del polvo obtenido</b>	<b>Referencia</b>
Distintos productos de reacción de Maillard entre caseinato de sodio (10 % p/p) y lactosa (10 % p/p)	2/1 y 1.33/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (9500 rpm, 60 s) Homogeneización de alta presión (4 pasos, 600 bar)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 170/75. Secador escala laboratorio Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI, Suiza)	Contenido de humedad, actividad acuosa, eficiencia de encapsulación, color, distribución de tamaño de partícula, redispersión, <i>Back scattering</i> , contenido de ácidos grasos Omega-3, morfología, tiempo de inducción, evolución del índice de peróxido durante 75 días	Copado <i>et al.</i> (2019)
Maltodextrina (mezcla 50:50 DE 10: DE 20)/aislado proteico de suero lácteo/goma arábica (75/20/5 p/p), (80/15/5 p/p) y (85/10/5 p/p)	1/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (15000 rpm, 1, 2, 3 min) Ultrasonido (frecuencia de 20 kHz, potencia de 260 W) o combinación de ambos	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) 160/60, presión del aire de atomización (2.5 bar), caudal de alimentación (7 mL/min). Secador escala piloto Lab Plant SD-06 (Huddersfield, Inglaterra)	Contenido de humedad, eficiencia de encapsulación, distribución de tamaño de partícula, contenido de ácidos grasos Omega-3, morfología, tiempo de inducción, índice de peróxido	Alcántara <i>et al.</i> (2019)

**Tabla IV.I (CONT.).** Referencias encontradas en la literatura abierta sobre microencapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización (últimos cinco años).

<b>Material encapsulante</b>	<b>Relación pared/aceite</b>	<b>Método de preparación de la alimentación</b>	<b>Condiciones de secado por atomización y modelo de secador</b>	<b>Caracterización del polvo obtenido</b>	<b>Referencia</b>
Aislado proteico de suero lácteo (15 % p/p)	1/1 (p/p)	Homogeneización de alta velocidad (20000 rpm, 10 min)	Temperatura de ingreso (°C)/Temperatura de salida del aire (°C) entre 100 – 160/50, 55, 60 y 65, caudal de alimentación (2 mL/min). Secador co-corriente, escala laboratorio (Spray Mate; JISL, Navi Mumbai, India)	Contenido de humedad, eficiencia de encapsulación, distribución de tamaño de partícula, color, redispersión, densidad aireada y empacada, índice de Carr y relación de Hausner, contenido de ácidos grasos Omega-3, morfología, índice de peróxido, FTIR, digestión <i>in-vitro</i>	Lavanya <i>et al.</i> (2019)

## **4.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.2.1 Materiales**

El aceite de chía se extrajo a partir de las mismas fuentes y metodología descritas en la sección **2.2.2**. El aislado proteico de soja (APS), goma arábica (GA), maltodextrina DE 5 (MD DE 5), y las enzimas  $\alpha$ -amilasa, pepsina y pancreatina se obtuvieron de las mismas fuentes y/o proveedores mencionados en el Capítulo III (sección **3.2.1**). Gelatina sin sabor de origen vacuno *Gelcor* 150 °Bloom (Gelatinas Córdoba I.C.S.A., Córdoba, Argentina) se adquirió por medio de un distribuidor local (Distribuidora NICCO, Argentina). Otros reactivos utilizados fueron de grado analítico o HPLC (Cicarelli, Argentina).

### **4.2.2 EMULSIONES DE PARTIDA**

#### **4.2.2.1 Preparación y caracterización de emulsiones**

##### **4.2.2.1.1 Preparación**

Se prepararon emulsiones con una relación 1/1 APS/GA (p/p) como material encapsulante, ya que permitió obtener sistemas dispersos con la mejor recuperación estructural ante esfuerzos de cizalla, dada por el área de histéresis (**Tabla III.6**). Asimismo, los microencapsulados con esta relación proteína/polisacárido presentaron la mayor estabilidad oxidativa (**Tabla III.9**). En función de estos resultados, se siguió el mismo protocolo de preparación representado en la **Figura III.2**.

##### **4.2.2.1.2 Caracterización**

###### **4.2.2.1.2.1 Distribución de tamaño de gota**

La distribución del tamaño de gotas a 25 °C se determinó siguiendo la metodología descrita en la sección **3.2.3.2.1**. Nuevamente, se calcularon los diámetros medios D [3,2] (Sauter) y D [4,3] (De Broucker), así como el valor de *Span* (**Ec. III.5 A-C**).

###### **4.2.2.1.2.2 Densidad**

La densidad de los sistemas a 25 °C se midió con un picnómetro de 25 mL.

###### **4.2.2.1.2.3 Tensión superficial**

La tensión superficial se determinó a 25 °C mediante el método de Du Nouy (anillo de platino-iridio de 6 cm de diámetro, Cole-Parmer Surface Tensiomat® 21, Fisher Scientific, EUA). Básicamente, un anillo de alambre se ubica en un plano paralelo a la superficie de un líquido, se sumerge en el mismo y luego se retira lentamente mientras se mide la fuerza neta del fluido sobre el anillo. El anillo se eleva hasta que la tracción sobre el mismo alcanza un máximo, y esta fuerza

máxima está directamente relacionada a la tensión superficial si el anillo se encuentra perfectamente mojado por el fluido (Ebnesajjad, 2008).

#### 4.2.2.1.2.4 *Estabilidad física*

La evaluación de la estabilidad física de las emulsiones se llevó a cabo a través de dos ensayos. En primer lugar, se realizó una inspección visual de emulsiones contenidas en tubos transparentes almacenados a temperatura ambiente por 7 días (Mikulcová *et al.*, 2018). Durante intervalos regulares de tiempo, se registró el porcentaje de separación de fases calculado de la siguiente manera:

$$\% \text{Separación} = \frac{H_s}{H_T} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

donde  $H_s$  y  $H_T$  representan la altura de la capa de *serum* y la altura total de emulsión, respectivamente.

Para complementar los resultados de inspección visual, la estabilidad de las emulsiones también se evaluó en un analizador vertical Quick Scan (Coulter Corp., EUA), el cual posee una cabeza lectora compuesta por una fuente de luz IR-cercano ( $\lambda=850$  nm) y dos detectores sincrónicos. Este es un instrumento óptico diseñado para estudiar procesos de agregación y separación de fases en sistemas coloidales (Julio *et al.*, 2018), mediante la medición de la transmitancia (*Transmission*) y la luz dispersada (*Back scattering*) de un sistema opaco atravesado por un pulso de luz a lo largo de un tubo. Por un lado, el detector de *Transmission* recibe la luz que atraviesa la muestra (con un ángulo de  $0^\circ$ ), mientras que el detector de *Back scattering* recibe la luz dispersada a  $135^\circ$  (McClements, 2015). La cabeza lectora móvil realiza un barrido a lo largo de toda la altura del tubo de muestra, adquiriendo los datos de luz dispersada cada  $40 \mu\text{m}$ . De este modo, se informó el perfil de retrodispersión de la luz (*Back Scattering*) durante un período de 72 h, en función de la longitud del tubo portador de muestra (70 mm).

#### 4.2.2.1.2.5 *Imágenes de microscopía*

Se evaluó la morfología de las gotas mediante micrografías tomadas en un microscopio óptico y otro microscopio confocal láser de barrido. La metodología y equipos se detallan en la sección **3.2.2.5**.

### 4.2.3 **OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN**

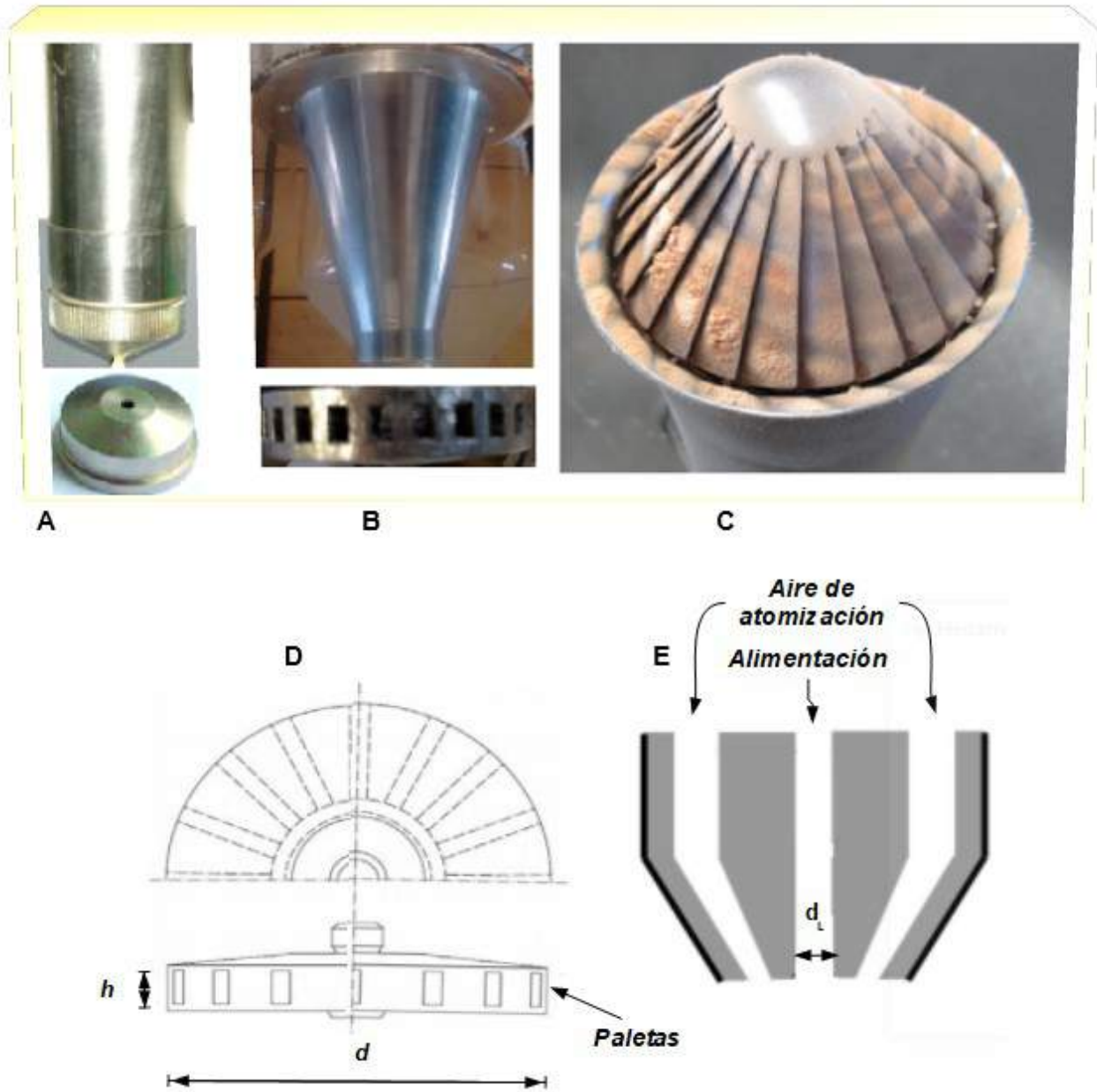
#### 4.2.3.1 **Dispositivos de secado por atomización**

El proceso de secado por atomización se realizó en dos secadores por atomización co-corrientes con diferente relación de aspecto (altura a diámetro, H/D): un secador *tall-type* o con cámara alta (SCA) y un secador *short-type* o con cámara corta (SCC). El primero es un modelo Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG, Suiza), con una relación de aspecto H/D = 0.55 m/0.11 m. El área superficial del secador (parte cilíndrica y cónica) es de 0.65 m<sup>2</sup>. Se encuentra equipado con un dispersor de aire de techo y un atomizador de boquilla de fluido doble estándar de 0.7 mm ( $d_L$ ). El caudal volumétrico del aire de atomización se mantuvo en 1052 L/h durante todos los experimentos, y el caudal másico del aire de secado varió entre 28-33 kg/h dependiendo de la temperatura de entrada (configuración del aspirador al 100%, caudal volumétrico de 35 m<sup>3</sup>/h).

Por otro lado, también se utilizó un secador Niro Mobile Minor (GEA Niro, Dinamarca), cuya relación de aspecto es H/D = 1.40 m/0.85 m. El área superficial de este secador (parte cilíndrica y cónica) es de 3.53 m<sup>2</sup>. Posee un dispersor de aire central con álabes angulados debajo de un atomizador giratorio, el cual consiste en una rueda de 0.05 m de diámetro ( $d$ ) con 24 paletas rectas ( $n^\circ$ ) (0.0055 m de altura,  $h$ ). La presión de atomización se mantuvo en 6 bar ( $\sim$  21000 rpm,  $N$ ), y el caudal másico del aire de secado osciló entre 57-61 kg/h dependiendo de la temperatura de entrada.

La **Figura IV.2** muestra esquemas de los atomizadores de ambos secadores, y más características técnicas de los equipos pueden consultarse en la **Tabla A.1** del Apéndice.





**Figura IV.2.** Accesorios propios de los secadores utilizados en este estudio: **(A)** Boquilla de fluido doble con mezcla externa del Mini Spray Dryer Büchi B-290 **(B)** Rueda giratoria y **(C)** dispersor de aire central con álabes en ángulo del Niro Mobile Minor (al finalizar un proceso de secado). Cortes transversales de: **(D)** rueda giratoria y **(E)** boquilla de fluido doble.

#### 4.2.3.2 Diseño experimental

Se creó un diseño experimental de tipo factorial multinivel en dos bloques, con el software STATGRAPHICS® Centurion XVI (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA). Se analizaron los efectos de dos factores experimentales: temperatura de entrada ( $T_i$ ) (130, 160, 190 °C) y caudal volumétrico de alimentación ( $V_a$ ) (2.8 y 5.6 mL / min para el SCA, y 10 y 15 mL / min para el SCC). Los niveles estudiados para  $T_i$  y  $V_a$ , así como el resto de las condiciones experimentales indicadas anteriormente para cada secador, se seleccionaron de acuerdo con las limitaciones de los equipos y la estabilidad térmica del aceite a encapsular (Bordón *et al.*, 2020a).

Los experimentos fueron aleatorizados y realizados por duplicado. Las variables de respuesta estudiadas fueron:

**Propiedades del aire de secado:** temperatura de salida del aire de secado y humedad relativa,  $T_s$  y  $HR_s$ , respectivamente.

**Rendimiento de sólidos (RS).**

**Propiedades físico-químicas de los polvos:** actividad acuosa ( $a_w$ ), contenido de humedad ( $H$ ), eficiencia de encapsulación ( $EE$ ), color (coordenadas CIELAB,  $L$ ,  $a$  y  $b$ , índice de blancura o *whiteness index*,  $WI$ , índice de amarillo o *yellowness index*,  $YI$ , e índice de cambio de color respecto a una micropartícula sin aceite,  $\Delta E$ ), tamaño de partícula (diámetros medios  $D$  [4,3],  $D$  [3,2], mediana de la distribución ponderada por volumen  $D_{v, 0.5}$ , y valor de *Span*), agregación de gotas de aceite en emulsiones reconstituidas ( $IAG$ ), calidad química del aceite microencapsulado (índice de peróxido y tiempo de inducción,  $IP$  y  $TI$ , respectivamente) y propiedades de flujo (índice de Carr,  $IC$  y relación de Hausner,  $RH$ ).

**Tiempo estimado de evaporación** de una única gota ( $t$ ) y **tiempo de exposición adicional** de partículas secas en la cámara ( $t_{EXP}$ ).

Para evaluar la significancia estadística ( $p \leq 0.05$ ) de  $T_i$ ,  $V_a$  y su interacción sobre las variables de respuesta, se aplicaron los procedimientos de ANOVA multifactorial de STATGRAPHICS®. Estos están diseñados para construir modelos estadísticos de regresión que describen el impacto de dos o más factores en una variable dependiente (Manual del usuario de STATGRAPHICS® Centurion XVI, 2009). Por defecto, el software proporciona una expresión polinómica cuadrática como modelo de regresión, que toma la siguiente forma para las respuestas en el presente estudio:

$$Y' = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (IV.2)$$

donde  $Y'$  es la respuesta modelada,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  y  $\beta_{ij}$  son el término constante, los coeficientes lineal,

cuadrático y de interacción, respectivamente;  $X_1$  y  $X_2$  representan  $T_i$  y  $V_a$ , respectivamente.

Los modelos de regresión en esta investigación se evaluaron en términos del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), el error estándar de las estimaciones ( $EEE$ ) y el error absoluto medio ( $EAM$ ). También se evaluó la desviación relativa entre las respuestas predichas y observadas, siempre que fuera posible una validación experimental directa. Con este objetivo, la desviación media absoluta ( $DMA$ ), el factor de sesgo ( $S_f$ ) y el factor de precisión ( $P_f$ ) se calcularon de acuerdo con Desobgo *et al.* (2015):

$$DMA = \frac{\left[ \frac{\sum_{i=1}^n |Y_{i,e} - Y'_i|}{Y_{i,e}} \right]}{n} \quad (IV.3A)$$

$$S_f = 10^{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log\left(\frac{Y'_i}{Y_{i,e}}\right)} \quad (IV.3B)$$

$$P_f = 10^{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \log\left(\frac{Y'_i}{Y_{i,e}}\right) \right|} \quad (IV.3C)$$

donde  $Y'_i$ ,  $Y_{i,e}$  y  $n$  son las respuestas predichas y observadas y el número de experimentos para el cálculo, respectivamente.

Los valores  $DMA$  cercanos a 0, y  $S_f$  y  $P_f$  cercanos a 1, evidencian una buena concordancia entre las variables calculadas y observadas. Además, el módulo de desviación relativa media ( $E$ ) se determinó como  $DMA \times 100$ . Para fines prácticos,  $E < 10\%$  indica un buen ajuste (Bertuzzi *et al.*, 2007).

#### 4.2.3.2.1 **Medición experimental de las propiedades del aire: $T_s$ y $HR_s$**

En todos los experimentos,  $T_s$  y  $HR_s$  fueron monitoreados constantemente.  $T_s$  se midió con un sensor de hilo caliente ( $\pm 2$  °C) que el SCA ya poseía (Mini Spray Dryer Büchi B-290), y con un termopar tipo K ( $\pm 1$  °C, Termómetro TES 1307, TES® Electrical Electronic Corp, Taiwán) en el SCC (Niro Mobile Minor), ambos insertados antes de la entrada al ciclón. Por lo general, muchos secadores por atomización no presentan ningún instrumento para medir la humedad relativa de

salida del aire (Lisboa *et al.*, 2018). Por lo tanto,  $HR_s$  se midió en ambos secadores en la parte superior del ciclón con una sonda digital de temperatura y humedad Testo 440 ( $\pm 0.06\%$  HR) (Testo SE & Co, Alemania).

#### 4.2.3.2.2 **Rendimiento de sólidos: RS**

El RS para cada experimento se determinó inmediatamente después del final del proceso. Se calculó como la relación entre el peso seco final del polvo ( $m_f$ ) recogido en el vaso colector, y el peso seco de los componentes sólidos en la emulsión original ( $m_0$ ) (González *et al.*, 2016).

$$RS = \frac{m_f}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

#### 4.2.3.2.3 **Propiedades fisico-químicas de los polvos**

Distintas metodologías de los Capítulos II y III se utilizaron para la determinación y/o cálculo de las siguientes propiedades: contenido de humedad ( $H$ ) (sección 3.2.4.3.1), actividad acuosa a 25 °C ( $a_w$ ) (sección 3.2.4.3.2), contenido de aceite superficial ( $AS$ ), eficiencia de encapsulación ( $EE$ ) (sección 3.2.4.2.2), color (sección 3.2.4.3.5), distribución de tamaño (sección 3.2.4.2.1), índice de peróxido ( $IP$ ) (sección 2.2.4.1), tiempo de inducción ( $TI$ ) (sección 3.2.4.2.4) y propiedades de flujo (índice de Carr,  $IC$  y relación de Hausner,  $RH$ ) (sección 3.2.4.3.6). A continuación, se detallan particularidades para algunas propiedades analizadas:

##### 4.2.3.2.3.1 Color

Se determinó de manera adicional el índice de cambio de color de las microcápsulas ( $\Delta E$ ), en relación con una micropartícula sin aceite, conformada únicamente por materiales de pared (Rodríguez *et al.*, 2019):

$$\Delta E = \sqrt{[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]} \quad (\text{IV.5A})$$

$$\Delta L = L_{MC} - L_{MP} \quad (\text{IV.5B})$$

$$\Delta a = a_{MC} - a_{MP} \quad (\text{IV.5C})$$

$$\Delta b = b_{MC} - b_{MP} \quad (\text{IV.5D})$$

donde los subíndices *MC* y *MP* se refieren a las microcápsulas y a las micropartículas sin aceite, respectivamente.

#### 4.2.3.2.3.2 Distribución de tamaño de polvos

La distribución de tamaño del polvo (microcápsulas) en suspensión se determinó mediante técnicas de difracción láser, según Di Battista *et al.* (2017), y de manera similar a la metodología descrita en el Capítulo III. El índice de refracción utilizado para las partículas dispersas fue de 1.358 (Di Battista *et al.*, 2017), manteniendo el índice de refracción del agua en 1.33. Los diámetros medios  $D_{[4,3]}$  y  $D_{[3,2]}$ , así como el valor de *Span*, se calcularon de acuerdo a las **Ec. III.5A-C**. También se informó la mediana de la distribución de tamaño en base al volumen,  $D_{V,0.5}$ .

La facilidad de redispersión de las microcápsulas se estudió a partir del cambio en el diámetro medio  $D_{[4,3]}$  en función del tiempo, dado que esta variable es sensible a partículas grandes (Julio *et al.*, 2018). El ensayo se realizó bajo condiciones de agitación continua de los polvos redispersos en la cámara de muestra del analizador LA 950V2 Horiba, de acuerdo con Ixtaina *et al.* (2015), con breves modificaciones en función del analizador utilizado. Primero, las lecturas comenzaron a tomarse cuando el % de Transmitancia se encontró entre un 70-90%. Segundo, se tomaron mediciones cada 30 s durante aproximadamente 5 min.

#### 4.2.3.2.3.3 Índice de agregación de gotas de aceite en emulsiones reconstituidas

Para evaluar el grado de agregación de las gotas de aceite (*IAG*) después del secado por atomización en emulsiones reconstituidas, los polvos se dispersaron primero en agua destilada (10 g de sólidos/100 mL de emulsión) a temperatura ambiente y se agitó en vórtex (3 x 2 min), de acuerdo a la sección **3.2.4.2.1**. Se determinó un índice de agregación con el mismo índice de refracción para las gotas de aceite en las emulsiones originales (1.47) y se calculó de la siguiente manera (Ma *et al.*, 2019):

$$IAG = \frac{D_{V,0.5[emulsión\ reconstituida]} - D_{V,0.5[emulsión\ original]}}{D_{V,0.5[emulsión\ original]}} \quad (IV.6)$$

donde el 50% del volumen de aceite en las emulsiones originales o reconstituidas está contenido en gotitas de diámetro inferior o igual a la mediana  $D_{V,0.5}$  (Julio *et al.*, 2018).

4.2.3.2.3.4 Calidad química del aceite microencapsulado

La calidad química del aceite encapsulado se evaluó a través del contenido de hidroperóxido dado por el índice de peróxido (*IP*) y el tiempo de inducción (*TI*), ambos determinados según metodología del Capítulo II y III. Para la determinación de *IP*, previamente se extrajo el aceite contenido dentro de las microcápsulas según González *et al.* (2016). Las muestras se sometieron a extracción con *n*-hexano a  $4 \pm 1$  °C durante 24 h, agitando a intervalos regulares de tiempo. Posteriormente, se evaporó el solvente en evaporador rotatorio a 40 °C y bajo abrigo de la luz.

4.2.3.2.4 **Modelo de cinética de secado y cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores**

4.2.3.2.4.1 Modelo de cinética de secado

El tiempo teórico necesario para secar una única gota de emulsión se calculó de acuerdo a un modelo fundamental simple, definido sobre el entorno de la gota. El conjunto de ecuaciones (**Ec. IV.7-18**) se basó en el enfoque publicado por Lisboa *et al.* (2018), y se designarán conjuntamente como *modelo de cinética de secado* de aquí en adelante. Las ecuaciones son lo suficientemente simples como para implementarse en una hoja de cálculo de Excel.

El modelo de cinética de secado es aplicable a gotas conformadas por líquidos puros, como así también es válido para suspensiones, dado que existe un efecto despreciable sobre la presión de vapor en gotas que contienen sólidos en suspensión. De este modo, durante la primera etapa de secado, la temperatura de bulbo húmedo para estas últimas gotas puede considerarse igual a la de aquellas conformadas por líquidos puros (Martínez, 2009; Masters, 1979). El modelo se basa en dos supuestos principales. Primero, la evaporación ocurre en condiciones de velocidad relativa entre gota y aire despreciables (número de Nusselt,  $Nu = 2$ ). La mayor parte de la trayectoria de las gotas dentro del secador está completamente influenciada por el flujo de aire. Por tanto, la velocidad relativa entre gota y aire es despreciable y la suposición se puede aplicar razonablemente a muchos problemas de secado por aspersión (Masters, 1979).

El coeficiente de transferencia de calor,  $h_c$  puede obtenerse a partir del  $Nu$  de la siguiente manera:

$$h_c = \frac{Nu k_b}{D} \quad (\text{IV.7})$$

donde  $k_b$  es la conductividad térmica evaluada a una temperatura promedio entre la película

gaseosa que rodea una gota/partícula y su superficie;  $D$  es el diámetro de la gota/partícula.

A su vez, el  $Nu$  puede estimarse a partir de la correlación empírica de Ranz-Marshall (Ranz y Marshall, 1952):

$$Nu = \frac{h_c D}{k_b} = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{IV.8})$$

donde  $Re_p$  es el número de Reynolds de gota/partícula (**Ec. IV.9**) y  $Pr$  es el número de Prandtl (**Ec. IV.10**).

$$Re_p = \frac{\rho_b V_r D}{\eta_b} \quad (\text{IV.9})$$

donde  $\rho_b$  y  $\eta_b$  son la densidad y la viscosidad del aire, respectivamente, y  $V_r$  es la velocidad relativa entre la gota/partícula y el aire.

$$Pr = \frac{Cp_b \eta_b}{k_b} \quad (\text{IV.10})$$

donde  $Cp_b$  es la capacidad calorífica específica del aire.

Dado que la velocidad relativa *spray*-aire ( $V_r$ ) se considera despreciable,  $Re_p$  se anula en la **Ec. IV.9**, y finalmente  $Nu = 2$  en la **Ec. IV.8**.

En segundo lugar, sólo se tiene en cuenta el período de velocidad constante. En realidad, el tiempo de evaporación de las gotas es igual a la suma de los tiempos en los períodos de velocidad constante y decreciente (Masters, 1979):

-*Período de velocidad constante.* La difusión de humedad desde las gotas permite tener la superficie saturada de líquido. A su vez, el tamaño de la gota va disminuyendo y la temperatura de la superficie permanece constante e igual a la de bulbo húmedo del aire ( $T_{bh}$ ). Por otra parte, el aire de secado disminuye su temperatura a medida que toma humedad.

-*Período de velocidad decreciente.* La velocidad de migración de humedad hacia la superficie no es suficiente para mantenerla saturada, por lo que comienzan a aparecer áreas secas. Se alcanza un contenido crítico de humedad, y la gota ya no puede contraerse más en volumen y su temperatura asciende. Por otro lado, la temperatura del aire continúa disminuyendo hasta el valor fijado por el final del proceso, aumentando su humedad.

Sin embargo, la estimación del diámetro crítico de gota ( $D_c$ ), que marca el comienzo del período de velocidad decreciente, es difícil de conocer dado que generalmente se establece como un parámetro de ajuste obtenido a partir de datos cinéticos de secado experimental, que no siempre se encuentran disponibles (Masters, 1979; Cotabarren *et al.*, 2018). Además, Masters (1979) indicó que un valor para la fuerza motriz ( $\Delta T$ ) en el período de velocidad decreciente puede calcularse a partir de valores supuestos para la temperatura del aire en el punto crítico de la gota y para el aumento de la temperatura de gota durante ese período. Realizar suposiciones razonables para esas temperaturas es aún más desafiante, dada la falta de datos cinéticos experimentales. En este sentido, Shamaei *et al.* (2016) ajustaron una expresión matemática para predecir el contenido de humedad crítica ( $M_c$ ) durante el secado de emulsiones funcionales, en función de  $T_i$ , el contenido de sólidos y la relación aceite/pared. Además, Wang *et al.* (2014) propusieron modelos de contracción de gotas para emulsiones O/W con aceite de pescado. Sin embargo, los datos experimentales en ambos estudios provienen de dispositivos especializados para el secado de gotas individuales. Asimismo, el uso extrapolado de estas expresiones matemáticas para un secador por atomización específico, diferente del dispositivo original en el que se obtuvieron los datos cinéticos, aún no ha sido probado por los autores. Por tanto, la metodología simple de Lisboa *et al.* (2018) se aplicó como primer enfoque para calcular una cinética de secado.

El tiempo de secado puede estimarse a partir de un balance de calor sobre la gota, suponiendo un equilibrio dinámico entre la misma y el aire. De este modo, la velocidad de transferencia de calor iguala a la velocidad de transferencia de masa, multiplicada por el calor latente de vaporización:

$$-\Delta H_{vap} \frac{dm_p}{dt} = h_c A \Delta T \quad (\text{IV.11})$$

donde  $\Delta H_{vap}$  es la entalpía de vaporización del disolvente,  $dm_p/dt$  es la velocidad de evaporación,  $A$  es el área superficial de la gota y  $\Delta T$  es la temperatura media entre la superficie de la gota y el aire circundante.

Considerando una gota asperjada esférica, y que no cambia de forma a medida que es secada, su área  $A$  y su masa  $m_p$  son:

$$A = \pi D^2 \quad (\text{IV.12})$$



$$m_p = \frac{\pi D^3 \rho_g}{6} \quad (\text{IV.13})$$

donde  $\rho_g$  es la densidad de la gota.

Diferenciando  $w$  en la **Ec. IV.13** con respecto a  $D$ , reemplazando en la **Ec. IV.11**, e integrando para el tiempo de evaporación de gotas  $t$  sin resistencia de transferencia de masa interna:

$$t = \frac{-\rho_g \Delta H_{vap}}{2 \Delta T} \int_{D_0}^{D_1} \frac{d(D)}{h_c} \quad (\text{IV.14})$$

Además, en la ecuación anterior el factor  $[(-\rho_g \Delta H_{vap})/(2 \Delta T)]$  permanece prácticamente constante durante la mayor parte del tiempo de residencia de la gota/partícula en el secador. Por tanto, puede sacarse fuera de la integral.

Dado que  $Nu = 2$ , la **Ec. IV.7** resulta:

$$h_c = \frac{Nu k_b}{D} = \frac{2 k_b}{D} \quad (\text{IV.15})$$

Reemplazando  $h_c$  en la **Ec. IV.14**:

$$t = \frac{\rho_g \Delta H_{vap}}{2 \Delta T} \int_{D_1}^{D_0} D d \frac{(D)}{2 k_b} = \frac{\rho_g \Delta H_{vap} (D_0^2 - D_1^2)}{8 k_b \Delta T} \quad (\text{IV.16})$$

donde  $D_0$  es el diámetro de gota inicial y  $D_1$  es el diámetro de partícula final.

El  $D_0$  inicial en la **Ec. IV.16** debe ser un diámetro representativo de la distribución de tamaño del *spray* producido por los atomizadores (Masters, 1979). Con respecto a la boquilla de fluido doble, un valor confiable para  $D_0$  se basa en una guía de escalamiento publicada por las compañías Büchi y Niro (Boletín de información N° 52/2008, Arpagaus y Schwartzbach, 2008). Los autores proporcionaron curvas que relacionan la mediana de la distribución de tamaño del *spray* ( $D_{v,0.5}$ ), en función del caudal de aire de atomización (kg/h) o la lectura del rotámetro de aire (mm), para el secador Büchi B-290. En esta investigación, la lectura del rotámetro fue de 50 mm, para la cual el caudal real, considerando la caída de presión a través de la boquilla, es de 1052 L/h. A

partir de las curvas de  $D_{v,0.5}$ , el valor correspondiente para este flujo de aire de atomización es de 17  $\mu\text{m}$ .

Para el atomizador rotativo, el  $D_0$  inicial se calculó a partir de una ecuación empírica, ampliamente utilizada para la predicción del diámetro medio  $D$  [3,2] de *sprays* y partículas en diseños de secador co-corriente equipados con ruedas giratorias (Masters, 1979; Huang *et al.*, 2005):

$$D[3,2] = \frac{1.4 \times 10^4 (M_a)^{0.24}}{(Nd)^{0.83} (n \circ h)^{0.12}} \quad (\text{IV.17})$$

donde  $1.4 \times 10^4$  es una constante empírica y el caudal másico para la alimentación ( $M_a$ ) se determinó a partir de cada valor de caudal volumétrico de alimentación,  $V_a$ , estudiado y la densidad de las emulsiones ( $\rho_a$ ), la cual fue de  $1003.000 \pm 0.003 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $N$  es la velocidad de rotación de la rueda,  $d$  es su diámetro,  $n^\circ$  es el número de paletas en la rueda y  $h$  es la altura de tales paletas.

Dado que la información y/o correlaciones disponibles para el  $D_0$  en los atomizadores de boquilla binaria y rotativo fueron los diámetros  $D_{v,0.5}$  y  $D$  [3,2], respectivamente, se utilizaron los mismos para el tamaño de partícula final ( $D_f$  en la **Ec. IV.16**). Ambos se determinaron en los polvos para cada condición de secado y se calcularon con un índice de refracción de 1.358, tal como se explicó previamente para el tamaño de partícula seca (sección **4.2.3.2.3.2**).

Una expresión aceptable para  $\Delta T$  en la **Ec. IV.16** viene dada por la diferencia de temperatura media logarítmica (*LMTD*) (Masters, 1979):

$$LMTD = \frac{\Delta T_0 - \Delta T_1}{2.303 \log \left( \frac{\Delta T_0}{\Delta T_1} \right)} \quad (\text{IV.18})$$

donde  $\Delta T_0$  y  $\Delta T_1$  son la diferencia de temperatura entre el aire de secado y la gota al comienzo ( $T_s - T_a$ ) y al final ( $T_s - T_{bh}$ ) del período de evaporación, respectivamente. La temperatura de bulbo húmedo del aire ( $T_{bh}$ ) se determinó a partir de los diagramas psicrométricos publicados por Masters (1979) (similares a la carta del **Apéndice IV.I**), y la temperatura de entrada de la alimentación al secador ( $T_a$ ) fue de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Como se puede apreciar en las **Ec. IV.17** y **IV.18**, ambos factores experimentales,  $T_i$  y  $V_a$ ,

están muy involucrados en la estimación de  $t$ . El primer factor determina la diferencia de temperatura media entre la gota y el aire circundante (**Ec. IV.18**), mientras que el segundo determina el tamaño de la gota atomizada (**Ec. IV.17**).

Posteriormente, como se llevó a cabo con las variables de respuesta anteriores, se ajustaron modelos de regresión para el  $t$  estimado en función de  $T_i$  y  $V_a$  (**Ec. IV.2**). Este último ajuste se justificó de acuerdo Datta y Sablani (2006), quienes explicaron que los modelos basados en la física pueden usarse para generar datos ( $t$ ), que a su vez pueden optimizarse de manera similar a los datos experimentales.

#### 4.2.3.2.4.2 Cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores

Otra variable de respuesta teórica analizada en este estudio fue el tiempo de exposición adicional de las partículas secas dentro de la cámara de los secadores ( $t_{EXP}$ ). Este se calculó como la diferencia entre el tiempo de residencia promedio de partículas en el secador y el tiempo de evaporación de gotas  $t$ , dado que durante una fracción de ese tiempo de residencia, se obtiene un producto seco con un cierto nivel de humedad (Huang *et al.*, 2005).

Con el objetivo de estimar  $t_{EXP}$ , se realizaron dos supuestos principales. Primero, que el tiempo de residencia requerido fue mayor que el tiempo de evaporación de una única gota, es decir, el secado de las gotas finalizó antes de que la partícula seca abandonara la cámara (Kemp *et al.*, 2016). A este respecto, no se considera la situación específica de gotas que aún puedan tener una superficie húmeda y adherente cuando golpeen la pared de la cámara o las tuberías aguas abajo.

Segundo, que el tiempo mínimo de residencia de las partículas ( $t_{res,p}$ ) era igual al tiempo promedio de residencia del aire de secado ( $t_{res,b}$ ) (Masters, 1979). El  $t_{res,b}$ , a su vez, generalmente se calcula dividiendo el volumen de la cámara por el caudal de aire total (volumen de aire en las condiciones de salida,  $T_s$  y  $HR_s$ ), mientras prevalezca un flujo de aire de tipo pistón (Masters, 1979; Schmitz-Schug, 2014):

$$t_{res,b} = \frac{\text{Volumen de la cámara (m}^3\text{)}}{\text{caudal volumétrico de aire a } T_s \text{ y } HR_s \text{ (m}^3\text{/h)}} \quad \text{(IV.19)}$$

Vale la pena resaltar que esta estimación representa un enfoque simplificado, dado que la mayor parte del producto tiene un tiempo de residencia mucho mayor que el tiempo promedio de residencia del aire (Schmitz-Schug *et al.*, 2013). Esto se debe a que las partículas pueden

ingresar en regiones de recirculación del flujo de aire, pueden permanecer suspendidas en la pared de la cámara o descender a velocidades más bajas que la velocidad promedio del aire (Masters, 1979).

Un último aspecto que debe aclararse es que normalmente se encuentran gotas de varios tamaños en el mismo *spray*. Como lo demuestran Huang *et al.* (2005), las gotas experimentan diferentes historias de secado, por lo tanto, muestran diferentes tiempos de residencia. Esta situación no se tuvo en cuenta, dado que el presente análisis se enfoca en gotas individuales del mismo diámetro inicial,  $D_0$ , y cuyo tiempo de residencia es igual al del aire de secado.

Para el SCA, donde prevalecen las condiciones de flujo pistón, el tiempo promedio de residencia del aire se calculó con la **Ec.IV.19**, según Masters (1979). La situación es más compleja en el SCC, el cual muestra una amplia gama de tiempos de residencia del aire (Langrish, 2009). Dado que se desconoce el patrón de flujo real en este secador, un tiempo de referencia se basó en Arpagaus y Schwartzbach (2008), quienes informaron un rango de 15-25 s para este modelo de secador. Considerando el peor escenario para las partículas en el ambiente caliente de la cámara, se tomó el valor extremo de este intervalo: 25 s.

Finalmente, como se realizó con el resto de las variables de respuesta, se ajustaron modelos de regresión para el  $t_{EXP}$  en función de  $T_i$  y  $V_a$  (**Ec. IV.2**), para poder incluirlos luego en procedimientos de optimización de múltiples respuestas.

### 4.2.3.2.5 Optimización de múltiples respuestas

En numerosos casos, la performance de un producto suele no estar caracterizada por una única variable de respuesta, sino por un grupo de ellas, que pueden o no estar correlacionadas entre sí. A su vez, cada una de estas se encuentra determinada en unidades y escalas de medición diferentes, con lo cual están sujetas a diferentes requerimientos de optimización. En estas circunstancias, se deben buscar estrategias de optimización global del sistema (Di Batiista, 2016).

El siguiente análisis se realizó con aquel secador que produjo polvos con la mejor estabilidad oxidativa del aceite. Estas respuestas de optimización se seleccionaron entre las descritas anteriormente: propiedades del aire a la salida ( $T_s$ ,  $HR_s$ ), rendimiento de sólidos ( $RS$ ), propiedades fisico-químicas de los polvos ( $a_w$ ,  $H$ ,  $EE$ ,  $WI$ ,  $D$  [4,3],  $IAG$ ,  $IP$ ,  $TI$ ) y una variable teórica ( $t_{EXP}$ ). Los objetivos específicos de optimización para cada variable se detallarán en la sección de Resultados y discusión **4.3.2.5**.

Para procedimientos de optimización de rutina, STATGRAPHICS® utiliza las técnicas propias de DOE, análisis de regresión y cálculo de un óptimo (Manual del usuario de STATGRAPHICS® Centurion XVI, 2009). Con el fin de encontrar el óptimo global, se ajustaron

modelos de regresión para las variables de respuesta, tal como se explicó anteriormente (**Ec. IV.2**), y se combinaron en una función de deseabilidad única (**Ec. IV.20**). Esto último se realizó para establecer el conjunto de condiciones que optimizan simultáneamente todas las respuestas dentro del dominio experimental explorado (Di Battista *et al.*, 2017), manteniendo ambos factores,  $T_i$  y  $V_a$ , dentro de los rangos definidos previamente.

La función de deseabilidad global ( $D_G$ ) viene dada por:

$$D_G = (d_i)^{1/m} \quad (\text{IV.20})$$

donde  $m$  es el número total de respuestas y  $d_i$  es una función de deseabilidad individual, que varía entre 0 (respuesta completamente indeseable) y 1 (respuesta totalmente deseable).

Finalmente, con el objetivo de validar los modelos de regresión y el óptimo encontrado, se llevaron a cabo tres experimentos independientes en estas condiciones óptimas. Se evaluó la desviación relativa entre las respuestas predichas y observadas, siempre que fuera posible una validación experimental directa. Con este fin, la desviación media absoluta ( $DMA$ ), el factor de precisión ( $P_f$ ) y el factor de sesgo ( $S_f$ ) se calcularon de acuerdo con las **Ec. IV.3A-C**.

#### 4.2.3.2.6 **Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo**

Los polvos obtenidos bajo las condiciones óptimas de proceso fueron caracterizados de acuerdo a: composición de ácidos grasos antes y después de procesos de digestión *in vitro*, análisis termogravimétrico (TGA), temperatura de transición vítrea (DSC bajo flujo de nitrógeno), estabilidad térmica en condiciones de atmósfera no inerte (DSC bajo flujo de aire), isothermas de sorción de agua a 25 °C, y morfología evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se procedió de acuerdo a metodología descrita en el Capítulo III (secciones **3.2.4.2.3**, **3.2.4.3.3**, **3.2.4.3.7** y **3.2.4.3.9**), a excepción del estudio de estabilidad térmica en atmósfera no inerte.

##### 4.2.3.2.6.1 Estabilidad térmica en condiciones de atmósfera no inerte

Se llevaron a cabo experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC Perkin Elmer, Pyris 1, EUA) en aceites y microencapsulados, con el fin de evaluar la estabilidad térmica de las muestras en pruebas no isotérmicas y bajo atmósfera no inerte. Los procesos oxidativos liberan calor, y el análisis térmico representa un método simple y directo utilizado para seguir el curso de las reacciones. Sólo son necesarias mediciones altamente precisas de la cantidad de calor emitido

(Báez-González, 2010). Con este fin, la aplicación de condiciones no isotérmicas (rampa lineal de calentamiento,  $\beta$ ) hace del análisis térmico un método mucho más rápido que otros para determinar los parámetros cinéticos de la autooxidación de lípidos (Ulkowski *et al.*, 2005).

Las curvas de oxidación mediante DSC generalmente presentan las mismas características, las cuales pueden explicarse según un modelo aproximado de reacciones secuenciales autocatalíticas. Este modelo está de acuerdo con el esquema de reacción en cadena de oxidación en lípidos (Litwinienko y Kasprzycka-Guttman, 1998). Primero, el punto en el que la señal de flujo de calor se separa de la línea base corresponde a la etapa de inicio. Un aumento repentino en la señal y el primer pico observado están asociados con las etapas de propagación y terminación, respectivamente. Además, puede aparecer un segundo máximo, que se ha relacionado con productos de oxidación secundarios, es decir, procesos de degradación de hidroperóxidos y polimerización (Guiotto *et al.*, 2014).

Se siguió el protocolo propuesto por Guimarães-Inácio *et al.* (2018), calentando las muestras en cápsulas de aluminio abiertas a tres velocidades de calentamiento lineal ( $\beta = 5, 10$  y  $20$  °C/min) desde  $25$  a  $350$  °C. La energía de activación ( $E_a$ ) como parámetro cinético para el inicio de las reacciones de oxidación en aceites se calculó de acuerdo con el método de Flynn-Wall-Ozawa, cuyo desarrollo matemático puede consultarse en los trabajos de Ozawa (1970) y Flynn y Wall (1966). La principal ventaja de este método radica en que no es necesario conocer la cinética de formación de radicales, sólo la temperatura de inicio obtenida de los termogramas para cada rampa de calentamiento. Un segundo aspecto importante para destacar de acuerdo a algunos autores, desde el punto de vista analítico, es que el inicio del proceso de autooxidación ( $T_{onset}$ ) es el punto más adecuado para el cálculo de los parámetros cinéticos, dado que el primer y segundo pico exotérmicos pueden superponerse (Ulkowski *et al.*, 2005).

De acuerdo al método de Flynn-Wall-Ozawa, al graficar  $\log \beta$  vs.  $T^f$ , se obtiene una línea recta con pendiente  $m$  y ordenada al origen  $c$ :

$$\log \beta = mT^{-1} + c \quad (\text{IV.21})$$

donde  $R$  es la constante del gas ideal y  $T = T_{onset}$  (K).

$$m = -0.4567 \frac{E_a}{R} \quad (\text{IV.22})$$

$$c = -2.315 + \log\left(\frac{Z E_a}{R}\right) \quad (\text{IV.23})$$

donde  $E_a$  es la energía de activación (kJ/mol) y  $Z$  es el factor preexponencial ( $s^{-1}$ ).

#### 4.2.4 **APLICACIÓN DEL PRODUCTO MICROENCAPSULADO ÓPTIMO EN UNA MATRIZ ALIMENTARIA MODELO A BASE DE GELATINA**

##### 4.2.4.1 **Preparación y caracterización de gelatinas con el agregado de microcápsulas**

Durante los últimos cinco años, se ha visto incrementado el número de publicaciones relacionadas a la incorporación de aceite de chía microencapsulado en distintas matrices alimentarias: panes (González *et al.*, 2018), pastas (González *et al.*, 2020), cárnicos (Heck *et al.*, 2017; Fernández-López *et al.*, 2021), quesos (Muñoz-Tébar *et al.*, 2019; Garbin Cardoso *et al.*, 2020) o mayonesas (Maeda Rojas *et al.*, 2019). Sin embargo, no existen aún evidencias recientes sobre la incorporación en alimentos a base de gelatinas, típicamente consumido por un público infantil. Estos productos presentan una textura agradable, y se consideran aceptables aún como vehículos para la dosificación de medicamentos en adultos mayores. Por ejemplo, existen referencias sobre el desarrollo de gelatinas con liberación inmediata oral de fármacos para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer (Patel *et al.*, 2020).

Como sistemas modelo, los geles obtenidos a partir de gelatinas de distinta procedencia ofrecen varias ventajas (Chandra y Shamasundar, 2015). Fundamentalmente, debido a sus propiedades de textura bien definidas y acotadas, convirtiéndolos en la matriz adecuada para la formulación de postres (Ninan *et al.*, 2011). Asimismo, estos geles han sido utilizados en reiteradas ocasiones para estudios de textura, dado que proporcionan una buena descripción del comportamiento mecánico de numerosos alimentos (Jones *et al.*, 2003).

En base a este escenario, se estudió la potencial aplicación del producto microencapsulado óptimo en una matriz alimentaria modelo a base de gelatina. Con este objetivo, se analizó la composición de ácidos grasos luego de la digestión *in vitro* de la matriz modelo, así como los cambios en el perfil de textura luego de la incorporación del producto particulado.

##### 4.2.4.1.1 **Preparación de gelatinas**

Para la preparación de las gelatinas, se procedió de acuerdo al protocolo brindado por Akhavan Mahdavi *et al.* (2016), sin el agregado de acidulantes ni azúcares. Se pesó la cantidad de polvo de gelatina necesaria para conseguir una relación 1/5 (p/p) polvo (gelatina 150 °Bloom +

microcápsulas)/agua.

A su vez, se consideró para esta formulación la ingesta diaria recomendada de ácido  $\alpha$ -Linolénico para niños en edades comprendidas entre los 4 y 8 años. Para este rango etario, en relación al consumo de ácidos grasos poliinsaturados, la FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) sólo ha especificado claramente el consumo recomendado de EPA + DHA en el rango de 150-200 mg por día (FAO, 2010; Sheppard y Cheatham, 2018). En relación a las recomendaciones para la ingesta de ácido  $\alpha$ -Linolénico, Sheppard y Cheatham (2018) hacen referencia a los reportes de Trumbo *et al.* (2002), profesionales del *Institute of Medicine, The National Academies*, Washington, EUA. De acuerdo a estos informes, esta ingesta debe ser de 900 mg por día, la cual aumentará hacia la pre-adolescencia (11-12 años de edad) en torno a los 1200 mg y variará de acuerdo al sexo (Sheppard y Cheatham, 2018).

En función del contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico en el aceite de chía utilizado para la preparación de microcápsulas (sección 2.3.1 y **Tabla II.3** del Capítulo II), se calculó la cantidad de producto microencapsulado óptimo necesaria para la formulación, de forma tal que se satisfaga el 100 % de la ingesta diaria recomendada en un postre de 100 g y se mantenga la relación 1/5 (p/p) polvo (gelatina 150 °Bloom + microcápsulas)/agua.

Una parte de polvo (gelatina 150 °Bloom + microcápsulas) se mezcló suavemente hasta homogeneización completa con cinco partes de agua hirviendo, durante 1 min. Luego, las mezclas calientes se transfirieron a recipientes plásticos (3 cm de altura), donde se dejaron madurar por 24 h a  $5 \pm 1$  °C (Akhavan Mahdavi *et al.*, 2016). Al finalizar el período de almacenamiento, los sistemas se estabilizaron durante 1 h a temperatura ambiente para posteriores análisis.

#### **4.2.4.1.2 Ensayos de análisis de perfil de textura (TPA, Texture Profile Analysis) de geles**

El análisis del perfil de textura (TPA) constituye una técnica comúnmente utilizada en la industria para el estudio de la textura de alimentos, dado que brinda información acerca de propiedades sensoriales. Además, su popularidad se debe a su cercanía o similitud con el proceso de masticación (Chandra y Shamasundar, 2015). Este tipo de análisis instrumental ha sido informado previamente para el estudio de varios geles proteicos, incluyendo gelatinas, postres a base de gelatinas y mezclas de goma gelano-gelatinas (Chandra y Shamasundar, 2015; Ninan *et al.*, 2011).

El perfil de textura de las gelatinas, con y sin agregado de microcápsulas, se llevó a cabo mediante un analizador de textura INSTRON (Universal Testing Machine, modelo 3342, EUA) de acuerdo a Barrera (2013). Se trabajó con una sonda metálica cilíndrica plana de 35 mm de diámetro bajo las siguientes condiciones: celda de carga de 50 N; velocidad del cabezal, 0.5

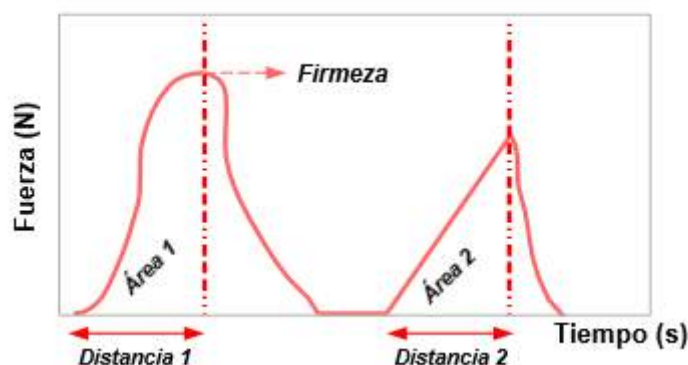


mm/s; deformación máxima del 30%; ciclos de compresión separados por 10 s.

Los sistemas se sometieron a dos ciclos de compresión-descompresión para obtener una curva de TPA característica (**Figura IV.3**), a partir de la cual se obtuvieron las siguientes propiedades mediante el software BluehillR 2.27 (Instron, EUA).

**Firmeza:** fuerza máxima que tiene lugar, en cualquier tiempo, durante el primer ciclo de compresión (Bourne, 2002). También representa la fuerza (en g fuerza o N) necesaria para comprimir el material hasta un 30% de su espesor original.

**Gomosidad:** se define como el producto entre la firmeza y la cohesividad, siendo esta última el cociente entre la segunda área sobre la primera en la curva de TPA (Chandra y Shamasundar, 2015).



**Figura IV.3.** Curva característica del análisis de perfil de textura (TPA).

#### 4.2.4.2 **Estudio del perfil de ácidos grasos luego de la digestión in vitro de gelatinas**

Los estudios de digestión *in vitro* se realizaron siguiendo la metodología descrita en el Capítulo III, incorporando algunas modificaciones para adaptar la etapa de digestión oral a una pieza de gelatina. Con este fin,  $4.0 \pm 0.1$  g de producto se expusieron a 12.5 mL de fluido salival simulado (FSS) por 2 minutos, durante los cuales se aplicó un esfuerzo de cizalla mediante homogeneización de alta velocidad (22000 rpm, homogeneizador Ultraturrax IKA T18, Alemania) para imitar el proceso masticatorio de acuerdo a Pigni y col (2020).

La cantidad de aceite disponible se determinó y calculó (**Ec. III.11**) según metodología del Capítulo III, al igual que el análisis posterior de composición de ácidos grasos mediante cromatografía de gases (sección **3.2.4.2.3**).

#### 4.2.5 **Análisis estadístico**

Todas las determinaciones analíticas en este estudio fueron los promedios de tres

mediciones ( $n = 3$ ). El análisis de varianza se realizó con técnicas de ANOVA unidireccional y multifactorial a un nivel de confianza del 95% (valor  $p \leq 0.05$ ). En aquellos casos donde se observaron diferencias estadísticamente significativas, se empleó un test a posteriori de comparaciones múltiples (LSD). Los análisis se llevaron a cabo utilizando el software Statgraphics Centurion XVI.I (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA).

### **4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.3.1 EMULSIONES DE PARTIDA**

##### **4.3.1.1 Caracterización previa al secado por atomización**

La preparación de una emulsión estable representa una etapa clave antes del secado por atomización, ya que determina el contenido de aceite superficial en los productos finales (Us-Medina *et al.*, 2018). Se ha demostrado que la eficiencia de encapsulación mejora (en cierta medida) con un tamaño de gota reducido en las emulsiones de partida (Taneja *et al.*, 2013). Por lo tanto, se realizó un análisis previo de la distribución de tamaño antes del secado por atomización.

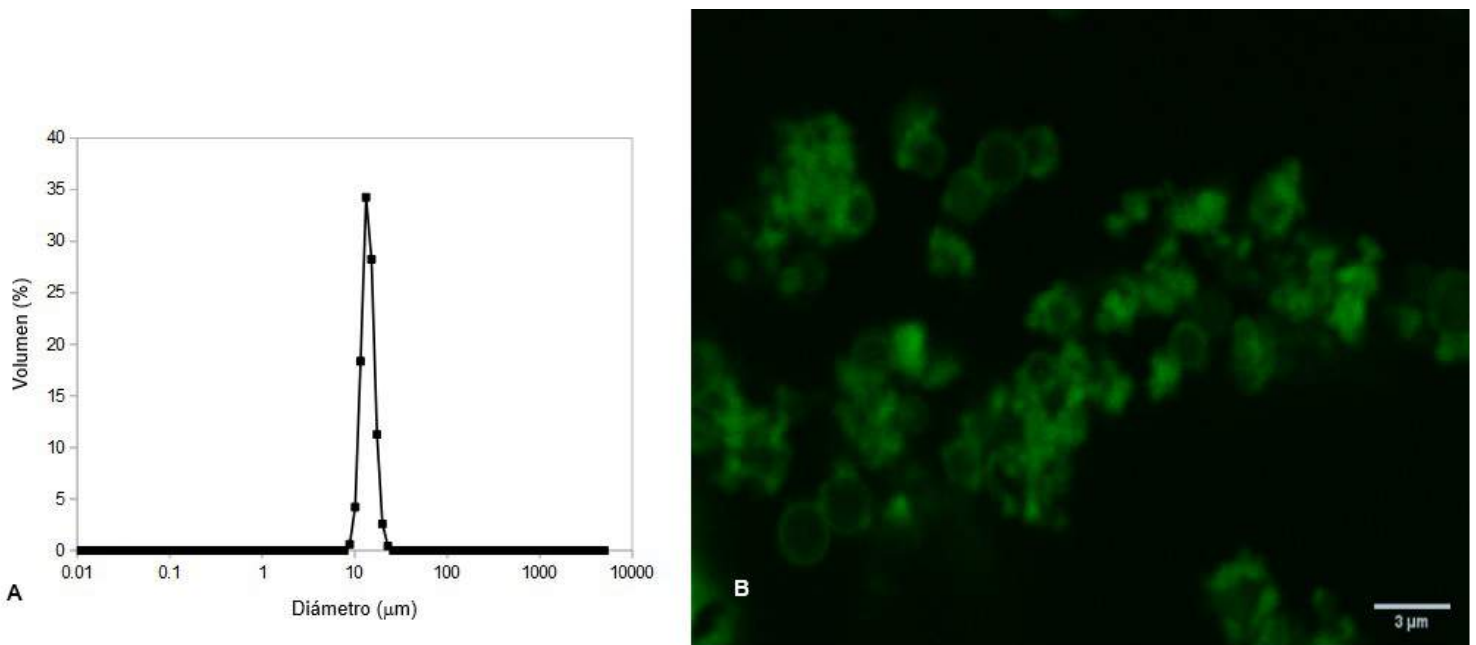
Se midieron los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ , dado que el primero se utiliza principalmente para analizar los procesos de desestabilización en emulsiones, mientras que el segundo es más sensible a las pequeñas gotas, las cuales muestran una superficie específica mayor (Julio *et al.*, 2018). Los valores de  $D [4,3]$ ,  $D [3,2]$  y  $Span$  fueron  $13.08 \pm 0.00 \mu\text{m}$ ,  $11.27 \pm 0.07 \mu\text{m}$  y  $0.43 \pm 0.00$ , respectivamente. La distribución de tamaño de la emulsión original se representa en la **Figura IV.4A**. Se obtuvo una distribución final homogénea, como lo refleja el bajo valor de  $Span$  y la diferencia entre los diámetros medios  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$ . De acuerdo con Di Giorgio *et al.* (2019), cuanto mayor es la diferencia entre los diámetros medios, más heterogénea es la distribución de tamaño. La mediana de la distribución viene dada por el diámetro  $D_{v, 0.5}$ , que fue  $12.86 \pm 0.00 \mu\text{m}$ . Este valor fue similar a los de  $D [4,3]$  y  $D [3,2]$  observados, lo cual explica la homogeneidad de la distribución. A su vez, estos resultados fueron semejantes a los discutidos en la sección **3.3.2.1.1** y mostrados en la **Figura III.10** del Capítulo III.

La densidad de la alimentación, la tensión superficial y la viscosidad (esta última analizada en el capítulo anterior) juegan un papel clave dado que, en combinación, ofrecen resistencia a los fenómenos de desintegración (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En los atomizadores rotativos, las dos primeras propiedades, junto con el caudal y la aceleración centrífuga de la rueda, rigen la formación de hilos líquidos regulares en todos los puntos de separación. Esto, a su vez, afecta la homogeneidad en la distribución de tamaño del *spray* y de los productos particulados finales (Walzel, 2012). Además, la viscosidad de la alimentación está estrechamente relacionada con la eficiencia de encapsulación. A medida que aumenta la viscosidad (hasta cierto

punto), se reduce la circulación interna de las gotas de aceite, lo cual mejora su retención (Us-Medina *et al.*, 2018). Sin embargo, este aumento no debe ser excesivo, de tal manera que las fuerzas de atomización se vuelvan ineficientes (Masters, 1979).

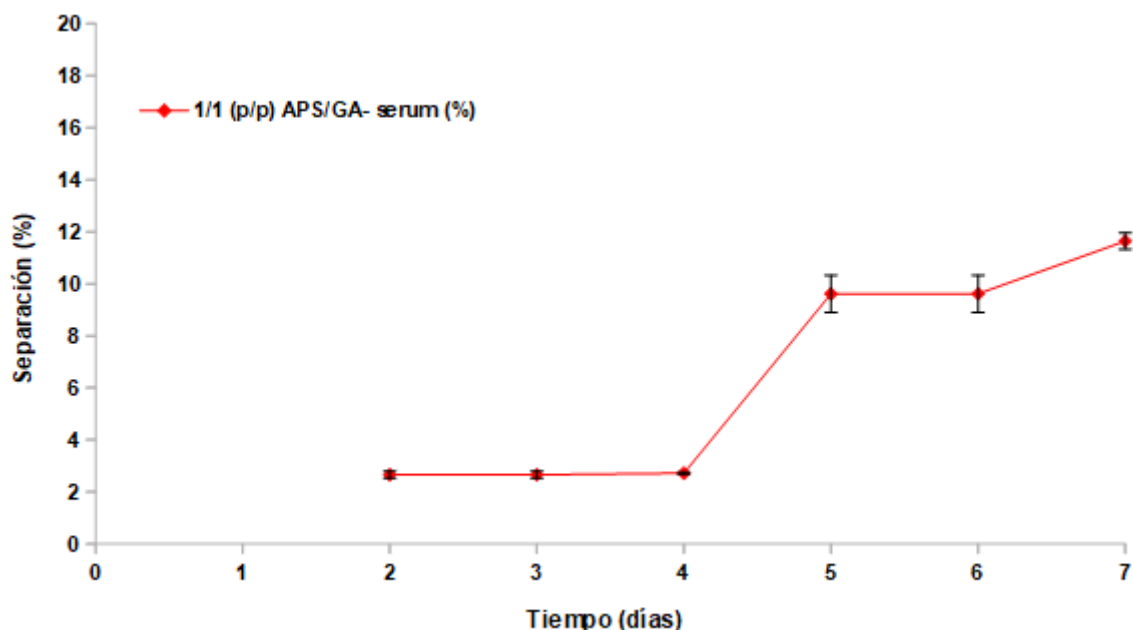
El valor de densidad observado en la emulsión original alimentada al secador ( $1003.000 \pm 0.003 \text{ kg.m}^{-3}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) es razonable, dada su cercanía a la densidad del agua, que conforma la fase continua de las emulsiones. Para lograr la fisión de gotas, el atomizador debe superar la tensión superficial de la alimentación. Por tanto, la formulación de la emulsión requiere la adición de un emulsionante y pasos de homogeneización antes del secado por aspersion, de tal manera que se reduzca la tensión superficial, especialmente cuando están involucrados múltiples componentes (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). La tensión superficial del agua pura ( $73.98 \pm 2.10 \text{ dinas.cm}^{-1}$ ) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  se redujo en casi 25 unidades ( $48.86 \pm 1.41 \text{ dinas.cm}^{-1}$ ) luego de todos los pasos de formulación y preparación de la emulsión. Además, la tensión superficial registrada alcanzó rápidamente valores constantes que se mantuvieron durante todo el período de medición ( $\sim 10 \text{ min}$ ), lo cual indica que la interfaz aire/líquido se saturó fácilmente con los biopolímeros (Di Battista *et al.*, 2015). Di Battista *et al.* (2015) informaron valores ligeramente más altos de esta propiedad ( $56.5 \text{ dinas.cm}^{-1}$ ), quienes también encapsularon un ingrediente lipofílico (fitosteroles) utilizando goma arábica y maltodextrina como materiales de pared.

Se tomaron micrográficas de las emulsiones antes de su secado por atomización, empleando un microscopio confocal con fluorescencia. La **Figura IV.4B** corresponde a un plano de un *Z-stack* compuesto por 80 imágenes. Los círculos de color verde claro evidenciaron claramente una capa de biopolímero que rodea las gotas de aceite. Una observación similar fue informada por Kong *et al.* (2017) en imágenes de microscopía confocal de emulsiones formuladas con mezclas de proteína de soja y goma arábica. Además, también se pudieron observar gotas de aceite floculadas, como resultado de los fenómenos de coacervación entre APS y GA. En este sentido, Ach *et al.* (2015) explicaron que la formación de entidades polinucleadas es un proceso similar a la floculación, lo cual produce cápsulas con mayor estabilidad térmica y resistencia a tensiones mecánicas.



**Figura IV.4. (A)** Distribución de tamaño de gota y **(B)** micrografía de fluorescencia de emulsiones.

La estabilidad física de los sistemas en condiciones de reposo y a temperatura ambiente fue evaluada a través de dos ensayos. En primer lugar, mediante la inspección visual de las emulsiones almacenadas en tubos transparentes. Hasta el segundo día de ensayo, no se observó ningún cambio notorio a nivel macroscópico, tal cual se muestra en la **Figura IV.5**. Se apreció una capa de *serum* visiblemente clara en la parte superior de los tubos, y no en la inferior como ocurre de manera usual durante los fenómenos de cremado de emulsiones. La segunda observación a destacar es el carácter transitorio de esta separación, la cual se revirtió luego de la agitación suave de los tubos.



**Figura IV.5.** Avance de separación de la capa de *serum* en la parte superior del tubo.

Observaciones similares fueron informadas por Moschakis *et al.* (2010) en emulsiones cuya fase continua se formuló con mezclas de aislado proteico de suero, quitosano y goma arábica. Los autores atribuyen la separación de la capa de *serum* en la parte superior de los tubos a la aparición de coacervados complejos (más densos que el agua), estructuras que encerraban gotas de aceite fuertemente floculadas. Además, es importante recordar que la formación de coacervados complejos trae aparejada la liberación de solvente. Tanto la formación como la reorganización de los coacervados son procesos cuya cinética varía de un sistema a otro, pudiendo ocurrir durante horas o incluso días (Espinosa-Andrews *et al.*, 2013). Por tanto, esto último podría explicar el grado de avance de una capa clara de *serum* en la parte superior de los tubos, a medida que transcurre el almacenamiento.

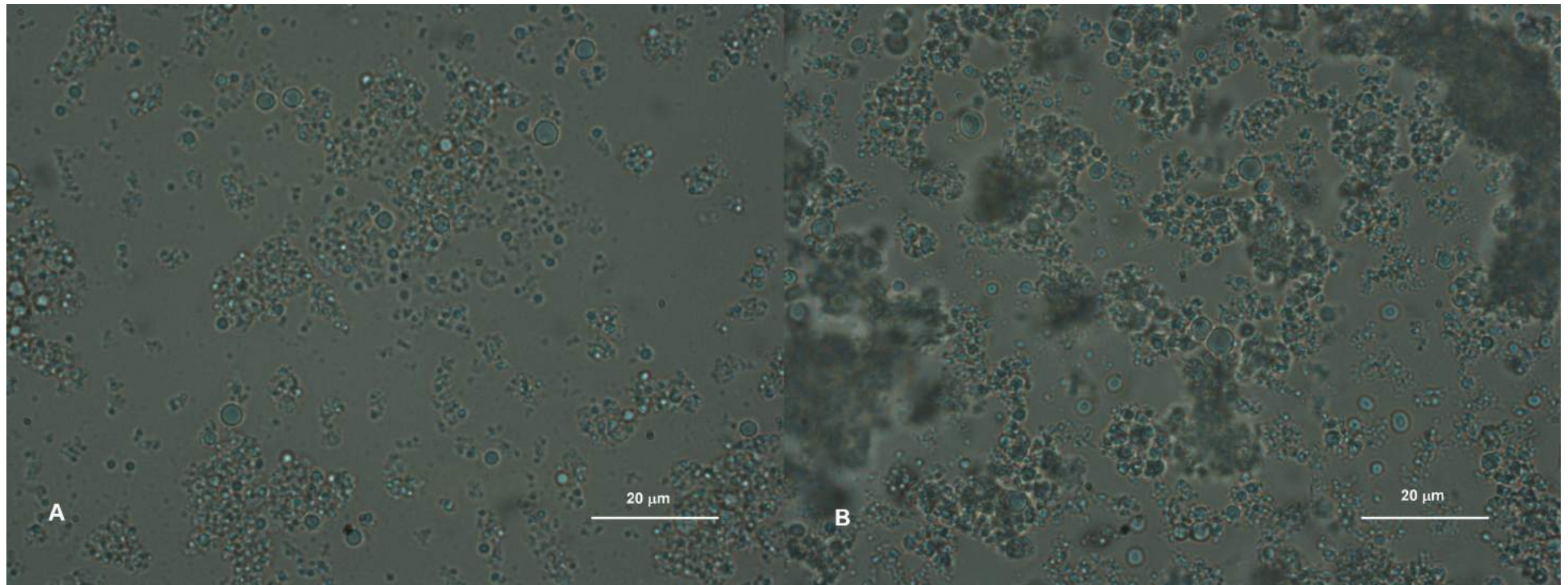
En cuanto a la floculación de las gotas en los sistemas estudiados en este trabajo, fue confirmada mediante imágenes de microscopía (**Figuras IV.4 y IV.6**). Tal como se explicó en el Capítulo I (sección 1.4.4), este fenómeno implica procesos de agregación y ocurre cuando existe una fuerza atractiva neta entre las gotas de aceite, lo suficientemente grande como para vencer el movimiento térmico y lograr que los agregados persistan (McClements, 2015; Quintana, 2003). Mientras permanezcan unidas por estas fuerzas, las gotas no se encuentran en contacto íntimo, sino que están separadas por una capa de biopolímero o de emulsificante (Quintana, 2003). Al igual que en la investigación de Moschakis *et al.* (2010), los agregados perduraron hacia el final

del ensayo (**Figura IV.6B**), previniendo la aparición del cremado. De hecho, un sistema fuertemente floculado puede ser estable frente al cremado, dado que una red tridimensional de flóculos que ocupa *todo* el volumen de la emulsión impide el movimiento de las gotas (sección **1.4.5**). A su vez, la formación de una red polimérica de tipo gel en la fase continua (tal como se observó en el Capítulo III, sección **3.3.2.1.3.2**) permite un comportamiento pseudoplástico con elevada viscosidad a bajas velocidades de cizalla e imparte propiedades elásticas adicionales. En consecuencia, el cremado está fuertemente impedido (Quintana, 2003). De acuerdo a Fioramonti *et al.* (2015), los agregados en sistemas altamente floculados pueden conformar una red porosa, la cual se reorganiza lentamente dando lugar a canales a través de los cuales fluye la fase continua. Cuando ocurre el colapso de esta estructura (luego de un *período de latencia*), se promueve el rápido cremado de los *flocs* y la aparición de una capa clara inferior de *serum*. Sin embargo, en la presente investigación esto último no se observó durante el período de ejecución del ensayo.

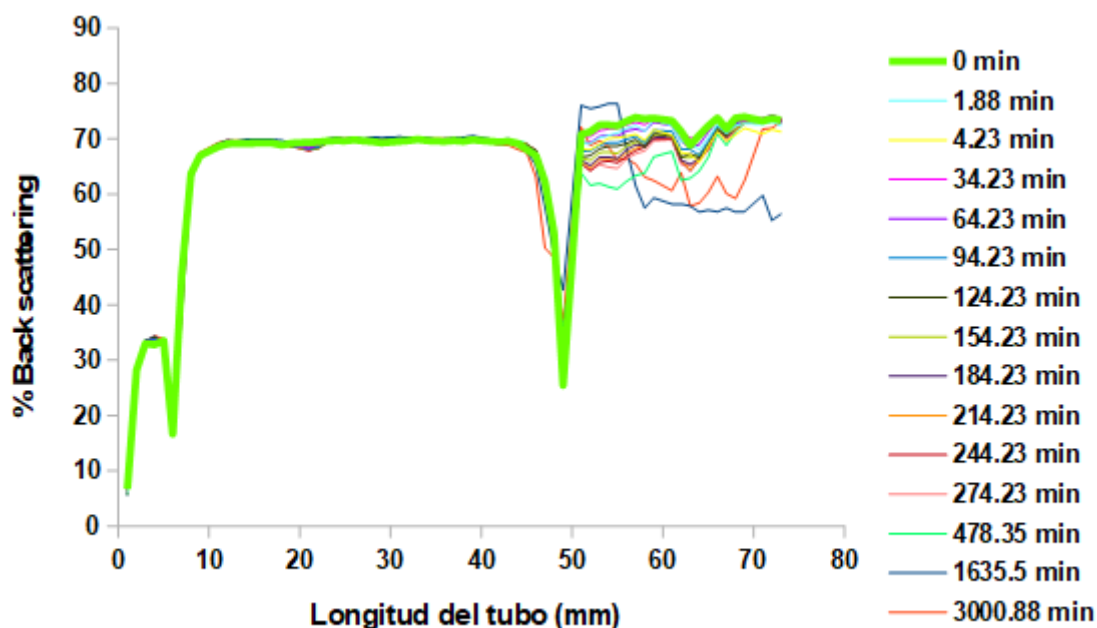
La ausencia de cremado y la liberación de agua hacia la parte superior de los tubos también se confirmaron a través del análisis del perfil de *Back scattering* (**Figura IV.7**). De acuerdo a Julio *et al.* (2019a), la desestabilización de emulsiones mediante el cremado se hace visible a través de la disminución del %*Back scattering* en la parte baja del tubo, con el simultáneo aumento de esta magnitud en la parte alta debido al ascenso de las gotas. Como se puede observar en el presente trabajo, este patrón de retrodispersión de la luz descrito no se corresponde con aquel mostrado en la **Figura IV.7**. En cambio, la disminución del %*Back scattering* en la parte superior sí coincide con la liberación de solvente a medida que transcurre el tiempo. Además, es importante destacar que prácticamente no se registraron cambios en el %*Back scattering* de la zona inferior, implicando no sólo la ausencia de cremado, sino también de la sedimentación de partículas. Todas estas observaciones, junto a las micrografías, podrían respaldar la estabilización de los sistemas mediante la formación de estructuras fuertemente floculadas.

Por último, la **Figura IV.7** refleja la aptitud de estos sistemas para su posterior secado por atomización, dado que no se evidencian mecanismos de desestabilización que pudieran ocurrir tanto en el tiempo transcurrido entre su preparación y procesamiento, como durante su secado.





**Figura IV.6.** Micrografías de **(A)** emulsiones al inicio del período de almacenamiento y **(B)** fase inferior (NO *serum*) hacia el final del almacenamiento.



**Figura IV.7.** Variación del %Back scattering vs. Longitud del tubo, en función del tiempo de almacenamiento.

#### 4.3.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN

##### 4.3.2.1 Propiedades del aire a la salida

Las primeras variables de respuesta analizadas para ambos secadores por atomización fueron las propiedades del aire de salida,  $T_s$  y  $HR_s$ . Durante el secado de las gotas atomizadas, el aire se enfría y se humedece como consecuencia de la evaporación del agua. Por lo tanto, las propiedades del aire determinan la velocidad de secado y su evolución es representativa del historial de secado de las gotas (Gianfrancesco *et al.*, 2009).

Los resultados experimentales para  $T_s$  y  $HR_s$  se muestran en las **Figuras IV.8** y **IV.9**, respectivamente, así como los valores predichos por los modelos de regresión. Los modelos ajustados para  $T_s$  y  $HR_s$ , la significancia estadística (valores  $p$ ) de los coeficientes y la bondad de ajuste se muestran en la **Tabla IV.2**. Como se puede observar en esta tabla,  $T_s$  se vio afectada principalmente por  $T_i$  y  $V_a$  en ambos secadores ( $p \leq 0.05$ ). Esto concuerda con lo explicado por Anandharamakrishnan e Ishwarya (2015), quienes señalaron la relación directa entre  $T_i$  y  $T_s$ . Además, para cada  $T_i$ , se pudo observar que  $T_s$  disminuyó con un aumento en  $V_a$ , ya que hay más disolvente para evaporar en la cámara (Cal y Sollohub, 2010).

Con respecto a  $HR_s$ , los efectos individuales, cuadráticos y cruzados de  $T_i$  y  $V_a$  fueron significativos ( $p \leq 0.05$ ) en el SCA (**Tabla IV.2**). De acuerdo con Gianfrancesco *et al.* (2009), una  $T_i$



más baja reduce  $T_s$ , lo que a su vez produce un aire más húmedo. Además,  $HR_s$  aumentó significativamente con  $V_a$  ( $p \leq 0.05$ ) debido a la evaporación de más disolvente, como se explicó anteriormente. Para el SCC, sólo el efecto de  $T_i$  fue significativo ( $p \leq 0.05$ ) en  $HR_s$ . Como se puede observar, se registraron valores de  $HR_s$  más altos en el SCC (**Figura IV.9**), posiblemente asociados con valores de  $T_s$  más bajos en este secador en comparación con el SCA (Schuck *et al.*, 2008). De hecho, ambas variables se encontraron correlacionadas negativamente ( $r = -0.8146$ ;  $p \leq 0.001$ ). La  $T_s$  más baja en comparación con el SCA condujo a un aire más húmedo a la salida ( $HR_s > 19\%$ ) y tuvo un impacto negativo en el contenido de humedad y actividad acuosa de los polvos, como se mostrará en la siguiente sección. Las mismas observaciones fueron informadas por Gianfrancesco *et al.* (2009), quienes trabajaron con el mismo equipo que el SCC en esta investigación. Los autores notaron que al disminuir la temperatura de salida del aire ( $< 60$  °C), la humedad relativa era de alrededor del 34-39% y la velocidad de secado era tan baja que se obtuvo un polvo húmedo (8.8%, b.h). Vale la pena señalar que si el SCC hubiera sido operado con caudales máxicos de aire de secado más altos que los de esta investigación (57-61 kg/h), la diferencia entre  $T_i$  y  $T_s$  se habría reducido, disminuyendo así la  $HR_s$  (Lisboa *et al.*, 2018). El aumento de  $T_s$  con el caudal del aire de secado se encuentra en la **Tabla I.4** del Capítulo I, donde se resumen las principales relaciones entre variables del proceso de secado y propiedades del producto.

Finalmente, los modelos de regresión ajustados para  $T_s$  y  $HR_s$  mostraron altos coeficientes de determinación ( $R^2 > 0.90$ ) (Tabla IV.2), excepto para la  $HR_s$  en el SCC. No obstante, las predicciones aún pueden considerarse aceptables en términos de los coeficientes  $DMA$ ,  $P_f$ ,  $S_f$  y la desviación relativa media ( $E = DMA \times 100$ ), que fue  $< 10\%$ , lo cual evidencia un buen ajuste del modelo según Bertuzzi *et al.* (2007). La desviación más grande para la  $HR_s$  predicha se observó en  $T_i = 160$  °C para ambos caudales de alimentación evaluados en el SCC, siendo alrededor del 5% en comparación con el valor experimental.

### 4.3.2.2 Rendimiento de sólidos

Los modelos de regresión ajustados para el rendimiento de sólidos (RS) en ambos secadores se muestran en la **Tabla IV.3**. A su vez, los valores registrados para cada experiencia de secado se presentan en la **Tabla IV.4**. La **Figura IV.10** representa las superficies de respuesta estimadas, correspondientes a los modelos cuadráticos ajustados para el SCA (**Figura IV.10A**) y el SCC (**Figura IV.10B**). En cuanto a los valores observados, fueron análogos los informados por González *et al.* (2016) para la microencapsulación de aceite de chía con APS o APS + MD como materiales de pared. Los investigadores atribuyeron los bajos valores de RS a una cantidad considerable de sólidos adheridos a la cámara. También explicaron que se esperaba un mayor RS

## **CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

---

si se secaran volúmenes de alimentación más grandes. Los resultados en la presente investigación están de acuerdo con esta explicación, dado que sólo se procesaron 700 mL. Además, se obtuvo entre 70 y 80% de rendimiento (b.s.) al manipular 5 L de la misma formulación en un secador por atomización a mayor escala, como se mostrará en el Capítulo VI.

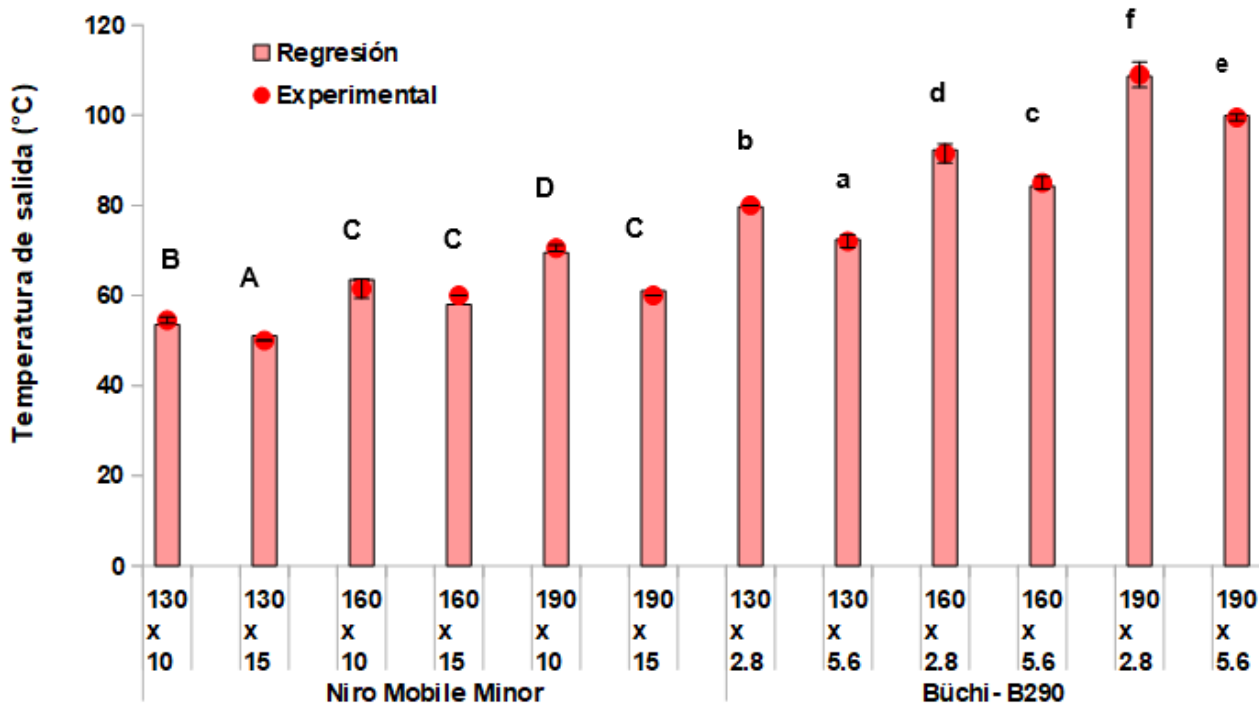
Como se puede apreciar en la **Tabla IV.3**, ambos factores experimentales  $T_i$  y  $V_a$  ejercieron una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre el RS registrado en los dos secadores, pudiéndose ajustar modelos cuadráticos con altos coeficientes de determinación ( $R^2 > 0.90$ ). Es importante destacar, a su vez, que los valores determinados para el SCA fueron significativamente ( $p \leq 0.05$ ) mayores que aquellos para el SCC. De acuerdo a Gianfrancesco *et al.* (2009), un aire cargado de un mayor contenido de humedad conduce a un producto más húmedo y con gran tendencia a adherirse a la cámara. Por tanto, el RS decae. Esta explicación se ve respaldada por las correlaciones significativas establecidas entre RS y las siguientes variables: contenido de humedad de los polvos ( $r = -0.7687$ ,  $p = 0.0000$ ),  $HR_s$  ( $r = -0.6802$ ,  $p = 0.0003$ ) y  $T_s$  ( $r = 0.8144$ ,  $p = 0.0000$ ).

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

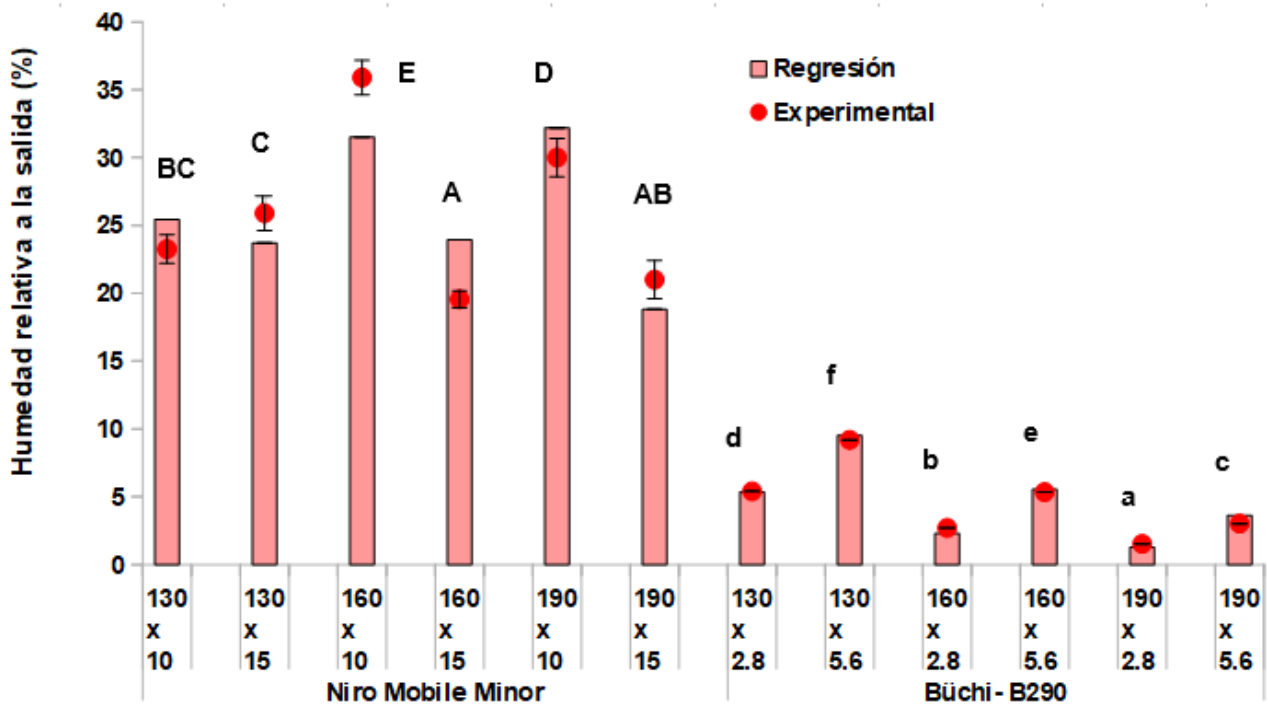
**Tabla IV.2.** Modelo de regresión: Bondad de ajuste para la temperatura de salida ( $T_s$ ) y la humedad relativa ( $HR_s$ ) en ambos secadores.

	$T_s$		$HR_s$	
	SCC	SCA	SCC	SCA
<b>Coefficiente</b>				
$\beta_0$	-57.0556	72.2500	-109.9360	34.0153
$\beta_1$	1.1778***	-0.1583***	1.4564*	-0.3997***
$\beta_2$	2.1000**	-1.4286***	4.7000	2.9018***
$\beta_{11}$	-0.0022	0.0021	-0.0030	0.0011***
$\beta_{12}$	-0.0200	-0.0089	-0.0388	-0.0109***
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9409	0.9888	0.6767	0.9981
<b>EEE</b>	2.1889	1.8427	4.5549	0.1651
<b>EAM</b>	1.3333	1.0625	2.9278	0.0972
<b>DMA</b>	0.0181	0.0109	0.0864	0.0283
<b>S<sub>f</sub></b>	1.0015	1.0009	0.9976	0.9969
<b>P<sub>f</sub></b>	1.0182	1.0109	1.0902	1.0287

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son coeficientes de regresión de la ecuación IV.2, donde los subíndices 1 y 2 corresponden a la temperatura de ingreso de aire ( $T_i$ ) y al caudal volumétrico de alimentación ( $V_a$ ), respectivamente.  $R^2$  coeficiente de determinación; EEE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. DMA desvío medio absoluto;  $S_f$  factor de sesgo;  $P_f$  factor de precisión. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .



**Figura IV.8.** Valores experimentales y predichos a través de modelos de regresión para la temperatura del aire a la salida. Cada combinación de Temperatura de ingreso x caudal volumétrico de alimentación es una condición de proceso diferente. Para cada secador (mayúsculas para Niro Mobile Minor y minúsculas para Büchi- B290), letras diferentes indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.



**Figura IV.9.** Valores experimentales y predichos a través de modelos de regresión para la humedad relativa del aire a la salida. Cada combinación de Temperatura de ingreso x caudal volumétrico de alimentación es una condición de proceso diferente. Para cada secador (mayúsculas para Niro Mobile Minor y minúsculas para Büchi- B290), letras diferentes indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.

**Tabla IV.3.** Modelo de regresión: Bondad de ajuste para el rendimiento de sólidos (*RS*) en ambos secadores.

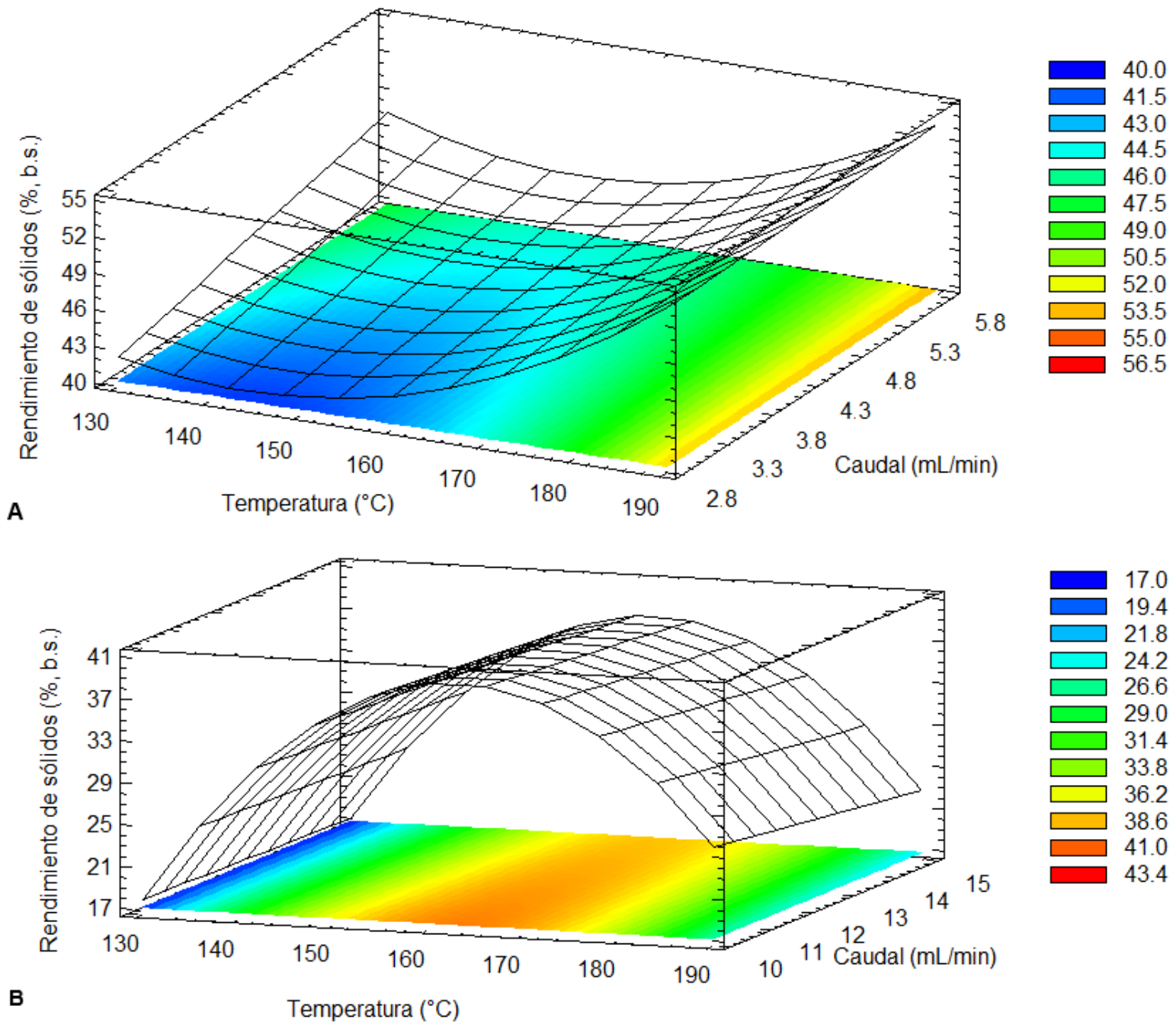
<b>Coficiente</b>	<b>RS</b>	
	<b>SCC</b>	<b>SCA</b>
$\beta_0$	-503.0940	146.3260
$\beta_1$	6.6138*	-1.6002***
$\beta_2$	0.9479	5.5292*
$\beta_{11}$	-0.0199***	0.0058**
$\beta_{12}$	-0.0080	-0.0283
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9409	0.9271
<b>EEE</b>	1.1649	1.8468
<b>EAM</b>	1.8866	1.0914
<b>DMA</b>	0.0583	0.0170
<b>S<sub>f</sub></b>	0.9901	1.0000
<b>P<sub>f</sub></b>	1.0602	1.0174

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $\beta_1$ ,  $\beta_{ii}$  y  $\beta_{ij}$  son coeficientes de regresión de la ecuación IV.2, donde los subíndices 1 y 2 corresponden a la temperatura de ingreso de aire ( $T_i$ ) y al caudal volumétrico de alimentación ( $V_a$ ), respectivamente.  $R^2$  coeficiente de determinación; EEE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. DMA desvío medio absoluto;  $S_f$  factor de sesgo;  $P_f$  factor de precisión. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .

**Tabla IV.4.** Rendimiento de sólidos (RS, % b.s) correspondiente a los tratamientos de secado en Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.

		RS
SCA	$T_i \times V_a$	
	130 x 2.8	41.68 <sup>a</sup> ±0.41
	130 x 5.6	43.37 <sup>b</sup> ±2.60
	160 x 2.8	42.75 <sup>a</sup> ±0.30
	160 x 5.6	44.53 <sup>ab</sup> ±2.71
	190 x 2.8	52.77 <sup>c</sup> ±0.60
	190 x 5.6	53.71 <sup>c</sup> ±2.06
SCC	$T_i \times V_a$	
	130 x 10	16.46 <sup>c</sup> ±0.49
	130 x 15	18.55 <sup>ab</sup> ±1.39
	160 x 10	42.33 <sup>d</sup> ±0.38
	160 x 15	35.50 <sup>c</sup> ±2.53
	190 x 10	24.50 <sup>b</sup> ±1.81
	190 x 15	24.17 <sup>b</sup> ±0.53

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min); RS, rendimiento de sólidos (% b.s.). Letras distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso para cada secador.



**Figura IV.10.** Superficies de respuesta estimadas para el rendimiento de sólidos (RS, % b.s.) en **(A)** Büchi- B290 (SCA) y **(B)** Niro Mobile Minor (SCC).



#### 4.3.2.3 Propiedades físico-químicas de los microencapsulados

La **Tabla IV.5** presenta el ANOVA multifactorial para las variables de respuesta relacionadas a las propiedades de los polvos obtenidos en ambos secadores, indicando la significancia estadística (valores  $p$ ) de cada efecto. Por otra parte, los valores de estas variables de respuesta se muestran en la **Tabla IV.6**. Otras variables analizadas, además de las respuestas principales de las **Tablas IV.5** y **IV.6**, se encuentran en las **Tablas IV.7-9**.

Las dos primeras propiedades interrelacionadas de los polvos son su actividad acuosa ( $a_w$ ) y su contenido de humedad ( $H$ ). Valores similares fueron informados por Ixtaina *et al.* (2015) y Us-Medina *et al.* (2018) para el aceite de chia microencapsulado obtenido mediante secado por atomización, a excepción de los polvos del SCC (**Tabla IV.6**). De acuerdo con Klinkesorn *et al.* (2006), el valor de  $H$  máximo especificado para la mayoría de los polvos alimentarios se encuentra alrededor de 3 - 4%. Como se puede observar, los valores de  $H$  para polvos del SCC están por encima de esta recomendación. Además, los contenidos de  $H$  y  $a_w$  para el SCC fueron significativamente más altos ( $p \leq 0.05$ ) que los del SCA. Este hecho puede atribuirse principalmente a las propiedades de salida de aire discutidas anteriormente, es decir, el aire más húmedo y frío en la salida del SCC. De hecho, se encontraron las siguientes correlaciones significativas:  $H$  y  $T_s$  ( $r = -0.8347$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $H$  y  $HR_s$  ( $r = 0.8712$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $a_w$  y  $T_s$  ( $r = -0.6197$ ,  $p \leq 0.01$ ),  $a_w$  y  $HR_s$  ( $r = 0.5197$ ,  $p \leq 0.01$ ). Estos hallazgos están de acuerdo con los de Schmitz-Schug *et al.* (2013), quienes informaron un contenido de  $H$  residual más alto (8%, b.h.) en una fórmula infantil secada por aspersión para la  $T_s$  más baja (60 °C) y el aire más húmedo ( $HR_s = 40\%$ ) en un secador escala piloto .

La eficiencia de encapsulación ( $EE$ ) depende del contenido de aceite superficial ( $AS$ ) de los polvos. Se observaron valores bajos de  $AS$  (<5%, b.s.) y  $EE \geq 90\%$  (b.s.) para los productos del SCC. Por el contrario, se determinó un  $EE$  más bajo (61-74%, b.s) y un  $AS$  más alto (7-10%, b.s.) para los polvos del SCA. Los efectos de  $T_i$  y  $V_a$  no fueron significativos ( $p > 0.05$ ) para el SCC. Sin embargo, la  $EE$  se redujo con el incremento de  $V_a$  y aumentó significativamente con  $T_i^2$  ( $p \leq 0.05$ ) (**Tabla IV.5**) en el SCA. El impacto de  $V_a$  puede estar asociado con valores de  $T_s$  más bajos a medida que aumenta  $V_a$ . Según Anandharamakrishnan e Ishwarya (2015), la temperatura del aire de secado ejerce un efecto significativo sobre la  $EE$ , y valores de  $T_i$  y  $T_s$  lo suficientemente altos facilitan la formación rápida de una membrana protectora, mejorando así la  $EE$ . La diferencia en esta variable entre ambos secadores probablemente se deba al apelmazamiento de la matriz en polvos del SCC (con altos contenidos de  $H$ ), de tal manera que el solvente durante la extracción no pueda penetrar en los poros de la microcápsula. Una observación similar fue informada por Drusch *et al.* (2006). Los problemas de apelmazamiento pueden surgir en las microcápsulas obtenidas con el SCC como consecuencia de un aire más húmedo a la salida. A su vez, el

## **CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

---

apelmazamiento de la estructura macroscópica puede implicar menores coeficientes de difusividad efectivos durante la sorción (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011), en comparación con los polvos del SCA, tal como se analizará más adelante en la sección **4.3.2.6.4**.

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.5.** Diseño experimental para el secado en Büchi B-290 y Niro Mobile Minor: ANOVA multifactorial para las principales propiedades de los polvos.

			<i>Suma de cuadrados</i>									
			<i>a<sub>w</sub></i>	<i>H</i>	<i>EE</i>	<i>WI</i>	<i>D [4,3]</i>	<i>D [3,2]</i>	<i>D<sub>v, 0.5</sub></i>	<i>IAG</i>	<i>IP</i>	<i>TI</i>
<i>Factor</i>	<i>Gl</i>											
<b>SCA</b>	X <sub>1</sub>	1	0.0012*	1.1325**	1.2432	3.9621	0.0712	9.3587***	10.2615***	0.0668***	6.4483**	1.1325**
	X <sub>2</sub>	1	0.0013*	0.9296**	190.8400**	6.0067	11.0767*	0.0023	0.0009	0.0000	1.2244	0.6165**
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1	0.0016**	0.0425	69.2832*	101.3940**	7.9218	0.7843	0.7867	0.0051	0.1719	1.3872**
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1	0.0002	0.1225	0.1318	18.6966	12.2926*	0.8320	0.7490	0.0054	0.0076	0.2485
	Bloque	1	0.0000	0.0176	3.1252	0.4294	0.6410	0.0014	0.0003	0.0000	0.0332	0.0056
	Error total	6	0.0007	0.2509	49.1451	26.1992	9.6806	1.1533	1.4211	0.0090	1.7652	0.2523
	Error total (corr.)	11	0.0051	2.4957	313.7690	156.6880	41.6841	12.3210	13.2197	0.0863	9.6507	3.6427

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.5 (CONT.).** Diseño experimental para el secado en Büchi B-290 y Niro Mobile Minor: ANOVA multifactorial para las principales propiedades de los polvos.

		<b>Suma de cuadrados</b>										
		<b>a<sub>w</sub></b>	<b>H</b>	<b>EE</b>	<b>WI</b>	<b>D [4,3]</b>	<b>D [3,2]</b>	<b>D<sub>v, 0.5</sub></b>	<b>IAG</b>	<b>IP</b>	<b>TI</b>	
<b>Factor</b>	<b>Gl</b>											
<b>SCC</b>	X <sub>1</sub>	1	0.0000	2.5200***	0.1721	16.0745	8.3212	0.0380	4.0724	0.0272	7386.4800***	0.0091
	X <sub>2</sub>	1	0.0001	0.0408	2.7271	25.6376*	2.1857	3.2000	0.9519	0.0061	2289.6000***	0.0784**
	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1	0.0026*	0.0247	15.1504	141.4260***	341.7930***	3.3138	406.5770***	2.7274***	22.0233	0.2262***
	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1	0.0004	0.2415	16.5729	0.1058	1.2310	0.0040	1.1839	0.0079	684.3340*	0.0036
	Bloque	1	0.0000	0.0507	0.0287	0.0320	0.8971	0.0058	0.1316	0.0003	1.2528	0.0000
	Error total	6	0.0014	0.3008	23.9778	24.2127	26.4497	15.7695	20.5648	0.1394	384.8150	0.0300
	Error total (corr.)	11	3.1786	0.0047	58.6291	207.4890	380.8780	22.3312	433.4820	2.9084	10768.5000	0.3475

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta; *Gl*, grados de libertad; X<sub>1</sub>= T<sub>i</sub> temperatura de ingreso de aire (°C); X<sub>2</sub>= V<sub>a</sub> caudal volumétrico de alimentación (mL/min); a<sub>w</sub> actividad de agua; *H* contenido de humedad (%; b.h.); *EE* eficiencia de encapsulación (%; b.s); *WI* *whiteness index*; *D [4,3]* diámetro medio de Broucker (μm); *D [3,2]* diámetro medio de Sauter (μm); *D<sub>v, 0.5</sub>* mediana de la distribución de tamaño (μm); *IAG* índice de agregación; *IP* índice de peróxido (meq. O<sub>2</sub>/kg aceite); *TI* tiempo de inducción (h). \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001.

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.6.** Diseño experimental para el secado en Büchi B-290 y Niro Mobile Minor: principales propiedades de los polvos.

		$a_w$	H	EE	WI	D [4,3]	D [3,2]	$D_{V,0.5}$	IAG	IP	TI
<b><math>T_i \times V_a</math></b>											
<b>SCA</b>	130 x 2.8	0.320 <sup>d</sup> ±0.000	4.08 <sup>cd</sup> ±0.32	74.00 <sup>b</sup> ±0.46	57.65 <sup>c</sup> ±0.18	11.46 <sup>cd</sup> ±0.03	11.24 <sup>f</sup> ±0.03	11.45 <sup>e</sup> ±0.11	0.06 <sup>a</sup> ±0.01	1.72 <sup>a</sup> ±0.24	6.52 <sup>c</sup> ±0.00
	130 x 5.6	0.277 <sup>a</sup> ±0.000	4.46 <sup>d</sup> ±0.29	65.05 <sup>b</sup> ±0.31	53.95 <sup>a</sup> ±0.37	12.11 <sup>d</sup> ±1.07	11.01 <sup>e</sup> ±0.04	11.34 <sup>e</sup> ±0.18	0.08 <sup>b</sup> ±0.00	2.66 <sup>ab</sup> ±0.36	5.54 <sup>b</sup> ±0.21
	160 x 2.8	0.286 <sup>b</sup> ±0.000	3.56 <sup>ab</sup> ±0.07	68.09 <sup>ab</sup> ±1.19	59.91 <sup>d</sup> ±0.18	10.21 <sup>bc</sup> ±0.01	9.95 <sup>d</sup> ±0.00	10.19 <sup>d</sup> ±0.01	0.17 <sup>c</sup> ±0.00	3.38 <sup>b</sup> ±0.08	6.42 <sup>c</sup> ±0.11
	160 x 5.6	0.287 <sup>b</sup> ±0.001	3.98 <sup>bcd</sup> ±0.03	61.51 <sup>a</sup> ±5.41	65.44 <sup>e</sup> ±0.56	9.72 <sup>ab</sup> ±0.24	9.05 <sup>b</sup> ±0.02	9.25 <sup>b</sup> ±0.02	0.24 <sup>e</sup> ±0.00	3.31 <sup>b</sup> ±0.26	6.33 <sup>c</sup> ±0.00
	190 x 2.8	0.334 <sup>e</sup> ±0.000	3.08 <sup>a</sup> ±0.15	74.53 <sup>b</sup> ±3.03	56.00 <sup>b</sup> ±0.80	8.79 <sup>a</sup> ±0.00	8.43 <sup>a</sup> ±0.00	8.58 <sup>a</sup> ±0.00	0.30 <sup>f</sup> ±0.00	3.46 <sup>b</sup> ±0.65	5.42 <sup>b</sup> ±0.04
	190 x 5.6	0.313 <sup>c</sup> ±0.000	3.96 <sup>bc</sup> ±0.15	67.00 <sup>a</sup> ±2.98	58.42 <sup>c</sup> ±0.25	14.51 <sup>e</sup> ±0.76	9.50 <sup>c</sup> ±0.00	9.69 <sup>c</sup> ±0.01	0.21 <sup>d</sup> ±0.00	4.51 <sup>c</sup> ±0.36	5.14 <sup>a</sup> ±0.08
<b>SCC</b>	130 x 10	0.322 <sup>a</sup> ±0.002	6.29 <sup>cd</sup> ±0.15	95.07 <sup>b</sup> ±0.02	39.03 <sup>c</sup> ±0.10	47.21 <sup>ab</sup> ±1.46	12.36 <sup>d</sup> ±0.11	51.66 <sup>bc</sup> ±0.55	3.22 <sup>c</sup> ±0.05	17.38 <sup>a</sup> ±0.10	0.26 <sup>a</sup> ±0.00
	130 x 15	0.360 <sup>d</sup> ±0.000	6.54 <sup>d</sup> ±0.16	95.00 <sup>b</sup> ±0.02	44.02 <sup>d</sup> ±0.59	45.35 <sup>a</sup> ±0.28	9.66 <sup>a</sup> ±0.06	48.52 <sup>a</sup> ±0.18	2.97 <sup>a</sup> ±0.01	16.10 <sup>a</sup> ±0.18	0.41 <sup>b</sup> ±0.07
	160 x 10	0.384 <sup>e</sup> ±0.000	6.03 <sup>bcd</sup> ±0.02	96.04 <sup>c</sup> ±0.10	33.20 <sup>a</sup> ±0.45	57.26 <sup>c</sup> ±0.97	10.95 <sup>b</sup> ±0.03	61.62 <sup>d</sup> ±0.61	4.04 <sup>d</sup> ±0.04	65.92 <sup>d</sup> ±2.99	0.53 <sup>c</sup> ±0.00
	160 x 15	0.360 <sup>h</sup> ±0.000	5.87 <sup>bc</sup> ±0.00	99.08 <sup>e</sup> ±0.05	32.45 <sup>a</sup> ±1.27	59.99 <sup>c</sup> ±0.12	13.16 <sup>e</sup> ±0.05	64.68 <sup>e</sup> ±0.05	4.29 <sup>e</sup> ±0.00	22.59 <sup>b</sup> ±0.16	0.80 <sup>d</sup> ±0.00
	190 x 10	0.337 <sup>d</sup> ±0.001	5.51 <sup>ab</sup> ±0.54	98.24 <sup>d</sup> ±0.15	36.42 <sup>b</sup> ±0.78	50.04 <sup>b</sup> ±2.21	12.18 <sup>c</sup> ±0.00	52.32 <sup>c</sup> ±0.43	3.28 <sup>c</sup> ±0.03	96.65 <sup>e</sup> ±1.90	0.37 <sup>ab</sup> ±0.02
	190 x 15	0.345 <sup>c</sup> ±0.000	5.07 <sup>a</sup> ±0.02	92.41 <sup>a</sup> ±0.15	40.95 <sup>c</sup> ±1.09	46.61 <sup>a</sup> ±0.19	9.57 <sup>a</sup> ±0.01	50.71 <sup>b</sup> ±0.16	3.15 <sup>b</sup> ±0.01	58.38 <sup>c</sup> ±1.88	0.44 <sup>bc</sup> ±0.00

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $a_w$  actividad de agua; H contenido de humedad (%; b.h.); EE eficiencia de encapsulación (%; b.s); WI *whiteness index*; D [4,3] diámetro medio de Broucker (µm); D [3,2] diámetro medio de Sauter (µm);  $D_{V,0.5}$  mediana de la distribución de tamaño (µm); IAG índice de agregación; IP índice de peróxido (meq. O<sub>2</sub>/kg aceite); TI tiempo de inducción (h). Media (n=3) ± desvío estándar. Letras diferentes en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa (p<0.05) entre condiciones de proceso para cada secador.

Tal cual se ha discutido en la sección **3.3.3.2.4** del capítulo anterior, el color de los polvos es de gran importancia, dado que determina el aspecto macroscópico de los productos en los que se incorporan como ingredientes alimenticios (González *et al.*, 2016). Los valores de *whiteness index* (*WI*) se muestran en la **Tabla IV.6**, mientras que los del *yellowness index* (*YI*) pueden consultarse en la **Tabla IV.7** junto a otras variables ligadas al color. El *YI* osciló entre 14.40-19.06 y 23.26-29.48 para los polvos del SCA y SCC, respectivamente, y evidenció una correlación negativa con el *WI* ( $r = -0.9917$ ,  $p \leq 0.001$ ). Se obtuvieron valores de *WI* significativamente más altos ( $p \leq 0.05$ ) en polvos del SCA (**Tabla IV.6**). Además, se observó un impacto significativo ( $p \leq 0.05$ ) y negativo de  $T^2$  en *WI* para los productos de ambos secadores (**Tabla IV.5**). Esto puede estar asociado con la formación de pigmentos poliméricos a partir de las reacciones entre proteínas y polisacáridos durante el secado a alta temperatura (Schmitz-Schug, 2014) lo cual arrojó productos amarillentos, aumentando así el *YI*. Esta situación fue más pronunciada en el SCC, posiblemente atribuido al mayor tiempo de residencia de las partículas. Se registraron valores de luminosidad (*L*) entre 91.08 – 94.03 y 79.56-86.75 para el SCA y SCC, respectivamente (**Tabla IV.7**). Estos últimos exhibieron una tendencia similar al índice de cambio de color ( $\Delta E$ ), ya que se obtuvieron microcápsulas en el SCC más amarillas ( $p \leq 0.05$ ) en relación a micropartículas sin aceite. Finalmente, se encontraron correlaciones especiales entre *L* de las partículas y su tamaño, así como entre *WI*, *YI* y la estabilidad oxidativa del aceite, aspectos que se discutirán en los siguientes párrafos.

## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto

**Tabla IV.7.** Variables adicionales relacionadas al color para los polvos obtenidos en Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.

		L	a	b	YI	$\Delta E$
<b>SCA</b>	$T_i \times V_a$					
	130 x 2.8	92.35 <sup>b</sup> ±0.86	-0.12 <sup>bc</sup> ±0.03	11.56 <sup>c</sup> ±0.37	17.89 <sup>c</sup> ±0.37	2.86 <sup>ab</sup> ±0.51
	130 x 5.6	91.08 <sup>a</sup> ±0.10	0.09 <sup>d</sup> ±0.00	12.37 <sup>d</sup> ±0.09	19.41 <sup>d</sup> ±0.16	3.64 <sup>b</sup> ±0.11
	160 x 2.8	92.77 <sup>b</sup> ±0.47	-0.22 <sup>b</sup> ±0.05	10.95 <sup>b</sup> ±0.22	16.87 <sup>b</sup> ±0.25	2.35 <sup>a</sup> ±0.44
	160 x 5.6	94.03 <sup>f</sup> ±0.52	-0.39 <sup>a</sup> ±0.07	9.53 <sup>a</sup> ±0.01	14.48 <sup>a</sup> ±0.10	2.31 <sup>a</sup> ±0.40
	190 x 2.8	92.62 <sup>b</sup> ±0.22	-0.07 <sup>c</sup> ±0.00	12.20 <sup>d</sup> ±0.29	18.82 <sup>d</sup> ±0.34	3.47 <sup>b</sup> ±0.18
	190 x 5.6	93.17 <sup>bc</sup> ±0.11	-0.19 <sup>bc</sup> ±0.04	11.58 <sup>c</sup> ±0.12	17.76 <sup>c</sup> ±0.16	3.06 <sup>ab</sup> ±0.21
<b>SCC</b>	$T_i \times V_a$					
	130 x 10	83.52 <sup>b</sup> ±0.03	0.04 <sup>b</sup> ±0.00	14.83 <sup>b</sup> ±0.04	25.37 <sup>c</sup> ±0.06	10.29 <sup>b</sup> ±0.07
	130 x 15	86.75 <sup>c</sup> ±0.19	-0.21 <sup>a</sup> ±0.00	14.24 <sup>a</sup> ±0.13	23.46 <sup>a</sup> ±0.27	7.46 <sup>a</sup> ±0.18
	160 x 10	86.48 <sup>c</sup> ±0.20	0.57 <sup>c</sup> ±0.00	17.76 <sup>c</sup> ±0.08	29.34 <sup>d</sup> ±0.21	10.45 <sup>b</sup> ±0.14
	160 x 15	86.52 <sup>c</sup> ±0.11	0.54 <sup>c</sup> ±0.02	18.02 <sup>c</sup> ±0.46	29.76 <sup>d</sup> ±0.72	10.66 <sup>b</sup> ±0.37
	190 x 10	79.56 <sup>a</sup> ±0.61	1.11 <sup>e</sup> ±0.01	14.38 <sup>a</sup> ±0.05	25.82 <sup>c</sup> ±0.30	13.55 <sup>c</sup> ±0.50
	190 x 15	83.30 <sup>b</sup> ±0.99	0.72 <sup>d</sup> ±0.08	14.11 <sup>a</sup> ±0.03	24.21 <sup>b</sup> ±0.35	10.11 <sup>b</sup> ±0.94

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min); coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); YI, *yellowness index*;  $\Delta E$ , índice de cambio de color (-). Media (n=3) ± desvío estándar. Letras distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso para cada secador.

Se determinaron los diámetros medios D [4,3], D [3,2] y el  $D_{V,0.5}$  en partículas secas. Como se puede observar en la **Tabla IV.6**, la diferencia entre los diámetros D [4,3] y D [3,2] fue más notoria en el SCC que en el SCA. De hecho, para el último diseño de secador, los diámetros D [4,3], D [3,2] y  $D_{V,0.5}$  no resultaron muy diferentes, independientemente de la condición de secado. Además, el valor de *Span* para los polvos (**Tabla IV.8**) varió de manera similar: entre 0.21-0.45 y 0.92-1.21 para el SCA y SCC, respectivamente, lo cual indica una distribución de tamaño más estrecha para el primer diseño. Esta diferencia en la distribución de tamaño puede explicar los

valores de luminosidad ( $L$ ) en polvos. Se ha demostrado que cuanto más pequeña es una partícula, más dispersa la luz y el aspecto de la muestra es más claro (González *et al.*, 2016). Esto se reflejó en las siguientes correlaciones para  $L$ , con  $D$  [4,3] ( $r = -0.8596$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $D_{V, 0.5}$  ( $r = -0.8602$ ,  $p \leq 0.001$ ) y valor de  $Span$  ( $r = -0.9121$ ,  $p \leq 0.001$ ).

La variación del diámetro medio  $D$  [4,3] (sensible a la presencia de partículas grandes) en función del tiempo de agitación de los polvos redispersos se muestra en la **Figura IV.11**. Una propiedad relevante en cuanto a la aplicación práctica de los microencapsulados es su habilidad para formar sistemas dispersos estables de manera rápida y eficiente luego de su redispersión (Klinkesorn *et al.*, 2006). Como se puede apreciar, se alcanzaron valores constantes de  $D$  [4,3] rápidamente para todos los polvos obtenidos a partir del SCA. En cambio, se evidenció una oscilación notoria de los valores de  $D$  [4,3] para las microcápsulas del SCC, lo cual indica una redispersión más lenta (Ixtaina *et al.*, 2015). Este hecho puede estar íntimamente relacionado con el apelmazamiento e impermeabilización de las estructuras, dado su contenido de humedad y actividad acuosa significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con los productos provenientes del otro equipo. De acuerdo a Murrieta-Pazos *et al.* (2011), estos fenómenos podrían implicar cambios en la porosidad, lo cual dificulta la posterior redispersión de las muestras. Un fenómeno similar fue informado por Nakilcioğlu-Taş y Ötleş (2019). En efecto, los autores observaron un descenso significativo ( $p \leq 0.05$ ) en la porosidad del lecho de partículas de café, desde un 69 a un 53 %, cuando el contenido de humedad incrementó desde 2.32 a un 8.00 %. Precisamente, los intersticios representan puntos de contacto con el solvente, y determinan la rapidez de la primera etapa de la reconstitución de los polvos alimenticios: el *mojado*, donde se vence la tensión interfacial entre el sólido y el agua (Fang *et al.*, 2008). A continuación, se produce el *hundimiento* de las partículas, durante el cual la fase gaseosa que rodea a cada partícula individual es gradualmente reemplazada por agua. El polvo comienza a descender por debajo de la superficie del líquido, fenómeno altamente dependiente de la densidad y del tamaño de partícula. La formación de aglomerados de cierto tamaño favorece, hasta cierto punto, el mojado y el hundimiento. No obstante, una aglomeración excesiva, con interacciones cohesivas fuertes entre partículas, causa problemas de fluidez y manejo de polvos (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Seguidamente, en la etapa de *dispersión*, los aglomerados que se han mojado y hundido dejan de existir, desintegrándose de manera uniforme en partículas individuales. La etapa final es la *solubilización*, cuyo sentido no sigue el concepto químico tradicional. El término se utiliza, más bien, para completar el fenómeno de reconstitución. Aquí entran en juego pequeños residuos polares ubicados sobre la superficie de los polvos, que sean capaces de interactuar con el agua vía puentes de hidrógeno, para obtener sistemas estables en el tiempo y sin la presencia de sedimentos (Fang *et al.*, 2008).



Las diferencias en el valor de *Span* observadas entre los productos de ambos secadores se pueden dilucidar mediante un análisis cuidadoso del proceso de atomización. Primero, la boquilla de fluido doble en el SCA generalmente produce gotas más pequeñas que un atomizador rotativo, y con una distribución de tamaño más estrecha (Toro-Sierra *et al.*, 2013). En segundo lugar, cuando la distribución del caudal de alimentación en todos los puntos de separación de una rueda giratoria no es completamente uniforme, los polvos finales pueden mostrar una distribución de tamaño heterogénea (Masters, 1979; Walzel, 2012). Para lograr una distribución uniforme a lo largo de la rueda, se debe superar un valor mínimo de una cantidad, denominada **caudal no dimensional por hilo o jet líquido**,  $V_h^*$  ( $1 < V_h^* < 1.5$ ). Para atomizadores rotativos:

$$V_h^* = V_h (a_c^3 \cdot \rho_a^5 / \gamma^5)^{1/4} \quad (\text{IV.24})$$

donde  $a_c$  es la aceleración centrífuga de la rueda ( $a_c = 1.21 \times 10^5 \text{ m.s}^{-2}$ ),  $\rho_a$  la densidad y  $\gamma$  la tensión superficial de la emulsión (sección 4.3.1.1);  $V_h$  es el caudal de alimentación por hilo ( $V_a/N^\circ$ ) (Walzel, 2012).

A su vez:

$$a_c = \left(\frac{d}{2}\right) \times (2\pi N)^2 \quad (\text{IV.25})$$

donde  $d$  es el diámetro de la rueda giratoria y la velocidad de giro  $N$  debe estar expresada en  $\text{s}^{-1}$ .

$N^\circ$  es el número de hilos o *jets*

$$N^\circ = \left(\frac{L_T}{7}\right) \times \left(\frac{\rho_a a_c}{\gamma}\right)^{1/2} \quad (\text{IV.26})$$

$L_T$  es la longitud total de las líneas de separación en la rueda giratoria.

$$L_T = n^\circ \times h \quad (\text{IV.27})$$

Finalmente,  $n^\circ$  y  $h$  son la cantidad y altura de paletas de la rueda, respectivamente.

Se calcularon valores de  $V_h^*$  de 0.31 y 0.47 para  $V_a = 10$  y  $15 \text{ mL/min}$ , respectivamente, siendo inferiores al mínimo para la formación regular de hilos. Como se verá en el Capítulo VI, el

## **CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

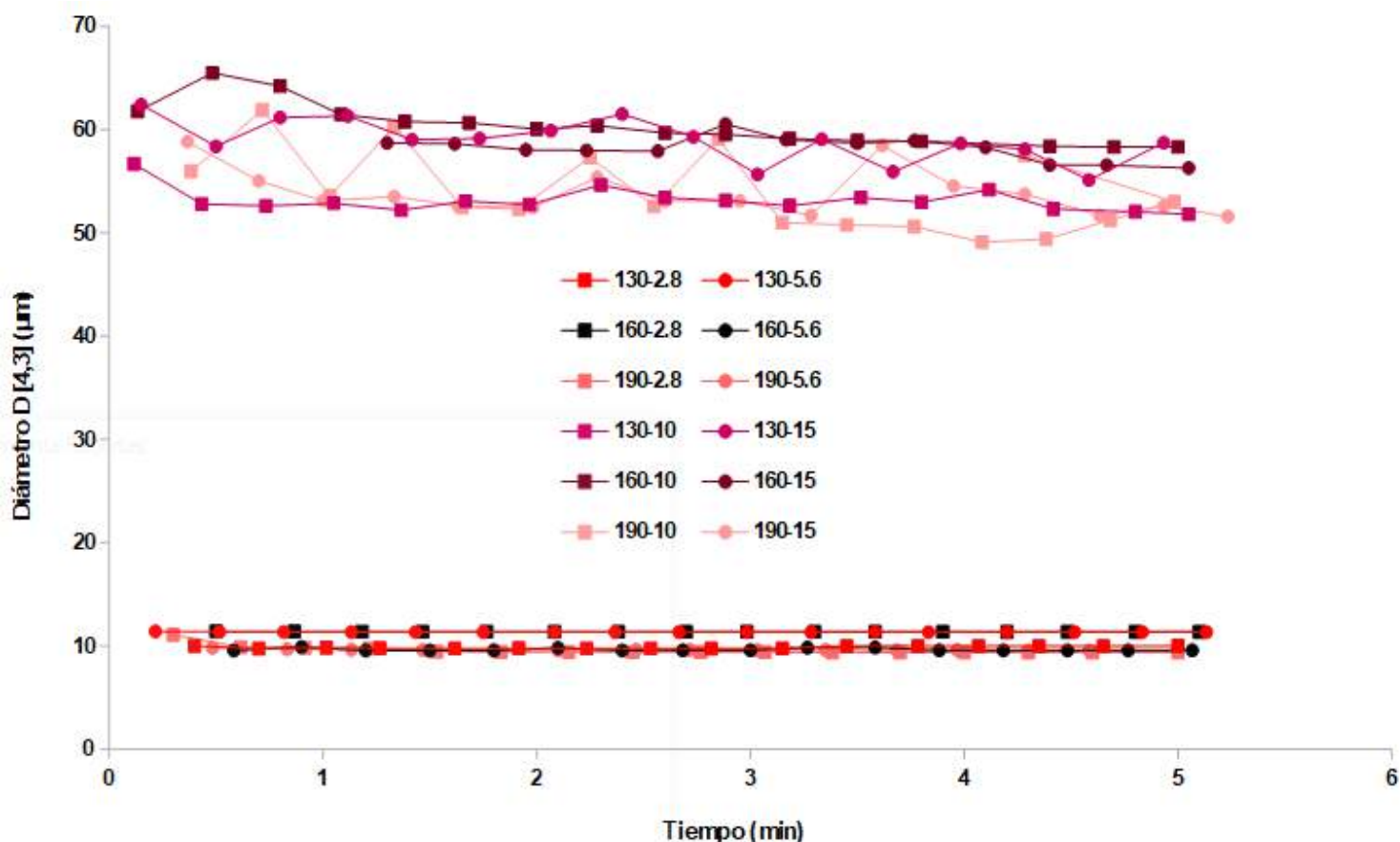
---

secado de la emulsión en un equipo mayor escala, y con un atomizador rotatorio, permitió trabajar a niveles de  $V_a$  hasta 7 veces más altos que en este capítulo. Con una aceleración centrífuga triplicada ( $a > 3 \times 10^5 \text{ m.s}^{-2}$ ), se obtuvieron valores de  $V_h^*$  en el rango de 2.20 – 7.30. Además, la diferencia entre D [4,3] y D [3,2] en polvos fue inferior a 10 unidades, dependiendo de las condiciones de secado. Por tanto, una carga uniforme en la rueda giratoria y aceleraciones centrífugas más altas son necesarias para elevar los valores de  $V_h^*$  y obtener una distribución de tamaño más homogénea en los productos finales obtenidos con atomizadores rotatorios (Masters, 1979; Walzel, 2012).

**Tabla IV.8.** Variables adicionales relacionadas a la distribución de tamaño para los polvos obtenidos en Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.

		<i>Span</i>	SE
<b>SCA</b>	<b><math>T_i \times V_a</math></b>		
	130 x 2.8	0.36 <sup>b</sup> ±0.01	0.037 <sup>a</sup> ±0.000
	130 x 5.6	0.22 <sup>a</sup> ±0.00	0.038 <sup>b</sup> ±0.000
	160 x 2.8	0.42 <sup>cd</sup> ±0.00	0.042 <sup>c</sup> ±0.000
	160 x 5.6	0.41 <sup>c</sup> ±0.00	0.046 <sup>e</sup> ±0.000
	190 x 2.8	0.45 <sup>de</sup> ±0.00	0.050 <sup>f</sup> ±0.000
	190 x 5.6	0.47 <sup>e</sup> ±0.03	0.044 <sup>d</sup> ±0.000
<b>SCC</b>	<b><math>T_i \times V_a</math></b>		
	130 x 10	1.18 <sup>c</sup> ±0.05	0.034 <sup>b</sup> ±0.000
	130 x 15	0.94 <sup>a</sup> ±0.03	0.043 <sup>f</sup> ±0.000
	160 x 10	1.04 <sup>b</sup> ±0.03	0.038 <sup>e</sup> ±0.000
	160 x 15	1.02 <sup>b</sup> ±0.01	0.032 <sup>a</sup> ±0.000
	190 x 10	1.15 <sup>c</sup> ±0.01	0.034 <sup>c</sup> ±0.000
	190 x 15	1.12 <sup>c</sup> ±0.00	0.044 <sup>f</sup> ±0.000

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min); SE, superficie específica ( $\mu\text{m}^{-1}$ ); *Span* (-). Media (n=3) ± desvío estándar. Letras distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso para cada secador.



**Figura IV.11.** Variación del diámetro medio  $D_{[4,3]}$  en función del tiempo de agitación de polvos redispersos. Cada condición de secado diferente se indica mediante una combinación de Temperatura de ingreso de aire– Caudal de alimentación. Los caudales 2.8 y 5.6 mL/min corresponden al secador Büchi- B290 (SCA), mientras que 10 y 15 mL/min corresponden a Niro Mobile Minor (SCC).

Un hilo fino de emulsión es sometido a intensas fuerzas de corte durante la atomización, lo cual provoca su fisión en pequeñas gotas (Muñoz-Ibáñez *et al.*, 2015). Por tanto, las condiciones de atomización deben ser controladas de manera cuidadosa para fines de encapsulación (Dubey *et al.*, 2016). El índice de agregación ( $IAG$ ) de las gotas de aceite después del secado por atomización se calculó mediante la definición de un valor normalizado para el diámetro  $D_{V,0.5}$  (Ec. IV.6). Como se puede deducir de esta ecuación, un valor de  $IAG$  cercano a 0 indicaría que la estructura de las gotas de aceite en las emulsiones originales no se alteró considerablemente después del proceso de atomización. A este respecto, la distribución de tamaño en las emulsiones originales y reconstituidas se representa en las Figuras IV.12 (SCA) y IV.13 (SCC). La Tabla IV.6 muestra valores de  $IAG$  mucho más altos que 0 para todas las condiciones de secado en el SCC. Esto se ve reflejado en la Figura IV.13, que evidencia la presencia de gotas de aceite más

grandes y una distribución más heterogénea después de la atomización. Por el contrario, la **Figura IV.12** muestra distribuciones de tamaño más homogéneas para las emulsiones reconstituidas del SCA, las cuales presentaron valores de *IAG* más bajos (**Tabla IV.6**). Estas observaciones pueden explicarse por dos razones principales. Primero, las altas relaciones aire de atomización-líquido (*air-to-liquid ratio*, ALR),  $M_{atom}/M_a$ , para la boquilla de fluido doble en el SCA;  $M_{atom}$  y  $M_a$  son los caudales máscicos del aire de atomización y de alimentación, respectivamente. El ALR proporciona la energía para el proceso de atomización en estas boquillas, y fue lo suficientemente alto como para obtener distribuciones homogéneas. Los valores calculados fueron 7.29 y 3.64 para  $V_a = 2,8$  mL/min y 5.6 mL/min, respectivamente. Otros investigadores, como Muñoz-Ibáñez *et al.* (2015), también escogieron el valor de  $D_{V,0.5}$  como longitud característica para estudiar el impacto de la boquilla de fluido doble y del atomizador rotativo sobre la estructura de la emulsión. No informaron cambios significativos con ALR aún más bajos (0.2-2.0) que los de este estudio. En segundo lugar, los valores bajos para el caudal no dimensional por hilo o *jet* en el atomizador rotativo ( $V_h^*$ ), explicado anteriormente. Una gota de *spray* de una emulsión (la gota más externa) contiene gotitas de aceite dispersas, las cuales se designan como *gotitas secundarias* según Dubey *et al.* (2016). Si las gotas más externas muestran una distribución de tamaño heterogénea debido a la distribución irregular de la alimentación a lo largo de la circunferencia de la rueda, las gotas secundarias probablemente mostrarán la misma distribución heterogénea.

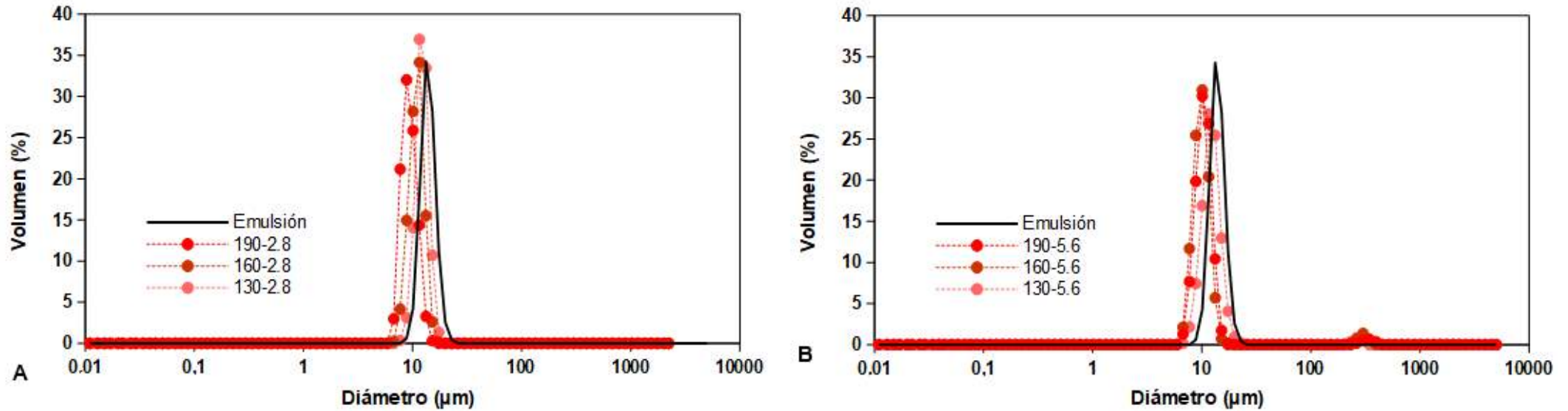
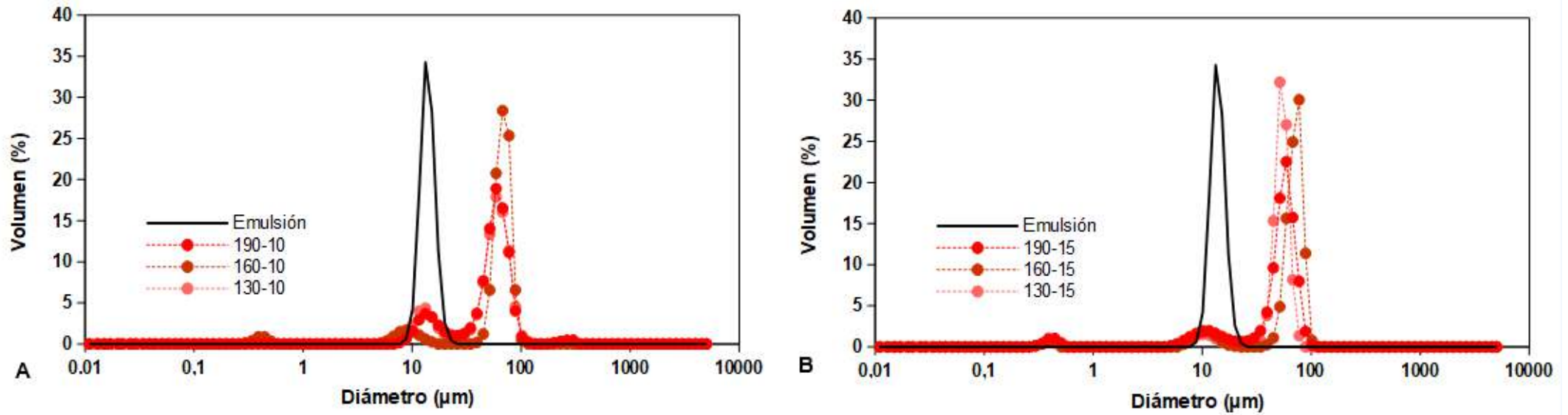


Figura IV.12. Distribución de tamaño de gota en emulsiones originales y reconstituidas para el secador Büchi- B290. Cada condición de secado diferente se indica mediante una combinación de Temperatura de ingreso de aire - Caudal de alimentación. (A) caudal de 2.8 mL/min y (B) 5.6 mL/min.



**Figura IV.13.** Distribución de tamaño de gota en emulsiones originales y reconstituidas para el secador Niro Mobile Minor. Cada condición de secado diferente se indica mediante una combinación de Temperatura de ingreso de aire - Caudal de alimentación. (A) caudal de 10 mL/min y (B) 15 mL/min.

## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto

La estabilidad oxidativa del aceite de chia encapsulado se evaluó mediante la formación de productos de oxidación primarios (índice de peróxido, *IP*) y el tiempo de inducción (*TI*). Los valores de *IP* y *TI* del aceite original fueron  $0.46 \pm 0.02$  meq.  $O_2/kg$  de aceite y  $2.97 \pm 0.50$  h, respectivamente. La estabilidad oxidativa del aceite mejoró significativamente ( $p \leq 0.05$ ) después del proceso de microencapsulación en el SCA, como lo reflejan los valores más altos de *TI* en comparación con el aceite a granel. González *et al.* (2016) informaron un *TI* similar para el aceite de chia microencapsulado en una matriz de aislado de proteína de soja-maltodextrina. Los valores de *IP* para el SCA se encontraron por debajo del límite superior establecido por el Codex (Codex, 2001) para aceites vegetales (15 meq.  $O_2/kg$  de aceite). Además, el *IP* de los polvos obtenidos a  $T_i = 130$  °C fueron similares a los observados por Ixtaina *et al.* (2015) para el aceite de chia encapsulado con caseinato y lactosa como materiales de pared (2.1-2.7 meq.  $O_2/kg$  de aceite). No obstante, el *IP* de las microcápsulas del SCA aumentó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) con el incremento en  $T_i$ . El secado por atomización a una  $T_i$  más alta proporciona más energía para la oxidación de lípidos, promoviendo la formación de productos de oxidación primaria (Ixtaina *et al.*, 2015). El peor estado oxidativo se observó para las microcápsulas del SCC, siendo significativamente ( $p \leq 0.05$ ) menos estables que el aceite de chía original debido a sus valores de *IP* y *TI* (**Tabla IV.6**). De manera similar a lo ocurrido en el SCA, el *IP* aumentó ( $p \leq 0.05$ ) con  $T_i$  y disminuyó con el incremento de  $V_a$ , posiblemente debido a una  $T_s$  más baja.

Una razón que puede explicar la pobre estabilidad oxidativa de las microcápsulas en el SCC está relacionada con el tiempo de residencia de las partículas. Schmitz-Schug *et al.* (2013) no informaron pérdidas de lisina disponible en leche infantil secada por aspersion a escala laboratorio. No obstante, las pérdidas aumentaron hasta un 10.4% en una cámara de secado más grande, muy similar a la del SCC en esta investigación. Con una distribución de temperatura de aire similar a lo largo de los secadores, los autores atribuyeron las pérdidas al aumento del tiempo promedio de residencia de las partículas, de 6 s a 17 s, confirmados mediante determinaciones experimentales. Más específicamente, Schmitz-Schug (2014) explicó que el tiempo de exposición adicional de las partículas, cuando ya poseen un bajo contenido de humedad, también puede dañar la calidad de los polvos. El deterioro oxidativo del aceite en las microcápsulas del SCC también puede explicar el aumento del *YI* (Rodríguez *et al.*, 2019), además de la formación de pigmentos poliméricos durante el secado. De hecho, estas correlaciones se encontraron para *YI*: vs. *IP* ( $r = 0.6681$ ,  $p \leq 0.001$ ) y *TI* ( $r = -0.9029$ ,  $p \leq 0.001$ ).

Finalmente, se evaluaron las propiedades de flujo de los polvos a partir del Índice de Carr (*IC*) y de la relación de Hausner (*RH*). Estos valores pueden consultarse en la **Tabla IV.9**. Mediante estos ensayos, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) en el comportamiento de flujo entre los polvos de ambos secadores. A juzgar por el *IC* y la *RH*, las



## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto

microcápsulas mostraron una pobre fluidez, así como grandes fuerzas inter-partícula ( $IC > 25\%$  y  $RH > 1.4$ ) (Rodríguez *et al.*, 2019).

**Tabla IV.9.** Propiedades de flujo de los polvos obtenidos en Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.

		<i>IC</i>	<i>RH</i>
<b>SCA</b>	<b><math>T_i \times V_a</math></b>		
	130 x 2.8	42.37 <sup>a</sup> ±2.93	1.95 <sup>b</sup> ±0.02
	130 x 5.6	40.71 <sup>a</sup> ±3.03	1.46 <sup>a</sup> ±0.02
	160 x 2.8	44.91 <sup>a</sup> ±2.91	1.48 <sup>a</sup> ±0.08
	160 x 5.6	46.23 <sup>a</sup> ±3.04	1.53 <sup>a</sup> ±0.07
	190 x 2.8	43.57 <sup>a</sup> ±1.01	1.82 <sup>b</sup> ±0.09
	190 x 5.6	40.19 <sup>a</sup> ±5.89	1.86 <sup>b</sup> ±0.11
<b>SCC</b>	<b><math>T_i \times V_a</math></b>		
	130 x 10	48.66 <sup>c</sup> ±0.55	1.57 <sup>a</sup> ±0.10
	130 x 15	31.48 <sup>a</sup> ±1.01	1.81 <sup>a</sup> ±0.21
	160 x 10	36.23 <sup>ab</sup> ±4.09	1.73 <sup>a</sup> ±0.08
	160 x 15	44.54 <sup>bc</sup> ±4.42	1.69 <sup>a</sup> ±0.08
	190 x 10	34.43 <sup>a</sup> ±3.15	1.77 <sup>a</sup> ±0.03
	190 x 15	49.67 <sup>c</sup> ±0.47	1.67 <sup>a</sup> ±0.03

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min); IC, índice de Carr; RH, relación de Hausner. Media (n=3) ± desvío estándar. Letras distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso para cada secador.

### 4.3.2.4 Modelo de cinética de secado y cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores

#### 4.3.2.4.1 Modelo de cinética de secado

El proceso de atomización tiene un papel clave en la definición de la cinética de secado, al determinar el área de superficie expuesta a través de la cual tiene lugar la transferencia de calor y masa (Lisboa *et al.*, 2018). Es importante resaltar que este análisis se centró en gotas individuales

de diámetro inicial ( $D_0$  en la **Ec. IV.16**) equivalente al  $D_{V, 0.5}$  y  $D$  [3,2] de la distribución de tamaño en el *spray* generado por la boquilla de fluido doble y por el atomizador rotatorio, respectivamente. Estos diámetros se utilizaron en función de la información y las correlaciones disponibles para cada tipo de atomizador. En consecuencia, el diámetro final de partícula ( $D_f$  en la **Ec. IV.16**) es igual al  $D_{V, 0.5}$  y  $D$  [3,2] de la distribución de tamaño en los polvos provenientes del SCA y SCC, respectivamente (valores mostrados en la **Tabla IV.6**).

Para la boquilla de fluido doble en el SCA, el valor de  $D_0$  ( $D_{V, 0.5} = 17 \mu\text{m}$ ) corresponde a un caudal de aire de atomización de 1052 L/h, según Arpagaus y Schwartzbach (2008). Este valor resulta adecuado para fines de modelado en esta investigación debido a las siguientes razones. Primero, el  $D_{V, 0.5}$  para los polvos obtenidos del SCA no se vio significativamente afectado ( $p > 0.05$ ) por  $V_a$  (**Tabla IV.5**). Además, existe una relación lineal entre el tamaño de las gotas en el *spray* y el tamaño de partículas (Toro-Sierra *et al.*, 2013). Por lo tanto, se podría suponer un  $D_0 = D_{V, 0.5} = 17 \mu\text{m}$  para una gota del *spray* generado por la boquilla de fluido doble, independientemente del valor de  $V_a$ . En segundo lugar, este  $D_0$  podría considerarse representativo de la distribución de tamaño del *spray*, dado que los valores de *Span* para los polvos obtenidos en este secador fueron bajos (entre 0.21-0.45), como se discutió en la sección anterior. En tercer lugar, Sander y Penović (2014) predijeron el tamaño de la gota del *spray* para diferentes tipos de materiales atomizados con la misma boquilla de fluido doble empleada en este estudio (diámetro estándar de 0.7 mm). Para este diámetro de boquilla, los autores predijeron valores de  $D_{V, 0.5}$  por debajo de 25  $\mu\text{m}$  y por encima de 10  $\mu\text{m}$ . En consecuencia, un  $D_0 = D_{V, 0.5} = 17 \mu\text{m}$  parece razonable para esta boquilla.

Con respecto al atomizador rotativo en el SCC, se estimó un  $D_0$  representativo a partir de la **Ec. IV.17**. Se calculó un diámetro medio  $D$  [3,2] de 49.76  $\mu\text{m}$  y 54.85  $\mu\text{m}$  para  $V_a = 10 \text{ mL/min}$  y 15 mL/min, respectivamente. El  $D$  [3,2] estimado para las gotas atomizadas cae dentro del rango de diámetros medios normalmente observados para atomizadores rotativos, que es 30-120  $\mu\text{m}$  (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

Los tiempos de evaporación de gota única ( $t$ ) calculados para ambos secadores se muestran en la **Tabla IV.10**. Una función lineal de  $T_i$  y  $V_a$  ajustó adecuadamente los valores estimados para  $t$  en ambos secadores, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) más alto que con polinomios cuadráticos. Los coeficientes de ajuste y su significancia estadística (valores  $p$ ) también se muestran en la misma tabla. Además, las superficies de respuesta estimadas se representan en las **Figuras IV.14A-B**. Para ambos secadores,  $t$  disminuyó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) con  $T_i$  y aumentó con  $V_a$ , es decir, se esperan tiempos de secado prolongados cuando se reduce  $T_i$  (menos transferencia de calor a la gota) y cuando  $V_a$  aumenta ( $T_s$  disminuye). En el caso del SCC, las gotas atomizadas son más grandes cuando aumenta  $V_a$ , extendiendo así los tiempos de secado.

Se encontraron valores para  $t$  comparables con los publicados en otros estudios. Primero, se contrastarán los valores para el SCA. Lisboa *et al.* (2018) calcularon valores en el rango de 20-850 ms para una boquilla de fluido doble, utilizando el mismo modelo de cinética de secado y para una amplia variedad de productos alimenticios y condiciones de procesamiento. En segundo lugar, Kemp *et al.* (2016) estimaron un tiempo de evaporación = 21 ms para gotas de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro en soluciones de albúmina de huevo, atomizadas con una boquilla de fluido doble de la misma marca y diseño que la nuestra. Curiosamente, los autores pudieron validar los tamaños de gota, calculados a partir del tamaño de partícula final, por medio de un equipo de imágenes láser. Estos tamaños fueron similares al  $D_{V,0.5}$  utilizado para  $D_0$  en esta investigación. Tercero, Passos y Birchall (2005) simularon el secado de leche para  $T_i$  entre 160-190 °C y las partículas alcanzaron su contenido de humedad final prácticamente en 100 ms.

En cuanto al SCC, Huang *et al.* (2005) simularon el secado de partículas de suspensión de leche producidas por un atomizador rotativo con un código comercial de CFD. Para un diámetro de gota inicial de 49.3  $\mu\text{m}$  y un tamaño de partícula final de 40  $\mu\text{m}$ , el tiempo de evaporación calculado fue menor a 0.80 s.  $T_i$  y  $T_s$  fueron 180 y 116 °C, respectivamente. Este tiempo de evaporación es más corto que los de la **Tabla IV.10**, incluso para la velocidad de evaporación más alta a 190 °C x 10 mL/min ( $T_i \times V_a$ ). No obstante, la  $T_s$  para esta condición de secado ( $70.05 \pm 0.70$  °C) está por debajo de 116 °C, lo que explicaría en parte el tiempo de secado informado por Huang *et al.* (2005): cuanto mayor es  $T_s$ , menor es el tiempo de secado debido a una mayor transferencia de calor a la gota. Además, los cambios en el tamaño fueron mayores para todas las condiciones analizadas en este estudio. Para 190 °C x 10 mL/min, el  $D_{[3,2]}$  inicial estimado fue de 49.76  $\mu\text{m}$  y el valor final para la partícula seca fue de  $12.18 \pm 0.00$   $\mu\text{m}$ , extendiendo así el tiempo de evaporación. De todos modos, los valores de  $t$  enumerados en la tabla y los de Huang *et al.* (2005) son comparables en el orden de magnitud. Los segundos resultados para contrastar son los publicados por Gianfrancesco *et al.* (2010) con el mismo diseño de secador por atomización y dispersor de aire. Para una suspensión de maltodextrina, los autores simularon con un código CFD la evolución de la temperatura de la partícula y el contenido de humedad en función del tiempo de secado. La validación de  $t$  estimado se realizó indirectamente, mediante la comparación del contenido de  $H$  experimental (4.8%, b.h.) y el predicho (5.2%, b.h.). El valor predicho es el resultado de un modelo a escala más fina, considerando todos los fenómenos de transporte dentro de la cámara y el patrón de flujo de aire. Se encontró una buena concordancia entre los valores experimentales y predichos, y el tiempo necesario para alcanzar el contenido de  $H$  predicho (5.2%, b.h.) a 129/72 °C ( $T_i / T_s$ ) fue entre 1.2-1.3 s. Según la **Tabla IV.10**, el  $t$  estimado para 130 °C x 10 mL/min ( $T_i \times V_a$ ) es mayor ( $2.02 \pm 0.01$  s), posiblemente debido a una  $T_s$  experimental más baja ( $54.05 \pm 0.70$  °C). En efecto, el contenido de sólidos de la suspensión de

maltodextrina procesada por Gianfrancesco *et al.* (2010) (40 % p/p) es superior al de este estudio, y posiblemente explique la mayor  $T_s$  observada por estos autores.

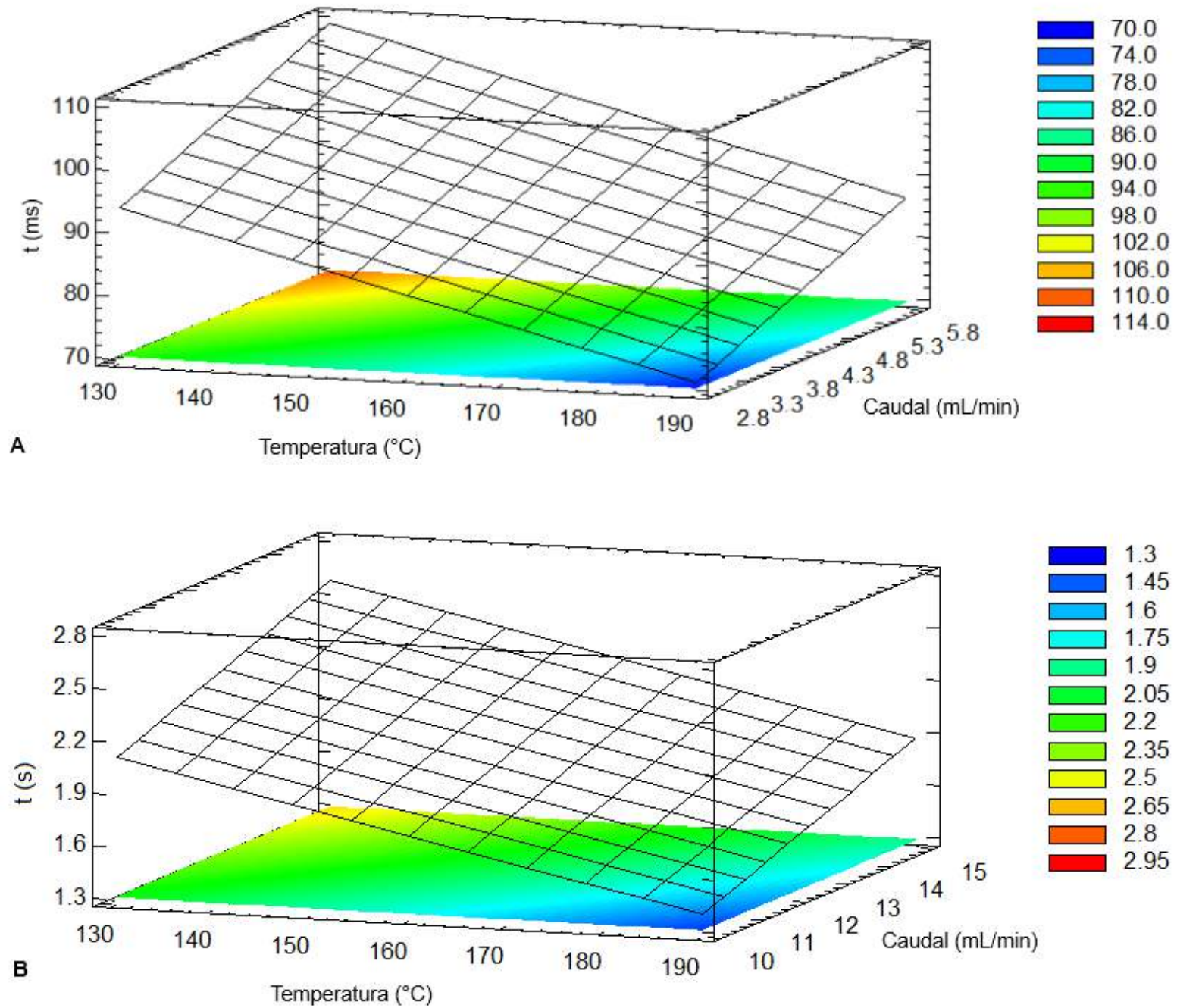
Se encontraron correlaciones importantes entre el  $t$  estimado y algunas propiedades de los polvos. Por ejemplo, entre  $t$  y  $H$  ( $r = 0.4321$ ,  $p \leq 0.05$ ), o  $t$  y  $a_w$  ( $r = 0.6959$ ,  $p \leq 0.001$ ). Estas correlaciones positivas están de acuerdo con los hallazgos publicados por Syll *et al.* (2013) para polvos de soja obtenidos con una boquilla de fluido doble y una rueda giratoria. Los autores explicaron que la boquilla produjo gotas más pequeñas que la rueda giratoria, por lo que su superficie específica era más alta, así como la velocidad de eliminación de agua desde el interior de la gota. Esto también explicaría los tiempos de secado más largos en la SCC, en comparación con el SCA. Además, entre  $t$  y el tamaño de partícula hubo una correlación positiva, como resultado del secado de gotas más grandes:  $t$  vs.  $D [4,3]$  ( $r = 0.6896$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $t$  vs.  $D [3,2]$  ( $r = 0.5808$ ,  $p \leq 0.01$ ), y  $t$  vs.  $D_{v,0.5}$  ( $r = 0.6880$ ,  $p \leq 0.001$ ).

**CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto**

**Tabla IV.10.** Diseño experimental para el secado en Büchi B-290 y Niro Mobile Minor: estimación del tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ) y del tiempo de exposición adicional de las partículas secas dentro de la cámara de los secadores ( $t_{EXP}$ ).

SCA			SCC		
$T_i \times V_a$	$t (x 10^{-3} s)$	$t_{EXP} (s)$	$T_i \times V_a$	$t (s)$	$t_{EXP} (s)$
130 x 2.8	93.41 <sup>c</sup> ±1.50	0.99 <sup>b</sup> ±0.00	130 x 10	2.02 <sup>d</sup> ±0.01	22.98 <sup>b</sup> ±0.01
130 x 5.6	105.98 <sup>e</sup> ±4.61	0.97 <sup>a</sup> ±0.00	130 x 15	2.74 <sup>e</sup> ±0.06	22.25 <sup>a</sup> ±0.06
160 x 2.8	83.67 <sup>b</sup> ±1.42	1.08 <sup>d</sup> ±0.00	160 x 10	1.75 <sup>b</sup> ±0.00	23.25 <sup>d</sup> ±0.00
160 x 5.6	100.90 <sup>e</sup> ±1.40	1.06 <sup>c</sup> ±0.00	160 x 15	2.07 <sup>d</sup> ±0.00	22.92 <sup>b</sup> ±0.00
190 x 2.8	69.67 <sup>a</sup> ±2.18	1.17 <sup>f</sup> ±0.00	190 x 10	1.45 <sup>a</sup> ±0.00	23.55 <sup>e</sup> ±0.00
190 x 5.6	84.03 <sup>b</sup> ±0.47	1.15 <sup>e</sup> ±0.00	190 x 15	1.89 <sup>c</sup> ±0.04	23.11 <sup>c</sup> ±0.04
Coeficiente			Coeficiente		
$\beta_0$	128.4620 <sup>***</sup>	0.6049 <sup>***</sup>	$\beta_0$	2.6518 <sup>***</sup>	22.3482 <sup>***</sup>
$\beta_1$	-0.3808 <sup>***</sup>	0.0030 <sup>***</sup>	$\beta_1$	-0.0119 <sup>***</sup>	0.0119 <sup>***</sup>
$\beta_2$	5.2557 <sup>***</sup>	-0.0052 <sup>***</sup>	$\beta_2$	0.0991 <sup>***</sup>	-0.0991 <sup>***</sup>
$R^2$	0.9514	0.9987	$R^2$	0.9336	0.9336
EEE	3.1000	0.0031	EEE	0.1176	0.1176
EAM	2.1220	0.0021	EAM	0.0819	0.0820

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta; coeficientes de regresión de la ecuación IV.2:  $\beta_0$  es el término constante y  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los coeficientes lineales para  $T_i$  (temperatura de ingreso de aire, °C) y  $V_a$  (caudal volumétrico de alimentación mL/min), respectivamente. Letras diferentes en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa entre ( $p \leq 0.05$ ) condiciones de proceso.  $R^2$  coeficiente de determinación; EEE, error estándar de la estimación; EAM, error absoluto medio de la estimación. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .



**Figura IV.14.** Superficies de respuesta estimadas para el tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ). **(A)** en milisegundos, Büchi- B290 (SCA) y **(B)** en segundos, Niro Mobile Minor (SCC).



**4.3.2.4.2 Cálculo del tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara de los secadores**

La variable de respuesta final fue la exposición adicional de partículas secas ( $t_{EXP}$ ) en la cámara. Con el objetivo de calcular esta variable, se estimó un tiempo promedio de residencia de partículas en ambos secadores. Primero, se asumió que el tiempo de residencia requerido era más largo que el tiempo de evaporación de gota única, calculado anteriormente. Segundo, que el tiempo mínimo de residencia del producto es igual al tiempo promedio de residencia del aire.

En el SCA, donde las condiciones de flujo de pistón son predominantes, se calculó un tiempo promedio de residencia del aire de 1.08, 1.16 y 1.24 s para  $T_i = 130, 160$  y  $190$  °C, respectivamente. Estos valores estuvieron de acuerdo con los informados por Schmitz-Schug (2014) y Kemp *et al.* (2016) para el mismo secador. Los patrones de flujo son más complejos en el SCC, por lo que presenta una amplia gama de tiempos de residencia del aire (Langrish, 2009). Dado que no se conoce la dinámica real de fluidos en este secador, un tiempo de residencia del aire se basó en el trabajo de Arpagaus y Schwartzbach (2008), quienes informaron un rango de 15-25 s. Considerando el peor escenario para las partículas en el ambiente caliente de la cámara, se tomó un valor de 25 s. De hecho, este tiempo de residencia es posible para el SCC. Como se mencionó en la sección 4.3.2.4.1, Gianfrancesco *et al.* (2010) trabajaron con el mismo diseño de secador y dispersor de aire. Los autores simularon los tiempos de residencia de las partículas con un código comercial de CFD e informaron un rango entre 20-55 s. También explicaron el patrón de flujo de aire particular, que es muy diferente de las condiciones de flujo pistón en el SCA: el aire caliente se distribuye desde el dispersor central (**Figura IV.2C**) con una alta velocidad radial. Cuando la corriente de aire se acerca a la pared de la cámara, se divide en dos partes, lo cual produce un flujo de retorno de aire. Esta mezcla inversa crea áreas locales de flujo contracorriente entre el *spray* y el aire (Masters, 1979), lo cual puede afectar la calidad química dado que el producto está en contacto con aire más caliente hacia arriba, cerca de la zona de la rueda giratoria. Por tanto, el tiempo de residencia prolongado y el retro-mezclado de aire pueden explicar en parte el daño químico del aceite observado en los polvos del SCC (sección 4.3.2.3).

Después de estimar un tiempo de residencia promedio ( $t_{res,b}$ ) y un tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ), el tiempo de exposición adicional para partículas secas ( $t_{EXP}$ ) se calculó como la diferencia entre las variables anteriores. Los valores para ambos secadores se muestran en la **Tabla IV.10**. Tal cual se observó para  $t$ , una función lineal de  $T_i$  y  $V_a$  ajustó adecuadamente los valores estimados de  $t_{EXP}$ , con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) más alto que con polinomios cuadráticos. Esto último es de esperarse, ya que  $t_{EXP}$  se calculó como la diferencia entre una variable que tomó valores discretos ( $t_{res,p}$ , a su vez considerado igual a  $t_{res,b}$ ) y otra variable dependiente de  $T_i$  y  $V_a$  en forma lineal ( $t$ ). Una vez más, es importante señalar que los valores

estimados representan un tiempo de exposición mínimo, dado que la mayoría del producto muestra un tiempo de residencia ( $t_{res,p}$ ) mucho mayor que el tiempo promedio de residencia del aire.

Se encontraron las siguientes correlaciones para el tiempo de exposición adicional,  $t_{EXP}$  y algunas propiedades de los polvos: vs.  $WI$  ( $r = -0.773$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $YI$  ( $r = 0.7694$ ,  $p \leq 0.001$ ),  $IP$  ( $r = 0.8701$ ,  $p \leq 0.001$ ) y  $TI$  ( $r = -0.6823$ ,  $p \leq 0.001$ ). Con respecto al estado oxidativo del aceite, las correlaciones con  $t_{EXP}$  son importantes dado que una vez completo el secado de una gota, la temperatura de las partículas aumenta hasta que alcanzan la salida. Cuanto mayor es el tiempo de exposición, más energía disponible para las reacciones de degradación (Schmitz-Schug, 2014).

Como observación final para esta sección, vale la pena resaltar que la designación de co-corriente, contracorriente o flujo mixto para el contacto *spray*-aire en un secador puede no ser una representación completa de las condiciones reales (Masters, 1979). En este sentido, el SCC analizado corresponde a un diseño en co-corriente. No obstante, Gianfrancesco *et al.* (2010) explicaron las áreas locales de flujo contracorriente entre *spray* y aire, creadas por los álabes angulados del dispersor de aire central (**Figura IV.2C**). El contacto del producto con el aire caliente hacia arriba, causado por el retro-mezclado, y el tiempo de residencia prolongado en la cámara pueden ser responsables de la pobre estabilidad oxidativa de los polvos obtenidos con este secador. Por el contrario, las condiciones de flujo de pistón en el SCA no parecen afectar significativamente la calidad química de las microcápsulas. En consecuencia, la ubicación relativa entre el atomizador y el dispersor de aire no debe ser el único aspecto del contacto *spray*-aire a considerar, especialmente al secar alimentos sensibles al calor. De hecho, este es un criterio ampliamente utilizado para seleccionar un secador. Sin embargo, otros factores gobiernan el movimiento del aire de secado y deben tenerse en cuenta, además del diseño del dispersor. Los otros factores a considerar son el comportamiento de las gotas durante el secado, las dimensiones de la cámara y el método para la descarga de polvo (Masters, 1979).



#### 4.3.2.5 Optimización de múltiples respuestas

Se realizó un estudio de optimización global con el secador por atomización que produjo polvos con la mejor estabilidad oxidativa. Dado que la preservación de la calidad fisico-química del aceite es de primordial importancia, este análisis se realizó sólo con el SCA. Entre todas las variables de respuesta analizadas y discutidas, se seleccionaron las siguientes: propiedades del aire ( $T_s$ ,  $HR_s$ ), rendimiento de sólidos ( $RS$ ), propiedades fisico-químicas de los polvos ( $a_w$ ,  $H$ ,  $EE$ ,  $WI$ ,  $D$  [4,3],  $IAG$ ,  $IP$ ,  $TI$ ) y el  $t_{EXP}$  estimado. Vale la pena resaltar que el tamaño de partícula se debe minimizar y se seleccionó el diámetro medio ponderado en volumen,  $D$  [4,3], ya que es más sensible a la presencia de partículas grandes (Ixtaina *et al.*, 2015). Además, entre el tiempo de evaporación de la gota,  $t$ , y el tiempo de exposición adicional,  $t_{EXP}$ , este último se eligió porque representa la mayor parte del tiempo promedio de residencia de partículas en la cámara, como se puede ver a partir de la comparación entre  $t$  y  $t_{EXP}$  en el SCA (**Tabla IV.10**).

Los coeficientes de ajuste,  $R^2$ ,  $EEE$  y  $EAM$  de los modelos de regresión para cada respuesta se muestran en la **Tabla IV.11**. Además, los objetivos de optimización, los valores óptimos predichos y observados, así como las medidas de precisión para la validación de las condiciones óptimas encontradas, se enumeran en la **Tabla IV.12**. Algunos objetivos de optimización son obvios y otros deben aclararse primero.

Se ha demostrado que una temperatura alta del aire puede promover la generación de productos de oxidación primaria (Ixtaina *et al.*, 2015). Además, se encontró una correlación positiva entre  $T_s$  e  $IP$  en el SCA ( $r = 0.6104$ ,  $p \leq 0.05$ ). Por lo tanto,  $T_s$  debe ser minimizada. No obstante, encontrar la diferencia óptima entre  $T_i$  y  $T_s$  es de importancia primordial en el secado por atomización, debido a la compensación que debe alcanzarse entre una  $T_s$  no demasiado alta para causar daño por calor al aceite y un contenido de humedad suficientemente bajo en los polvos (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Dado que se requieren valores bajos para  $H$  y  $a_w$ ,  $HR_s$  se incluyó en el análisis y debe minimizarse debido a las correlaciones positivas entre  $HR_s$  y  $H$  ( $r = 0.8712$ ,  $p \leq 0.001$ ), y  $HR_s$  y  $a_w$  ( $r = 0.5197$ ,  $p \leq 0.01$ ) (sección **4.3.2.3**).

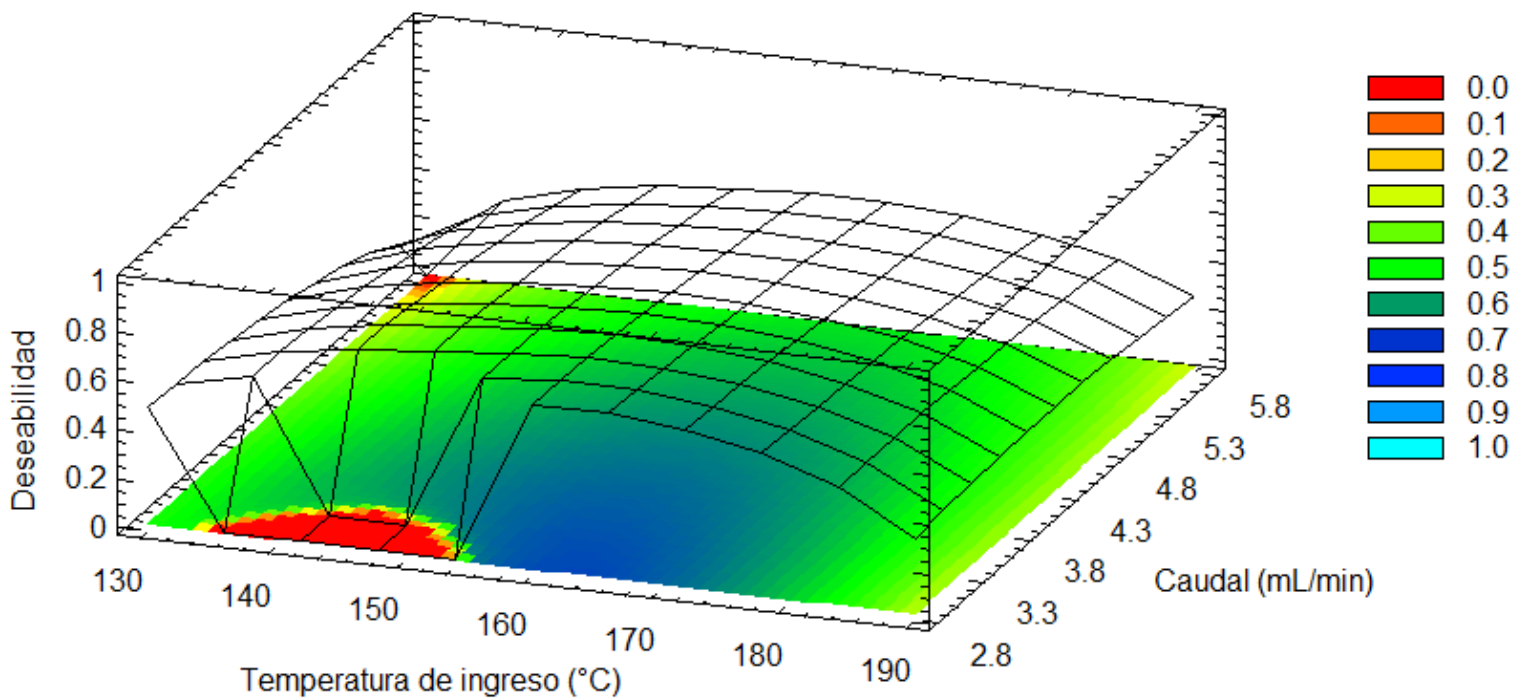
Los polvos no deben modificar la apariencia externa de los productos alimenticios en los que están incorporados (González *et al.*, 2016). En consecuencia, el tamaño de partícula ( $D$  [4,3]) debe minimizarse.

La estructura interna de las gotas en las emulsiones no debe alterarse significativamente después de la atomización. Como consecuencia, se desea un  $IAG$  mínimo.

La condición de procesamiento que optimizó simultáneamente todas las respuestas dentro del dominio experimental explorado fue  $160 \text{ }^\circ\text{C} \times 2.8 \text{ mL/min}$  ( $T_i \times V_a$ ), para la cual se obtuvo la deseabilidad máxima prevista de  $D_G = 0.7241$ . Esto se puede observar también en la superficie de respuesta estimada (**Figura IV.15**), donde la deseabilidad global decae abruptamente por debajo

de 160 °C a un caudal de 2.8 mL/min.

Finalmente, para la validación de los modelos de regresión y del óptimo predicho, se realizaron tres experimentos independientes bajo estas condiciones óptimas. La desviación relativa entre los valores experimentales y los predichos se expresó en términos de las medidas de precisión en la **Tabla IV.12**,  $DMA$ ,  $P_f$  y  $S_f$ , (**Ec. IV.3A-C**), excepto el tiempo de exposición adicional  $t_{EXP}$ , que representa una variable teórica difícil de validar de manera directa. Para el resto de las variables, las medidas de precisión de los modelos evidenciaron predicciones aceptables.



**Figura IV.15.** Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad predicha en el secador Büchi- B290.

**Tabla IV.11.** Bondad de ajuste de los modelos de regresión para las variables de respuesta analizadas en Büchi- B290, e incluidas en el estudio de optimización de múltiples respuestas.

		<b>Variables de respuesta</b>											
		$T_s$	$HR_s$	$RS$	$H$	$a_w$	$EE$	$WI$	$D [4,3]$	$IAG$	$IP$	$TI$	$t_{EXP}$
<b>Coefficiente</b>	$\beta_0$	72.2500	34.0153	146.3260	10.5153	1.0427	221.7250	-94.1364	76.4467	-1.9423	-9.1331	-8.6314	0.6049***
	$\beta_1$	-0.1583***	-0.3997***	-1.6002***	-0.0698	-0.0089	-1.8120	2.0630	-0.7399	0.0212	0.1171	0.2263	0.0030***
	$\beta_2$	-1.4286***	2.9018***	5.5292*	-0.2726	-0.0289	-3.3374	-5.3184	-4.0359	0.0993	0.1110	-0.8333	-0.0052***
	$\beta_{11}$	0.0021	0.0011***	0.0058**	0.0001	0.0000	0.0057	-0.0068	0.0019	-0.0000	-0.0003	-0.0008	
	$\beta_{12}$	-0.0089	-0.0109***	-0.0283	0.0029	0.0001	0.0030	0.0364	0.0295	-0.0006	0.0007	0.0042	
	<b><math>R^2</math></b>	0.9888	0.9981	0.9271	0.8995	0.8639	0.8434	0.8328	0.7678	0.8959	0.8171	0.9307	0.9987
	<b>EEE</b>	1.8427	0.1651	1.8468	0.2044	0.0107	2.8619	2.0896	1.2702	0.0386	0.5424	0.2050	0.0031
	<b>EAM</b>	1.0625	0.0972	1.0914	0.1183	0.0072	1.6695	1.3716	0.8049	0.0256	0.3427	0.1259	0.0021

$\beta_1$ ,  $\beta_{11}$  y  $\beta_{12}$  son coeficientes de regresión de la ecuación IV.2, donde los subíndices 1 y 2 corresponden a la temperatura de ingreso de aire ( $T_i$ ) y al caudal volumétrico de alimentación ( $V_a$ ), respectivamente.  $R^2$  coeficiente de determinación; EEE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. EE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .  $T_s$  temperatura de salida (°C);  $HR_s$  humedad relativa a la salida (%);  $RS$  rendimiento de sólidos (% b.s.);  $H$  contenido de humedad (% b.h.);  $EE$  eficiencia de encapsulación (% b.s);  $WI$  whiteness index;  $D [4,3]$  diámetro medio de Broucker ( $\mu\text{m}$ );  $IAG$  índice de agregación de gotas (-);  $IP$  índice de peróxido (meq.  $\text{O}_2/\text{kg}$  aceite);  $TI$  tiempo de inducción (h);  $t_{EXP}$  tiempo adicional de exposición de las partículas secas (s).

**Tabla IV.12.** Objetivo de optimización, valor óptimo predicho y medidas de precisión de los modelos, para las variables de respuesta analizadas en Büchi- B290.

	<b>Variables de respuesta</b>											
	$T_s$	$HR_s$	$RS$	$H$	$a_w$	$EE$	$WI$	$D [4,3]$	$IAG$	$IP$	$TI$	$t_{EXP}$
<b>Objetivo</b>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>
<b>Óptimo predicho</b>	91.05	2.47	42.96	3.54	0.297	68.82	61.99	9.13	0.19	2.94	6.64	1.07
<b>Óptimo observado</b>	92.32±1.38	2.28±0.22	44.24±1.82	3.58±0.06	0.292±0.002	68.88±0.08	60.88±1.56	9.67±0.77	0.18±0.02	3.19±0.35	6.49±0.20	
<b>DMA</b>	0.0109	0.0283	0.0170	0.1063	0.0213	0.0208	0.0202	0.0628	0.1536	0.1163	0.0178	
<b>S<sub>f</sub></b>	1.0009	0.9969	1.0000	1.1170	1.0215	0.9972	0.9974	1.0184	1.1737	1.0173	0.9963	
<b>P<sub>f</sub></b>	1.0109	1.0287	1.0174	0.9772	0.9975	1.0212	1.0204	1.0643	0.9618	1.1167	1.0179	

DMA desvío medio absoluto; S<sub>f</sub> factor de sesgo; P<sub>f</sub> factor de precisión. T<sub>s</sub> temperatura de salida (°C); HR<sub>s</sub> humedad relativa a la salida (%); RS rendimiento de sólidos (%; b.s.); H contenido de humedad (%; b.h.); EE eficiencia de encapsulación (%; b.s); WI *whiteness index*; D [4,3] diámetro medio de Broucker (µm); IAG índice de agregación de gotas (-); IP índice de peróxido (meq. O<sub>2</sub>/kg aceite); TI tiempo de inducción (h); t<sub>EXP</sub> tiempo adicional de exposición de las partículas secas (s); Max maximizar; Min minimizar.

#### **4.3.2.6 Caracterización físico-química adicional del producto microencapsulado óptimo**

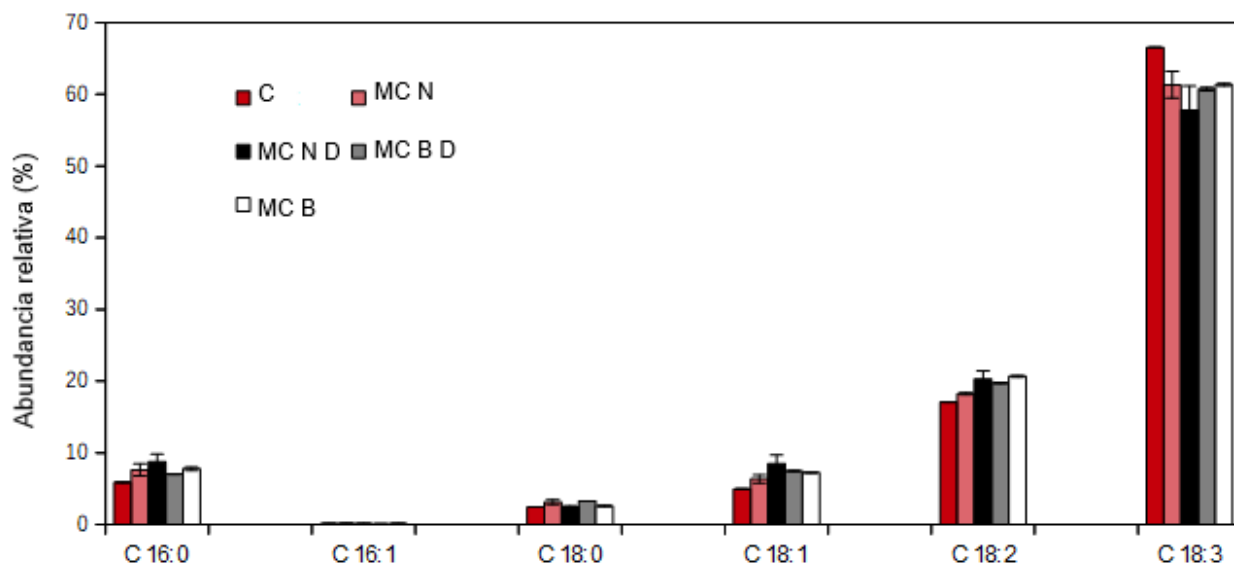
Para garantizar la estabilidad físico-química del aceite en el producto microencapsulado óptimo, se llevaron a cabo los siguientes estudios: composición de ácidos grasos antes y después de la digestión *in-vitro*, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC, bajo flujo de nitrógeno y de aire), determinación de isotermas de sorción, y evaluación de morfología mediante SEM. Además, para fines de comparación, se analizaron los polvos obtenidos en el SCC a 160 °C x 10 mL/min (es decir, la misma  $T_i$  y el nivel más bajo de  $V_a$  evaluado en el secador).

##### **4.3.2.6.1 Composición de ácidos grasos antes y después de la digestión *in vitro* de microencapsulados**

De manera similar a la sección **3.3.3.1**, en un primer paso, el aceite disponible para ser absorbido por el organismo después de la ingestión y el paso a través del tracto gastrointestinal se determinó de acuerdo con González *et al.* (2018). A partir de una cuantificación gravimétrica, el aceite liberado se expresó como un porcentaje (%) del aceite originalmente contenido en los polvos. En segundo lugar, se analizó la composición de ácidos grasos después de la digestión simulada.

Se determinó la liberación del  $94.94 \pm 2.40\%$  y  $96.78 \pm 0.26\%$  del aceite originalmente contenido en los polvos obtenidos con el SCC y SCA, respectivamente. Estos resultados están en consonancia con los de la sección **3.3.3.1**, con los de Timilsena *et al.* (2017), González *et al.* (2018) y Gañán *et al.* (2020) para microcápsulas de aceite de chía producidas por distintos métodos.

La **Figura IV.16** muestra la composición de ácidos grasos para aceites microencapsulados antes y después de la digestión *in-vitro*. El aceite de chia a granel también se incluyó en el análisis. En cuanto al contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico, no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre las muestras en comparación con el aceite original ( $66.53 \pm 0.01\%$ ). Los polvos del SCC luego de la digestión simulada fueron la excepción ( $57.81 \pm 3.33\%$ ), lo cual puede verse respaldado por la pobre estabilidad oxidativa del aceite en estas muestras. Por el contrario, ni el proceso de secado por atomización en el SCA ( $61.35 \pm 0.15\%$ ), ni las condiciones gastrointestinales simuladas ( $60.72 \pm 0.22\%$ ), alteraron significativamente ( $p > 0.05$ ) el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico en comparación con el aceite de chía.



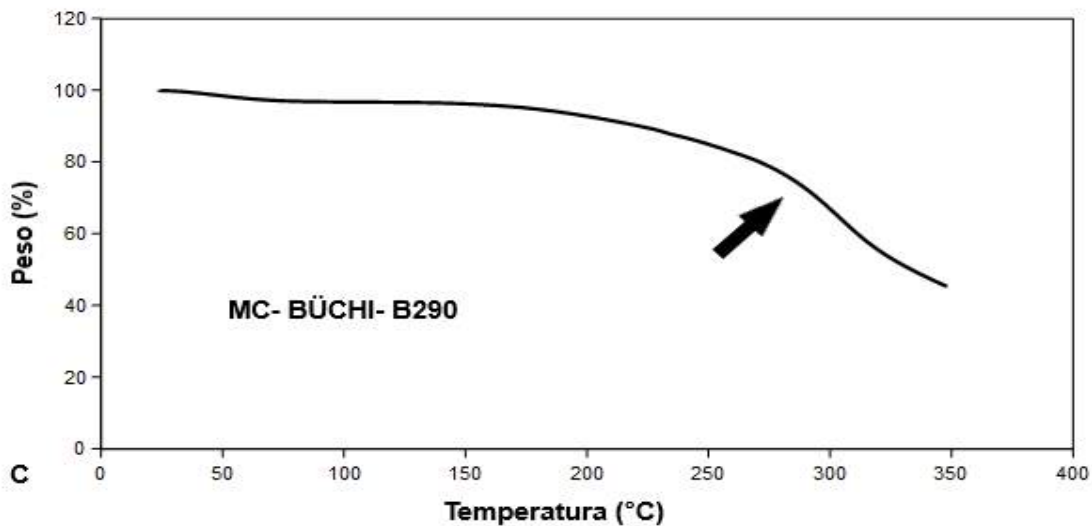
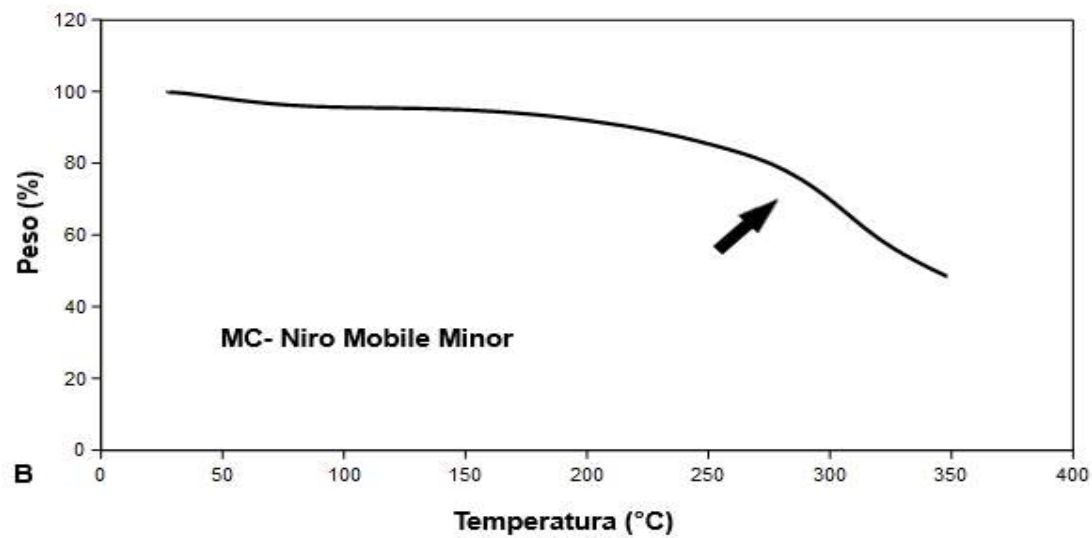
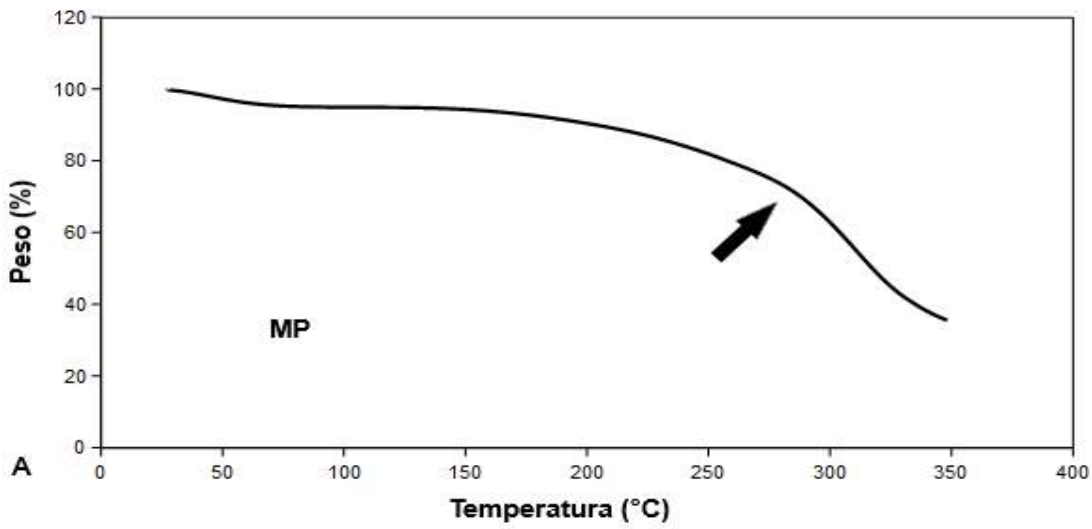
**Figura IV.16.** Composición de ácidos grasos (abundancia relativa, %). C: aceite de chía; antes de la digestión simulada: MC N y MC B, microcápsula de Niro Mobile Minor y de Büchi- B290, respectivamente; luego de la digestión simulada: MC N D y MC B D, microcápsula de Niro Mobile Minor y de Büchi- B290, respectivamente. Ácidos grasos: C 16: 0, Palmítico; C 16: 1, Palmitoleico; C 18: 0, Estearico; C 18: 1, Oleico; C 18: 2, Linoleico; C 18: 3,  $\alpha$ -Linolénico.

#### 4.3.2.6.2 **Análisis termogravimétrico (TGA) y temperatura de transición vítrea**

Se evaluó el comportamiento térmico de las microcápsulas con aceite de chia, en comparación con cada componente individual y con una micropartícula sin aceite. Las gráficas correspondientes a los materiales de pared y al aceite de chía pueden consultarse en el Capítulo III (**Figuras III.23-25**), mientras que el comportamiento térmico de las microcápsulas y micropartícula sin aceite se muestra en la **Figura IV.17**. Se observaron perfiles similares a los del capítulo anterior (sección **3.3.3.2.6**), y todos los polvos exhibieron dos etapas principales de pérdida de masa. La primera etapa, por debajo de 100 °C, relacionada con la desorción de agua (Song *et al.*, 2013), mostró una pequeña pérdida de peso para todos los polvos. Las temperaturas de inicio para la segunda etapa de degradación fueron muy similares a las presentadas en las **Tablas III.11** y **III.12** del Capítulo III:  $255.61 \pm 2.93$  °C y  $257.16 \pm 0.95$  °C para las microcápsulas del SCA y SCC, respectivamente. Las temperaturas de inicio estuvieron de acuerdo con los valores informados para los materiales de pared de este estudio, y correspondieron a la pirólisis

de la APS (~ 270 °C, Song *et al.*, 2013) y al perfil de degradación térmica de los polisacáridos, es decir, la depolimerización de macromoléculas con la formación concomitante de una amplia gama de productos de fragmentación de bajo peso molecular (Castro-Cabado *et al.*, 2016). La pérdida de peso (%) de las microcápsulas del SCA ( $53.12 \pm 2.30\%$ ) y del SCC ( $49.56 \pm 2.78 \%$ ) fueron similares a la de APS ( $55.49 \pm 0.53\%$ ). La mayor pérdida correspondió a MD DE 5 ( $76.77 \pm 4.48\%$ ), seguida de GA ( $67.43 \pm 3.20\%$ ). Con respecto al aceite de chía, la pérdida de peso observada hasta 350 °C está asociada con la primera etapa de descomposición térmica de los aceites vegetales (Guimarães-Inácio *et al.*, 2018). De manera análoga a las observaciones del Capítulo III, un aumento en la estabilidad térmica se reflejó mediante una temperatura de inicio significativamente más alta en las microcápsulas ( $p \leq 0.05$ ), en comparación con el aceite de chía ( $210.04 \pm 2.18 \text{ °C}$ ).

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) determinadas por DSC fueron  $168.88 \pm 1.10 \text{ °C}$  y  $182.66 \pm 5.12 \text{ °C}$  para las microcápsulas del SCA y SCC, respectivamente. Una vez más, estos valores se encontraron de acuerdo con los informados para MD DE 5 anhidra (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015), GA (Barros Fernandes *et al.*, 2014) y APS (Tang *et al.*, 2006).



**Figura IV.17.** Análisis termogravimétrico (TGA) para micropartícula sin aceite (MP) y microcápsulas (MC) de Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.



**4.3.2.6.3 Estabilidad térmica en condiciones de atmósfera no inerte**

Las curvas de oxidación mediante DSC en modo no isotérmico, tanto para el aceite de chía como para los encapsulados, se muestran en la **Figura IV.18**. Como se puede observar, el primer pico fue más pronunciado en el aceite de chía y en las microcápsulas del SCA, en comparación con las del SCC. Esta última observación respalda los resultados de índice de peróxido (*IP*) y del tiempo de inducción (*TI*). No se observó un segundo máximo en ninguna de las curvas. Resultados similares fueron informados por Guimarães-Inácio *et al.* (2018) para aceite de chia microencapsulado. Por el contrario, otros autores observaron la presencia del segundo máximo asociado con productos de oxidación secundarios, trabajando en un rango de temperatura similar, en aceite de chía (Ixtaina *et al.*, 2012), mezclas de aceite de chía:girasol (Guiotto *et al.*, 2014) y un microencapsulado con mezclas de aceite de hígado de bacalao:girasol (Pedroza-Islas *et al.*, 2002). Esto puede atribuirse al uso de un flujo de oxígeno puro para los experimentos llevados a cabo por estos autores, en lugar de aire. Además, se sabe que la presión parcial de oxígeno influye grandemente en la velocidad de oxidación (Frankel, 2005). Sin embargo, para obtener una cinética de oxidación confiable para aplicaciones de secado por atomización, una atmósfera de aire se encontraría más cerca de la realidad que el oxígeno puro.

La energía de activación ( $E_a$ ) se obtuvo de acuerdo con Guimarães-Inácio *et al.* (2018), quienes calcularon este parámetro con base en el método propuesto por Flynn-Wall-Ozawa (**Ec. IV.21-23**) (Flynn y Wall, 1966; Ozawa, 1970). La **Tabla IV.13** muestra la  $T_{onset}$  para cada velocidad de calentamiento,  $E_a$  y el coeficiente de determinación para el aceite y los microencapsulados. Se obtuvieron coeficientes satisfactorios para la regresión lineal en todos los casos. A su vez, se observaron valores de  $T_{onset}$  significativamente más altos ( $p \leq 0.05$ ) en microcápsulas para todas las velocidades de calentamiento estudiadas. Según lo explicado por Guimarães-Inácio *et al.* (2018), los materiales encapsulantes actúan como barrera contra el oxígeno, retrasando el inicio de las reacciones de oxidación. No obstante, la  $E_a$  calculada a partir de  $T_{onset}$  fue mayor para los polvos obtenidos en el SCA que para el aceite de chía y para los polvos del SCC, como lo respaldan los valores de *TI*:  $6.42 \pm 0.11$  h,  $2.97 \pm 0.50$  h y  $0.53 \pm 0.00$  h, respectivamente. El estado oxidativo de los últimos polvos fue tan avanzado que la barrera energética ( $E_a$ ) necesaria para la propagación de las reacciones de oxidación resultó baja. En consecuencia, el primer pico para las microcápsulas del SCC fue el menos pronunciado entre las muestras.

La  $E_a$  para el SCA calculada a partir de  $T_{onset}$  fue similar a la informada por Guimarães-Inácio *et al.* (2018) para aceite de chia microencapsulado en una matriz de cera de carnauba ( $97.3 \pm 2.9$  kJ/mol). Vale la pena destacar que los autores trabajaron bajo condiciones de flujo de aire en lugar de oxígeno, como en este estudio. Además, se analizó una relación pared/aceite similar, es decir, 2/1. Esta información es necesaria para fines de comparación. Por ejemplo, Pedroza-Islas *et al.*

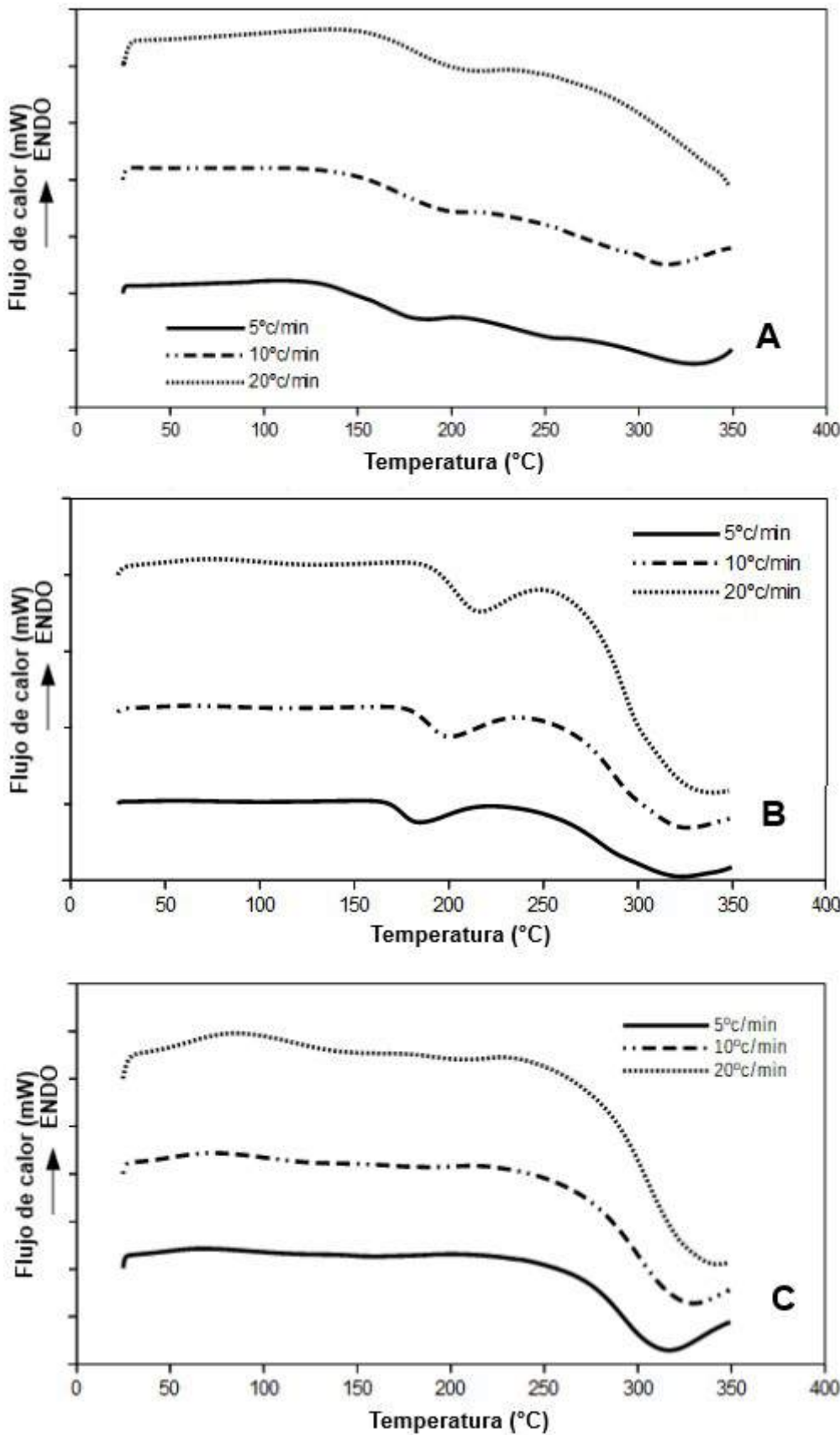
## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto

(2002) informaron valores de  $E_a$  en el rango de 112.98 a 167.35 kJ/mol para un microencapsulado con mezclas de aceite de hígado de bacalao: girasol, bajo un flujo de oxígeno puro. Se utilizaron diferentes mezclas de maltodextrina, goma arábiga y goma de mezquite como materiales de pared. La estabilidad oxidativa inherente del aceite y las propiedades de barrera de los materiales de la pared pueden explicar los valores más altos de  $E_a$ , en comparación con los de este estudio. No obstante, debe considerarse que los autores emplearon una relación pared/aceite de 3/1 para la preparación de los polvos, mejorando el efecto protector de la pared y retrasando aún más el inicio de la oxidación.

**Tabla IV.13.** Temperatura de inicio ( $T_{onset}$ ) y energía de activación ( $E_a$ ) para el aceite de chía y microcápsulas.

Modo no isotérmico	$\beta$	Aceite	MC-SCA	MC-SCC
$T_{onset}$	5	131.97 <sup>a</sup> ±5.62	167.09 <sup>b</sup> ± 0.13	140.05 <sup>a</sup> ±1.49
	10	145.68 <sup>a</sup> ±0.97	179.15 <sup>c</sup> ±0.21	157.07 <sup>b</sup> ±1.51
	20	158.21 <sup>a</sup> ±4.54	190.47 <sup>c</sup> ±0.66	179.47 <sup>b</sup> ±2.08
$E_a$		71.83 <sup>b</sup> ±5.72	95.57 <sup>c</sup> ±1.94	51.83 <sup>a</sup> ±0.39
$R^2$		0.9728	0.9982	0.9977

MC, microcápsula; SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $\beta$  velocidad de calentamiento (°C/min);  $T_{onset}$  temperatura de inicio (°C);  $E_a$  energía de activación (kJ/mol);  $R^2$  coeficiente de determinación. Media (n=3) ± desvío estándar. Letras distintas en la misma fila indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre aceite y microcápsulas.



**Figura IV.18.** Curvas de oxidación (DSC en atmosfera no inerte) a distintas rampas de calentamiento para **(A)** aceite de chía y microcápsulas de **(B)** Büchi- B290 y **(C)** Niro Mobile Minor.

#### 4.3.2.6.4 **Isotermas de sorción**

La termodinámica detrás de la sorción de humedad proporciona un criterio para predecir la estabilidad durante el almacenamiento de los polvos alimenticios (Escalona-García *et al.*, 2016). Los datos experimentales a 25 °C para las microcápsulas obtenidas en ambos secadores (**Figura IV.19A-B**) se ajustaron a la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (**Ec. III.12**). Se realizan tres supuestos principales para la derivación de la ecuación GAB: el sistema de sorción está compuesto de sitios activos idénticos, es isotérmico y está abierto al vapor (Quirijns *et al.*, 2005).

Se obtuvieron coeficientes de determinación altos y errores estándar bajos para el ajuste de los datos experimentales (**Tabla IV.14**). En cuanto a la bondad de ajuste de la ecuación GAB, se ha demostrado que se logra una descripción realista de las isotermas de tipo sigmoideal cuando los parámetros  $K_g$  y  $C$  se mantienen dentro de las regiones:  $0.24 < K_g \leq 1$  y  $5.67 \leq C < \infty$  (Lewicki, 1997). Como se puede observar en la tabla, los parámetros  $K_g$  y  $C$  se encontraron dentro de los rangos especificados. Se observó un aumento leve, pero significativo ( $p \leq 0.05$ ) en  $W_m$  para los polvos del SCA, en comparación con los del SCC. Los valores de  $W_m$  resultaron similares a los de Alvarenga Botrel *et al.* (2014), quienes informaron  $W_m = 3.6$  y  $2.6$  kg de agua/100 kg de sólidos secos para el aceite de pescado encapsulado en aislado de proteína de suero y aislado de proteína de suero-maltodextrina como materiales de pared, respectivamente. Asimismo, según Pharmacopeia (2000), los polvos de ambos secadores son moderadamente higroscópicos, a juzgar por la cantidad de agua adsorbida por las muestras (2-15% p/p) a 25 °C y  $a_w = 0.8$ :  $13.71 \pm 0.08\%$  y  $12.40 \pm 0.04\%$  para las microcápsulas del SCA y SCC, respectivamente. El cambio en la masa (%) fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) en el primer caso. Por el contrario, Escalona-García *et al.* (2016) informaron valores más altos de  $W_m$  ( $6.315 \pm 0.095$  kg de agua/100 kg de sólidos secos) para el aceite de chia microencapsulado. Los autores utilizaron una mezcla de concentrado de proteína de suero y goma de mezquite como material de pared. A su vez, observaron valores de  $C$  más altos ( $35.229 \pm 1.059$ ) que los de este estudio, lo cual indica una interacción más fuerte entre el agua y los sitios de sorción primarios. Según la termodinámica, un valor de  $C$  más grande significa que los sitios de sorción poseen una mayor energía de unión y están prácticamente ocupados por el agua adsorbida, siendo este último fenómeno responsable de una capacidad reducida de retención de agua del material tras la adsorción posterior (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004; Arthur *et al.*, 2016).

Los valores de  $K_g$  observados no fueron significativamente diferentes ( $p > 0.05$ ) entre los polvos de ambos secadores y resultaron cercanos a 1, lo cual indica que las moléculas multicapa mostraron propiedades similares a las del agua libre.

Los coeficientes de difusividad efectivos (**Figura IV.20**) fueron calculados a partir de los

## CAPÍTULO IV – Microencapsulación de aceite de chía en secadores con diferente relación de aspecto

datos de sorción a 25 °C para las microcápsulas, de acuerdo a las **Ec. III.13-14**. Al igual que en el Capítulo III (sección **3.3.3.2.2.1**), estos coeficientes muestran una forma acampanada en función del % HR. En general, se observan menores valores para los polvos del SCC, lo cual parece respaldar la rehidratación más lenta de los mismos en comparación con los del SCA (**Figura IV.11**, sección **4.3.2.3**), dado el apelmazamiento en su estructura macroscópica (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011). Justamente, la adsorción y el *mojado* son fenómenos fuertemente relacionados: la adsorción resulta en la formación reversible de una capa que moja una superficie sólida, lo cual disminuye la tensión superficial de un sólido (Schlangen *et al.*, 1994). Esta es la primera etapa, así como también la limitante de la velocidad de reconstitución de un polvo alimenticio (Fang *et al.*, 2008).

Por último, la tendencia en los valores observados para el coeficiente de difusión efectivo también coincide con el cambio de masa significativamente menor ( $p \leq 0.05$ ) (%) a 25 °C y  $a_w = 0.8$  para la microcápsula del SCC.

**Tabla IV.14.** Equilibrio sorcional a 25 °C: parámetros estimados del modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) para los polvos de ambos secadores.

Parámetro	Secador	
	SCA	SCC
$W_m$	3.560 <sup>b</sup> ±0.004	3.238 <sup>a</sup> ±0.018
$C$	7.442 <sup>a</sup> ±0.005	17.398 <sup>b</sup> ±0.099
$K_g$	0.939 <sup>a</sup> ±0.000	0.937 <sup>a</sup> ±0.001
$R^2$	0.998	0.999
$EEE$	0.368	0.212
$EAM$	0.239	0.152

SCA, secador de cámara alta; SCC, secador de cámara corta;  $W_m$  contenido de agua de la monocapa (g H<sub>2</sub>O/100 g sólidos secos);  $C$  y  $K_g$  son constantes del modelo GAB;  $R^2$  coeficiente de determinación;  $EEE$  error estándar de la estimación;  $EAM$  error absoluto medio de la estimación. Letras distintas en la misma fila indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre microcápsulas.

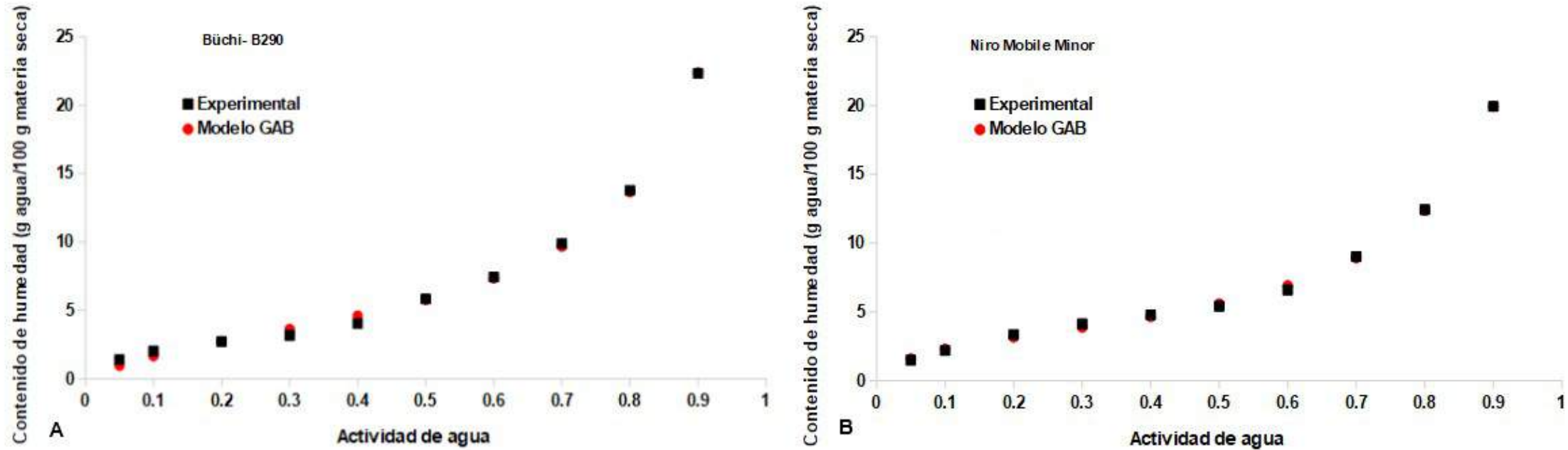
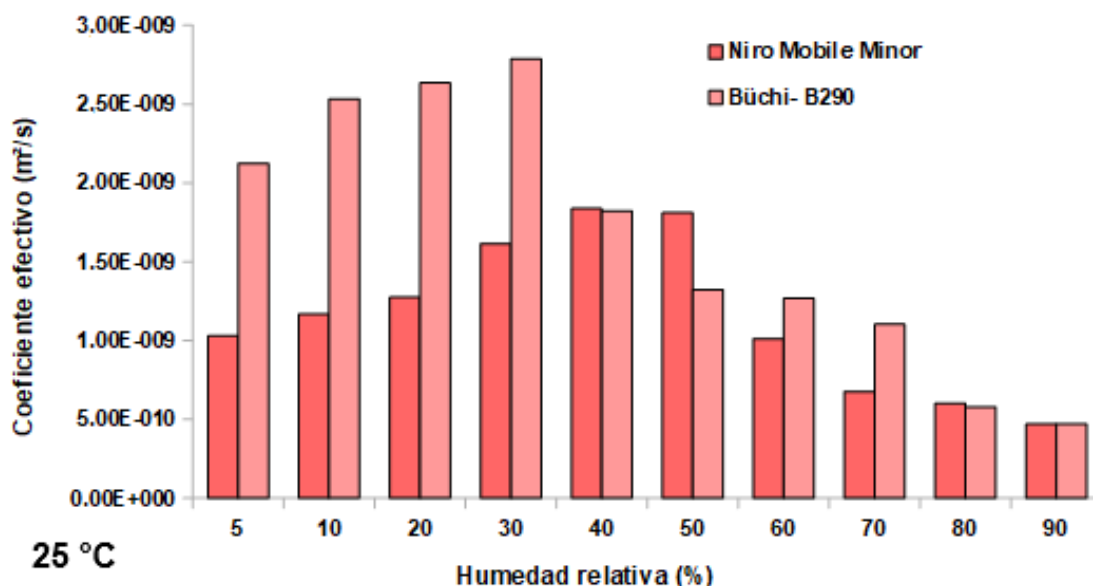


Figura IV.19. Isotermas de sorción a 25 °C: valores experimentales y predichos por el modelo GAB para microcápsulas de (A) Büchi- B290 y (B) Niro Mobile Minor.



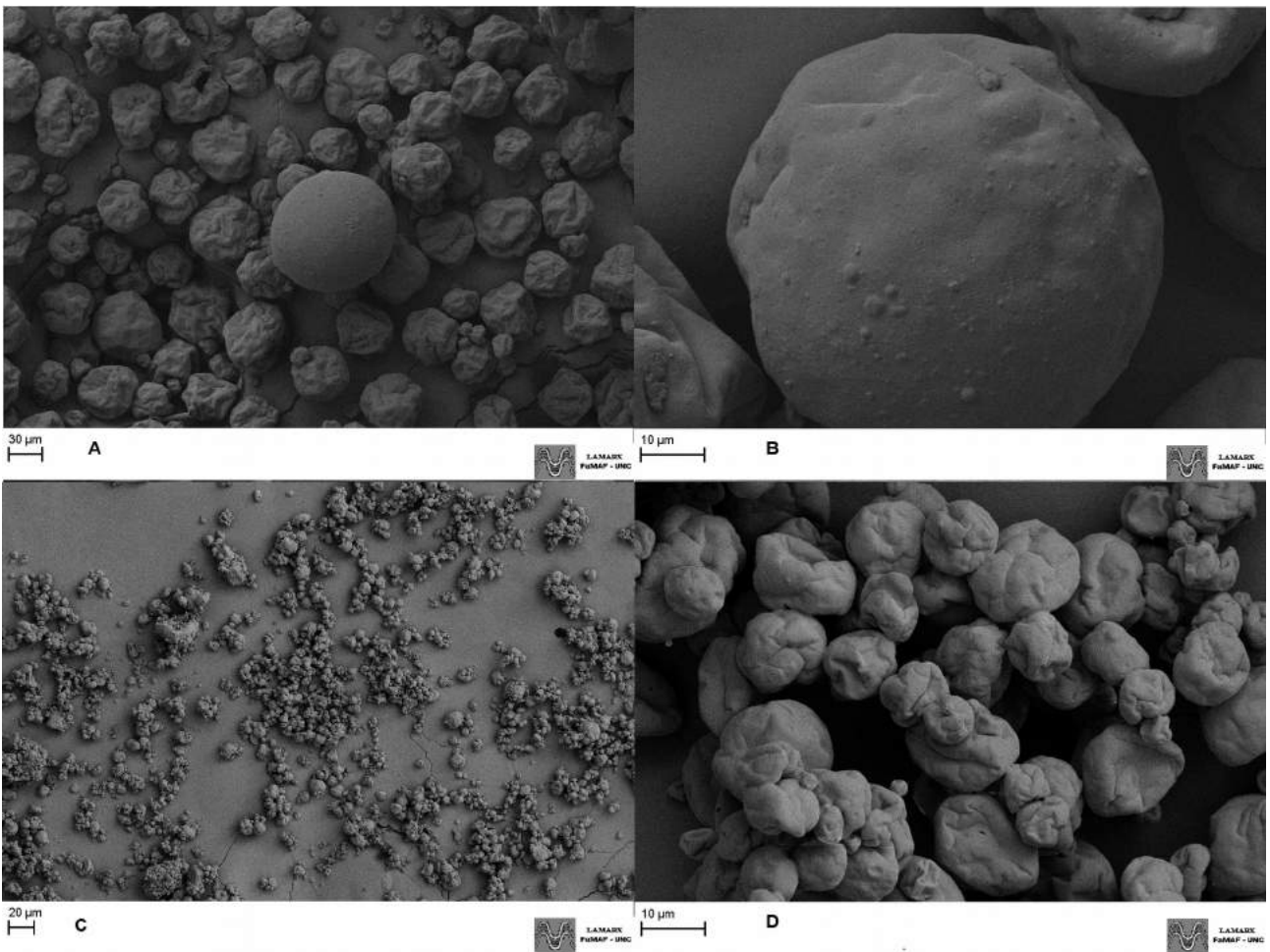
**Figura IV.20.** Coeficiente de difusión efectivo calculado a partir de los datos de sorción a 25 °C para las microcápsulas de Büchi- B290 y Niro Mobile Minor.

#### 4.3.2.6.5 **Morfología de microencapsulados**

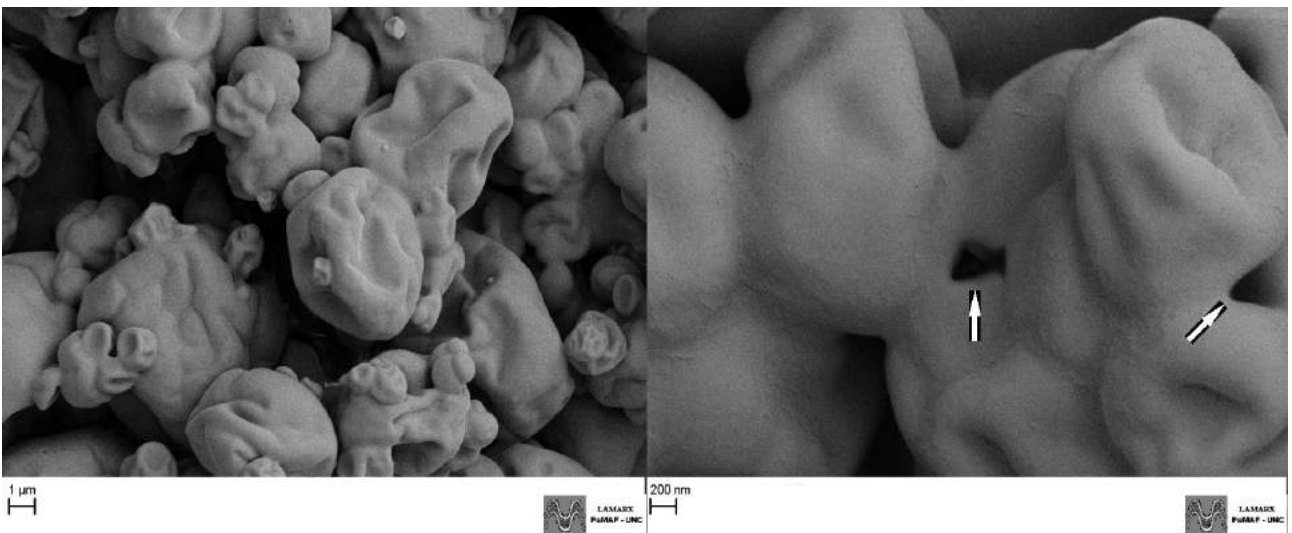
Las micrografías de SEM para polvos se muestran en las **Figuras IV.21A-B** (SCC) y **IV.21C-D** (SCA). Las partículas del SCC resultaron más grandes que las del SCA (**Figuras IV.21C-D**), lo cual fue también observado por Toro-Sierra *et al.* (2013), dado que los atomizadores rotativos generalmente producen partículas de mayor tamaño que aquellas obtenidas con boquillas de fluido doble. En relación a los productos provenientes del SCA, la morfología apreciada en la **Figura IV.21D** es similar a la observada en las **Figuras III.B** y **III.F** del Capítulo III.

No se evidenciaron grietas ni fisuras sobre la superficie de las partículas, lo cual implica que las microcápsulas soportaron las fuerzas mecánicas durante el secado (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Además, la ausencia de grietas puede sugerir una cobertura completa de las gotas de aceite por los materiales de la pared (Alcântara *et al.* 2019). Un aspecto final a destacar en las **Figuras IV.21C-D** es que las partículas pequeñas conforman aglomerados que presentan intersticios (estos últimos se encuentran indicados con flechas en la **Figura IV.22**). Como se discutió en la sección **4.3.2.3**, la presencia de intersticios puede facilitar la etapas de mojado, mientras que la formación de aglomerados favorecen el hundimiento y dispersión durante la reconstitución de los polvos. Esto también explica la diferencia observada en la reconstitución de los productos obtenidos en ambos secadores, resultados mostrados en la **Figura IV.11**.





**Figura IV.21.** Micrográficas de SEM para las microcápsulas de Niro Mobile Minor (A, 200 x), (B, 1000 x). Büchi- B290 (C, 200 x), (D, 1000 x).



**Figura IV.22.** Micrográficas de SEM mostrando aglomerados porosos conformados por pequeñas partículas obtenidas en Büchi- B290. Izq.: 4500 x. Der.: 11500 x



### **4.3.3 APLICACIÓN DEL PRODUCTO MICROENCAPSULADO ÓPTIMO EN UNA MATRIZ ALIMENTARIA MODELO A BASE DE GELATINA**

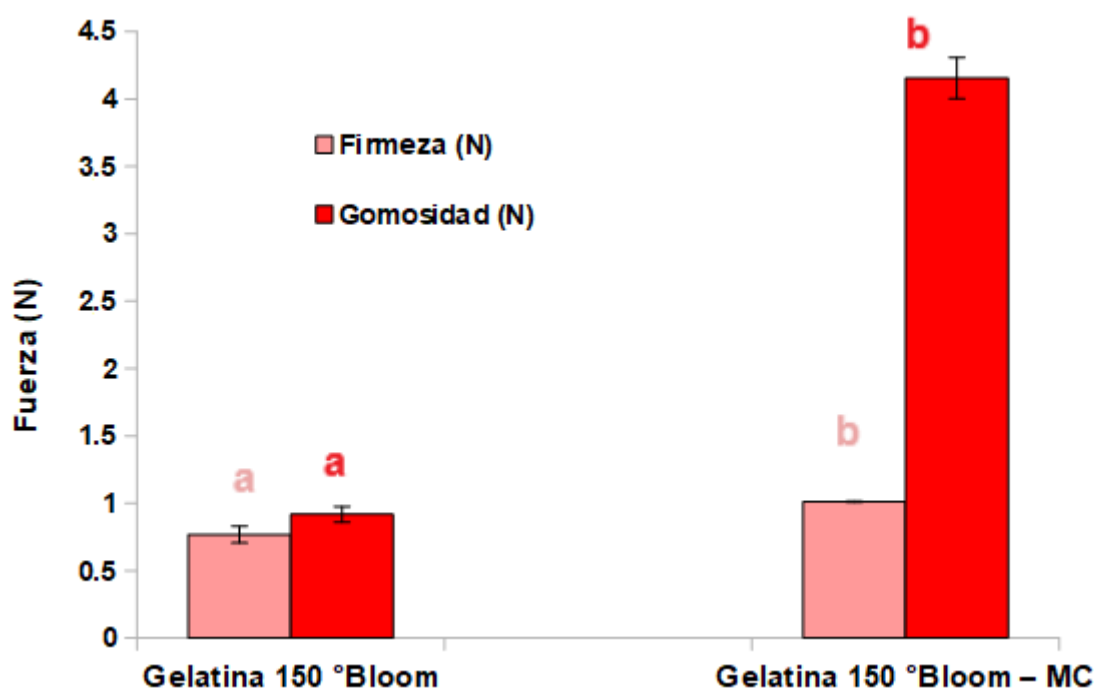
#### **4.3.3.1 Ensayos de análisis de perfil de textura (TPA, *Texture Profile Analysis*) de geles**

Los valores de firmeza y gomosidad de gelatinas, con y sin el agregado del producto microencapsulado óptimo, se muestran en la **Figura IV.23**. La firmeza es un atributo relacionado a la fuerza de la estructura bajo un esfuerzo de compresión, y se define a partir del pico de fuerza observado durante el primer ciclo de compresión de la **Figura IV.3** (Akhavan Mahdavi *et al.*, 2016). A su vez, el significado de esta variable desde el punto de vista sensorial está ligado a la máxima fuerza requerida para comprimir un alimento entre los molares, y de ahí la importancia en su determinación (Bourne, 2002). En cuanto a los valores registrados, puede observarse en la **Figura IV.23** que el agregado de las microcápsulas condujo a un aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en este atributo, posiblemente debido al incremento en el contenido de sólidos (Chandra y Shamasundar, 2015). A los fines de comparación de resultados, es importante destacar que son escasos los reportes donde se estudian los efectos de la incorporación de microencapsulados, sobre distintas propiedades de textura de preparados a base de gelatina. Asimismo, la comparación de valores absolutos registrados para tales propiedades es dependiente de numerosos factores, principalmente, las condiciones de ensayo, las dimensiones de las muestras, los grados *Bloom* de las gelatinas y la fuente animal de las mismas (Chandra y Shamasundar, 2015). Por lo tanto, resulta más conservador contrastar las tendencias observadas por distintos autores luego de la incorporación de microencapsulados. En este aspecto, contrariamente a las observaciones del presente análisis, Akhavan Mahdavi *et al.* (2016) no informaron cambios significativos en la firmeza de gelatinas después del agregado de colorantes naturales microencapsulados (antocianinas), para ninguno de los tres niveles analizados de concentración de microcápsulas en la preparación final (3, 5 y 7%). Sin embargo, cabe destacar que estos autores utilizaron, como muestra control, una preparación comercial de gelatinas con un colorante sintético, diferente a la empleada en las otras formulaciones.

La cohesividad o consistencia indica la fuerza de las interacciones internas, así como el grado al cual un alimento puede ser deformado hasta su ruptura. Además, este atributo evidencia la habilidad de un producto para mantenerse unido (Ninan *et al.*, 2011). En todos los casos analizados, los valores de cohesividad fueron superiores al 1.00, no existiendo diferencia significativa entre la presencia o ausencia de microcápsulas ( $p > 0.05$ ). La misma tendencia fue informada por Akhavan Mahdavi *et al.* (2016).

Por otra parte, la gomosidad es una característica propia de alimentos semi-sólidos con bajo

grado de firmeza y alta cohesividad, como se observó en todos los casos aquí estudiados. La gomosidad, como atributo de textura, es más relevante en alimentos semi-sólidos que en aquellos sólidos (Bourne, 2002; Chandra y Shamasundar, 2015). Luego de la incorporación del producto particulado, hubo un incremento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en esta variable. Una vez más, al igual que en la firmeza, la tendencia en el comportamiento de la gomosidad informada por Akhavan Mahdavi *et al.* (2016), respecto a un control sin microcápsulas, fue contraria a la observada en este análisis.



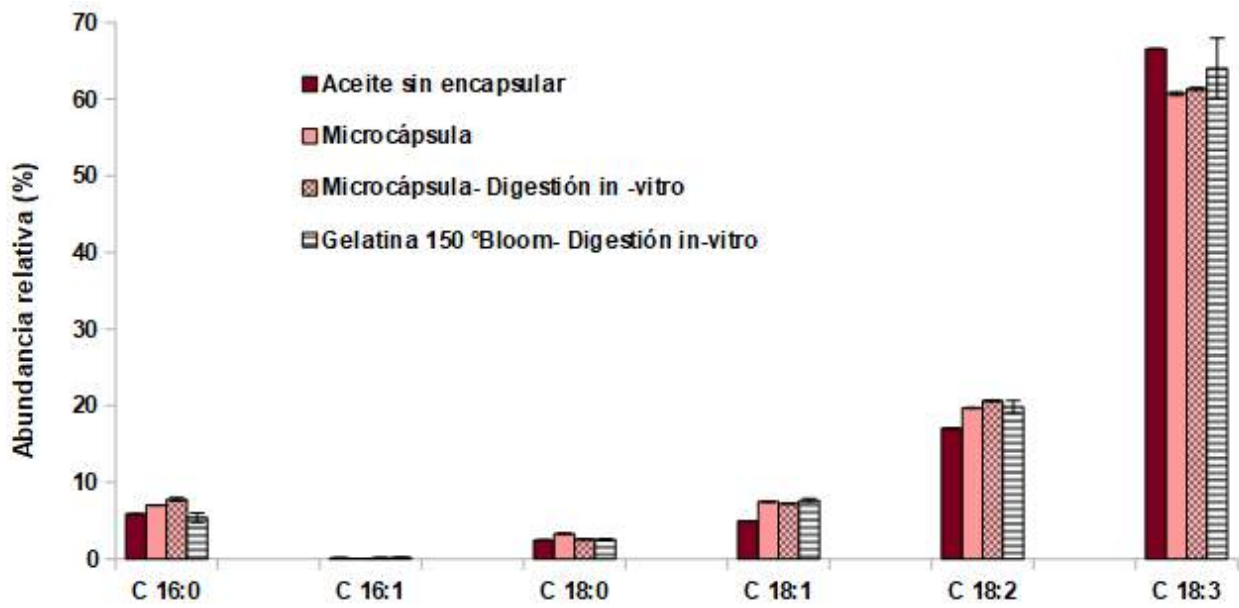
**Figura IV.23.** Atributos de firmeza y gomosidad de gelatinas, con y sin el agregado de microcápsulas (MC). Letras distintas para cada atributo representado con un color único indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre gelatinas.

#### 4.3.3.2 Estudio del perfil de ácidos grasos luego de la digestión *in vitro* de gelatinas

La **Figura IV.24** muestra la composición de ácidos grasos (abundancia relativa) del aceite de chía de partida, del microencapsulado óptimo (apenas obtenido del proceso de secado de atomización y luego de las tres etapas de digestión *in-vitro*), y del aceite liberado a partir de la digestión simulada de las gelatinas formuladas con microcápsulas. En relación al contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico, no se evidenció una reducción significativa ( $p > 0.05$ ) en comparación con el aceite de chía original. Esto último evidencia una efectiva protección del material de pared hacia el

aceite frente a las condiciones de proceso durante la microencapsulación mediante secado por atomización, preparación de las gelatinas y digestión simulada. Otro aspecto a destacar es el alto porcentaje del aceite liberado de la estructura ( $93.75 \pm 1.30$ ), siendo este el que se encuentra en condiciones de bioaccesibilidad por parte del organismo (Pigni *et al.*, 2020). Este porcentaje de aceite liberado resultó similar a los observados luego de la digestión *in vitro* de microencapsulados, a lo largo de este capítulo y en el anterior (secciones 3.3.3.1 y 4.3.2.6.1). También estuvo de acuerdo con valores informados para microencapsulación de aceite de chía únicamente en matrices proteicas (Gañán *et al.*, 2020; González *et al.*, 2018), así como en coacervados complejos diferentes (Timilsena *et al.*, 2017).

En cuanto a la no reducción significativa ( $p > 0.05$ ) del contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico luego de la digestión *in vitro* de las gelatinas, un efecto similar fue informado por otros autores en otras matrices alimentarias más complejas, también enriquecidas con ácidos grasos Omega-3 provenientes de aceite de chía. Por ejemplo, el contenido de estos ácidos grasos se mantuvo prácticamente inalterado antes y después del proceso de cocción de hamburguesas con aceite de chía, el cual fue incorporado a través de microcápsulas preparadas mediante gelificación iónica (Heck *et al.*, 2017). La misma tendencia fue informada por Muñoz-Tébar *et al.* (2019) antes y después de la maduración de quesos, enriquecidos a partir de la incorporación de emulsiones O/W con aceite de chía y estabilizadas mediante caseinato de calcio. No obstante, González *et al.* (2018) observaron una reducción significativa ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico luego de la digestión simulada de panes, de alrededor de 16% en comparación con el aceite original. Estas últimas observaciones no sólo ponen en evidencia la influencia de la naturaleza del material encapsulante y del método de encapsulación, sino también del resto de la matriz del alimento así como de su proceso de preparación (Geranpour *et al.*, 2020; Heck *et al.*, 2021).



**Figura IV.24.** Composición de ácidos grasos del aceite de partida, luego de la microencapsulación y de los procesos de digestión *in vitro* de microcápsulas y de gelatinas enriquecidas. Ácidos grasos: C 16: 0, Palmítico; C 16: 1, Palmitoleico; C 18: 0, Estearico; C 18: 1, Oleico; C 18: 2, Linoleico; C 18: 3,  $\alpha$ -Linolénico.

#### 4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Se llevó a cabo un diseño tradicional de experimentos (*DOE*) en dos secadores por atomización co-corrientes, con el objetivo de evaluar los efectos de la temperatura de entrada de aire ( $T_i$ ) y la velocidad de flujo de alimentación ( $V_a$ ) en las siguientes variables de respuesta: propiedades del aire (temperatura de salida  $T_s$  y humedad relativa  $Hr_s$ ), rendimiento de sólidos, propiedades fisico-químicas del aceite de chia microencapsulado, tiempo estimado de evaporación de las gotas ( $t$ ) y tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara de los secadores ( $t_{EXP}$ ).
- Se estudiaron dos relaciones de aspecto: un secador de cámara alta (SCA), ( $H/D = 0.51$  m/0.11 m) equipado con un atomizador de boquilla de fluido doble y un dispersor de aire de techo, y un secador de cámara corta (SCC), ( $H/D = 1.40$  m/0.85 m) con un atomizador rotativo y un dispersor de aire central con álabes en ángulo.
- El aire de salida en el SCC presentó una menor temperatura y un mayor contenido de humedad relativa que en el SCA. Como consecuencia, se obtuvieron productos con valores más altos de  $H$  y  $a_w$  en el primer secador. Estos polvos también se caracterizaron por una  $EE$  mayor, por la presencia de partículas más grandes, una distribución de tamaños más heterogénea y mayores índices de agregación de gotas en emulsiones reconstituidas, en comparación con los polvos del SCA. Además, los productos del SCC exhibieron un color más amarillento. Finalmente, mostraron una peor estabilidad oxidativa, no sólo frente a las microcápsulas del SCA, sino también respecto al aceite de chia original.
- Se aplicó un modelo de cinética de secado simple para calcular un tiempo teórico de evaporación de gota única en ambos secadores. Se consideraron dos supuestos principales: velocidad relativa entre *spray* y aire despreciable, y el secado de gotas sólo durante el período de velocidad constante. Los valores obtenidos para  $t$  estuvieron entre 69.67-105.98 ms y 1.45-2.74 s para SCA y SCC, respectivamente, siendo comparables con otras publicaciones anteriores.
- Otra variable estimada fue el tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara,  $t_{EXP}$ . Los valores oscilaron entre 0.99-1.15 s y 22.92-23.95 s para SCA y SCC, respectivamente. Con el objetivo de calcular esta variable, se asumió que el tiempo promedio de residencia de las partículas ( $t_{res,p}$ ) era igual al del aire ( $t_{res,b}$ ). En el SCA, generalmente prevalecen las condiciones de flujo de pistón, y el tiempo de residencia promedio no fue superior a 1.25 s. Por el contrario, los patrones de flujo de aire son más complejos en el SCC, mostrando un rango más amplio de tiempos de residencia. Se

asumió un valor de 25 s considerando el peor escenario para las partículas en la cámara, basado en el límite superior del tiempo de residencia informado para este secador (15-25 s) en una publicación anterior.

- El contacto de producto con el aire caliente hacia la zona del atomizador, causado por el retro-mezclado y el tiempo de residencia prolongado en la cámara pueden explicar la pobre estabilidad oxidativa de los polvos obtenidos con este secador.
- Se encontraron correlaciones significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre  $t$ ,  $t_{EXP}$  y algunas propiedades de los polvos. Por ejemplo,  $t$  se correlacionó con  $H$ ,  $a_w$  y el tamaño de partícula (diámetros  $D$  [4,3],  $D$  [3,2] y  $D_{V, 0.5}$ ). Además,  $t_{EXP}$  se correlacionó con el color de los polvos ( $WI$  e  $YI$ ) y con su calidad química ( $IP$  y  $TI$ ).
- Las correlaciones encontradas destacan la necesidad de modelos más refinados para la estimación de  $t$  y  $t_{EXP}$  en el futuro. Más específicamente, la suposición de la formación de una partícula seca con solo el período de velocidad constante debe evaluarse en los próximos estudios. A pesar de que los valores estimados para  $t$  estuvieron de acuerdo con publicaciones anteriores, el enfoque seguido en esta investigación representó sólo una primera mirada a los múltiples fenómenos posibles a los que una gota atomizada es sometida durante el secado por atomización.
- Para realizar predicciones más acertadas de  $t_{EXP}$ , se necesitará un conocimiento más detallado del patrón de flujo de aire y los tiempos de residencia, especialmente en el SCC.
- Después de evaluar todas las variables de respuesta, se realizó una optimización global para el secador en el que se obtuvieron productos con la mejor estabilidad oxidativa, es decir, el SCA.
- La condición de proceso ( $T_i \times V_a$ ) que permitió obtener productos secos con la mejor calidad físico-química, al tiempo que minimizó  $T_s$ ,  $HR_s$  y el tiempo de exposición adicional de las partículas en la cámara, fue de **160 °C x 2.8 mL/min**.
- La caracterización adicional del producto microencapsulado óptimo garantizó la estabilidad del aceite dentro de la estructura de las microcápsulas. A modo de comparación, también se analizaron las microcápsulas obtenidas en el SCC a 160 °C x 10 mL/min y se observaron diferencias estructurales específicas entre los polvos de ambos secadores.
- Finalmente, se evidenció, en el producto microencapsulado óptimo, una efectiva protección del material de pared hacia el aceite frente a las condiciones de proceso durante la microencapsulación mediante secado por atomización, preparación de las gelatinas y digestión simulada de la matriz alimentaria modelo. A su vez, se observaron cambios significativos ( $p \leq 0.05$ ) en los atributos de firmeza y gomosidad luego de la incorporación de los polvos.

## ***CAPÍTULO V***

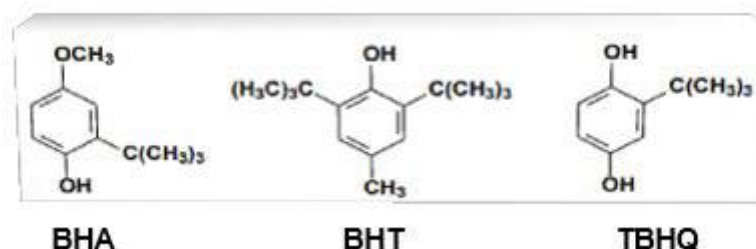
---

**Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

## CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado

### 5.1 INTRODUCCIÓN

El aceite de chía posee la mayor proporción de ácido  $\alpha$ -Linolénico (0.6 g/g de aceite) de cualquier fuente vegetal conocida (Ayerza y Coates, 2004), tal como se ha resaltado a lo largo de estos capítulos. No obstante, la capacidad antioxidante de este aceite es relativamente baja, dado que los compuestos fenólicos presentes en la semilla son principalmente de naturaleza hidrofílica (Da Silva Marineli *et al.*, 2014). A su vez, el alto nivel de insaturación de los ácidos grasos presentes ha demostrado acarrear una importante desventaja tecnológica para la aplicación de este aceite en alimentos. Una estrategia a la que normalmente se recurre es el uso de antioxidantes naturales o sintéticos, con el fin de aumentar la vida útil de los productos alimenticios, al retardar la oxidación de lípidos a través de diferentes mecanismos de acción (Frankel, 2005). Los antioxidantes sintéticos de la industria alimentaria, como el 3-terbutil-4-hidroxianisol (BHA), el 2,6-diterbutil-4-metilfenol (BHT) y la 2,5-diterbutil hidroquinona (TBHQ), tienen un uso generalizado como aditivos alimentarios (**Figura V.1**), dada su capacidad de interrumpir la propagación en cadena de radicales libres al actuar como donores de hidrógeno o aceptores de radicales libres (Martínez, 2010); sin embargo, actualmente se cuestionan sus efectos sobre la salud humana (Bodoira *et al.*, 2017; Ixtaina *et al.*, 2012; Shahidi y Zhong, 2005).



**Figura V.1.** Antioxidantes (compuestos fenólicos artificiales) comúnmente utilizados en la industria alimentaria.

El desarrollo de *oil blends* con aceite de chía y un segundo aceite más estable (Capítulo II), ha confirmado la posibilidad de obtener matrices lipídicas ricas en ácidos grasos Omega-3, con una dotación de compuestos antioxidantes naturales única, y con mayor estabilidad frente a fenómenos de oxidación. Por su parte, la estrategia de encapsulación estudiada en los Capítulos III y IV, que involucra la preparación de una emulsión seguida del secado por atomización, también ha sido capaz de brindar un insumo con una buena calidad química inicial y mejor estabilidad oxidativa que el aceite original. En consecuencia, la encapsulación de un *oil blend* con



## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

aceite de chía podría, a priori, combinar las ventajas logradas a través de estas dos estrategias. En primer lugar, el aceite encapsulado constituye una fuente rica en los ácidos grasos de interés, y por sí mismo, presenta una mayor estabilidad en comparación con el aceite de chía. En segundo lugar, la microencapsulación no sólo otorgaría una barrera adicional frente al deterioro oxidativo, sino que acarrearía todos los beneficios de un producto sólido: facilidad de empaque, almacenamiento, incorporación en un alimento y transporte.

De acuerdo a estas premisas, el **principal objetivo** de esta sección consistió analizar la estabilidad oxidativa y la calidad química, bajo condiciones de almacenamiento prolongado en góndola, de microcápsulas preparadas con aceite de chía conformando mezclas de aceite o con el agregado de un antioxidante sintético: el TBHQ (2,5-diterbutil hidroquinona). Se encuentran referencias sobre el uso de este antioxidante en aceites ricos en ácidos grasos poliinsaturados y sin encapsular, almacenados en condiciones de temperatura ambiente durante varios meses (Bodoira *et al.*, 2017; Martínez *et al.*, 2013).

El objetivo y organización de este capítulo se muestran en la **Figura V.2**. Las microcápsulas obtenidas fueron sometidas a un almacenamiento prolongado (tres meses) a temperatura ambiente, en recipientes cerrados y con un espacio de cabeza (*headspace*) libre. Para ello, previamente, se estudió el comportamiento de microencapsulados únicamente preparados con aceite de chía. Estos últimos fueron obtenidos mediante dos relaciones proteína/polisacárido que conforman el material de pared, estudiadas en el Capítulo III (APS/GA p/p), y mediante dos tecnologías de secado: por atomización (en las condiciones óptimas determinadas en el Capítulo IV) y liofilización (González *et al.*, 2016). A continuación, los distintos polvos fueron comparados en relación a la estabilidad oxidativa mostrada a lo largo del almacenamiento, con el fin de seleccionar una de las relaciones proteína/polisacárido para la formulación y una de las alternativas de deshidratación. Finalmente, junto al aceite de chía con el agregado de TBHQ, se prepararon tres *oil blends* para su encapsulación mediante emulsificación y secado, a saber, chía/sésamo virgen en dos proporciones (C/SV 80/20 y 20/80 v/v) y chía/germen de trigo (C/GT 80/20 v/v).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

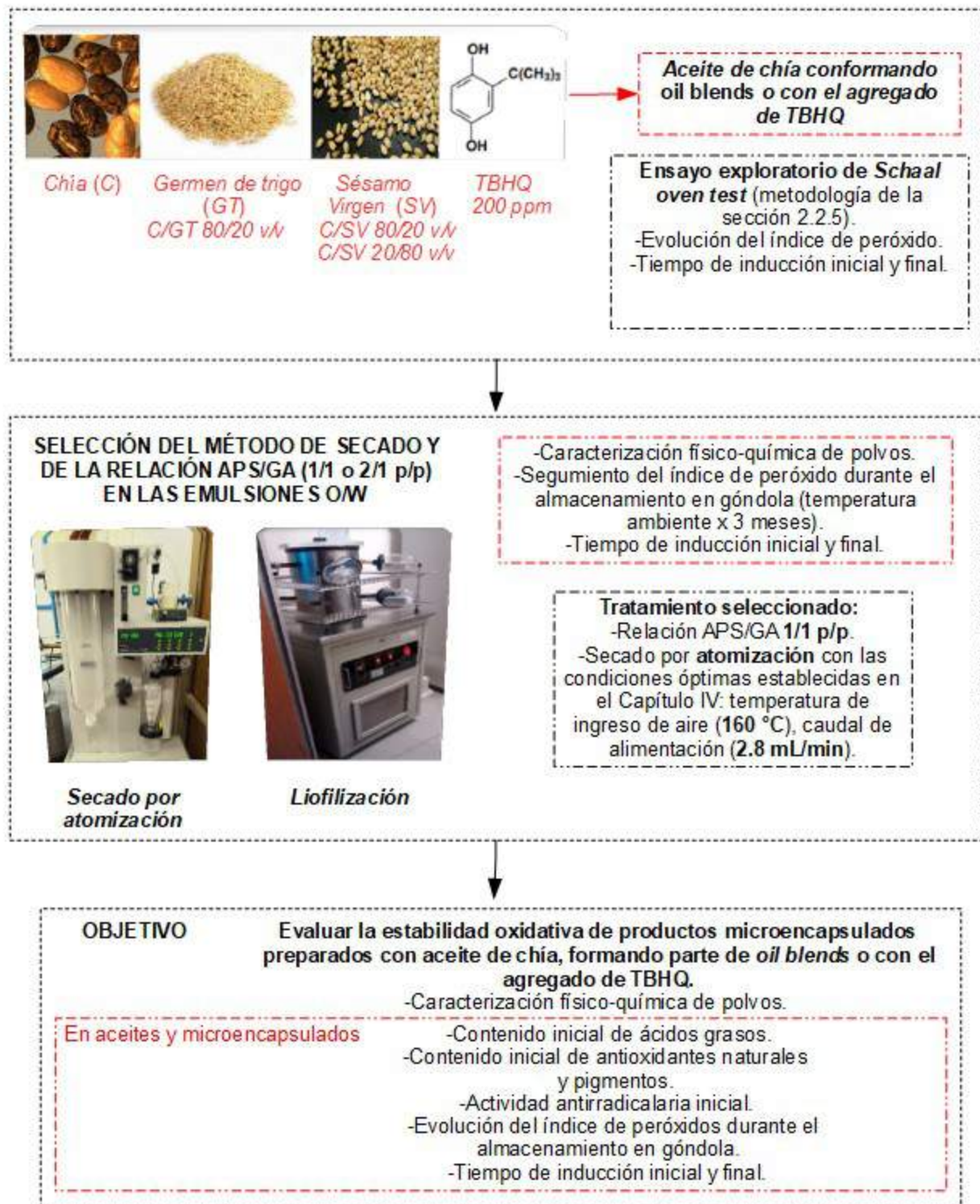


Figura V.2. Organización del Capítulo V.

## **5.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **5.2.1 Materiales**

Las semillas de chía y sésamo se obtuvieron de proveedores localizados en la provincia de Salta (Argentina), tal como se describió en el Capítulo II (sección **2.2.2**). El germen de trigo fue provisto por un molino local (José Minetti y Cia. Ltda. S.A.C.I., Córdoba, Argentina). El aislado de proteína de soja (APS), la goma arábica (GA) y la maltodextrina (MD) DE 5 se obtuvieron de las mismas fuentes y/o proveedores mencionados en la sección **3.2.1** del Capítulo III. El antioxidante sintético 2,5-diterbutil hidroquinona (TBHQ) fue provisto por Todo Droga (Córdoba, Argentina). Otros reactivos utilizados fueron de grado analítico o HPLC (Cicarelli, Argentina).

### **5.2.2 Extracción de aceites vegetales**

La extracción de aceites de semillas de chía (C), y semillas de sésamo virgen (SV) se realizó en una sola etapa con una prensa de tornillo Komet (Modelo CA 59 G; IBG Monforts, Mönchengladbach, Alemania), según las condiciones dadas en la **Tabla II.1** del Capítulo II. El extracto obtenido (aceite + sólidos) se centrifugó posteriormente de acuerdo con la metodología descrita por Martínez *et al.* (2008), a  $15 \pm 1$  °C, 11000 g durante 30 min. .

Por su parte, el aceite de germen de trigo (GT) se extrajo después de su tratamiento térmico en estufa durante 20 minutos, ajustando la temperatura a  $180 \pm 5$  ° C, en función a lo propuesto por Meriles (2020). Esto se llevó a cabo con el objeto de inactivar las enzimas lipásicas propias del germen (Gili, 2018). En efecto, Meriles (2020) demostró que la actividad de las enzimas lipásicas decayó por debajo del 5 % luego del tratamiento con aire caliente en estufa a 200 °C – 9 min o 180 °C – 20 min. La pérdida de actividad también se observó a 150 °C, aunque a menor velocidad. Seguidamente, las muestras se atemperaron, para luego ser sometidas a un proceso de extracción sólido-líquido con *n*-hexano en dos etapas. Se añadieron 12.5 mL de solvente cada 5 g de material sólido en recipientes bajo abrigo de la luz, de acuerdo a la metodología de Meriles (2020). A continuación, estos sistemas fueron agitados de manera uniforme en un agitador orbital (130 rpm, 25 min). Se recolectó el sobrenadante en un tubo de centrifuga. Por otro lado, el sólido remanente se volvió a someter al mismo tratamiento de extracción, y el sobrenadante correspondiente se sumó al de la etapa anterior. Los sólidos fueron separados mediante centrifugación a 4000 rpm durante 5 min, y el solvente fue posteriormente evaporado hasta sequedad.

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

### **5.2.3 Preparación de *oil blends* y agregado del antioxidante sintético**

Las mezclas o *blends* se prepararon mezclando el aceite de chia (C) con el de sésamo virgen (SV) en las siguientes proporciones: 80/20 y 20/80 (v/v). Asimismo, se formuló un *blend* chia/germen de trigo (GT) únicamente con la proporción 80/20 (v/v). Como se ha discutido en el Capítulo II, el aceite de sésamo virgen fue seleccionado para la formulación de *oil blends* debido a su contenido único de antioxidantes y a su elevada estabilidad oxidativa. Luego del tostado de las semillas, se intensifica el flavor (sección 2.3.3). Por tanto, con el fin de mantener el perfil sensorial de los alimentos en los cuales se incorporan como insumo las microcápsulas ricas en ácidos grasos Omega-3, se escogió al aceite de sésamo virgen frente al tostado.

Por su parte, una característica notable del aceite de germen de trigo es su contenido de tocoferoles, ya que el mismo es considerado como la fuente natural más rica en estos compuestos. El contenido de tocoferoles es superior al de los aceites de girasol, chía, soja, germen de arroz y germen de maíz, entre otros (Gili, 2018; Guiotto *et al.*, 2014; Karadeniz *et al.*, 2018), y en algunos casos puede superar las 3000 ppm (Zou *et al.*, 2018). Dada esta composición tan particular, se formuló una mezcla de aceites de chía/germen de trigo. La menor abundancia de aceite de germen respecto al de chía en la proporción analizada, se debe a que el contenido de aceite en la matriz de GT es de sólo  $13.98 \pm 0.36$  % (b.s.) (Gili, 2018).

Las mezclas fueron agitadas uniformemente durante 5 minutos de acuerdo con la metodología de la sección 2.2.3, Capítulo II.

Por último, el antioxidante sintético 2,5-diterbutil hidroquinona (TBHQ) se estudió como control positivo, dada su conocida capacidad para estabilizar aceites comestibles y su amplio uso en la industria alimentaria (Bodoira *et al.*, 2017). De acuerdo a la normativa vigente en el Capítulo VII del Código Alimentario Argentino (CAA, artículo 523bis, Res. 2012 19.10.84), se añadieron 200 ppm de este antioxidante, bajo agitación suave hasta lograr homogeneidad en los sistemas (Bodoira, 2014).

### **5.2.4 ENSAYOS EXPLORATORIOS DE SCHAAL OVEN TEST**

#### **5.2.4.1 Evaluación de la estabilidad oxidativa de los distintos aceites a encapsular**

La estabilidad oxidativa de los aceites a encapsular (dos *oil blends* C/SV, una mezcla C/GT y aceite de chía con el agregado de TBHQ) se determinó a través de un ensayo tipo *Schaal Oven Test*, de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo II (sección 2.2.5). El aceite de chía puro también se incluyó en este análisis. Durante 12 días de almacenamiento en estufa a  $40 \pm 1$  °C, se

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

determinó el índice de peróxido de las muestras (sección 2.2.4.1), así como el tiempo de inducción inicial y hacia el final del ensayo mediante el test de Rancimat (sección 2.2.4.8).

Este estudio se llevó a cabo con el objeto de corroborar la mejor estabilidad oxidativa de los distintos tratamientos, en comparación con el aceite de chía original. De este modo, es posible plantear la formulación de microencapsulados ricos en ácidos grasos Omega-3, y con una probable mayor estabilidad oxidativa que la observada en los productos obtenidos y discutidos a lo largo de los Capítulos III y IV.

### **5.2.5 ENSAYOS PRELIMINARES PARA SELECCIONAR EL MÉTODO DE SECADO Y LA RELACIÓN APS/GA p/p EN LAS EMULSIONES O/W**

#### **5.2.5.1 Preparación de microcápsulas con aceite de chía mediante secado por atomización y liofilización**

En primera instancia, se prepararon microcápsulas con aceite de chía puro utilizando dos tecnologías de secado: por atomización y liofilización. Las correspondientes emulsiones O/W se prepararon bajo los protocolos descritos en el Capítulo III (sección 3.2.3.1), y esquematizados en la **Figura III.2**, utilizando para la formulación de la fase continua las dos relaciones estudiadas de aislado proteico de soja/goma arábica (APS/GA) (p/p): 2/1 y 1/1. Seguidamente, las emulsiones se deshidrataron mediante dos metodologías diferentes.

Los parámetros de secado en el equipo Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Suiza) se mantuvieron de acuerdo a la metodología del Capítulo IV. En cuanto a la temperatura de ingreso de aire ( $T_i$ ) y el caudal de alimentación ( $V_a$ ), fueron programados en función de las condiciones óptimas encontradas en el capítulo anterior (sección 4.3.2.5), es decir, 160 °C y 2.8 mL/min.

Por otra parte, se prepararon sistemas por liofilización siguiendo el protocolo de González *et al.* (2016). Las emulsiones se colocaron en vasos de plástico y se congelaron a -80 °C durante 12 h. Seguidamente, las muestras congeladas se colocaron en recipientes de vidrio, conectados a una unidad de liofilización escala laboratorio (Rificor L-T8, Argentina), operada con un condensador a -50 °C y un vacío de 0.1 mbar durante 36 h. Los envases de vidrio se mantuvieron a  $20 \pm 2$  °C durante el proceso de liofilización.

#### **5.2.5.2 Ensayo de almacenamiento prolongado en condiciones estáticas**

El aceite de chía y los microencapsulados se colocaron en frascos de vidrio color ámbar de 250 mL de capacidad (González *et al.*, 2016). Los recipientes fueron cerrados dejando un espacio



## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

de cabeza (*headspace*) libre. Las muestras se almacenaron durante 3 meses en una cámara termostaticada a  $20 \pm 3$  °C y  $60 \pm 5\%$  de humedad relativa. A lo largo del ensayo, se extrajeron frascos en diferentes momentos para evaluar la calidad química de las muestras, es decir, este ensayo se ejecutó en condiciones estáticas, como lo descrito en la sección **2.2.5** del Capítulo II.

### **5.2.5.3 Caracterización del aceite y microencapsulados**

Se estudió la evolución del índice de peróxido del aceite sin encapsular (de acuerdo a la sección **2.2.4.1**), así como el correspondiente tiempo de inducción al inicio y hacia el final del ensayo (según la sección **2.2.4.8**).

Por otro lado, los polvos fueron caracterizados de acuerdo a metodología descrita en los Capítulos III y IV. En relación a la calidad inicial de los productos, se determinó: contenido de humedad (sección **3.2.4.3.1**), actividad acuosa (sección **3.2.4.3.2**), contenido de aceite superficial, eficiencia de encapsulación (sección **3.2.4.2.2**), densidad aireada y empacada, Índice de Carr y relación de Hausner (sección **3.2.4.3.6**), distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas (diámetro medio D [4,3] y valor de *Span*) (sección **3.2.4.2.1**), color (coordenadas CIELAB *L,a,b*, índices de blancura o *WI* y de color amarillo o *YI*) (sección **3.2.4.3.5**), calidad química del aceite encapsulado (índice de peróxido y tiempo de inducción) (sección **4.2.3.2.3.4**). Adicionalmente, se obtuvieron micrografías de SEM de los polvos preparados mediante secado por atomización y liofilización (300 y 600 x) (sección **3.2.4.3.9**).

A continuación, se determinó la evolución del índice de peróxido a lo largo de los tres meses de almacenamiento. En cuanto a la calidad final del producto, se estudió: actividad acuosa, distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas, variables relacionadas al color (a las enumeradas anteriormente se suma el índice de cambio de color o  $\Delta E$  entre el tiempo inicial y luego de 3 meses, calculado según la sección **4.2.3.2.3.1**), calidad química del aceite encapsulado (tiempo de inducción).

Finalmente, tanto el método de secado como la relación APS/GA p/p para preparar los siguientes microencapsulados se seleccionaron en base a aquellos productos que exhibieron la mejor calidad físico-química al finalizar el ensayo.

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

### **5.2.6 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MICROENCAPSULADOS FORMULADOS CON OIL BLENDS O CON EL AGREGADO DE TBHQ BAJO CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO EN GÓNDOLA**

#### **5.2.6.1 Caracterización físico-química de los aceites y microencapsulados**

Los aceites originales (*oil blends* C/SV, C/GT, aceite de chía con y sin el agregado de TBHQ) y los microencapsulados (previa extracción con *n*-hexano de acuerdo a la sección 4.2.3.2.3.4) se caracterizaron, al inicio del ensayo, según:

**Perfil de ácidos grasos:** se procedió de acuerdo a la sección 2.2.4.5 del Capítulo II, con algunas modificaciones. En primer lugar, no se agregó un estándar interno para la cuantificación de los ácidos grasos. En segundo lugar, las extracciones del material insaponificable se llevaron a cabo con *n*-hexano (3 x 30 mL). Finalmente, el contenido de cada uno de los ácidos grasos identificados se expresó como valor porcentual en relación al contenido total de los mismos.

**Contenido de tocoferoles (CTT):** se determinó de acuerdo al procedimiento propuesto por Wong *et al.* (1988). Se pesó  $200 \pm 10$  mg de aceite en un tubo de ensayo y se agregó 5 mL de tolueno. Seguidamente, se agitó con un vórtex durante 20 s a temperatura ambiente. Se añadieron 3.5 mL de solución de 2,2-biperidina (0.07 % p/v en etanol) y 0.5 mL de solución de cloruro férrico hexahidratado (0.2 % p/v en etanol). El volumen final se completó con etanol hasta 10 mL. La solución resultante se homogeneizó, se colocó en oscuridad durante 1 min, y se midió la absorbancia de una alícuota a 520 nm empleando tolueno como referencia. Se preparó un blanco de reactivos siguiendo esta misma metodología.

La concentración de tocoferoles totales (ppm) se calculó en base a la curva de calibración realizada con un estándar de  $\alpha$ -tocoferol (Martínez *et al.*, 2008):

$$CTT = \frac{(A_{neta} + 0.00198) \times 10}{0.03837 \times m} \quad (V.1)$$

donde  $A_{neta}$  y  $m$  son la absorbancia neta (la de la muestra menos la del blanco de reactivos) y la masa de muestra (g), respectivamente; 0.00198 y 0.03837 son la ordenada al origen y la pendiente de la recta de calibración, respectivamente.

**Contenido de lignanos totales:** siguiendo el punto 2.2.4.7, en aquellas matrices formuladas con aceite de sésamo virgen.

**Contenido de carotenoides:** se procedió de acuerdo a la metodología descrita por

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

Minguez-Mosquera *et al.* (1991). Se pesaron  $7.50 \pm 0.01$  g de aceite y se disolvieron en ciclohexano grado espectrofotométrico hasta un volumen final de 25 mL. Se tomó una alícuota para cuantificar la concentración de pigmentos carotenoides midiendo la absorbancia a 470 nm, correspondiente al máximo de absorción de la luteína. La concentración de estos pigmentos (ppm) se calculó de acuerdo a la ecuación (Papaseit, 1986):

$$\text{Carotenoides} = \left[ \frac{(A_{470} \times V_f)}{(A_{470,1} \times m)} \right] \times 10000 \quad (\text{V.2})$$

donde  $A_{470}$  y  $A_{470,1}$  corresponden a la absorbancia de la muestra a 470 nm, y al coeficiente de extinción específica para la luteína ( $A_{470,1} = 2000$ ), respectivamente;  $V_f$  y  $m$  son el volumen final de la solución de aceite: ciclohexano (mL) y la masa de aceite (g), respectivamente.

**Actividad antirradicalaria frente al radical sintético DPPH'**: la actividad antirradicalaria (AA) de las muestras se evaluó siguiendo una metodología similar a la del apartado **2.2.4.9**. Primero, se pesaron 100 mg de aceite, se agregó 1 mL de tolueno, y se agitó vigorosamente durante 20 s a temperatura ambiente. A continuación, se agregaron 3.9 mL de solución  $10^{-4}$  M de DPPH' en tolueno, seguido de agitación. Se midió la absorbancia a 515 nm luego de 30 min de incubación bajo el abrigo de la luz, utilizando tolueno puro como blanco de reacción. La AA frente al radical DPPH' se expresó como % de inhibición:

$$\text{Inhibición} = \left[ \frac{(\text{Absorbancia del control} - \text{absorbancia de la muestra})}{\text{Absorbancia del control}} \right] \times 100 \quad (\text{V.3})$$

Seguidamente, tanto los aceites como los polvos se sometieron a las mismas condiciones de almacenamiento (sección **5.2.5.2**) y análisis enumerados en el punto **5.2.5.3**.

### **5.2.7 Análisis estadístico**

Las determinaciones analíticas informadas fueron los promedios de mediciones realizadas por triplicado. El análisis de varianza se realizó con técnicas de ANOVA unidireccional y multifactorial a un nivel de confianza del 95% (valor  $p \leq 0.05$ ), utilizando el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI.I (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA). En aquellos casos donde se observaron diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ), se empleó un test a posteriori de comparaciones múltiples (LSD). A su vez, se estimaron correlaciones entre las variables evaluadas mediante el test de correlación de Pearson.



### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.3.1 ENSAYOS EXPLORATORIOS DE SCHAAL OVEN TEST

La estabilidad oxidativa de los aceites a encapsular (dos *oil blends* C/SV, una mezcla C/GT y aceite de chía con el agregado de TBHQ) se evaluó a través de un ensayo tipo *Schaal oven test*. El aceite de chía puro también se incluyó en este análisis, con el objeto de corroborar una potencial estabilidad oxidativa mejorada en comparación con el aceite original. De este modo, es posible plantear la formulación de microencapsulados ricos en ácidos grasos Omega-3, y con una probable mayor resistencia a fenómenos de deterioro oxidativo que aquella observada en los productos obtenidos y estudiados a lo largo de los Capítulos III y IV.

De acuerdo al Capítulo II, por medio de la mezcla C/SV en las proporciones 20/80, 30/70 y 40/60 (v/v), se obtuvieron matrices lipídicas con un contenido rico en ácidos grasos poliinsaturados, y con una estabilidad mejorada frente a condiciones de oxidación aceleradas en relación al aceite de chía puro. En efecto, según los resultados del mencionado capítulo (sección 2.3.2), los valores de IP para las mezclas se hallaron por debajo de 3 meq. O<sub>2</sub>/kg al final del *Schaal oven test*. A pesar del IA inicial para el aceite de sésamo virgen y sus mezclas (por encima de 4.0 mg de KOH/g de aceite, sección 2.3.1), la generación de productos de oxidación primaria y secundaria fue la más baja a lo largo de todo el ensayo de termooxidación, lo cual podría atribuirse a un efecto sinérgico entre tocoferoles totales y lignanos presentes en el aceite (Fukuda *et al.*, 1986; Ji *et al.*, 2019; Wan *et al.*, 2015). De este modo, en el presente estudio, se evaluará la preparación de microencapsulados con dos proporciones de mezcla C/SV, 80/20 y 20/80 (v/v).

La segunda fuente vegetal para el desarrollo de *oil blends* analizada en este capítulo fue el aceite de germen de trigo, extraído luego de la estabilización térmica del germen. En lo que respecta al perfil lipídico, el aceite de germen de maíz presenta una composición similar al de germen de trigo, aunque este último presenta un mejor balance de ácidos grasos Omega-6:Omega-3 (10:1) (Guiotto *et al.*, 2014). Otra destacable característica del aceite de germen de trigo es su contenido de tocoferoles, pudiendo llegar a superar las 3000 ppm (Gili, 2018; Guiotto *et al.*, 2014; Karadeniz *et al.*, 2018; Kim *et al.* 2002). El aceite se encuentra regulado por el *Codex Alimentarius*, dado que el Código Alimentario Argentino no lo incluye (Gili, 2018). El apéndice CODEX STAN 19-1981 determina las características que deben cumplir los aceites y grasas comestibles no reguladas por normas individuales (Codex, 2001). De este modo, el índice de acidez libre inicial del aceite de germen tratado (0.93±0.07 mg de KOH/g de aceite) satisfizo los criterios exigidos por este apéndice, resultando apto para su posterior consumo y desarrollo de mezclas con aceite de chía.

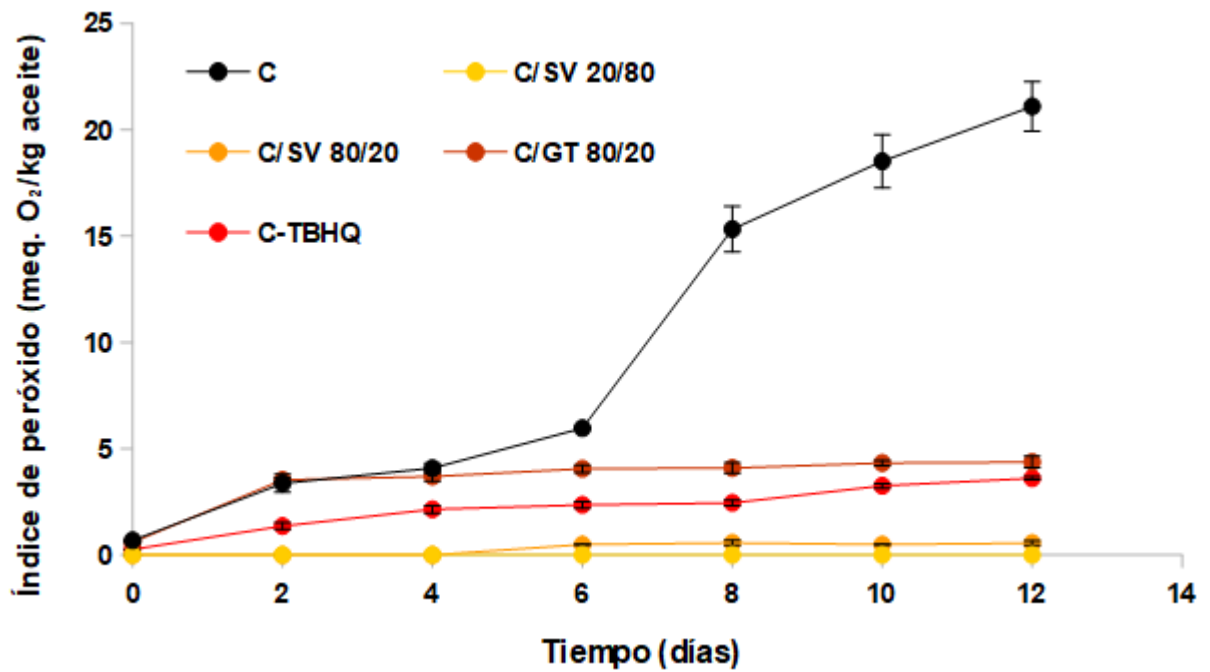
## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

El antioxidante sintético 2,5-diterbutil hidroquinona (TBHQ) se estudió como control positivo (Bodoira *et al.*, 2017; Martínez, 2010). Previamente, Martínez (2010) informó que el TBHQ, solo o en combinación con palmitato de ascorbilo, resulta igualmente eficaz para inhibir la formación de productos de oxidación primarios en otro aceite rico en ácidos grasos poliinsaturados, a saber, el aceite de nuez. Además, en la misma investigación se demostró que es posible lograr un efecto protector sobre este aceite con una concentración mucho menor (100 ppm) a la máxima permitida por el CAA. Por otra parte, Bodoira *et al.* (2017) concluyeron que el efecto protector sobre el aceite de chía ejercido por una combinación de dos antioxidantes naturales (palmitato de ascorbilo (PA) y tocoferoles), en proporción 50:50 y respetando los límites establecidos por el CAA para PA, fue superior al alcanzado con el antioxidante sintético TBHQ.

La evolución del desarrollo de productos de oxidación primaria en condiciones aceleradas de *Schaal oven test* se muestran en la **Figura V.3**. Asimismo, los valores correspondientes al tiempo de inducción de las muestras, tanto al inicio como al final del ensayo, se encuentran presentados en la **Figura V.4**. Los valores de índice de peróxidos alcanzados por el aceite de chía puro hacia el día 12 resultaron similares a los observados en el Capítulo II. Por su parte, el IP del resto de las matrices no superó los 5 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite, cumpliendo con las exigencias del Codex en relación a aceites vegetales prensados en frío (Codex, 2001). En cuanto a los valores de TI observados al inicio del ensayo, fueron similares a los mostrados en la **Tabla II.2** del Capítulo II, para el caso del aceite de chía puro. En relación a la mezcla C/SV 20/80 v/v, los resultados de este capítulo fueron ligeramente mayores (13.01±0.16 h), lo cual posiblemente se encuentre atribuido al TI del aceite de SV puro (20.60±0.10 h). Por último, y como es de esperar, el TI del aceite de GT (13.43±0.52 h) se vio significativamente reducido (p≤0.05) luego de la formulación del *oil blend* C/GT 80/20 v/v (5.14±0.06 h).

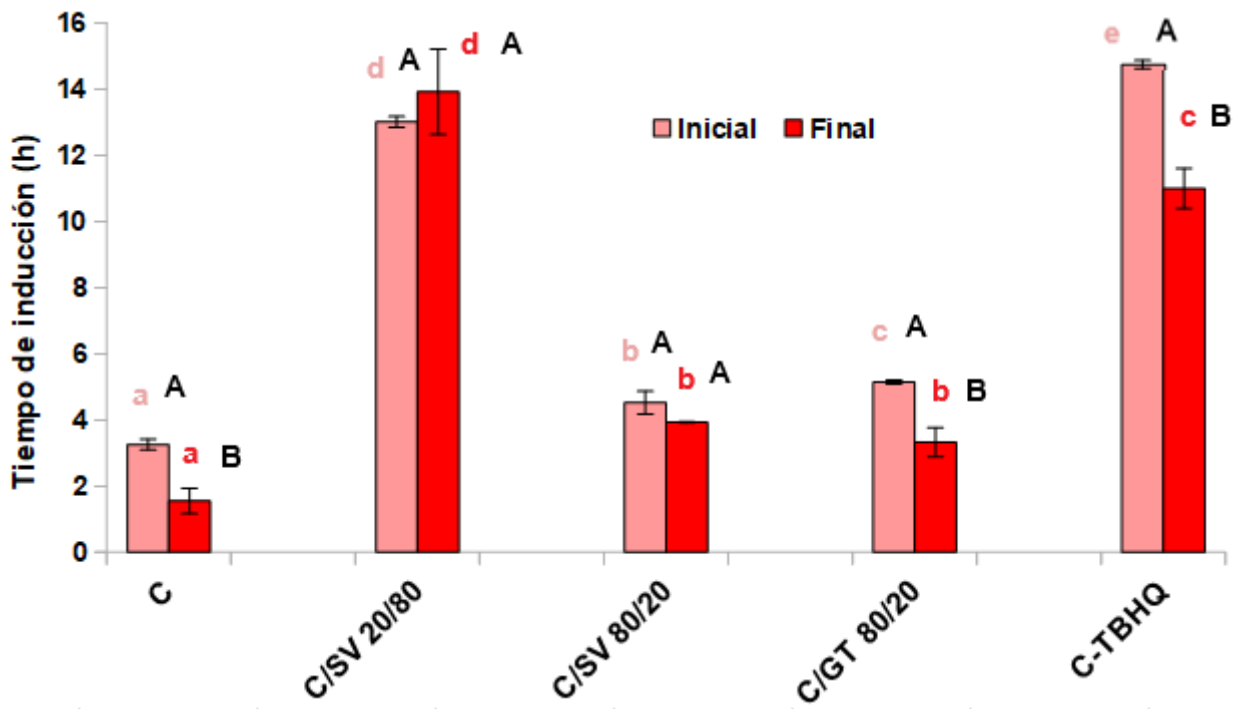
Se observaron diferencias estadísticamente significativas (p≤0.05) en relación al IP y al TI alcanzados por las muestras hacia el final del ensayo. En cuanto a la primera variable, los valores se encontraron en el siguiente orden: C/SV (80/20) = C/SV (20/80) < C - TBHQ < C/GT (80/20) < C. Por otra parte, la tendencia en los valores de TI finales fue la siguiente: C < C/GT (80/20) < C/SV (80/20) < C - TBHQ < C/SV (20/80). En consecuencia, a priori, es posible formular microencapsulados ricos en ácidos grasos Omega-3, y a su vez estables frente a procesos de deterioro oxidativo, mediante la mezcla con aceites de SV y GT o con el agregado del antioxidante sintético TBHQ.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.3.** Evolución del índice de peróxido del aceite de chía puro (C), formando parte de *oil blends* (C/SV y C/GT), y con el agregado de TBHQ (C-TBHQ) durante el *Schaal oven test*.

## CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado



**Figura V.4.** Tiempo de inducción del aceite de chía puro (C), formando parte de *oil blends* (C/SV y C/GT), y con el agregado de TBHQ (C-TBHQ) para el inicio y final del *Schaal oven test*. Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para cada tiempo (inicial y final) se encuentran señaladas con un color único. Las letras minúsculas indican diferencias significativas entre tratamientos. Las letras mayúsculas en negrita muestran diferencias significativas entre los tiempos inicial y final para cada tratamiento.

### 5.3.2 ENSAYOS PRELIMINARES PARA SELECCIONAR EL MÉTODO DE SECADO Y LA RELACIÓN APS/GA p/p EN LAS EMULSIONES O/W

A lo largo de los Capítulos III y IV, se ha empleado la tecnología de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía. No obstante, otra alternativa para la deshidratación de emulsiones funcionales con aceite de chía, encontrada también en la literatura abierta, es la liofilización (Copado *et al.*, 2017; Julio *et al.*, 2019b; González *et al.*, 2016; Guimarães-Inácio *et al.*, 2018; Timilsena *et al.*, 2016a, entre otros). Usualmente, se recurre a esta tecnología para el procesamiento de compuestos termo-sensibles y con alto valor agregado (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En una primera etapa, la emulsión se congela a temperaturas entre -90 y -40 °C. Seguidamente, el material congelado se coloca en recipientes, para ser deshidratado por sublimación del hielo a bajas presiones y temperaturas (entre -90 y -40 °C). El flujo de vapor formado pasa de la cámara de liofilización al condensador y el agua resultante se retira del

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

equipo. Durante la sublimación (*deseccación primaria*), la velocidad máxima de remoción del hielo tiene lugar al principio del proceso (*período de velocidad de sublimación constante*). Luego, se forma una capa porosa de material seco que opone resistencia al flujo de calor y vapor (*período de velocidad de sublimación decreciente*). Es decir, a medida que avanza el proceso, el nivel de sublimación retrocede dentro del producto, teniendo que pasar el vapor por varias capas ya secas. La velocidad de sublimación disminuye hasta cero, y en la etapa final el agua se pierde por desorción (*deseccación secundaria*) (Shingisov y Alibekov, 2016). Después del secado, se obtiene un sólido frágil que puede romperse en partículas más pequeñas, por ejemplo, mediante trituración (Julio, 2017).

De este modo, con el objeto de seleccionar una tecnología de secado para el posterior estudio de estabilidad (encapsulando *oil blends* o aceite de chía-TBHQ), y para contrastar los resultados obtenidos en los anteriores capítulos a través del secado por atomización, se llevó a cabo un análisis preliminar de almacenamiento prolongado únicamente con aceite de chía microencapsulado. Las correspondientes emulsiones O/W se prepararon bajo los protocolos del Capítulo III, utilizando para la formulación de la fase continua las dos relaciones estudiadas de aislado proteico de soja/goma arábica (APS/GA) (p/p): 2/1 y 1/1.

La **Tabla V.1** muestra la contribución del proceso de secado, de la relación APS/GA y de la interacción entre ambos, sobre la variación de las propiedades físico-químicas de los polvos al comienzo del ensayo de almacenamiento. Como es posible observar, el proceso de secado y su interacción con la relación APS/GA ejercieron una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre todas las propiedades enumeradas. El efecto individual de la relación APS/GA fue significativo ( $p \leq 0.05$ ) en todos los casos, a excepción de la densidad aireada y empacada de los polvos y las propiedades de fluidez. Asimismo, la **Tabla V.2** presenta los valores registrados para todas las propiedades de las microcápsulas al inicio del período de almacenamiento. De acuerdo a la tabla, los valores de contenido de humedad y actividad acuosa a 25 °C de los polvos obtenidos mediante secado por atomización, en el equipo Büchi- B290, son similares a los observados en el Capítulo III (**Tabla III.11**) y IV (**Tabla IV.6**). Por otra parte, los valores de  $a_{w, 25\text{ °C}}$  de los productos preparados a través de la liofilización fueron significativamente menores ( $p \leq 0.05$ ) que aquellos correspondientes al secado por atomización. Previamente, se han informado distintas tendencias: la misma que en este estudio (Papoutsis *et al.*, 2018), o resultados similares de  $a_{w, 25\text{ °C}}$  en polvos obtenidos con las dos tecnologías de deshidratación (Timilsena *et al.*, 2016a). Los valores se han atribuido a la eficiencia de los mecanismos de remoción de humedad implicados, diferentes en ambos casos. Particularmente, el mayor tiempo de residencia de las emulsiones (48 h) a bajas temperaturas y bajo vacío durante la liofilización, puede explicar la menor actividad acuosa ( $p \leq 0.05$ ) observada

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

frente al secado por atomización (Bhandari y Adhikari, 2008).

En relación al contenido de aceite superficial y a la eficiencia de encapsulación, existen contribuciones significativas ( $p \leq 0.05$ ) de la relación APS/GA, del método de secado y de la interacción entre ambos factores. Para un mismo método de secado, el contenido de aceite superficial fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) para la relación 1/1 APS/GA p/p. Como se discutió en el Capítulo III, un mayor contenido de proteína en el material encapsulante produjo sistemas con alta viscosidad (sección **3.3.2.1.3.1**) y una gran fuerza de gel (sección **3.3.2.1.3.2**). Esto, a su vez, mejora la eficiencia de encapsulación, dado que se reduce la migración de las gotas de aceite a la interfaz aire/líquido durante la atomización (Jafari *et al.*, 2008b). A su vez, para una misma relación APS/GA, los polvos obtenidos mediante liofilización mostraron un contenido de aceite superficial mayor ( $p \leq 0.05$ ) frente a aquellos correspondientes al secado por atomización. Timilsena *et al.* (2016a) encapsularon aceite de chía mediante coacervación compleja entre fracciones de proteína y mucílago de chía. Los autores también informaron un menor contenido de aceite superficial en las partículas obtenidas mediante secado por aspersión (2.1%) que en las liofilizadas (4.2%), evidenciando que la atomización rinde estructuras más rígidas y menos porosas. La porosidad, junto a la posible lixiviación del aceite debida a la desintegración de las partículas durante el proceso de molienda al que se someten los productos de la liofilización, pueden explicar los contenidos de aceite superficial encontrados (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.1.** ANOVA multifactorial para distintas propiedades de las microcápsulas obtenidas mediante secado por atomización y liofilización, al inicio del ensayo de almacenamiento.

	<i>Gl</i>	<i>Factor</i>				Total (corregido)
		Relación APS/GA (A)	Método de secado (B)	AxB	Residual	
		1	1	1	4	7
<b>Suma de cuadrados</b>	<i>H</i>	0.387**	0.769**	0.442**	0.064	1.662
	<i>a<sub>w,25°C</sub></i>	0.002***	0.039***	0.005***	0.000	0.046
	<i>AS</i>	108.210***	28.392***	9.641**	1.270	147.513
	<i>EE</i>	1973.010***	946.868***	311.838**	23.505	3255.220
	<i>ρ<sub>A</sub></i>	0.000	0.050***	45.460*	10.627	59.701
	<i>ρ<sub>E</sub></i>	0.000	0.047***	0.001*	0.000	0.049
	<i>IC</i>	2.956	0.008***	0.022*	0.053	0.311
	<i>RH</i>	0.000	484.623***	47.675*	9.510	544.764
	<i>D [4,3]</i>	3366.060**	21976.800***	2702.030*	550.387	28595.200
	<i>Span</i>	1.497**	7.068***	1.662**	0.208	10.435
	<i>L</i>	0.256	21.092***	1.304**	0.233	405.534
	<i>a</i>	0.000	0.154***	0.021*	0.005	0.180
	<i>b</i>	1.901**	32.160***	3.485***	0.107	37.653
	<i>WI</i>	21.550***	466.804***	45.458***	0.611	534.423
	<i>YI</i>	4.994***	105.318***	10.406***	0.222	120.941
	<i>IP</i>	28.261***	21.325***	4.093**	0.291	53.969
<i>TI</i>	3.658***	18.453***	2.892***	0.074	25.077	

Relación APS/GA (p/p); *H*, contenido de humedad (%; b.h); *a<sub>w,25°C</sub>*, actividad de agua a 25 °C; *AS*, contenido de aceite superficial (%; base seca); *EE*, eficiencia de encapsulación (%; b.s); *ρ<sub>A</sub>*, densidad aireada (g.cm<sup>-3</sup>); *ρ<sub>E</sub>*, densidad empacada (g.cm<sup>-3</sup>); *IC*, índice de Carr; *RH*, relación de Hausner; *D [4,3]*, diámetro medio de Brouckere (μm); *Span* (-); coordenadas CIELAB: *L* (luminosidad), *a* (rojo-verde), *b* (amarillo-azul); *WI*, *whiteness index*; *YI*, *yellowness index*; *IP*, índice de peróxido (miliequivalentes O<sub>2</sub>/kg aceite); *TI*, tiempo de inducción (h). Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001. *Gl*, grados de libertad.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.2.** Algunas propiedades físico-químicas de microcápsulas con aceite de chía sin el agregado de antioxidantes, al inicio del ensayo de almacenamiento.

<b>Propiedad</b>	<b>Polvo y relación APS/GA p/p</b>			
	<b>1/1 APS/GA L</b>	<b>2/1 APS/GA L</b>	<b>1/1 APS/GA S</b>	<b>2/1 APS/GA S</b>
<b>H</b>	3.58 <sup>a</sup> ±0.18	3.55 <sup>a</sup> ±0.16	3.73 <sup>a</sup> ±0.05	4.04 <sup>b</sup> ±0.01
<b>a<sub>wi, 25°C</sub></b>	0.136 <sup>a</sup> ±0.000	0.150 <sup>b</sup> ±0.000	0.242 <sup>c</sup> ±0.001	0.324 <sup>d</sup> ±0.000
<b>AS</b>	14.66 <sup>d</sup> ±0.93	5.11 <sup>b</sup> ±0.27	8.70 <sup>c</sup> ±0.32	3.54 <sup>a</sup> ±0.04
<b>EE</b>	33.85 <sup>a</sup> ±0.21	77.75 <sup>c</sup> ±1.75	68.07 <sup>b</sup> ±1.19	87.02 <sup>d</sup> ±1.71
<b>ρ<sub>A</sub></b>	0.161 <sup>a</sup> ±0.008	0.151 <sup>a</sup> ±0.002	0.322 <sup>b</sup> ±0.007	0.306 <sup>b</sup> ±0.012
<b>ρ<sub>E</sub></b>	0.321 <sup>a</sup> ±0.019	0.323 <sup>a</sup> ±0.006	0.495 <sup>b</sup> ±0.007	0.455 <sup>b</sup> ±0.002
<b>IC</b>	49.66 <sup>c</sup> ±0.47	53.33 <sup>c</sup> ±0.00	38.98 <sup>b</sup> ±0.58	32.88 <sup>a</sup> ±2.99
<b>RH</b>	1.99 <sup>b</sup> ±0.01	2.14 <sup>b</sup> ±0.00	1.63 <sup>a</sup> ±0.02	1.49 <sup>a</sup> ±0.07
<b>D [4,3]</b>	77.33 <sup>b</sup> ±3.84	155.11 <sup>c</sup> ±0.23	9.26 <sup>a</sup> ±0.01	13.52 <sup>a</sup> ±0.53
<b>Span</b>	2.12 <sup>b</sup> ±0.01	3.89 <sup>c</sup> ±0.04	1.15 <sup>a</sup> ±0.00	1.10 <sup>a</sup> ±0.04
<b>L</b>	87.34 <sup>a</sup> ±0.08	87.83 <sup>a</sup> ±0.07	91.43 <sup>c</sup> ±0.46	90.27 <sup>b</sup> ±0.09
<b>a</b>	0.67 <sup>c</sup> ±0.02	0.58 <sup>c</sup> ±0.04	0.29 <sup>a</sup> ±0.01	0.40 <sup>b</sup> ±0.02
<b>b</b>	16.68 <sup>c</sup> ±0.00	16.33 <sup>c</sup> ±0.17	11.35 <sup>a</sup> ±0.20	13.64 <sup>b</sup> ±0.20
<b>WI</b>	37.34 <sup>a</sup> ±0.08	38.82 <sup>b</sup> ±0.60	57.38 <sup>d</sup> ±0.13	49.33 <sup>c</sup> ±0.47
<b>YI</b>	27.27 <sup>d</sup> ±0.03	23.57 <sup>c</sup> ±0.31	17.73 <sup>a</sup> ±0.22	21.59 <sup>b</sup> ±0.28
<b>IP</b>	5.21 <sup>b</sup> ±0.16	10.40 <sup>c</sup> ±0.42	3.38 <sup>a</sup> ±0.08	5.71 <sup>b</sup> ±0.28
<b>TI</b>	3.11 <sup>a</sup> ±0.24	2.96 <sup>a</sup> ±0.04	7.35 <sup>c</sup> ±0.11	4.79 <sup>b</sup> ±0.03

L: liofilización; S: secado por atomización; H, contenido de humedad (%; b.h); AS, contenido de aceite superficial (%; b.s); EE, eficiencia de encapsulación (%; b.s); ρ<sub>A</sub>, densidad aireada (g.cm<sup>-3</sup>); ρ<sub>E</sub>, densidad empacada (g.cm<sup>-3</sup>); IC, índice de Carr; RH, relación de Hausner; a<sub>w 25°C</sub>, actividad de agua a 25 °C; D [4,3], diámetro medio de Brouckere (μm); Span (-); coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*; IP, índice de peróxido (miliequivalentes O<sub>2</sub>/kg aceite); TI, tiempo de inducción (h). Valores medios (n = 3) ± desvío estándar. Letras distintas en cada fila indican diferencia estadísticamente significativa (p≤0.05) entre polvos.

Normalmente, los productos obtenidos mediante liofilización exhiben formas irregulares, de apariencia escamosa, tal como se muestra en la **Figura V.5**, y en concordancia con otros autores (Copado *et al.*, 2017; Julio *et al.*, 2019b; Timilsena *et al.*, 2016a). Precisamente, la forma irregular de estas partículas es uno de los factores que explican su pobre fluidez, como lo reflejan el *IC* y la *RH* en la **Tabla V.2**. Ciertos estudios indican que los productos conformados por partículas más esféricas muestran mejores propiedades de flujo, en comparación con partículas elongadas o más irregulares. Estas últimas tienden a entrelazarse continuamente durante el movimiento,

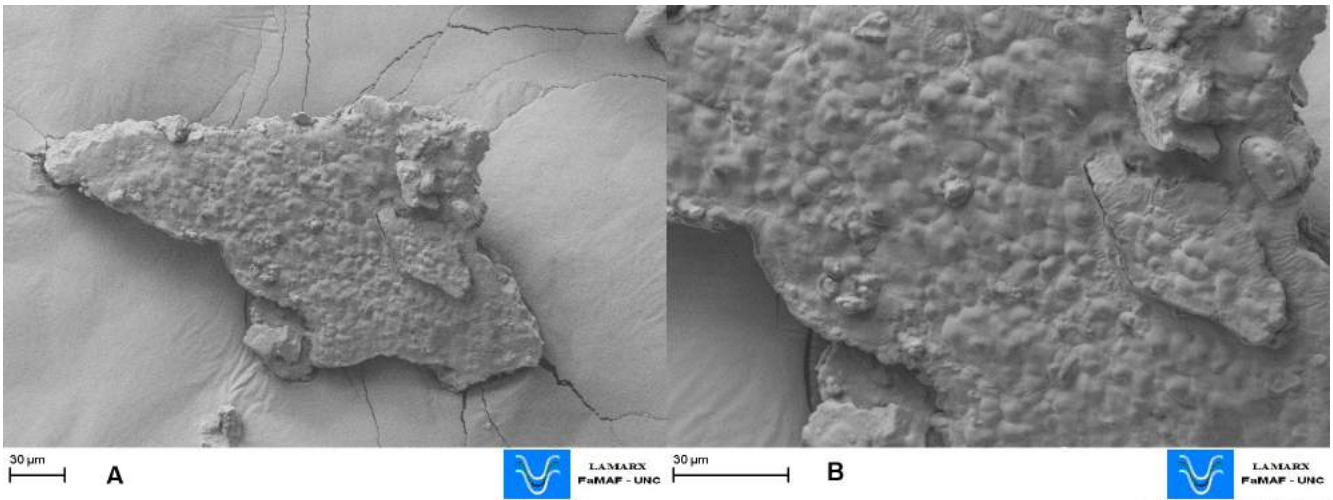


## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

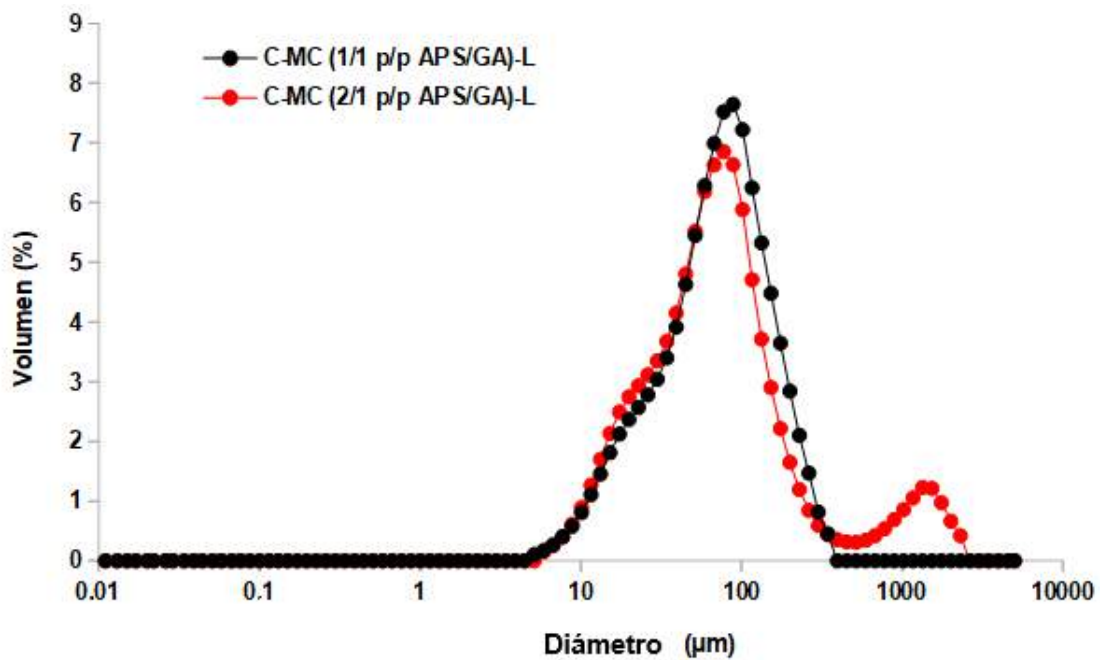
interrumpiendo el flujo (Bodhmagé, 2006; Kurozawa *et al.*, 2009). Además, los productos liofilizados mostraron valores de densidad aireada o a granel significativamente menores ( $p \leq 0.05$ ) que los observados para el secado por atomización. Esto representa una desventaja tecnológica para el manejo y procesamiento de los polvos obtenidos mediante liofilización, dado que una menor densidad a granel implica un mayor volumen de los empaques para contener una unidad de masa de producto (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2005). Asimismo, para una determinada densidad de partícula,  $\rho_P$ , la porosidad del lecho ( $\varepsilon$ ) aumenta cuando disminuye la densidad aireada  $\rho_A$ , de acuerdo a la siguiente relación:  $\varepsilon = 1 - (\rho_A/\rho_P)$  (Nakilcioğlu-Taş y Ötleş, 2019). A su vez, al verse incrementado el valor de  $\varepsilon$ , existe una mayor diferencia entre la densidad empacada  $\rho_E$  y la aireada  $\rho_A$ . En resumen, una mayor diferencia  $\rho_E - \rho_A$ , así como una menor  $\rho_A$ , significan mayores valores de *IC* (**Ec. III.17**) y *RH* (**Ec. III.18**), respectivamente, para polvos compresibles como los liofilizados. El análisis hecho explica las propiedades de flujo mostradas en la **Tabla V.2**.

La **Figura V.6** representa la distribución de tamaño de gota en las emulsiones reconstituidas a partir de las microcápsulas obtenidas mediante liofilización. El secado por aspersion produce partículas casi esféricas (5-50  $\mu\text{m}$  de diámetro), mientras que el producto de la liofilización debe ser triturado en forma de polvo por desintegración mecánica (González *et al.*, 2016; Timilsena *et al.*, 2019), rindiendo partículas significativamente ( $p \leq 0.05$ ) más grandes que a través de la atomización. La figura, así como los valores de *D* [4,3] y *Span* que se encuentran en la **Tabla V.2**, muestran un gran contraste entre los procesos de molienda y las altísimas tasas de corte ( $10^5$ - $10^6$   $\text{s}^{-1}$ ) que tienen lugar durante la atomización. En efecto, la distribución de tamaño más homogénea conseguida a través del equipo Büchi- B290 pudo apreciarse en los dos capítulos anteriores, por ejemplo, en las **Figuras III.10-12** y **IV.12**.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.5.** Micrografías de SEM de microcápsulas obtenidas mediante liofilización, (A) 300 x y (B) 600 x.



**Figura V.6.** Distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas a partir de microcápsulas obtenidas mediante liofilización, utilizando dos relaciones APS/GA, 1/1 y 2/1 p/p.

Se estudió el color de las microcápsulas preparadas. Mediante la liofilización, se obtuvieron productos con aspecto amarillo, tal cual lo reflejan los valores significativamente mayores ( $p \leq 0.05$ ) de la coordenada  $b$  y del  $YI$ , en comparación con los productos del secado por atomización (**Tabla V.2**). Por su parte, estos últimos exhibieron una apariencia más blanquecina, como lo demuestran

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

los mayores valores de la coordenada  $L$  y del  $WI$  ( $p \leq 0.05$ ). Estos resultados pueden asociarse fundamentalmente al tamaño de las microcápsulas, dado que se ha demostrado que cuanto más pequeña es una partícula, más dispersa la luz y el aspecto de la muestra es más claro (González *et al.*, 2016).

Finalmente, se evaluó la calidad química de los productos mediante el índice de peróxido y el tiempo de inducción. Al inicio del ensayo de almacenamiento, se observó una estabilidad significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) en las microcápsulas obtenidas mediante secado por aspersion. Estos resultados pueden explicarse en función de la porosidad del lecho de partículas, discutida en párrafos anteriores. Se ha demostrado que una menor densidad a granel no sólo implica más volumen de empaque, sino también una reducida estabilidad del producto durante el almacenamiento por fenómenos de oxidación, dado que estos se ven favorecidos por un mayor contacto con el aire a través de los poros del lecho (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2005; Kurozawa *et al.*, 2009; Reineccius, 2001).

### **5.3.2.1 Comportamiento del aceite de chía y microencapsulados durante el almacenamiento**

La **Tabla V.3** muestra, de manera similar a la **V.1**, la contribución del proceso de secado, de la relación APS/GA y de la interacción entre ambos, sobre la variación de las propiedades físico-químicas de los polvos al finalizar el ensayo de almacenamiento. Como es posible observar, los efectos individuales, así como la interacción entre ambos factores, ejercieron una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre todas las variables analizadas. Por su parte, los valores registrados para distintas propiedades luego de tres meses se presentan en las **Tablas V.4** (actividad acuosa y distribución de tamaño) y **V.5** (color).

En la **Figura V.7** se representa el desarrollo de compuestos de oxidación primaria en el aceite de chía original y microencapsulado, a lo largo de tres meses de almacenamiento. Asimismo, los correspondientes valores de tiempo de inducción, tanto al inicio como al final del ensayo, se encuentran en la **Figura V.8**. Ambas figuras evidencian claramente una mayor protección del aceite en los polvos obtenidos mediante secado por atomización. En cuanto a los polvos obtenidos mediante liofilización, González *et al.* (2016) no informaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ), tanto para la formación de hidroperóxidos como para el tiempo de inducción, entre microcápsulas con aceite de chía preparadas a través de las dos tecnologías analizadas. Esta última observación fue contrapuesta a la de este estudio. No obstante, estos investigadores emplearon sólo APS o combinaciones de APS+MD como materiales de cobertura. En efecto, otros autores que también evaluaron la coacervación compleja

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

entre biopolímeros para encapsular aceite de chía, como Timilsena *et al.* (2016a), informaron tendencias similares a las del presente análisis. Los autores observaron que el tiempo de inducción de los polvos obtenidos mediante secado por aspersión fue significativamente ( $p \leq 0.05$ ) mayor respecto a los polvos preparados por liofilización, en todas las formulaciones. Esta tendencia fue atribuida a diferencias en la porosidad y en el contenido de aceite superficial de las microcápsulas. Por otra parte, también explicaron que el tiempo de residencia de las microcápsulas dentro de la cámara de secado fue de 39 h durante el proceso de liofilización, mientras que en el secado por atomización fue inferior a 6 s. De esta forma, el contenido de hidroperóxidos puede verse incrementado. Asimismo, estos autores sugirieron que el polvo en forma de escamas, irregular y poroso obtenido luego de la liofilización, posibilita una mayor difusión del oxígeno, acelerando los procesos de oxidación de lípidos. Finalmente, en relación a los cambios observados en el presente estudio, la porosidad del lecho quizás tenga un mayor papel en la oxidación de los productos liofilizados, en comparación con el contenido de aceite superficial. Por ejemplo, de acuerdo a la **Tabla V.2**, los polvos preparados mediante liofilización y con una relación APS/GA 2/1 p/p presentan un valor de AS significativamente menor ( $p \leq 0.05$ ) ( $5.11 \pm 0.27$  %) que aquellos obtenidos mediante secado por atomización y con una relación APS/GA 1/1 p/p ( $8.70 \pm 0.32$  %). No obstante, este último producto sufrió un menor deterioro oxidativo, tal como se ve indicado en la **Tabla V.2** y en las **Figuras V.7** y **V.8**.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.3.** ANOVA multifactorial para distintas propiedades de las microcápsulas (luego de 3 meses de almacenamiento) obtenidas mediante secado por atomización y liofilización.

		<b>Factor</b>				<b>Total (corregido)</b>
		<b>Relación APS/GA (A)</b>	<b>Método de secado (B)</b>	<b>AxB</b>	<b>Residual</b>	
<b>GI</b>		1	1	1	4	7
<b>Suma de cuadrados</b>	<b><i>a<sub>W,25°C</sub></i></b>	0.015***	0.015***	0.015***	0.000	0.045
	<b><i>D [4,3]</i></b>	34296.400***	173820.000***	32694.300***	235.188	241046.000
	<b><i>Span</i></b>	1.374***	16.028***	0.986**	0.066	18.454
	<b><i>L</i></b>	0.374*	56.233***	3.137***	0.149	59.894
	<b><i>a</i></b>	0.015***	0.082***	0.017***	0.000	0.115
	<b><i>b</i></b>	0.515**	69.679***	0.007	0.069	70.270
	<b><i>WI</i></b>	7.644**	1058.920***	4.061*	0.771	1071.400
	<b><i>YI</i></b>	1.494**	250.956***	0.356	0.196	253.002
	<b><i>ΔE</i></b>	0.374**	12.136***	1.344***	0.022	13.877
	<b><i>IP</i></b>	20855.900***	46785.600***	16030.700***	95.052	83767.200
	<b><i>TI</i></b>	0.690***	8.467***	0.750***	0.010	9.917

Relación APS/GA (p/p);  $a_{W,25^{\circ}C}$ , actividad de agua a 25 °C; D [4,3], diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ ); *Span* (-); coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*;  $\Delta E$ , índice de cambio de color (-); IP, índice de peróxido (miliequivalentes O<sub>2</sub>/kg aceite); TI, tiempo de inducción (h). Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001. GI, grados de libertad.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.4.** Cambios en actividad acuosa y distribución de tamaño en polvos almacenados durante tres meses.

	$a_{wi}$ 25°C	$a_{wf}$ 25°C	D [4,3] <sub>i</sub>	D [4,3] <sub>f</sub>	Span <sub>i</sub>	Span <sub>f</sub>
<b>Controles</b>						
<b>1/1 APS/GA L</b>	0.136 <sup>aA</sup> ±0.000	0.161 <sup>aB</sup> ±0.001	77.33 <sup>bA</sup> ±3.84	178.21 <sup>bB</sup> ±7.37	2.12 <sup>bA</sup> ±0.01	3.18 <sup>bB</sup> ±0.05
<b>2/1 APS/GA L</b>	0.150 <sup>bA</sup> ±0.000	0.332 <sup>bB</sup> ±0.002	155.11 <sup>cA</sup> ±0.23	437.02 <sup>cB</sup> ±13.27	3.89 <sup>cA</sup> ±0.04	4.71 <sup>cA</sup> ±0.24
<b>1/1 APS/GA S</b>	0.242 <sup>cA</sup> ±0.001	0.335 <sup>bB</sup> ±0.001	9.26 <sup>aA</sup> ±0.01	11.26 <sup>aB</sup> ±0.59	1.05 <sup>aA</sup> ±0.00	1.15 <sup>aA</sup> ±0.06
<b>2/1 APS/GA S</b>	0.324 <sup>dA</sup> ±0.000	0.334 <sup>bB</sup> ±0.000	13.52 <sup>aA</sup> ±0.53	14.36 <sup>aA</sup> ±0.40	1.10 <sup>aA</sup> ±0.04	1.18 <sup>aA</sup> ±0.00

L: liofilización; S: secado por atomización; los subíndices *i* y *f* significan “inicial” y “final” (después de 3 meses), respectivamente;  $a_{w 25^{\circ}\text{C}}$ , actividad de agua a 25 °C; D [4,3], diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ ); Span (-). Valores medios (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre polvos. Letras mayúsculas en cada fila indican diferencia significativa entre los períodos inicial y final.

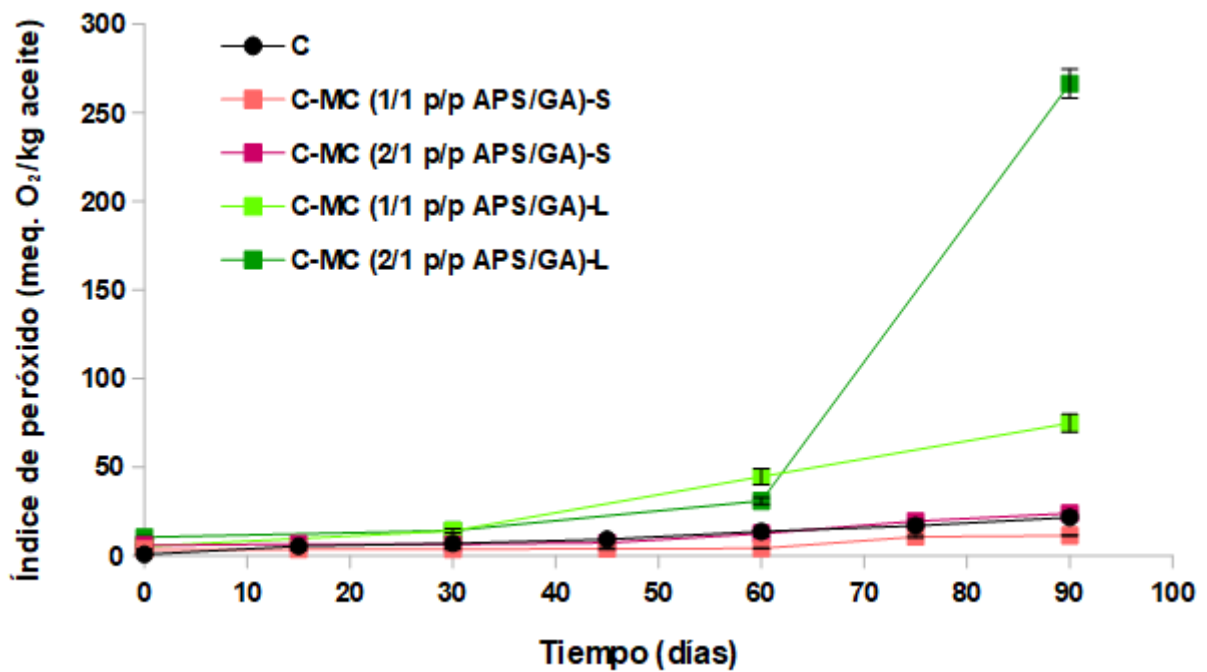
**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.5.** Cambios en variables relacionadas al color de polvos almacenados durante tres meses.

	$L_i$	$L_f$	$a_i$	$a_f$	$b_i$	$b_f$	$WI_i$	$WI_f$	$YI_i$	$YI_f$	$\Delta E$
<b>Controles</b>											
<b>1/1 APS/GA</b>	87.34 <sup>aA</sup> ±	84.85 <sup>aB</sup> ±	0.67 <sup>cA</sup> ±	0.82 <sup>cB</sup> ±	16.68 <sup>cA</sup> ±	19.12 <sup>cB</sup> ±	37.34 <sup>aA</sup> ±	27.48 <sup>aB</sup> ±	27.27 <sup>dA</sup> ±	32.20 <sup>cB</sup> ±	3.52 <sup>c</sup> ±
<b>L</b>	0.08	0.12	0.02	0.01	0.00	0.11	0.08	0.44	0.03	0.22	0.09
<b>2/1 APS/GA</b>	87.83 <sup>aA</sup> ±	85.67 <sup>bB</sup> ±	0.58 <sup>cA</sup> ±	0.82 <sup>cB</sup> ±	16.33 <sup>cA</sup> ±	19.57 <sup>dB</sup> ±	38.82 <sup>bA</sup> ±	26.95 <sup>aB</sup> ±	23.57 <sup>cA</sup> ±	32.64 <sup>cB</sup> ±	3.90 <sup>d</sup> ±
<b>L</b>	0.07	0.30	0.04	0.00	0.17	0.05	0.60	0.15	0.31	0.04	0.06
<b>1/1 APS/GA</b>	91.43 <sup>cA</sup> ±	91.41 <sup>dA</sup> ±	0.29 <sup>aA</sup> ±	0.71 <sup>bB</sup> ±	11.35 <sup>aA</sup> ±	13.16 <sup>aB</sup> ±	57.38 <sup>dA</sup> ±	51.91 <sup>cB</sup> ±	17.73 <sup>aA</sup> ±	20.57 <sup>aB</sup> ±	1.87 <sup>b</sup> ±
<b>S</b>	0.46	0.15	0.01	0.01	0.20	0.15	0.13	0.29	0.22	0.20	0.04
<b>2/1 APS/GA</b>	90.27 <sup>bA</sup> ±	89.72 <sup>cB</sup> ±	0.40 <sup>bA</sup> ±	0.53 <sup>aB</sup> ±	13.64 <sup>bA</sup> ±	13.73 <sup>bA</sup> ±	49.33 <sup>cA</sup> ±	48.53 <sup>bA</sup> ±	21.59 <sup>bA</sup> ±	21.86 <sup>bA</sup> ±	0.62 <sup>a</sup> ±
<b>S</b>	0.09	0.13	0.02	0.00	0.20	0.18	0.47	0.68	0.28	0.32	0.08

L: liofilización; S: secado por atomización; los subíndices *i* y *f* significan "inicial" y "final" (después de 3 meses), respectivamente; coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*;  $\Delta E$ , índice de cambio de color (-). Valores medios (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa (p≤0.05) entre polvos. Letras mayúsculas en cada fila indican diferencia significativa entre los períodos inicial y final.

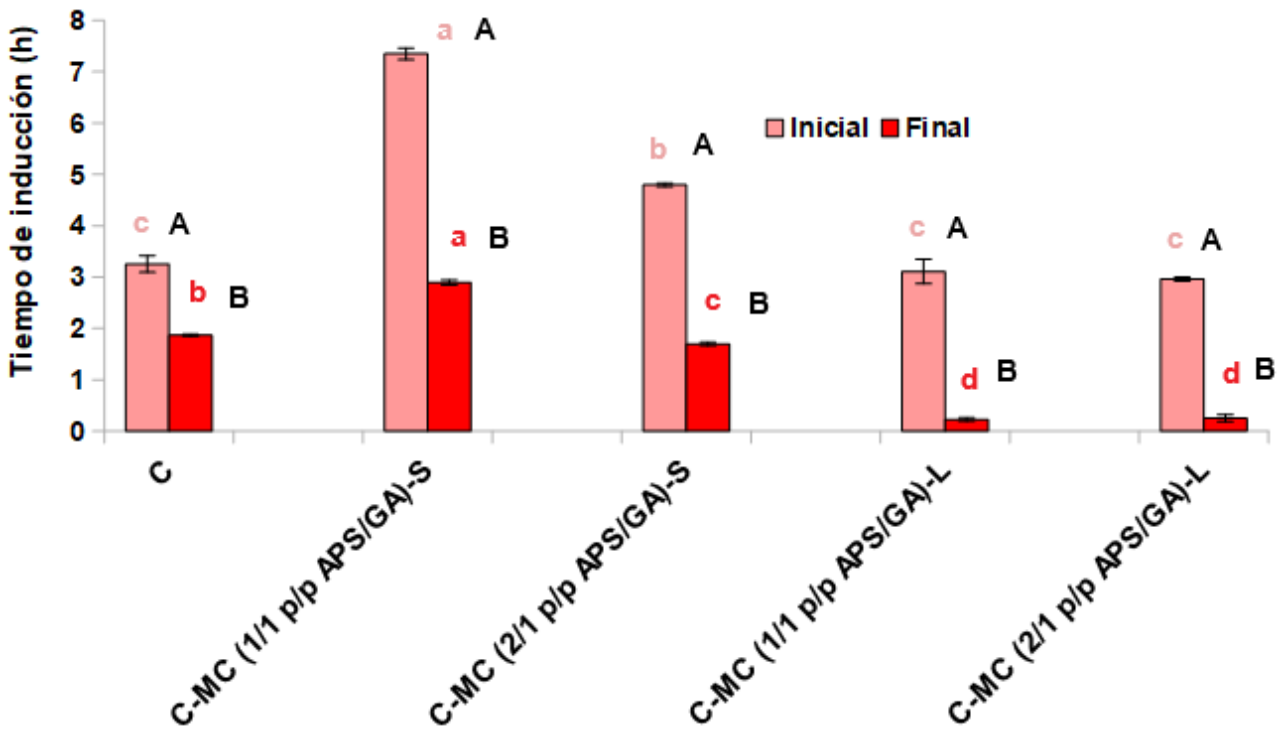
**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.7.** Evolución del índice de peróxido del aceite de chía puro (C) y encapsulado utilizando dos relaciones APS/GA p/p, mediante liofilización (L) y secado por atomización (S).



**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



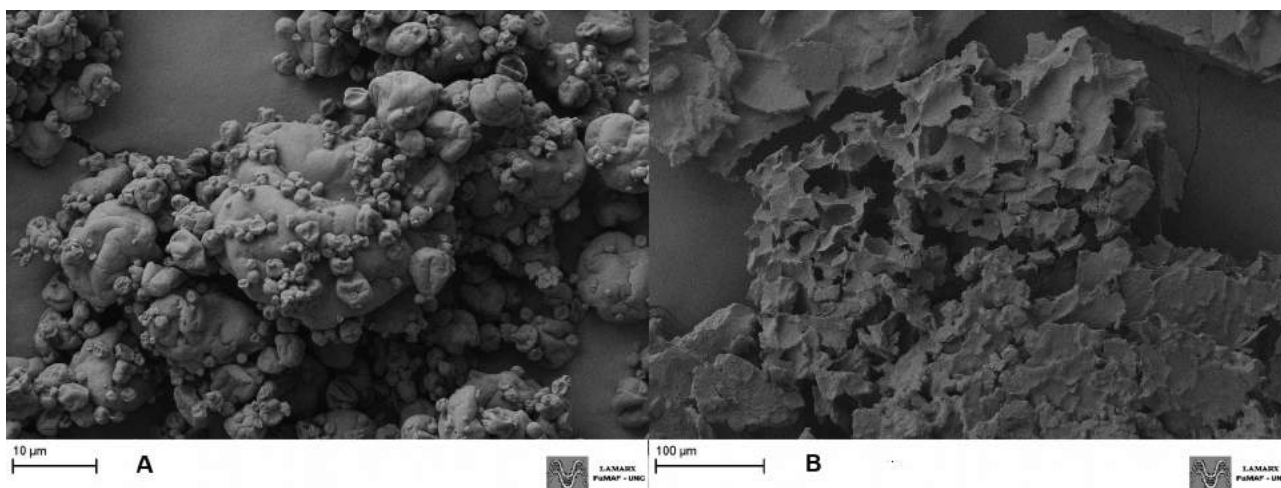
**Figura V.8.** Tiempo de inducción del aceite de chía puro (C) y encapsulado utilizando dos relaciones APS/GA p/p, mediante liofilización (L) y secado por atomización (S), al inicio y luego de tres meses. Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para cada tiempo (inicial y final) se encuentran señaladas con un color único. Las letras minúsculas indican diferencias significativas entre tratamientos. Las letras mayúsculas en negrita muestran diferencias significativas entre los tiempos inicial y final para cada tratamiento.

Las **Tablas V.4** y **V.5** muestran cambios significativamente ( $p \leq 0.05$ ) mayores en distintas propiedades luego de tres meses de almacenamiento, para los productos obtenidos mediante liofilización: aumentos en la actividad acuosa, diámetros medios de gota incrementados en emulsiones reconstituidas y cambios de color (fundamentalmente, mayores valores de  $\Delta E$  y de  $YI$ ). Por un lado, el desplazamiento de la distribución de tamaño de gota hacia mayores diámetros medios sugiere que la matriz no es suficientemente capaz de prevenir la agregación de gotas, lo cual puede implicar su lixiviación fuera de la estructura (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En cuanto a los cambios de color, son notorios los aumentos en los valores de  $\Delta E$ ,  $YI$  y de las coordenadas  $a$  y  $b$ , evidenciando un aspecto más amarillo. Estos cambios se vieron a su vez acompañados por reducciones en los valores de luminosidad  $L$ . De acuerdo a Rodríguez *et al.* (2019), un cambio de color tan pronunciado puede ser indicativo de procesos de deterioro

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

oxidativo avanzados. De hecho, se establecieron correlaciones significativas entre el tiempo de inducción de los polvos y los cambios de color, similares a las observaciones de Rodríguez *et al.* (2019) con aceite de chía encapsulado por liofilización. Se observaron las siguientes correlaciones para  $Tl$  final: vs.  $a_f$  ( $r = -0.9504$ ,  $p = 0.0003$ ),  $b_f$  ( $r = -0.9461$ ,  $p = 0.0004$ ),  $L_f$  ( $r = 0.9783$ ,  $p = 0.0000$ ),  $Wi_f$  ( $r = 0.9582$ ,  $p = 0.0002$ ),  $Yl_f$  ( $r = -0.9514$ ,  $p = 0.0003$ ),  $\Delta E$  ( $r = -0.7359$ ,  $p = 0.0374$ ).

El impacto negativo de la mayor porosidad de los productos liofilizados sobre la calidad química final se vio reflejado en las correlaciones entre la densidad aireada de los productos, el tiempo de inducción y el contenido de hidroperóxidos finales:  $\rho_A$  vs.  $Tl$  ( $r = 0.9732$ ,  $p = 0.0000$ ),  $\rho_A$  vs.  $IP$  ( $r = -0.7309$ ,  $p = 0.0394$ ). En este aspecto, resulta ilustrativa la **Figura V.9**, donde se puede apreciar una estructura escamosa y altamente porosa en los productos preparados por liofilización y luego sometidos a un ensayo de oxidación acelerado (Rancimat).



**Figura V.9.** Micrográficas de SEM de microcápsulas sometidas a un ensayo de oxidación acelerado (Rancimat). (A) producto obtenido mediante secado por atomización y (B) liofilización.

De acuerdo al comportamiento observado en los polvos preparados con las dos metodologías de deshidratación estudiadas, se seleccionó la tecnología de secado por atomización para el siguiente análisis (sección 5.3.3). Asimismo, los resultados obtenidos respaldaron las observaciones discutidas en los dos capítulos anteriores. En cuanto a la relación APS/GA p/p, cabe resaltar algunos cambios en las propiedades de los productos, que ocurrieron luego de tres meses de almacenamiento. Particularmente, variaciones de color. Como es posible apreciar en la **Tabla V.5**, las microcápsulas preparadas con la relación APS/GA 1/1 p/p exhibieron, a diferencia de la relación 2/1 p/p, un aspecto significativamente más amarillo ( $p \leq 0.05$ ) luego de tres meses. Esto se ve reflejado, fundamentalmente, en los valores de la coordenada  $b$ , del  $WI$  y

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

del *YI*. Además, el índice de cambio de color  $\Delta E$  fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con la relación 2/1 p/p. Estas observaciones pueden explicarse en función del contenido de aceite superficial, el cual resultó significativamente menor ( $p \leq 0.05$ ) (**Tabla V.2**) para una mayor proporción proteína/polisacárido. En efecto, la presencia de aceite de chía otorga un color más amarillo a los productos (Gañán *et al.*, 2020), y por ende la fracción de aceite no encapsulada (Rodríguez *et al.*, 2019).

Si bien el contenido de aceite superficial para la relación APS/GA 1/1 p/p fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ), este hecho no condujo a una menor estabilidad oxidativa en comparación con la relación 2/1 p/p, tal como lo demuestran la **Tabla V.2** y las **Figuras V.8** y **V.10**. En esta última figura es posible observar que, con un menor contenido de proteína (relación APS/GA 1/1 p/p), se logró ralentizar la generación de productos de oxidación primaria, al encontrarse los valores de IP por debajo del límite máximo establecido por el Codex (Codex, 2001). Algunos autores han asociado el deterioro oxidativo de aceites microencapsulados a una baja eficiencia de encapsulación (Tonon *et al.*, 2011). No obstante, otros investigadores han sugerido que, en relación al impacto sobre la estabilidad oxidativa, la fracción no encapsulada de aceite puede ser menos significativa que los procesos de formación de la partícula sólida, su estructura y las propiedades de barrera de los materiales de pared (Drusch y Schwarz, 2006; Wang *et al.*, 2016b). Por ejemplo, Wang *et al.* (2016b) observaron un mayor contenido de hidroperóxidos durante 50 días en aceite de pescado cuando se vio incrementada la relación proteína/aceite, a pesar de la mayor eficiencia de encapsulación. Di Giorgio *et al.* (2019) realizaron una observación similar en aceite de pescado encapsulado con aislado proteico de soja. Se ha sugerido que la presencia de proteínas en la emulsión facilita la formación inmediata de una membrana elástica en la superficie de las gotas durante la secado (Masters, 1979). En consecuencia, cuanto mayor sea el contenido de proteína, más rápido será el cambio de la cinética de secado al período de velocidad decreciente. A su vez, la mayor resistencia a la evaporación durante este período podría aumentar la temperatura de las partículas, promoviendo así la generación de más compuestos de oxidación (Di Giorgio *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2016b). Como es posible apreciar, estos resultados coinciden con los de la sección **3.3.3.1** del Capítulo III.

En función de los resultados discutidos, se reafirmó la elección de la relación APS/GA 1/1 p/p para preparación de microcápsulas mediante la tecnología de secado por atomización.

## CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado

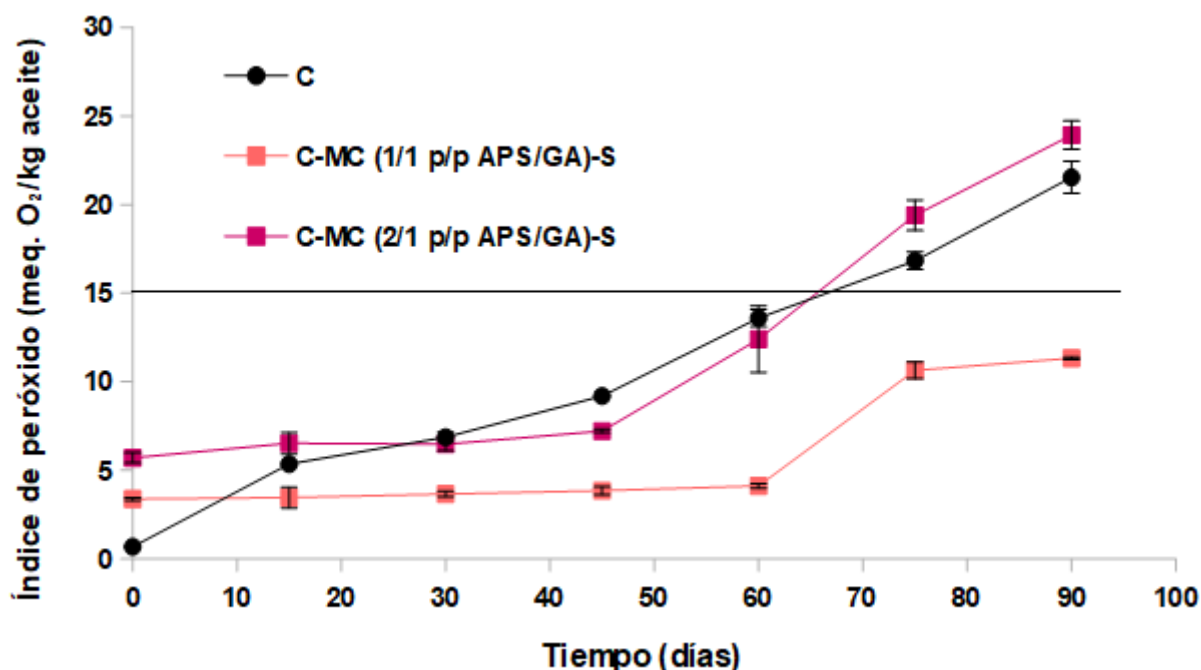


Figura V.10. Evolución del índice de peróxido del aceite de chía puro (C) y encapsulado utilizando dos relaciones APS/GA p/p, mediante secado por atomización (S).

### 5.3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MICROENCAPSULADOS FORMULADOS CON OIL BLENDS O CON EL AGREGADO DE TBHQ BAJO CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO EN GÓNDOLA

#### 5.3.3.1 Caracterización físico-química inicial de los aceites y microencapsulados

Luego de los ensayos preliminares de *Schaal oven test* y de almacenamiento en cámara de microencapsulados con aceite de chía (preparados a través de distintas metodologías de deshidratación), se obtuvieron microcápsulas mediante secado por atomización. Los aceites en esta sección corresponden a *oil blends* o aceite de chía con el agregado de TBHQ.

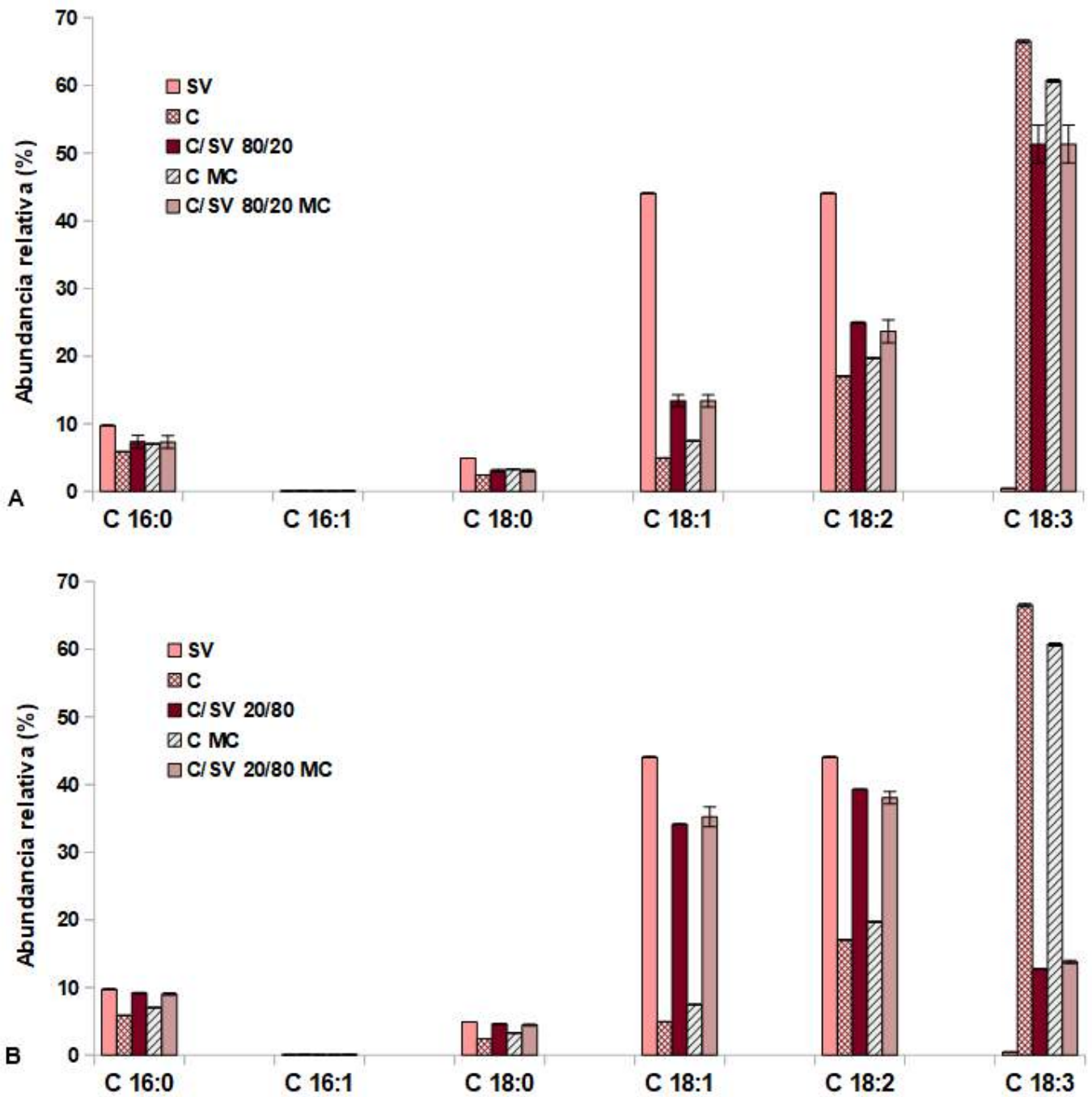
En primera instancia, todos los sistemas (aceites y microencapsulados) se caracterizaron en términos de su perfil de ácidos grasos, contenido de tocoferoles totales, de lignanos totales en caso de muestras con SV, de carotenoides, y actividad antioxidante frente al radical sintético DPPH\*.

En relación al perfil de ácidos grasos, las mezclas con aceite de SV mostraron un

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

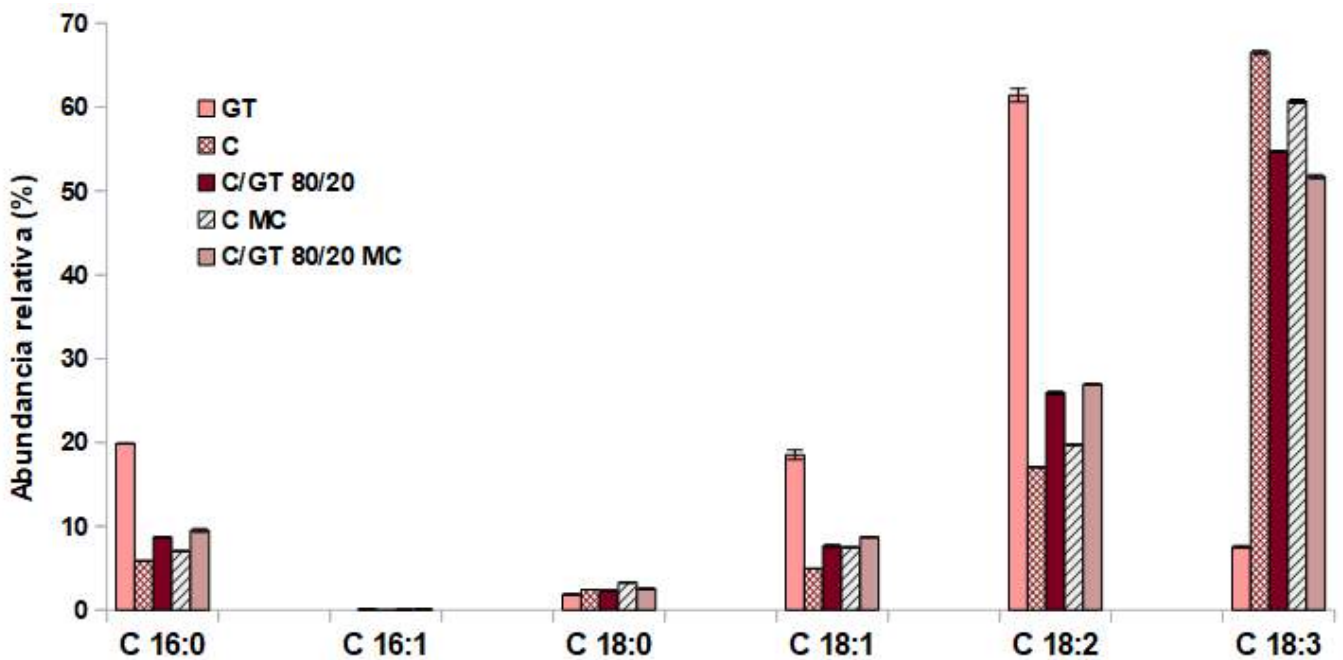
comportamiento similar al observado en la **Tabla II.3** del Capítulo II (precisamente la relación C/SV 20/80, v/v). Un incremento en la proporción de aceite de chía (relación C/SV 80/20, v/v) acarrió un aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de ácidos grasos Omega-3 (**Figura V.11A-B**), desde  $12.74 \pm 0.00$  % (C/SV 20/80 v/v) hasta  $51.34 \pm 2.80$  % (C/SV 80/20 v/v). Por su parte, el perfil de ácidos grasos del aceite de germen de trigo fue similar al estudio de Gili (2018), encontrándose importantes cantidades de ácido Linoleico ( $61.45 \pm 0.79$  %). Resultan notables los % de ácidos grasos Omega-3 en los *blends* C/SV y C/GT 80/20 (**Figura V.12**), v/v, superiores al 50%. Para la mezcla C/GT 80/20 v/v, este contenido fue del  $54.73 \pm 0.04$  %. Asimismo, no se apreciaron reducciones significativas ( $p > 0.05$ ) en el contenido de estos ácidos grasos luego del proceso de secado por atomización, coincidiendo con las observaciones realizadas en los Capítulos III (sección **3.3.3.1**) y IV (sección **4.3.2.6.1**).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.11.** Perfil de ácidos grasos para aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía y sésamo virgen, **(A)** C/SV 80/20 v/v y **(B)** C/SV 20/80 v/v.

## CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado



**Figura V.12.** Perfil de ácidos grasos para aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía y germen de trigo, C/GT 80/20 v/v.

Seguidamente, se analizó la dotación de compuestos antioxidantes naturales en todas las muestras. Los tocoferoles y lignanos han sido identificados como componentes responsables de impartir actividad antioxidante y estabilidad oxidativa (Kochhar, 2002; Martínez *et al.*, 2010). En relación al contenido de tocoferoles totales, el correspondiente al aceite de germen estuvo de acuerdo con Gili (2018) y con Zou *et al.* (2018) (3310 ppm). Este contenido es dependiente de la variedad de germen, así como del método extractivo, con lo cual se han informado rangos entre 1300 a 3839 ppm (Brandolini e Hidalgo, 2012). En relación al resto de los aceites, los contenidos fueron semejantes a los determinados en el Capítulo II (**Tabla II.4**), e inferiores ( $p \leq 0.05$ ) al del aceite de germen puro. Luego de la formulación del *oil blend* con aceite de chía, este contenido fue reducido significativamente ( $p \leq 0.05$ ) hasta  $1070.81 \pm 1.96$  ppm. A partir de la **Figura V.13**, es posible apreciar la disminución significativa ( $p \leq 0.05$ ) en las ppm como resultado del secado por atomización sólo en los siguientes tratamientos: aceite de chía con el agregado de TBHQ ( $288.55 \pm 6.58$  ppm) y mezcla C/GT 80/20, v/v ( $805.39 \pm 7.78$  ppm).

Los lignanos totales se cuantificaron en aquellas matrices formuladas con aceite de SV, tal como se realizó en el Capítulo II. No se detectaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) entre el aceite de SV y la mezcla C/SV 20/80, v/v (**Figura V.14**). Sin embargo, la reducción en el contenido de lignanos totales resultó significativa ( $p \leq 0.05$ ) en relación a la mezcla C/SV 80/20, v/v, y luego del secado por aspersion de todos los tratamientos estudiados, indicando



## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

una cierta degradación de estos compuestos luego del secado a altas temperaturas y del incremento en la superficie específica de las gotas a través de la atomización.

Los carotenoides conforman un grupo de tetraterpenoides compuestos por unidades isoprenoides. Las moléculas presentan dobles enlaces conjugados, que generalmente se encuentran en la forma *trans* (Choe y Min, 2006). Estos compuestos son comunes en aceites vegetales comestibles y en relación a su actividad antioxidante, se conocen principalmente tres mecanismos de acción: conversión del oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ) al oxígeno basal ( $^3\text{O}_2$ ), inactivación de especies sensibilizadoras y atrapamiento de radicales libres (Choe y Min, 2005). A pesar de su conocida actividad antioxidante, ampliamente informada por diversos autores (Fakourelis *et al.*, 1987; Lee y Min, 1988; Min y Boff, 2002), bajo condiciones de altas presiones parciales de oxígeno (>150 mm Hg) estos compuestos pueden comportarse como pro-oxidantes (Iannone *et al.*, 1998) (estos mecanismos se detallarán en la siguiente sección, **5.3.3.2**). En consecuencia, se determinó su contenido en aceites libres y microencapsulados. El aceite de germen de trigo presenta altas cantidades de carotenoides. Zou *et al.* (2018) informaron un contenido de 125 ppm en aceite de germen sin tratar, el cual se redujo de manera significativa hasta 82.2 ppm luego del tratamiento térmico en un horno eléctrico a 180 °C-20 min. Por otro lado, Panfili *et al.* (2003) determinaron 57.7 ppm en aceite de germen crudo. En el presente estudio, se encontraron  $79.76 \pm 0.13$  ppm en el aceite después del tratamiento térmico en estufa, lo cual se ubica cerca de los valores informados previamente. Luego del desarrollo del *oil blend* C/GT 80/20 v/v, se observó una reducción significativa ( $p \leq 0.05$ ) en esta cantidad ( $20.28 \pm 0.02$  ppm), la cual decayó aún más en las microcápsulas ( $14.15 \pm 0.05$  ppm). No obstante, el contenido de carotenoides en todas las muestras formuladas con GT resultó superior ( $p \leq 0.05$ ) al de las matrices que contienen aceite de chía (5.38-5.40 ppm), C/SV 80/20 v/v (4.40-4.44 ppm) y C/SV 20/80 v/v (1.40-1.50 ppm), en concordancia con Bodoira *et al.* (2017), Elleuch *et al.* (2007) y El Harfi *et al.* (2015).

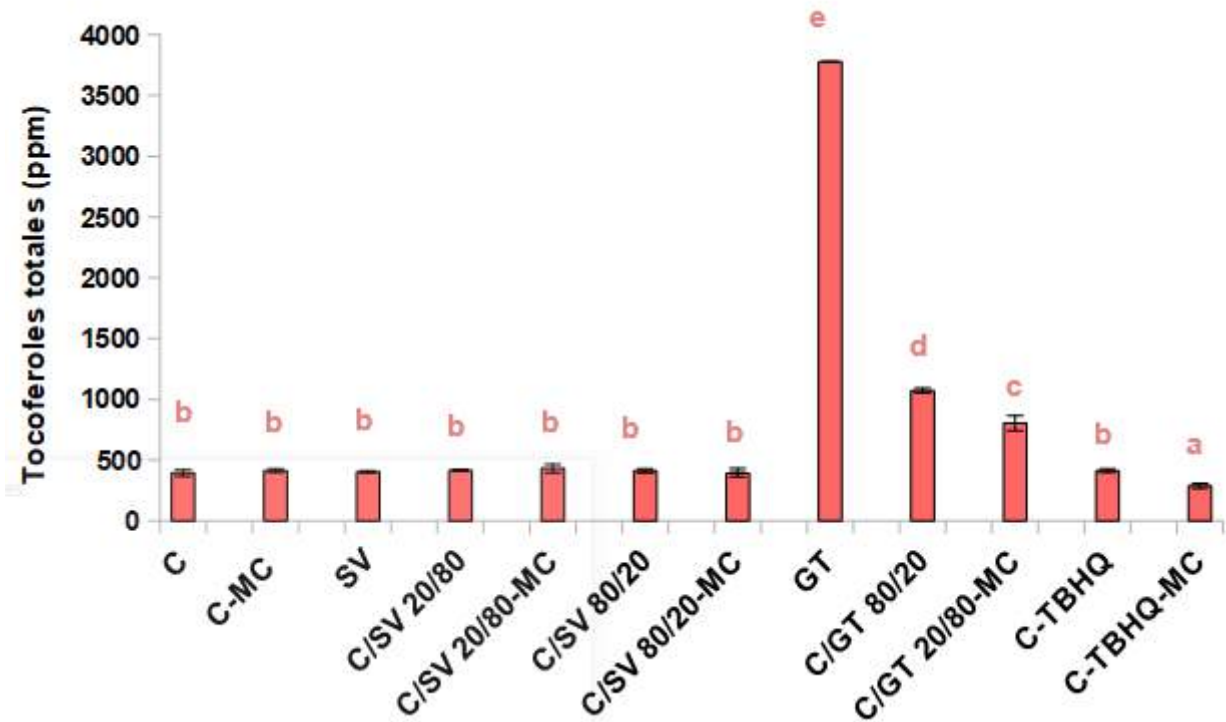
Por su parte, el ensayo DPPH' se utiliza ampliamente para la determinación de la actividad antioxidante en aceites vegetales (Bhatnagar *et al.*, 2009). Tal como se evidencia en la **Figura V.15**, el % de inhibición resultó significativamente ( $p \leq 0.05$ ) mayor, en comparación con el resto de las matrices estudiadas, para el aceite de germen de trigo, el *oil blend* C/GT 80/20 v/v (libre y microencapsulado) y el aceite de chía con el agregado de TBHQ (>90 %). En forma análoga a las observaciones realizadas en el contenido de tocoferoles totales, la actividad antirradicalaria de los sistemas se vio disminuida de manera significativa ( $p \leq 0.05$ ) luego de su atomización, a excepción de la mezcla C/GT 80/20, v/v.

Finalmente, es importante resaltar las siguientes correlaciones establecidas para los aceites originales, dentro del rango experimental analizado: actividad antioxidante vs. tocoferoles totales



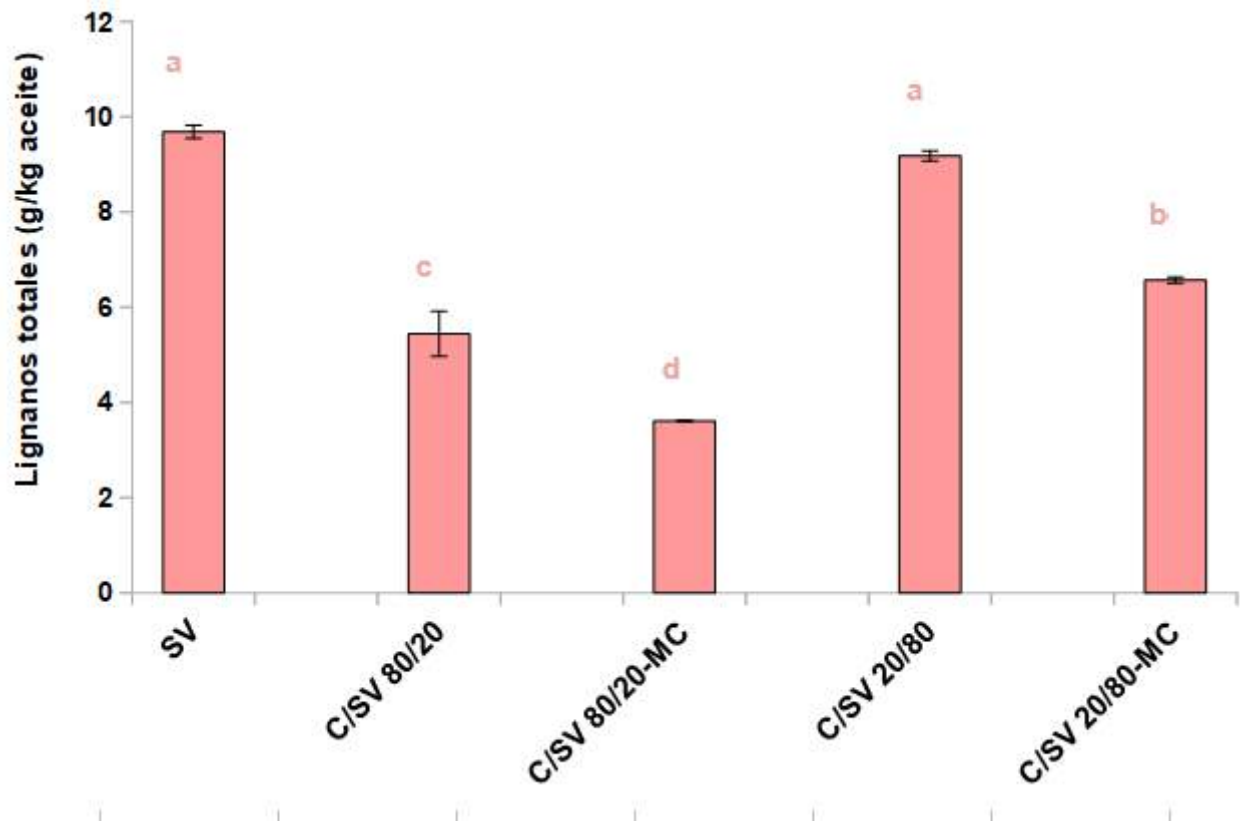
**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

( $r = 0.8217$ ,  $p = 0.0035$ ), IP vs. contenido de lignanos totales ( $r = -0.8295$ ,  $p = 0.0030$ ).



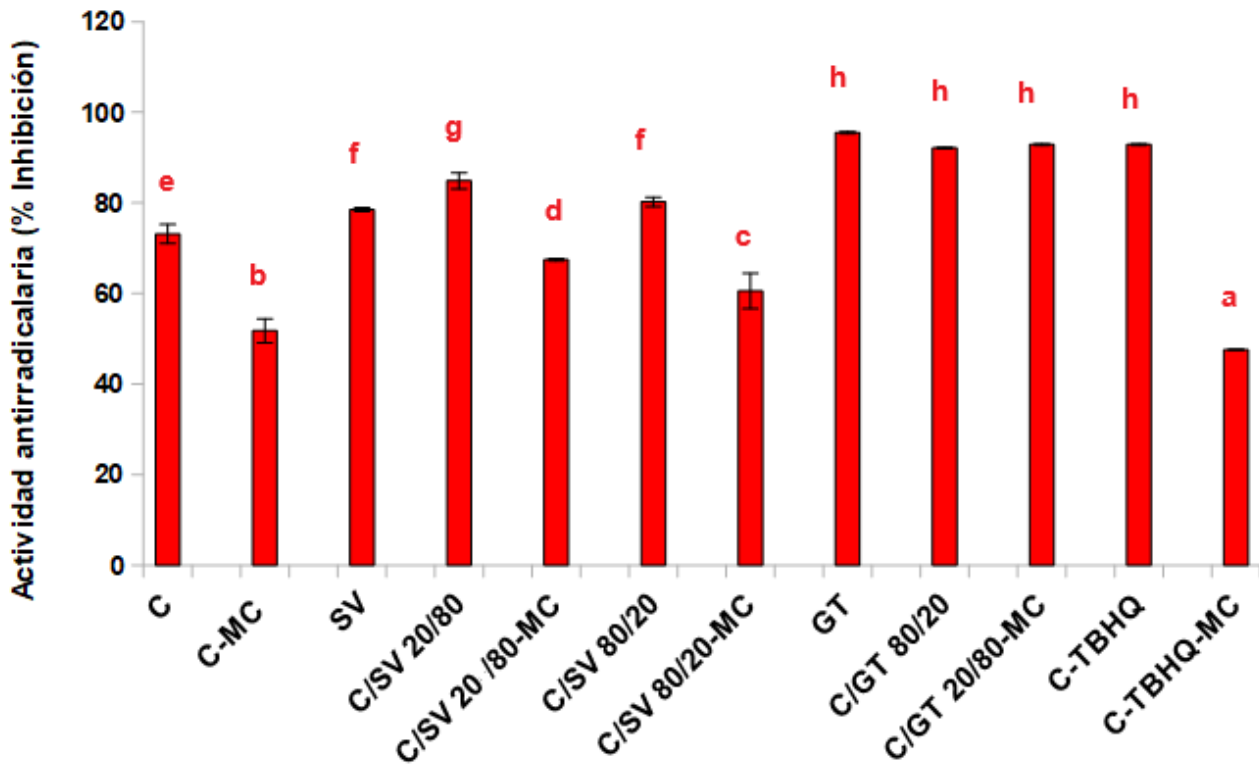
**Figura V.13.** Contenido de tocoferoles totales para aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C), sésamo virgen (SV) y germen de trigo (GT), o con agregado de TBHQ (C-TBHQ). Letras diferentes indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.14.** Contenido de lignanos totales para aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C) y sésamo virgen (SV). Letras diferentes indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ).

## CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado



**Figura V.15.** Actividad antirradicalaria (% de inhibición) de aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C), sésamo virgen (SV) y germen de trigo (GT), o con agregado de TBHQ (C-TBHQ). Letras diferentes indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ).

### 5.3.3.2 Ensayo de almacenamiento prolongado en condiciones estáticas

Las **Tablas V.6** y **V.7** muestran los valores correspondientes a la actividad acuosa, distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas y color al inicio y hacia el final del ensayo de almacenamiento, al igual que para los microencapsulados formulados sólo con aceite de chía. En relación a estas propiedades, y en líneas generales, no se apreciaron grandes diferencias entre aceites encapsulados mediante secado por atomización y empleando la relación 1/1 APS/GA p/p para el material de pared.

La evolución del índice de peróxido para los polvos con *oil blends*, o con aceite de chía-TBHQ, se muestran a lo largo de las **Figuras V.16-V.17**. Por su parte, los valores de tiempo de inducción se representan en la **Figura V.18**. En relación al desarrollo de compuestos de oxidación primaria, resulta destacable el incremento ( $p \leq 0.05$ ) de los mismos en las mezclas formuladas con

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

aceite de germen de trigo (**Figura V.16**), a pesar del contenido de tocoferoles presente y su actividad antioxidante frente al radical sintético. El segundo aspecto notable es la reducción significativa ( $p \leq 0.05$ ) en el tiempo de inducción del tratamiento C-TBHQ luego de la microencapsulación, no obstante, el índice de peróxido fue menor respecto al aceite de chía microencapsulado (**Figuras V.17 y V.18**). El resto de los tratamientos, es decir, las mezclas entre aceites de chía y SV, presentaron los contenidos de peróxidos más bajos ( $p \leq 0.05$ ), los cuales resultaron inferiores a 5 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite hacia el final del ensayo.

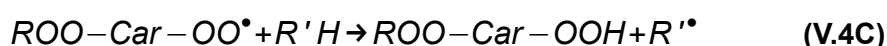
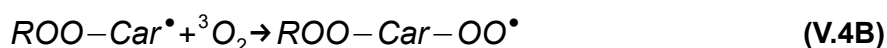
En relación al aceite de germen de trigo, no se encontraron referencias en la literatura abierta acerca de la microencapsulación de este aceite, formando parte de un *oil blend*. Entre las investigaciones que abordan la encapsulación del aceite de GT, no se menciona al secado por atomización dentro de la metodología de preparación. Más bien, se recurre a la emulsificación y a la liofilización (Chan *et al.*, 2000; Gabor *et al.*, 1997; Karadeniz *et al.*, 2018). Por tanto, los resultados de estabilidad no son estrictamente comparables.

Los posibles mecanismos implicados en el desarrollo de compuestos de oxidación en la mezcla C/GT 80/20 v/v microencapsulada, pueden tener origen en dos fuentes. Por un lado, el  $\alpha$ -tocoferol, el isómero más abundante dentro de los tocoferoles totales del aceite de germen (Gili, 2018; Zou *et al.*, 2018). Los tocoferoles, principalmente el  $\alpha$ -tocoferol, pueden comportarse como pro-oxidantes en aceites vegetales cuando se encuentran en altas concentraciones propagando la cadena de radicales libres. No obstante, este comportamiento depende del contenido de hidroperóxidos iniciales en el aceite (Choe y Min, 2006). Se han informado tendencias muy opuestas. Por ejemplo, en etapas tempranas de autooxidación en aceite de oliva, el agregado de 100 ppm de  $\alpha$ -tocoferol incrementó la velocidad de oxidación. Sin embargo, la oxidación del aceite decayó mediante el agregado de  $\alpha$ -tocoferol cuando el contenido inicial de hidroperóxidos fue de 15 meq.O<sub>2</sub>/kg aceite (Blekas *et al.*, 1995). Asimismo, la actividad pro-oxidante del  $\alpha$ -tocoferol disminuyó con el incremento de la temperatura, aún a altas concentraciones (Marinova y Yanishlieva, 1992). También se ha reportado el efecto pro-oxidante en sistemas dispersos, a partir de la identificación de dos productos de oxidación derivados: un dímero del  $\alpha$ -tocoferol y una quinona ( $\alpha$ -tocoferilquinona) (Cillard *et al.*, 1980). Por ejemplo, O' Dwyer *et al.* (2012) observó un incremento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de hidroperóxidos de emulsiones O/W y O/W/O ricas en ácidos grasos Omega-3, luego de la incorporación de 250 ppm de este compuesto. Como es posible apreciar, el comportamiento es altamente dependiente de la concentración de los tocoferoles, de la calidad química inicial del aceite, así como de su superficie específica (libre o emulsificado). Un antecedente más próximo es la investigación llevada a cabo por Bodoira (2014), quien evaluó el efecto de distintas concentraciones (50, 100, 150, 200, 250, 500, 600, 700 y 800

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

ppm) de una mezcla comercial de tocoferoles, sobre la estabilidad oxidativa de aceite de chía con una buena calidad química inicial (sin hidroperóxidos detectados). No se observó un efecto protector considerable, ni cambios significativos en el factor de protección ( $p > 0.05$ ) (entre 1.25 y 1.39) aún para la máxima concentración estudiada, la cual resultó similar al contenido de tocoferoles totales en las microcápsulas de C/GT 80/20 v/v ( $805.39 \pm 7.78$  ppm). En función de este antecedente, quizás el papel de los tocoferoles, en la mayor oxidación del *blend* C/GT microencapsulado, no sea el predominante.

El segundo mecanismo posible, que puede explicar el desarrollo de peróxidos representado en la **Figura V.16**, se encuentra asociado a un efecto de *bleaching* del contenido de carotenoides en la mezcla C/GT 80/20, v/v luego de su atomización. En efecto, este contenido se vio reducido ( $p \leq 0.05$ ) desde  $20.28 \pm 0.02$  ppm a  $14.15 \pm 0.05$  ppm luego del secado por atomización. Las cantidades resultaron significativamente superiores ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con el resto de las matrices, con lo cual existen mayores probabilidades de participación de estos compuestos en mecanismos pro-oxidantes. Particularmente, la actividad pro-oxidante de los carotenoides, incluidos el licopeno, la luteína y el  $\beta$ -caroteno, se ha descrito en condiciones de alta concentración de compuestos y grandes presiones parciales de oxígeno (Eghbaliferiz e Iranshahi, 2016). De acuerdo a Iannone *et al.* (1998), el  $\beta$ -caroteno puede reaccionar con un radical peroxilo, rindiendo un radical nuevo peroxi-caroteno (ROO-Car $^{\bullet}$ ) (**Ec. V.4A**). Esta última reacción se produce normalmente a una presión parcial de oxígeno superior a 150 mm Hg. Seguidamente, el radical peroxi-caroteno reacciona con el oxígeno triplete ( $^3O_2$ ) (**Ec. V.4B**), y luego con otras moléculas lipídicas (R'H), produciendo una mayor cantidad de radicales alquílicos (R' $^{\bullet}$ ) y amplificando la reacción en cadena (**Ec. V.4C**) (Iannone *et al.*, 1998). Por tanto, este mecanismo podría explicar los fenómenos de oxidación en microcápsulas formuladas con la mezcla C/GT 80/20, v/v:



En cuanto a la actividad del TBHQ luego de la emulsificación y atomización, si bien se observó un menor desarrollo de compuestos de oxidación primaria en comparación con el aceite de chía microencapsulado (**Figura V.17**), no se detectaron grandes incrementos en el tiempo de

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

inducción, tanto al inicio como al final del almacenamiento. En efecto, los valores de TI al comienzo del ensayo fueron  $7.35 \pm 0.11$  h y  $8.37 \pm 0.23$  h para las microcápsulas con aceite de chía y aceite de chía-TBHQ, respectivamente. Por su parte, al concluir el ensayo, los valores registrados fueron  $2.89 \pm 0.05$  h y  $4.25 \pm 0.03$  h para las microcápsulas con aceite de chía y aceite de chía-TBHQ, respectivamente (**Figura V.18**). Esta actividad del antioxidante sintético en los polvos resultó inferior a la esperada, sobre todo teniendo en cuenta el TI del aceite de chía-TBHQ sin encapsular ( $14.75 \pm 0.13$  h y  $11.37 \pm 0.30$  h para el inicio y final del almacenamiento, respectivamente).

Los resultados obtenidos para el TBHQ se podrían explicar según la *paradoja polar*. De acuerdo a esta teoría, los antioxidantes lipofílicos son más efectivos en emulsiones tipo O/W que en aceites libres frente a fenómenos de oxidación (Shahidi y Zhong, 2011). Los componentes lipídicos y no lipídicos (antioxidantes y pro-oxidantes) se distribuyen entre las distintas partes de una emulsión (gotitas de aceite, fase continua, interfaz agua/aceite) de acuerdo a su solubilidad y tensión superficial, que a su vez se encuentran determinadas por la estructura química y polaridad (Chaiyasit *et al.*, 2007). De este modo, la mayor efectividad de los antioxidantes lipofílicos en emulsiones O/W se debe a la gran afinidad de los mismos por la interfaz agua/aceite. Los compuestos no polares o anfifílicos con un bajo HLB se disponen en la interfaz, conformando una membrana protectora alrededor de las gotas de aceite, mientras que los antioxidantes hidrofílicos se disponen principalmente en la fase continua. Los radicales libres son inactivados en la interfaz, antes de que puedan cruzar la membrana protectora e ingresar al seno de la fase lipídica (Shahidi y Zhong, 2011). A pesar de que estos fenómenos han sido respaldados por varios investigadores (Cuvelier *et al.*, 2000; Huang *et al.*, 1996, 1997), existen otros factores, relacionados a la composición de las emulsiones, que podrían explicar la menor actividad en relación a la esperada. Por ejemplo, el tipo y cantidad de emulsionantes utilizados puede modificar la relación polaridad-efectividad propuesta por la paradoja polar. Más precisamente, el emulsionante puede alterar la repartición del antioxidante entre los componentes del sistema disperso. Si los emulsionantes empleados presentan una gran actividad interfacial (como en el caso de las proteínas de soja estudiadas), estos conforman rápidamente una membrana alrededor de las gotas, dejando menos área disponible para los antioxidantes. En otras palabras, ambos compuestos compiten por su localización en la interfaz, donde las reacciones de oxidación prevalecen (Shahidi y Zhong, 2011). A su vez, se ha demostrado que en situaciones de alta concentración de emulsionantes, estos pueden conformar miscelas que atrapan a los compuestos antioxidantes, acarreándolos hacia la fase continua y reduciendo su actividad (Oehlke *et al.*, 2010; Shahidi y Zhong, 2011).

De acuerdo a la composición de las emulsiones preparadas y deshidratadas en este estudio,

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

es probable que las revisiones hechas a la paradoja polar, y discutidas en el párrafo anterior, expliquen los resultados observados en los polvos que contienen aceite de chía-TBHQ. Asimismo, otros autores informaron resultados similares a los del presente estudio. En emulsiones O/W formuladas con aceite de pescado y Tween-80, Shi *et al.* (2020) explicaron que el agregado de  $\alpha$ -tocoferol o de TBHQ (1 % p/p respecto a la masa total de emulsión), no ralentizó de la manera esperada el desarrollo de hidroperóxidos durante un período de almacenamiento de 9 días. Los autores compararon la actividad de estos compuestos (controles positivos) frente a la del extracto de *Enteromorpha prolifera*, y este último resultó superior. De modo similar, en emulsiones O/W con aceite de pescado, Kindleysides *et al.* (2012) demostraron que la actividad del antioxidante BHT fue inferior a la de extractos lipídicos de algas marinas.

Hacia el final del ensayo de almacenamiento, únicamente los productos preparados con las mezclas de C/SV o con chía-TBHQ, desarrollaron un contenido de hidroperóxidos inferior a 8 meq.O<sub>2</sub>/kg aceite (**Figura V.17**). Además, exhibieron tiempos de inducción significativamente mayores ( $p \leq 0.05$ ) a los del aceite de chía original y microencapsulado (**Figura V.18**).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.6.** Cambios en actividad acuosa y distribución de tamaño en polvos almacenados durante tres meses.

<b>Tratamiento</b>	<b><math>a_{Wi}</math> 25°C</b>	<b><math>a_{Wf}</math> 25°C</b>	<b>D [4,3]<sub>i</sub></b>	<b>D [4,3]<sub>f</sub></b>	<b>Span<sub>i</sub></b>	<b>Span<sub>f</sub></b>
<b>C-TBHQ</b>	0.256 <sup>CA</sup> ±0.000	0.350 <sup>CB</sup> ±0.000	10.38 <sup>AA</sup> ±0.04	11.20 <sup>AB</sup> ±0.20	0.96 <sup>AA</sup> ±0.00	0.97 <sup>AA</sup> ±0.03
<b>C/SV 80/20</b>	0.210 <sup>AA</sup> ±0.000	0.310 <sup>AB</sup> ±0.001	10.31 <sup>AA</sup> ±0.26	12.59 <sup>BB</sup> ±0.11	0.95 <sup>AA</sup> ±0.01	1.12 <sup>BB</sup> ±0.02
<b>C/SV 20/80</b>	0.211 <sup>BA</sup> ±0.000	0.370 <sup>DB</sup> ±0.002	10.34 <sup>AA</sup> ±0.75	11.08 <sup>AA</sup> ±0.04	1.34 <sup>BA</sup> ±0.08	1.32 <sup>CA</sup> ±0.01
<b>C/GT 80/20</b>	0.279 <sup>DA</sup> ±0.001	0.336 <sup>BB</sup> ±0.001	10.90 <sup>AA</sup> ±0.08	12.29 <sup>BB</sup> ±0.08	0.98 <sup>AA</sup> ±0.01	1.12 <sup>BB</sup> ±0.00

Los subíndices *i* y *f* significan “inicial” y “final” (después de 3 meses), respectivamente;  $a_{W 25^{\circ}C}$ , actividad de agua a 25 °C; D [4,3], diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ ); *Span* (-). C: aceite de chía; TBHQ: Terbutil Hidroquinona; SV: aceite de sésamo virgen; GT: aceite de germen de trigo; *oil blends* (v/v). Valores medios (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre polvos. Letras mayúsculas en cada fila indican diferencia significativa entre los períodos inicial y final.



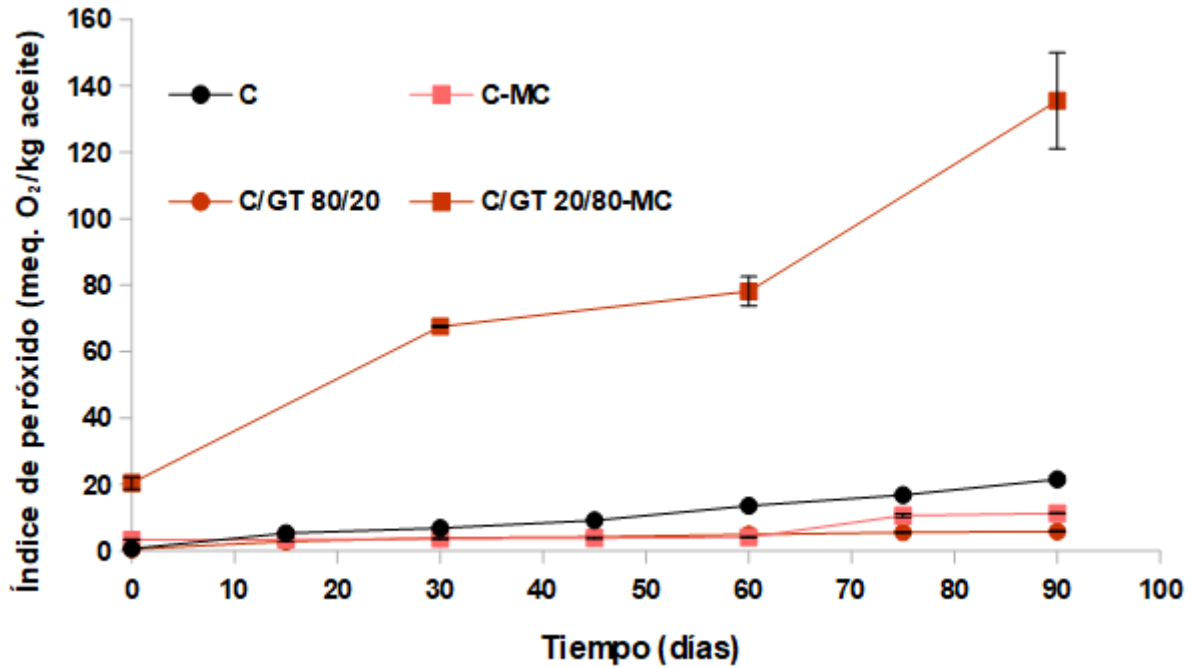
**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

**Tabla V.7.** Cambios en variables relacionadas al color de polvos almacenados durante tres meses.

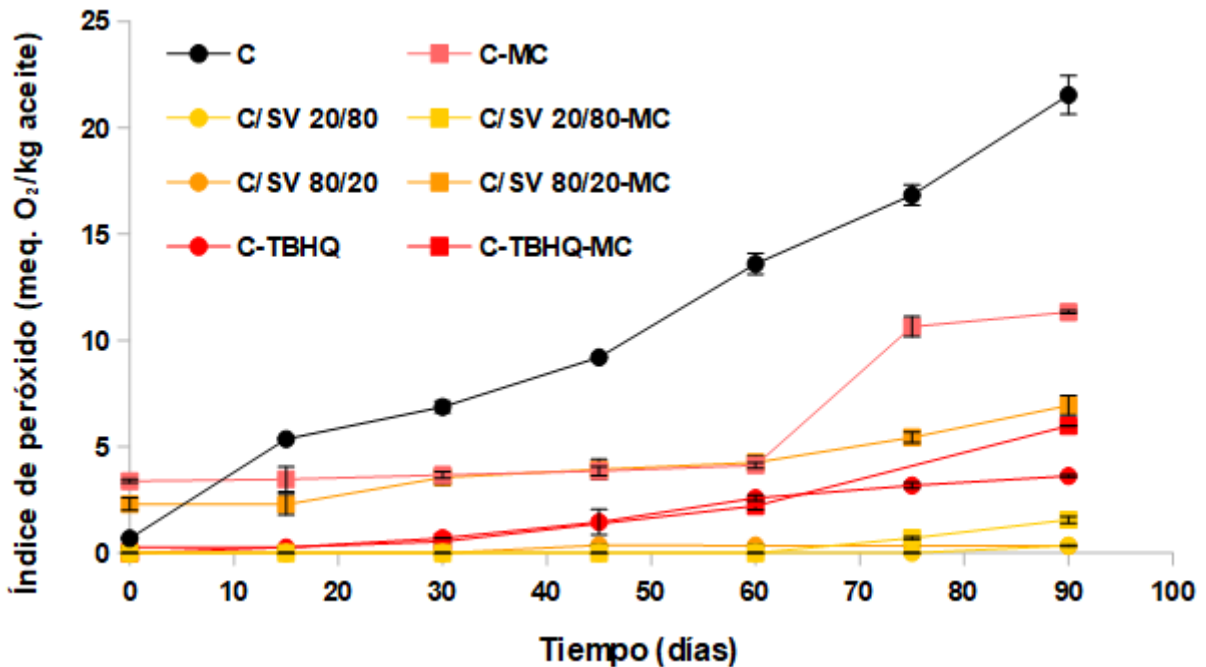
<b>Tratamientos</b>	<b><math>L_i</math></b>	<b><math>L_f</math></b>	<b><math>a_i</math></b>	<b><math>a_f</math></b>	<b><math>b_i</math></b>	<b><math>b_f</math></b>	<b><math>WI_i</math></b>	<b><math>WI_f</math></b>	<b><math>YI_i</math></b>	<b><math>YI_f</math></b>	<b><math>\Delta E</math></b>
<b>C-TBHQ</b>	92.38 <sup>aA</sup> ± 0.12	90.79 <sup>aB</sup> ± 0.01	0.01 <sup>aA</sup> ± 0.00	0.66 <sup>cB</sup> ± 0.01	11.16 <sup>bA</sup> ± 0.06	12.71 <sup>bB</sup> ± 0.09	58.89 <sup>bA</sup> ± 0.31	52.64 <sup>aB</sup> ± 0.23	17.26 <sup>bA</sup> ± 0.12	20.01 <sup>bB</sup> ± 0.14	1.32 <sup>a</sup> ± 0.18
<b>C/SV 80/20</b>	92.29 <sup>aA</sup> ± 0.19	91.47 <sup>abA</sup> ± 0.37	0.22 <sup>bA</sup> ± 0.01	0.46 <sup>bB</sup> ± 0.01	11.30 <sup>bA</sup> ± 0.23	12.54 <sup>bB</sup> ± 0.06	58.39 <sup>bA</sup> ± 0.87	53.85 <sup>bB</sup> ± 0.20	17.49 <sup>bA</sup> ± 0.39	19.58 <sup>bB</sup> ± 0.01	1.52 <sup>a</sup> ± 0.14
<b>C/SV 20/80</b>	92.87 <sup>bA</sup> ± 0.09	91.89 <sup>bB</sup> ± 0.11	0.01 <sup>aA</sup> ± 0.00	0.32 <sup>aB</sup> ± 0.02	10.61 <sup>aA</sup> ± 0.16	11.66 <sup>aB</sup> ± 0.26	61.03 <sup>cA</sup> ± 0.58	56.90 <sup>cB</sup> ± 0.68	16.33 <sup>aA</sup> ± 0.27	18.13 <sup>aB</sup> ± 0.58	1.48 <sup>a</sup> ± 0.09
<b>C/GT 80/20</b>	92.61 <sup>abA</sup> ± 0.03	91.53 <sup>abA</sup> ± 0.42	0.17 <sup>bA</sup> ± 0.00	0.33 <sup>aB</sup> ± 0.01	12.17 <sup>cA</sup> ± 0.04	12.85 <sup>bB</sup> ± 0.03	56.10 <sup>aA</sup> ± 0.10	52.96 <sup>abB</sup> ± 0.32	18.77 <sup>cA</sup> ± 0.06	20.06 <sup>bB</sup> ± 0.04	1.30 <sup>a</sup> ± 0.03

Los subíndices *i* y *f* significan "inicial" y "final" (después de 3 meses), respectivamente; coordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, *whiteness index*; YI, *yellowness index*;  $\Delta E$ , índice de cambio de color (-). C: aceite de chía; TBHQ: Terbutil Hidroquinona; SV: aceite de sésamo virgen; GT: aceite de germen de trigo; *oil blends* (v/v). Valores medios (n = 3) ± desvío estándar. Letras minúsculas distintas en cada columna indican diferencia estadísticamente significativa (p≤0.05) entre polvos. Letras mayúsculas en cada fila indican diferencia significativa entre los períodos inicial y final.

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

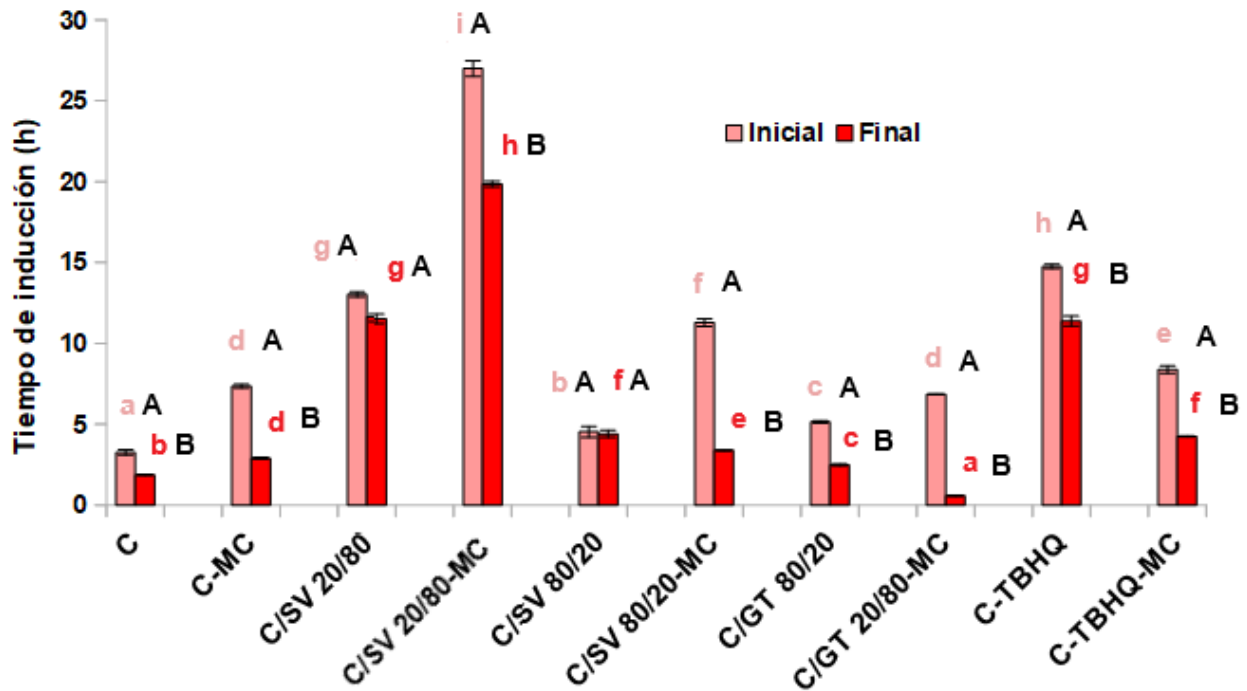


**Figura V.16.** Evolución del índice de peróxidos en aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C) y germen de trigo (GT).



**Figura V.17.** Evolución del índice de peróxidos en aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C) y sésamo virgen (SV), o con agregado de TBHQ (C-TBHQ).

**CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**



**Figura V.18.** Tiempo de inducción de aceites y microencapsulados (MC) formulados con la mezcla de aceites de chía (C), germen de trigo (GT) y sésamo virgen (SV), o con agregado de TBHQ (C-TBHQ). Las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) para cada tiempo (inicial y final) se encuentran señaladas con un color único. Las letras minúsculas indican diferencias significativas entre tratamientos. Las letras mayúsculas en negrita muestran diferencias significativas entre los tiempos inicial y final para cada tratamiento.

#### 5.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Se evaluó el comportamiento frente a fenómenos de deterioro oxidativo de *oil blends* formulados con C/SV en dos proporciones (80/20 y 20/80, v/v), C/GT (80/20 v/v) y de aceite de chía con el agregado del antioxidante sintético TBHQ (control positivo). Este análisis se llevó a cabo a través de un ensayo exploratorio en condiciones de *Schaal oven test*, con el objeto de corroborar una potencial estabilidad oxidativa mejorada en comparación con el aceite original. De esta manera, resultó posible plantear la formulación de microencapsulados ricos en ácidos grasos Omega-3, y con una mayor resistencia a fenómenos de deterioro oxidativo que aquella observada en los productos obtenidos y estudiados a lo largo de los dos capítulos anteriores.
- Hacia el final del *Schaal oven test*, todos los aceites a encapsular exhibieron una mejor estabilidad oxidativa que el aceite de chía original, con contenidos de peróxidos por debajo de los 5 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite.
- Seguidamente, se realizó un ensayo de almacenamiento prolongado exploratorio, para el aceite de chía microencapsulado con dos formulaciones del material de pared (relaciones APS/GA 1/1 y 2/1 p/p), y utilizando dos tecnologías de secado, a saber, liofilización y secado por atomización.
- Los polvos preparados mediante liofilización exhibieron un aspecto amarillento y se caracterizaron por una gran porosidad, apariencia microscópica irregular y escamosa, por una amplia distribución de tamaños, un alto contenido de aceite superficial, y una estabilidad oxidativa inferior respecto a los productos obtenidos a través del secado por atomización. Asimismo, la relación 2/1 APS/GA p/p rindió polvos con el mayor contenido de hidroperóxidos, de manera similar a las observaciones del Capítulo III. En función de estos hechos, las futuras microcápsulas se prepararon mediante secado por atomización y utilizando la relación 1/1 APS/GA p/p en el material de pared.
- Se sometieron nuevos polvos a un ensayo de almacenamiento prolongado. Los aceites estuvieron conformados por *oil blends* o aceite de chía-TBHQ.
- Si bien el contenido de hidroperóxidos en las microcápsulas con aceite de chía-TBHQ fue inferior en relación a las que poseían sólo aceite de chía, el tiempo de inducción de los primeros productos resultó significativamente menor ( $p \leq 0.05$ ) respecto al aceite-TBHQ antes de su emulsificación y secado por atomización.
- A futuro, se precisan análisis más específicos en relación al mecanismo de acción del antioxidante sintético TBHQ en sistemas dispersos, procurando dilucidar la distribución del antioxidante entre las distintas fases que componen los sistemas.

## **CAPÍTULO V – Análisis de las propiedades físico-químicas y de la estabilidad oxidativa de microcápsulas con aceite de chía bajo condiciones de almacenamiento prolongado**

- Luego de la microencapsulación, el contenido de peróxidos del *oil blend* C/GT se vio notablemente aumentado. Esto último se vio acompañado por una disminución significativa ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de carotenoides. Posiblemente, estos compuestos se encuentren implicados en mecanismos pro-oxidantes, amplificadores de la cadena de oxidación, bajo las condiciones de emulsificación y secado por atomización.
- Investigaciones posteriores requieren un análisis más detallado en relación a la influencia de los componentes minoritarios de los aceites sobre la estabilidad oxidativa de los microencapsulados. Particularmente, se deberá profundizar sobre el papel del  $\alpha$ -tocoferol y de los carotenoides en la oxidación de los lípidos que conforman la fase dispersa de emulsiones O/W.
- Luego de tres meses, las muestras C/SV 80/20 v/v, C/SV 20/80 v/v y aceite de chía-TBHQ microencapsulados desarrollaron un contenido de hidroperóxidos inferior a 8 meq.O<sub>2</sub>/kg aceite.
- Finalmente, entre las mezclas formuladas con aceite de chía y SV, C/SV 20/80 v/v rindió productos con la mejor estabilidad oxidativa hacia el final del ensayo.

## ***CAPÍTULO VI***

---

# **Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

### 6.1 INTRODUCCIÓN

El aceite de chía representa la fuente vegetal más rica en ácidos grasos Omega-3 conocida en la actualidad (Bodoira *et al.*, 2017; Ixtaina *et al.*, 2012). Sin embargo, dada la estructura poli-insaturada de sus ácidos grasos, se torna susceptible a procesos de deterioro oxidativo, tal como se ha discutido a los largos de los Capítulos II a V. Entre las estrategias tendientes a prevenir o retardar los procesos de deterioro de grasas y aceites, es posible mencionar algunas de las exploradas a lo largo de estos capítulos: incorporación de antioxidantes (Bodoira *et al.*, 2017; Ixtaina *et al.*, 2012; Martínez *et al.*, 2013), formulación de mezclas con otros aceites vegetales más estables (*oil blends*) y microencapsulación en diversas matrices de biopolímeros (González *et al.*, 2016; Us-Medina *et al.*, 2018). Esta última estrategia como barrera frente al oxígeno, calor, luz y humedad ha sido ampliamente estudiada por numerosos autores y para diversos principios activos de interés no sólo alimenticio, sino también cosmético, farmacéutico y agronómico (Edrisi Sormoli y Langrish, 2015). Dentro de las diferentes tecnologías de microencapsulación que se encuentran disponibles, la operación de secado por aspersion constituye quizás la más ampliamente difundida (Bakry *et al.*, 2015; Edrisi Sormoli y Langrish, 2015, 2016), como se ha demostrado fundamentalmente en los Capítulos IV y V. Si bien es posible encontrar varios artículos sobre encapsulación de aceite de chía mediante secado por atomización, no existen referencias en la literatura abierta acerca de aproximaciones sistemáticas aplicadas para su escalado.

Numerosos procesos en los cuales tienen lugar cambios químicos y microbiológicos, de manera simultánea a la transferencia de momento, calor y masa, son dependientes de la escala (Zlokarnik, 2003a). El secado por atomización constituye una operación unitaria en la que los fenómenos de transferencia ocurren simultáneamente, y su complejidad hace difícil el escalado únicamente a través del análisis dimensional (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016). Por un lado, el movimiento de las gotas/partículas dentro de la cámara depende del patrón de flujo de aire. A su vez, las propiedades físicas esenciales de las gotas/partículas cambian continuamente, igual que las condiciones de secado. En consecuencia, el escalado directo se vuelve desafiante, dada la no linealidad de los fenómenos (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016; Oakley, 1994). Debido a estas dificultades, los secadores se han diseñado y construido durante años en base a reglas derivadas de la experiencia en plantas pre-existentes (Masters, 1979; Oakley, 1994; Zlokarnik, 2003b). No obstante, existen cada vez más investigaciones que tienden a sistematizar el escalado, en lugar de realizar una aproximación mediante prueba y error. Por ejemplo, se ha recurrido al concepto de espacio de diseño termodinámico, basado en variables de proceso fácilmente medidas y vinculadas a través de balances de masa y energía alrededor de la cámara del secador: caudales

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

de alimentación, de aire de secado y de atomización, temperaturas de entrada y salida de aire, y humedad relativa de salida del aire (Arpagaus y Schwartzbach, 2008; Dobry *et al.*, 2009). Gracias a estos balances, es posible tomar decisiones operativas en base a relaciones adimensionales útiles para el escalado, como la humedad relativa a la salida (%  $HR_s$ ) o la relación entre caudales máxicos de aire de secado/alimentación ( $M_b/M_a$ ) (Lisboa *et al.*, 2018). También se ha recurrido a aproximaciones como el diseño de experimentos (Raffin *et al.*, 2006), al modelado mecanístico acompañado de simulaciones computacionales (Li y Zbiciński, 2005), o aproximaciones *híbridas* que combinan todas estas metodologías (Poozesh y Bilgili, 2019).

En general, durante el *scale-up* se busca incrementar la velocidad y rendimiento de producción. Además, se pretende preservar ciertas propiedades de los productos a través de todas las escalas analizadas (Arpagaus y Schwartzbach, 2008; Poozesh y Bilgili, 2019). De este modo, Arpagaus y Schwartzbach (2008) ejemplificaron el escalado desde un secador Büchi- B290 a un Niro Mobile Minor, procesando una alimentación con un contenido de sólidos determinado y un mismo tipo de atomizador (boquilla de fluido doble). Con el objeto de lograr los mismos valores de temperatura y humedad relativa del aire a la salida, así como tamaños y contenido de humedad de partículas similares en ambas escalas de trabajo, los autores recurrieron a balances de masa y energía simples para definir cuáles deberían ser la temperatura de ingreso de aire y la relación  $M_b/M_a$  en el equipo Niro Mobile Minor. En cuanto al mantenimiento del tamaño de gota en ambos secadores, los investigadores determinaron el caudal de aire de atomización  $M_{atom}$  (y por ende la relación  $ALR = M_{atom}/M_a$ ) necesario en Niro Mobile Minor, a partir de curvas provistas por los fabricantes de los atomizadores.

Con un enfoque muy similar al del párrafo anterior, en el presente capítulo se pretendió realizar una aproximación al escalado del proceso de secado por atomización, para la microencapsulación de aceite de chía, desde un equipo Büchi- B290 (escala laboratorio) a un Niro Production Minor (escala piloto). Se procedió de acuerdo a un método estándar utilizado para el escalado del secado por atomización en la industria (tanto por fabricantes como usuarios): incrementar el caudal de alimentación de manera proporcional al máximo caudal de secado permitido, de forma tal que la temperatura del aire a la salida sea parecida en ambas escalas con sólo realizar pequeños ajustes sobre la temperatura de ingreso de aire. Esto también permite observar valores afines de humedad relativa a la salida (Kemp, 2017; Poozesh y Bilgili, 2019).

De acuerdo al Capítulo IV, la temperatura del aire ejerció una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre la calidad química del aceite de chía microencapsulado. En efecto, se observaron los menores tiempo de inducción (y los mayores índices de peróxido) para el secado a 190 °C ( $T_i$ ) en el equipo a escala laboratorio. Debido estos resultados, durante el escalado se procuró mantener



## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

la temperatura de ingreso de aire en 130 y 160 °C, y la correspondiente temperatura de salida en el rango observado en el Capítulo IV, entre 70 y 90 °C, tal como se muestra en la **Figura VI.1**. Para sostener estas temperaturas, y en función de los caudales de aire de secado ( $M_b$ ) permitidos en el equipo Niro Production Minor, se modificaron los valores de RAL (relación aire-líquido del secador, más precisamente, entre caudales máxicos aire de secado/solvente en la alimentación).

Normalmente, cualquier estrategia de escalado del secado por atomización comienza con una caracterización exhaustiva de un proceso a menor escala (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Thybo *et al.*, 2008). Para ello, es común recurrir al diseño de experimentos (DOE), sobre todo cuando existe un escaso conocimiento acerca de la performance de la alimentación que se va a secar (Kemp, 2017). El fin perseguido es el desarrollo de modelos estadísticos a partir de un número reducido de experimentos, tal como se llevó a cabo en el Capítulo IV. No obstante, el espacio de diseño creado a pequeña escala puede no ser aplicable a escalas mayores, fundamentalmente debido a diferencias geométricas de los equipos, en los atomizadores, en el tiempo de residencia, etc. En consecuencia, una práctica usual es la re-validación del diseño luego del escalado (Al-Khattawi *et al.*, 2018). De este modo, el **primer objetivo (Figura VI.1)** de este capítulo fue evaluar, a través de un diseño de experimentos en un secador de mayor escala, Niro Production Minor, el efecto de las temperaturas de ingreso ( $T_i$ ) y salida ( $T_s$ ) de aire sobre: variables relacionadas al proceso de secado (caudal de alimentación, rendimiento de sólidos, eficiencia térmica) y propiedades físico-químicas y morfológicas de los polvos obtenidos. A continuación, el **segundo objetivo** se centró en la optimización del proceso de secado a escala piloto, para la microencapsulación de aceite de chía. Luego de la re-validación del espacio de diseño, el **tercer objetivo** fue estudiar el efecto de la temperatura de ingreso de aire y de los valores de RAL, sobre el rendimiento de sólidos y la eficiencia térmica tanto a escala laboratorio como piloto. Al utilizar el concepto de RAL, es posible comparar las características del proceso de secado por aspersión en ambas escalas, a pesar de las diferencias en la geometría y, por ende, en el patrón de flujo de aire (Schmitz-Schug *et al.*, 2013).

Finalmente, a modo de conclusión y resumen de los aspectos abordados en los Capítulos IV y VI, se llevó a cabo una comparación de rendimientos de proceso y propiedades físico-químicas de los productos obtenidos en los tres secadores estudiados (Büchi- B290, Niro Mobile Minor y Niro Production Minor).

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

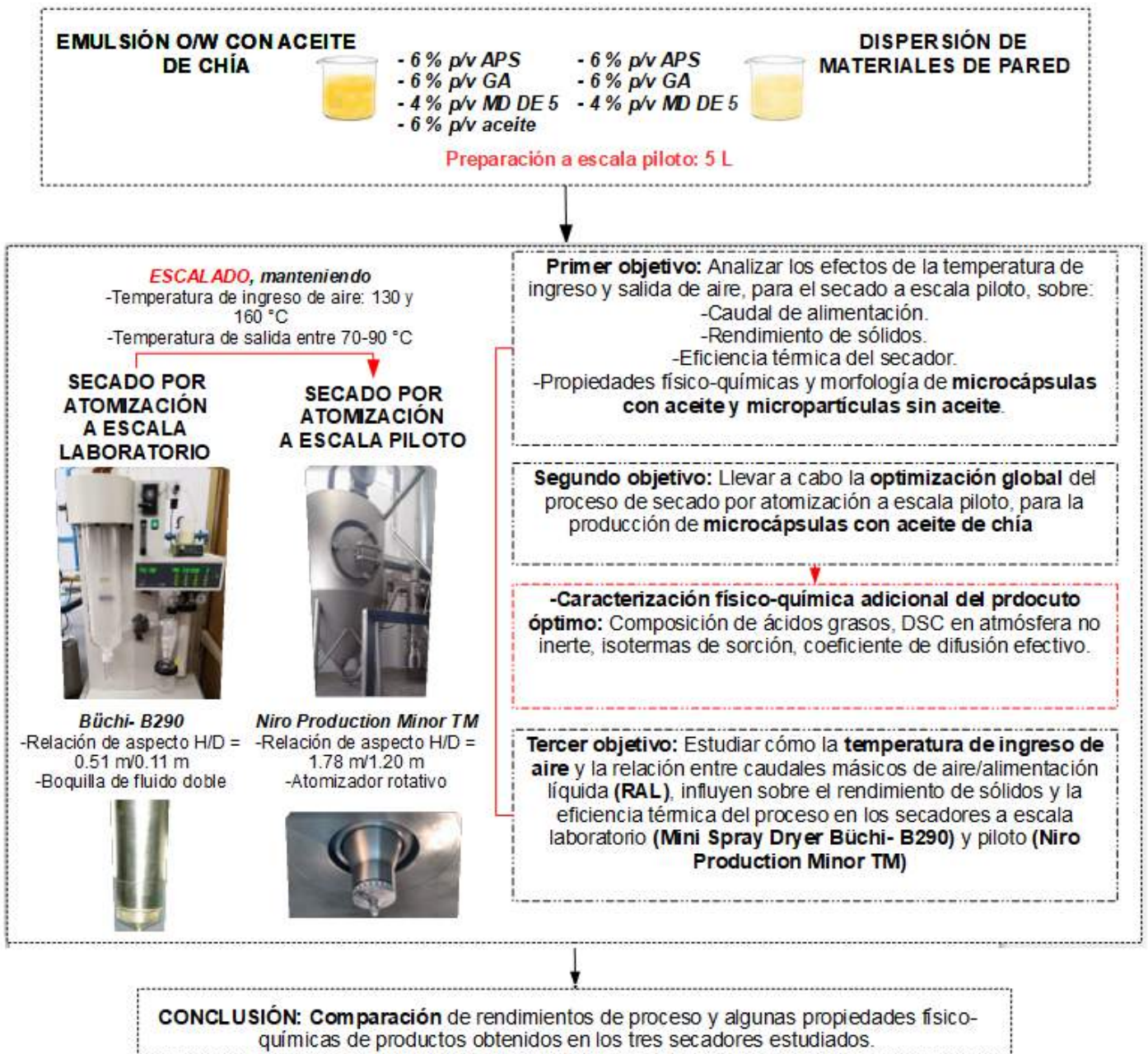


Figura VI.1. Organización del Capítulo VI.

## **6.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **6.2.1 Materiales**

Las semillas de chía se obtuvieron de Cartago Group (Madrid, España). El aislado de proteína de soja (APS) EXPRO™ 510A con 90% de proteína en peso seco y sin grasa se adquirió de Singlory Health Food (Sintra, Portugal); la goma arábiga (GA) y la maltodextrina (MD) se compraron a Roquette (Roquette, Laisa España S.A., Valencia, España). Se empleó *n*-hexano, éter de petróleo, ácido cítrico grado analítico, hidróxido de sodio y cloruro de sodio (PanReac, AppliChem, ITW Reagents, Iberia). Las enzimas  $\alpha$ -amilasa, pepsina y pancreatina se adquirieron por Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Otros reactivos utilizados fueron de grado analítico o HPLC (PanReac, AppliChem, ITW Reagents, Iberia).

### **6.2.2 Extracción de aceite de chía**

La extracción se realizó a partir de semillas de chía previamente molidas y luego sometidas a un ciclo de maceración con *n*-hexano durante 24 h (extractor Armfield FT29, Inglaterra), recirculación de solvente a temperatura ambiente, también durante 24 h, y desolventización en rotavapor externo a 37 °C (BUCHI Labortechnik, Suiza). El equipo extractor consta de un recipiente de extracción (volumen de 100 L; capacidad máxima de 25 kg), un tanque de miscela, uno de agua/disolvente y otro de agua residual, un condensador de disolvente, una bomba de vacío y otra de disolvente. El material vegetal se ubica dentro del recipiente de extracción sobre una placa perforada cubierta por una malla fina, la cual posibilita el drenaje de disolvente hasta el depósito de miscela mientras se retienen los sólidos. Tanto el tanque de extracción como el de miscela poseen una base equipada con una caja de vapor indirecto para la calefacción, y el vapor procedente de ambos recipientes es llevado por conductos al condensador. Por su parte, el condensado obtenido (una mezcla de agua y disolvente) se drena al tanque de separación de agua/disolvente, que permite la separación del agua mediante un proceso gravitacional. Finalmente, el disolvente recuperado es recirculado a través de la bomba de disolvente, mientras que el agua rebosa al tanque residual desde donde es desechada.

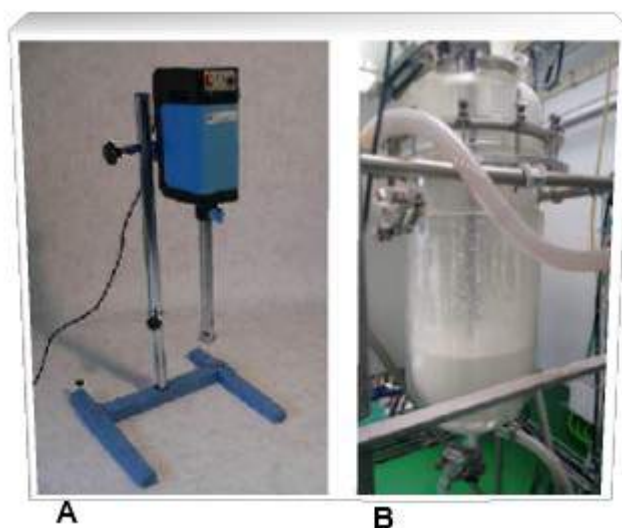
### **6.2.3 Preparación de dispersiones sin aceite y emulsiones O/W**

Las suspensiones de los biopolímeros utilizados se prepararon y acondicionaron de acuerdo a la metodología establecida en el Capítulo III (sección 3.2.2.1). Por su parte, se obtuvieron dispersiones compuestas por mezclas de materiales de pared (sin aceite de chía) y emulsiones O/W, trabajando con una relación de aislado proteico de soja/goma arábiga (APS/GA, p/p) 1/1 para la formulación de la fase continua. El procedimiento seguido es el esquematizado en la

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

**Figura III.2** y descrito en la sección **3.2.3.1** del Capítulo III. Sin embargo, ciertos equipos utilizados para la preparación de los sistemas fueron reemplazados por otros de mayor capacidad. Por ejemplo, para la homogeneización de alta velocidad se empleó un homogeneizador Ultraturrax IKA-T50 (capaz de procesar un volumen entre 250 mL y 30 L, **Figura VI.2A**) a 9000 rpm x 2 min para la mezcla de biopolímeros, y a la misma velocidad durante 2 min adicionales para la incorporación del aceite. La etapa de homogeneización de alta presión se llevó a cabo con el mismo modelo mencionado en los anteriores capítulos (homogeneizador EmulsiFlex C5). La coacervación compleja entre biopolímeros y el agregado de maltodextrina se realizó en un reactor de tanque agitado de 25 L de capacidad (10 L es el volumen mínimo para una correcta agitación, **Figura VI.2B**), el cual permite controlar la temperatura, el pH del medio y la velocidad de agitación.



**Figura VI.2.** Algunos equipos utilizados en la preparación de sistemas dispersos a escala piloto. **(A)** Homogeneizador de alta velocidad. **(B)** Reactor de tanque agitado.

Posteriormente, las emulsiones O/W se caracterizaron en términos de densidad (densímetro Densito 30PX, Mettler Toledo, EUA), tensión superficial (Sigma 701, KSV, Finlandia) y comportamiento reológico (AR2000, TA Instruments, EUA) a 25 °C, de manera similar a la descripción del Capítulo IV (secciones **4.2.2.1.2.2**, **4.2.2.1.2.3** y **3.2.3.2.3.1**, respectivamente). Adicionalmente, se determinó la distribución de tamaño de gota y la estabilidad física de las emulsiones a 25 °C, previo a su secado por atomización. La primera propiedad se estudió de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo III (sección **3.2.3.2.1**), pero utilizando un analizador Malvern MasterSizer 2000E (Reino Unido). En segundo lugar, la estabilidad física se

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

evaluó a partir del perfil de retro-dispersión de la luz (% *Back scattering*) en un analizador vertical Quick Scan (Coulter Corp., EUA), tal como se estableció en el Capítulo IV (sección 4.2.2.1.2.4).

### **6.2.4 Dispositivo de secado por atomización a escala piloto**

El proceso de secado por atomización a escala piloto se llevó a cabo en un equipo co-corriente *short-type*, o con cámara corta (SCC). El modelo es Niro Production Minor (GEA Niro, Søborg, Dinamarca), cuya relación de aspecto es  $H/D = 1.78 \text{ m}/1.20 \text{ m}$ . El área superficial (sección cilíndrica+cónica) de este secador es de  $6.20 \text{ m}^2$ . Posee un dispersor de aire ubicado en la parte superior del equipo y un atomizador giratorio, el cual consiste en una rueda de  $0.1 \text{ m}$  de diámetro ( $d$ ) con 24 paletas rectas ( $n^\circ$ ) ( $0.0055 \text{ m}$  de altura,  $h$ ). Durante todas las experiencias de secado, la velocidad de rotación se mantuvo en  $24983 \text{ rpm}$  ( $N$ ), y el caudal másico del aire de secado osciló entre  $375\text{-}390 \text{ kg/h}$  dependiendo de la temperatura de entrada.

### **6.2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DE MICROPARTÍCULAS SIN ACEITE Y MICROCÁPSULAS A ESCALA PILOTO**

El escalado de un proceso de secado por atomización exhibe una gran complejidad, en comparación con otras operaciones unitarias, dada la gran influencia que esta operación ejerce sobre las propiedades de los productos obtenidos: densidad, distribución de tamaño, redispersión, fluidez, composición, flavor y color (Genskow, 1994). A pesar de esta complejidad, numerosos autores coinciden en que, cualquiera sea la estrategia de escalado seguida, es un pre requisito poseer un conocimiento detallado del proceso y de los productos obtenidos a una menor escala de trabajo, ya sea laboratorio o piloto (Thybo *et al.*, 2008). Entre los procesos analizados en el Capítulo IV, se tomarán las experiencias llevadas a cabo en el equipo Büchi- B290 como punto de partida, dado que condujeron a mejores rendimientos de sólidos y propiedades físico-químicas de polvos, en comparación con el equipo Niro Mobile Minor. A continuación, deben identificarse aquellos parámetros de proceso necesarios para alcanzar las variables de respuesta deseadas, independientemente de la escala de trabajo (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Genskow, 1994). De manera ideal, deben coincidir los siguientes parámetros en todas las escalas (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Thybo *et al.*, 2008):

- Propiedades de la alimentación a secar, fundamentalmente, su contenido de humedad.
- Distribución de tamaño de gota atomizada.
- Contacto *spray*-aire.
- Secado de gotas (cinética de secado y tiempo de residencia).
- Separación de partículas.



## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

Si estos parámetros se mantienen, así también lo hacen las similitudes geométrica, cinemática y dinámica a través de las escalas (Thybo *et al.*, 2008). Sin embargo, esto no siempre sucede, dado que es común observar diferencias en el tamaño de partícula, morfología y contenido de humedad residual. Estas diferencias se atribuyen tanto a limitaciones relacionadas con la escala de trabajo, como a diferencias de índole práctica ligadas al diseño de la cámara de secado (Al-Khattawi *et al.*, 2018).

La etapa de atomización es considerada esencial durante el escalado. De este modo, ciertos autores basaron criterios de escalado en el mantenimiento de los valores de ALR o de los tamaños de gota atomizada (Arpagaus y Schwartzbach, 2008; Schmitz-Schug *et al.*, 2013; Thybo y Hovgaard, 2008; Thybo *et al.*, 2008). Schmitz-Schug *et al.* (2013) abordaron el escalado del secado por atomización, trabajando con los equipos Büchi- B290 y Niro Production Minor a escala laboratorio y piloto, respectivamente. Los investigadores mantuvieron la misma relación aire comprimido/alimentación (ALR) en las boquillas de fluido doble de ambos secadores. No obstante, Thybo y Hovgaard (2008) demostraron que idénticos valores de ALR en distintas escalas no siempre conducen al mismo tamaño de gota atomizada. Esto se debe fundamentalmente a dos razones: primero, el escalado requiere del uso de boquillas de mayores dimensiones; segundo, el incremento en la velocidad del aire de atomización a mayor escala conduce a un menor tamaño de gota, a pesar del idéntico ALR en ambos secadores (Thybo y Hovgaard, 2008). Aún logrando el mismo tamaño de gota, el tamaño de partícula final no siempre se mantiene. En efecto, Thybo *et al.* (2008) explicaron que este criterio por sí solo no garantiza un idéntico tamaño del producto obtenido en todas las escalas, debido a que no se tienen en cuenta las historias de temperatura y tiempos de residencia de las gotas/partículas. Los autores observaron tamaños similares en los productos, pero luego de la modificación de otras variables de proceso a mayor escala, como el caudal de alimentación. Finalmente, dado que, por sí solo, el uso de un mismo tipo de atomizador en distintas escalas no garantiza el mantenimiento del tamaño de partícula final, en el presente estudio se esperaba observar (*a priori*) diferencias en esta propiedad de los polvos, debido a la presencia de una boquilla de fluido doble (a escala laboratorio) y de un atomizador rotativo (a escala piloto).

Los equipos estudiados en este capítulo también presentan una diferencia geométrica, dada su relación de aspecto: el secador a escala laboratorio corresponde a un *tall-type*, mientras que el segundo secador es un *short-type*. A pesar de ello, Schmitz-Schug *et al.* (2013) escalaron el proceso de obtención de leche en polvo infantil utilizando los mismos equipos a escala laboratorio y piloto.

Asimismo, la trayectoria de las gotas/partículas en los secadores es diferente, a causa de

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

los atomizadores disponibles. Primero, las gotas que emergen de una boquilla de fluido doble exhiben una gran velocidad inicial, cuya dirección coincide con la del eje del atomizador (dirección vertical). Segundo, las gotas procedentes de un atomizador rotativo presentan una componente de velocidad inicial horizontal, y luego se ven afectadas por el movimiento del aire en espiral alrededor de la rueda (causado por su rotación). El movimiento rotatorio de la rueda ejerce una gran influencia en el patrón de flujo global y en la trayectoria de la gota, aunque esta influencia se ve disminuida en secadores industriales al incrementarse la distancia radial (Masters, 1979). Si bien el equipo a menor escala Niro Mobile Minor presenta mayores similitudes con el secador Niro Production Minor, sobre todo en cuanto a relación de aspecto y mecanismo de atomización, no se escogió para el estudio de escalado. Algunas razones referidas a rendimientos de proceso y propiedades físico-químicas de los productos obtenidos fueron discutidas en el Capítulo IV. Otro motivo fundamental radica en el diseño del dispersor de aire. A través de este dispositivo ingresa el aire a la cámara, y su principal función es controlar el movimiento del *spray*-aire durante el proceso (Masters, 1979). Como se señaló en el Capítulo IV (sección 4.3.2.4.2), los álabes en ángulo del dispersor central de Niro Mobile Minor crean zonas locales de flujo contracorriente entre *spray* y aire. De este modo, el patrón de flujo global resulta diferente al de los equipos Büchi-B290 y Niro Production Minor, en los cuales el dispersor se encuentra ubicado en el techo.

A pesar de todas las diferencias encontradas entre los secadores Büchi- B290 y Niro Production Minor, y a raíz de la falta de referencias para la encapsulación de aceite de chía en este último equipo, así como de estudios previos de escalado de este mismo proceso con otros secadores, se llevó a cabo una primera aproximación mediante la re-validación del diseño experimental a escala laboratorio (Capítulo IV). Como se explicó con anterioridad, se siguió un método estándar utilizado para el escalado del secado por atomización en la industria: incrementar el caudal de alimentación de manera proporcional al máximo caudal de secado permitido, de forma tal que la temperatura del aire a la salida sea parecida en todas las escalas de trabajo, con sólo realizar pequeños ajustes sobre la temperatura de ingreso de aire. Esto también permite obtener valores similares de humedad relativa del aire a la salida (Kemp, 2017; Poozesh y Bilgili, 2019). Durante el escalado se procuró mantener la temperatura de ingreso de aire en 130 y 160 °C, y la correspondiente temperatura de salida en el rango entre 70 y 90 °C, con el fin de preservar la calidad química del aceite microencapsulado en función de los resultados obtenidos en el Capítulo IV.

A continuación, se creó un diseño experimental de tipo factorial multinivel en dos bloques, con el software STATGRAPHICS® Centurion XVI (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA). Se analizaron los efectos de dos factores experimentales: temperatura de entrada ( $T_i$ ) (130 y 160

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

°C) y temperatura de salida del aire ( $T_s$ ) (75 y 90 °C).

Debido a que no se disponía de información acerca del proceso, ni de las características de polvos afines a los de este estudio y que sean producidos en el mismo secador a escala piloto, se prepararon micropartículas sin aceite (conformadas por mezcla de materiales de pared) y microcápsulas con aceite de chía. Se evaluaron las siguientes variables de respuesta: relacionadas al proceso de secado (caudal de alimentación, caudal no dimensional por hilo o jet líquido, rendimiento de sólidos y eficiencia térmica) y propiedades físico-químicas de productos (actividad acuosa, contenido de humedad, color, distribución de tamaño de las partículas y propiedades de fluidez). También se estudiaron propiedades morfológicas y de redispersión de los polvos, a través de cambios en el % de *Back scattering*. Por último, en relación a la producción de microcápsulas, se sumaron otras variables de respuesta: índice de agregación de gotas de aceite en emulsiones reconstituidas, eficiencia de encapsulación, aceite disponible luego de procesos de digestión *in-vitro*, tiempo de inducción, tiempo teórico de evaporación de gotas y tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara.

Para evaluar la significancia estadística ( $p \leq 0.05$ ) de  $T_i$ ,  $T_s$  y su interacción sobre las variables de respuesta, se aplicaron los procedimientos de ANOVA multifactorial de STATGRAPHICS®, de la misma manera descrita en el Capítulo IV. Se aplicaron modelos de regresión de segundo orden, de la forma de la **Ec. IV.2**. Los modelos de regresión se evaluaron en términos del coeficiente de determinación ( $R^2$ ), el error estándar de las estimaciones ( $EEE$ ) y el error absoluto medio ( $EAM$ ). También se calculó la desviación relativa entre las respuestas predichas y observadas, siempre que fuera posible una validación experimental directa. Con este objetivo, la desviación media absoluta ( $DMA$ ), el factor de sesgo ( $S_f$ ) y el factor de precisión ( $P_f$ ) se determinaron de acuerdo con Desobgo *et al.* (2015) (**Ec. IV.3A-C**).

Finalmente, los experimentos fueron aleatorizados y ejecutados por duplicado. Se atomizó 5 L de emulsión o de suspensión de biopolímeros en cada ensayo, según fuera el caso. Durante cada una de las experiencias, se registró el rendimiento de polvo seco obtenido, caudal de alimentación, así como el porcentaje de humedad relativa del aire al ingreso del equipo (sonda digital de temperatura y humedad Testo 440,  $\pm 0.06\%$  HR, Testo SE & Co, Alemania).



**6.2.5.1 Determinación de las variables de respuesta relacionadas al proceso de secado**

**6.2.5.1.1 Caudal volumétrico ( $V_a$ ) y caudal no dimensional por hilo o jet líquido ( $V_h^*$ ) de alimentación**

El caudal volumétrico (mL/min) se determinó mediante lectura directa a partir del sensor de la bomba de alimentación acoplada al secador. Por otro lado, el caudal adimensional se introdujo en el Capítulo IV (sección **4.3.2.3**) para secadores equipados con atomizadores rotatorios. Para lograr una distribución uniforme a lo largo de la rueda, se debe superar un valor mínimo del caudal no dimensional por hilo,  $V_h^*$  ( $1 < V_h^* < 1.5$ ) (Walzel, 2012). Esta variable se calculó de acuerdo a las ecuaciones **IV.24-27**.

**6.2.5.1.2 Rendimiento de sólidos (RS)**

El RS para cada experimento se determinó inmediatamente después del final del proceso. Se calculó como la relación entre el peso seco final del polvo ( $m_f$ ) y el peso seco de los componentes sólidos en la emulsión original ( $m_o$ ) (**Ec. IV.4**).

**6.2.5.1.3 Eficiencia térmica del proceso ( $\eta_T$ )**

El rendimiento de los secadores por atomización se expresa generalmente en términos de eficiencia térmica y eficiencia evaporativa (Masters, 1979). Estas eficiencias de los secadores se ven afectadas principalmente por las condiciones de funcionamiento, principalmente las temperaturas del aire a la entrada y salida. Las eficiencias, y por lo tanto el rendimiento del secador, se pueden mejorar incrementando la  $T_i$  del aire, y operando el equipo a una  $T_s$  tan baja como lo permita el proceso (Bhandari *et al.*, 2008). En términos prácticos, la eficiencia del secador se puede describir en función del aporte de calor requerido para la producción de una unidad de peso de producto seco. Al permitir la  $T_i$  más alta y la  $T_s$  más baja posibles, se puede lograr la máxima eficiencia térmica. No obstante, la operación del secador en rangos extremos de temperatura de aire no es aconsejable por el posible daño sobre el aceite. A su vez,  $T_s$  muy bajas pueden acarrear un alto contenido de humedad en los productos obtenidos (Bhandari *et al.*, 2008; Masters, 1979).

Si las pérdidas de calor no se pueden despreciar durante la operación, se debe utilizar la siguiente ecuación para estimar la eficiencia térmica del secador por atomización (Bhandari *et al.*, 2008):

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la  
microencapsulación de aceite de chía**

---

$$\eta_T = \frac{E_C \Delta H_{vap}}{M_{b,h} C_{p_b} (T_I - T_{bh}) + M_a C_{p_a} (T_a - T_{bh})} \quad (\text{VI.1})$$

A su vez (Masters, 1979):

$$C_{p_b} = 1.005 + 1.88 HA \quad (\text{VI.2})$$

donde  $E_C$  es la capacidad de evaporación del secador (kg/h),  $\Delta H_{vap}$  es la entalpía de vaporización del solvente,  $M_{b,h}$  y  $M_a$  son los caudales máxicos (kg/h) de aire húmedo de secado y de la alimentación, respectivamente.  $T_a$  y  $T_{bh}$  son las temperaturas de alimentación y de bulbo húmedo del aire, respectivamente.  $C_{p_b}$  y  $C_{p_a}$  son las capacidades caloríficas específicas ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) del aire húmedo y alimentación, respectivamente. En la **Ec. VI.2**,  $1.005 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  corresponde a la capacidad calorífica específica del aire seco ( $C_{p_{b,s}}$ ), mientras que  $1.88 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  corresponde a la del vapor de agua ( $C_{p_v}$ ) (Langrish, 2009; Masters, 1979). Por su parte, la capacidad calorífica específica de la alimentación se calcula conociendo la composición proximal, mediante las ecuaciones **VI.3-4**, donde se utilizan los siguientes subíndices para fracciones en masa de:  $CA$ , carbohidratos,  $P$ , proteínas,  $L$ , lípidos,  $CE$ , cenizas,  $H$ , humedad. Para ello, la composición proximal de micropartículas sin aceite y de microcápsulas se determinó de acuerdo a los procedimientos estándar de la AOAC (AOAC, 1990) y los resultados fueron los mostrados en la **Tabla VI.1**. Finalmente,  $HA$  es la humedad absoluta del aire ( $\text{kg agua} \cdot \text{kg aire seco}^{-1}$ ).

$$C_{p_a} = x_{agua} C_{p_{agua}} + x_{polvo} C_{p_{polvo}} \quad (\text{Shamaei et al., 2017}) \quad (\text{VI.3})$$

$$C_{p_{polvo}} = 1.42 x_{CA} + 1.549 x_P + 1.67 x_L + 0.837 x_{CE} + 4.187 x_H \quad (\text{Bhandari et al., 2008}) \quad (\text{VI.4})$$

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.1.** Composición proximal de micropartículas sin aceite y microcápsulas con aceite de chía.

	<b>Microcápsulas con aceite de chía</b>	<b>Micropartículas sin aceite</b>
<b>Carbohidratos</b>	49.18	62.24
<b>Proteínas</b>	19.31	31.55
<b>Lípidos</b>	26.33	-
<b>Cenizas</b>	1.62	1.64
<b>Humedad</b>	3.56	4.57

### **6.2.5.2 Determinación de las variables de respuesta relacionadas a las características físico-químicas de los polvos**

La caracterización físico-química de los polvos obtenidos se realizó de acuerdo a procedimientos explicados en los Capítulos III y IV. Las micropartículas sin aceite y microcápsulas fueron analizadas en relación a: actividad acuosa (sección 3.2.4.3.2), contenido de humedad (sección 3.2.4.3.1), color (sección 3.2.4.3.5), distribución de tamaño de las partículas (sección 4.2.3.2.3.2) y propiedades de fluidez (sección 3.2.4.3.6).

Por su parte, las microcápsulas también fueron caracterizadas en términos de: eficiencia de encapsulación, aceite disponible luego de los procesos de digestión *in-vitro* (sección 3.2.4.2.3), índice de agregación de gotas de aceite en emulsiones reconstituidas (sección 4.2.3.2.3.3), tiempo de inducción (sección 3.2.4.2.4) e índice de cambio de color ( $\Delta E$ ) respecto a la emulsión original (sección 4.2.3.2.3.1).

En cuanto a la eficiencia de encapsulación, las determinaciones del contenido de aceite total y superficial se llevaron a cabo de acuerdo a Holgado Arroyo (2011), mediante una metodología distinta a la descrita en la sección 3.2.3.2.1. Esto se debe a que las microcápsulas obtenidas a escala piloto resultaron más difíciles de disgregar que aquellas obtenidas a menor escala, en los Capítulos III y IV.

De este modo, para la determinación de la fracción total de aceite, se pesaron 4 g de microcápsulas, a las cuales se agregaron 40 mL de agua destilada, previamente calentada a 65 °C. A continuación, se añadieron 8 mL de NH<sub>4</sub>OH al 30 % p/p y se agitó, durante 15 min, en baño de agua a 65 °C. Luego de dejar enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, se realizaron tres extracciones sucesivas con las siguientes mezclas de disolventes: 1°, 20 mL de etanol, 50 mL de éter dietílico y 50 mL de éter de petróleo; 2°, 10 mL de etanol, 25 mL de éter dietílico y 25 mL de

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

éter de petróleo; 3°, 25 mL de éter dietílico y 25 mL de éter de petróleo. Después de filtrar los extractos en papel de filtro conteniendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, los solventes fueron evaporados en un rotavapor a 55 °C. Finalmente, las muestras se llevaron a peso constante utilizando una corriente de nitrógeno.

Para la determinación de aceite superficial, se pesaron 10 g de microcápsulas, se agregaron 100 mL de hexano, y se agitó durante 10 min a temperatura ambiente. Luego de filtrar el extracto sobre papel de filtro, el disolvente se evaporó en un rotavapor a 55 °C y el extracto se secó hasta peso constante empleando una corriente de nitrógeno.

### **6.2.5.3 Caracterización adicional de polvos: morfología y perfil de *Back scattering* luego de la redispersión**

La morfología de los productos obtenidos en el secador a escala piloto se evaluó a partir de microscopía electrónica de barrido (sección 3.2.4.3.9).

Además, se informó el perfil de retro-dispersión de la luz (*Back Scattering*) durante un período de 48 h, en función de la longitud del tubo portador de muestra (70 mm) en el analizador vertical QuickScan, de forma similar a la metodología descrita en la sección 4.2.2.1.2.4. Para ello, previamente se redispersó la cantidad de polvo necesaria para reproducir el contenido inicial de sólidos en las dispersiones de materiales de pared (16 % p/v) y emulsiones (22 % p/v, considerando el contenido de aceite de chía).

### **6.2.5.4 Estimación del tiempo de evaporación de gotas (t) y tiempo de exposición adicional de microcápsulas con aceite de chía secas dentro de la cámara del secador ( $t_{\text{EXP}}$ )**

Se siguió la metodología descrita en el Capítulo IV para la determinación de estas variables. El tiempo de evaporación de gotas únicas se estimó de acuerdo al modelo de cinética de secado correspondiente a las ecuaciones IV. 7-18. Por su parte, para el cálculo del tiempo de exposición adicional de las partículas se estimó el tiempo de residencia promedio del aire dentro de la cámara, a partir del criterio seguido por Schmitz-Schug (2014) para el mismo secador, es decir, considerando condiciones de flujo pistón. Seguidamente, el cálculo se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del Capítulo IV (sección 4.2.3.2.4.2).

**6.2.6 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN A  
ESCALA PILOTO PARA LA OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS**

**6.2.6.1 Optimización de múltiples respuestas**

El siguiente análisis, para la optimización del proceso de obtención de microcápsulas con aceite, se realizó de manera análoga al llevado a cabo en el Capítulo IV. Las variables de respuesta para la optimización se seleccionaron entre las descritas anteriormente: aquellas relacionadas relacionadas al proceso de secado ( $V_a$ ,  $V_h^*$ ,  $\eta_T$ ,  $RS$ ), propiedades fisico-químicas de las microcápsulas ( $a_w$ ,  $H$ ,  $D$  [4,3],  $IAG$ ,  $WI$ ,  $IC$ ,  $RH$ ,  $EE$ ,  $AD$  y  $TI$ ) y  $t_{EXP}$ . Los objetivos de optimización se detallarán en la sección resultados y discusión.

Con el fin de encontrar el óptimo, se ajustaron los modelos de regresión para las variables de respuesta, tal como se explicó anteriormente (**Ec. IV.2**), y se combinaron en una función de deseabilidad global única (**Ec. IV.20**). Esto último se realizó para establecer el conjunto de condiciones que optimizan simultáneamente todas las respuestas dentro del dominio experimental explorado (Di Battista *et al.*, 2017), manteniendo ambos factores,  $T_i$  y  $T_s$ , dentro de los rangos definidos previamente.

Finalmente, con el objetivo de validar los modelos de regresión y el óptimo encontrado, se llevaron a cabo tres experimentos independientes en estas condiciones óptimas. Se evaluó la desviación relativa entre las respuestas predichas y observadas, siempre que fuera posible una validación experimental directa. Con este fin, la desviación media absoluta ( $DMA$ ), el factor de precisión ( $P_f$ ) y el factor de sesgo ( $S_f$ ) se calcularon de acuerdo con las ecuaciones **IV.3A-C**.

**6.2.6.2 Caracterización físico-química adicional del producto  
microencapsulado óptimo**

Las microcápsulas obtenidas bajo las condiciones óptimas de proceso fueron caracterizadas de acuerdo a: composición de ácidos grasos antes y después de procesos de digestión *in vitro* (sección **3.2.4.2.3**), estabilidad térmica en condiciones de atmósfera no inerte (DSC bajo flujo de aire) (sección **4.2.3.2.6.1**) e isothermas de sorción de agua a 25 °C (sección **3.2.4.3.2**). La energía de activación para iniciación de procesos de oxidación ( $E_a$ ) se calculó en función de las ecuaciones **IV.21-23**. Por su parte, los datos de equilibrio sorcional se ajustaron al modelo GAB (**Ec. III.12**) y el coeficiente de difusividad efectivo, determinado a través de estos datos experimentales, se calculó por medio de las ecuaciones **III.13-14**.

**6.2.7 ESCALADO DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN ADIMENSIONAL ENTRE CAUDALES MÁXIMOS DE AIRE DE SECADO/SOLVENTE EN LA ALIMENTACIÓN (RAL)**

Luego de la re-validación del espacio de diseño y de la optimización del proceso a escala piloto, se analizó el efecto de la temperatura de ingreso de aire y de los valores de RAL sobre el rendimiento de sólidos y la eficiencia térmica tanto a escala laboratorio como piloto. Al utilizar esta relación adimensional, es posible comparar las características del proceso de secado por aspersión en ambas escalas, a pesar de las diferencias en la geometría y, por ende, en el patrón de flujo de aire (Schmitz-Schug *et al.*, 2013). El rango de RAL para el secador Mini Spray Dryer Büchi B-290 fue de 100-250, mientras que para el equipo Niro Production Minor TM el rango fue de 40-160. De acuerdo a Schmitz-Schug (2014), los valores de RAL observados se deben a diferencias geométricas y de eficiencia de los secadores.

**6.2.8 Análisis estadístico**

Todas las determinaciones analíticas en este estudio fueron los promedios de tres mediciones ( $n = 3$ ). El análisis de varianza se realizó con técnicas de ANOVA unidireccional y multifactorial a un nivel de confianza del 95% (valor  $p \leq 0.05$ ). En aquellos casos donde se observaron diferencias estadísticamente significativas, se empleó un test a posteriori de comparaciones múltiples (LSD). Los análisis se llevaron a cabo utilizando el software Statgraphics Centurion XVI.I (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA).

### **6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **6.3.1 Caracterización del aceite de chía obtenido mediante extracción sólido-líquido a escala piloto**

La extracción por solvente, fundamentalmente hexano, constituye uno de los métodos más tradicionales para la obtención de aceites de semillas oleaginosas (Martínez, 2010). El fundamento es simple y se basa en la distribución de un componente (solute) entre dos fases, según la relación de equilibrio dictada por la naturaleza del soluto y las dos fases (Bockish, 1998). El proceso de extracción se ve facilitado mediante la reducción del tamaño de la semilla o grano a través del quebrado, molienda, e incluso el laminado. Asimismo, el tratamiento térmico antes o durante la extracción facilita varios fenómenos, como la rotura de la emulsión celular y la reducción de la viscosidad y tensión superficial del aceite, permitiendo su fluidez y desplazamiento. Sin embargo, la aplicación de calor puede afectar negativamente la calidad química del aceite extraído (Bockish, 1998; Frankel, 2005; Martínez, 2010).

Las variables relacionadas a la calidad química de los aceites obtenidos se encontraron en los siguientes rangos de valores: estabilidad oxidativa (método Rancimat),  $3.57 \pm 0.15$  h; índice de peróxido,  $0.40 \pm 0.01$  meq.  $O_2$ /kg aceite; índice de acidez libre,  $0.75 \pm 0.01$  % (p/p) ácido oleico; % ácido  $\alpha$ -linolénico (abundancia relativa),  $64.63 \pm 0.21$  %. Si bien un proceso de extracción llevado a cabo con mayores temperaturas de recirculación de solvente (usualmente,  $75$  °C de acuerdo a lo permitido por el extractor utilizado) rinde mayores cantidades de aceite (cercano a un 98 % del total disponible), el incremento de temperatura de extracción trae aparejado un detrimento en los indicadores de oxidación y de deterioro hidrolítico. El proceso realizado sin aumento de temperatura de reciclo y desolventización implicó menores rendimientos extractivos (una caída del 35% respecto al proceso con aplicación de calor). No obstante, con la finalidad de preservar la calidad química inicial del aceite a encapsular, partiendo con indicadores de deterioro oxidativo e hidrolítico similares a los observados para el prensado en frío (Capítulos II a V), el diseño experimental se llevó a cabo con un aceite obtenido sin incrementos de la temperatura del solvente.

#### **6.3.2 Caracterización inicial de emulsiones O/W previo a su secado por atomización**

Diversos autores han tratado la influencia de las características de las emulsiones sobre la eficiencia de encapsulación y las propiedades físico-químicas de los microencapsulados (Jafari *et al.*, 2008a; Us-Medina *et al.*, 2018), tal como se ha discutido a lo largo de los Capítulos III-V. En

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

relación a la densidad, se observó un valor de  $1007.000 \pm 0.005 \text{ kg.m}^{-3}$ . La tensión superficial en la interfaz agua/aire se encontró en  $47.8 \pm 2.76 \text{ dinas.cm}^{-1}$ , la cual resultó similar a la observada en el Capítulo IV (sección 4.3.1.1). De manera adicional, se estudió el comportamiento reológico de los sistemas, de acuerdo a la metodología descrita en el Capítulo III. El valor medio de viscosidad determinado para una velocidad de deformación de  $100 \text{ s}^{-1}$  (usual para muchos procesos alimenticios, Us-Medina *et al.*, 2018) se halló en  $0.142 \pm 0.003 \text{ Pa.s}$ . Las emulsiones mostraron valores  $K$  y  $n$  de  $3.523 \pm 0.096 \text{ Pa.s}^n$  y  $n < 1$  ( $0.375 \pm 0.002$ ), respectivamente, evidenciando un comportamiento pseudoplástico. Como se señaló en el Capítulo III, este comportamiento reológico es común en emulsiones alimentarias y se debe principalmente a que la distribución espacial de las partículas se altera por la aplicación de fuerzas de cizalla, a la alineación de partículas no esféricas al campo de flujo, o a la deformación de *flocs* (McClements, 2016).

Las emulsiones mostraron una distribución de tamaño unimodal con diámetros medios de Sauter ( $D [3,2]$ ) y de Brouckere ( $D [4,3]$ ) de  $12.84 \pm 0.08$  y  $22.30 \pm 1.56 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente. Además, el valor de *Span* fue de  $2.49 \pm 0.01$ . Como es posible observar, todas las variables relacionadas a distribución de tamaño de gota tomaron valores mayores a los mostrados en los Capítulos III (sección 3.3.2.1.1) y IV (sección 4.3.1.1), lo cual se encuentra posiblemente relacionado al uso de equipos a mayor escala para la preparación de emulsiones. Sobre la distribución de tamaño de gota en las emulsiones se profundizará en las próximas secciones, y se comparará con la distribución resultante en emulsiones reconstituidas, luego del proceso de atomización.

Finalmente, el estudio de la estabilidad física de los sistemas determina el rango de tiempo en el cual estos son aptos para el secado. Además, ejerce una gran influencia sobre la eficiencia de encapsulación, encontrándose ambos positivamente correlacionados (Jafari *et al.*, 2008a; Us-Medina *et al.*, 2018). En relación a las emulsiones preparadas, estas presentaron un aspecto homogéneo a lo largo del tubo portador de muestra durante las 72 horas de ensayo, no evidenciando cambios significativos en el perfil de *Back Scattering* y, por ende, ningún fenómeno de desestabilización. Este comportamiento es similar al de la **Figura IV.7** ilustrada en el Capítulo IV.



**6.3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA PREPARACIÓN DE  
MICROPARTÍCULAS SIN ACEITE Y MICROCAPSULAS A ESCALA PILOTO**

**6.3.3.1 Determinación de las variables de respuesta relacionadas al  
proceso de secado y a las características físico-químicas de los polvos**

La **Tabla VI.2** presenta el ANOVA multifactorial para las variables de respuesta vinculadas, tanto al proceso de secado como a las características del producto, para microcápsulas (con aceite). Se indica la significancia estadística (valores  $p$ ) de cada efecto. Por su parte, este mismo tipo de análisis se muestra en la **Tabla VI.3** para el caso de micropartículas sin aceite. A continuación, los valores registrados a lo largo de las experiencias de secado, para cada una de las respuestas estudiadas, se presentan en las **Tablas VI.4** (caudales de alimentación, rendimiento de sólidos y eficiencia térmica del proceso) y **VI.5** (propiedades físico-químicas de los polvos). Para mayor claridad y fácil lectura de esta última tabla, algunas variables importantes relacionadas con las respuestas principales analizadas no se enumeran allí, sino que se presentan en las **Tablas VI.6** (variables adicionales relacionadas a distribución de tamaño de polvos) y **VI.7** (variables adicionales relacionadas al color). Finalmente, dado que uno de los objetivos del presente capítulo se centra en la optimización de las condiciones de secado, correspondientes a la producción de microcápsulas a escala piloto, se brindan los modelos de regresión y bondad de ajuste para las variables de respuesta incluidas en el análisis de optimización de múltiples respuestas. La **Tabla VI.8** presenta la información sobre las variables relacionadas al proceso de secado y  $t_{exp}$ , mientras que la **Tabla VI.9** muestra la correspondiente información referida a las propiedades físico-químicas de las microcápsulas.

Los análisis de varianza multifactorial llevados a cabo de manera preliminar reflejaron que la inclusión del aceite dentro de la matriz de biopolímeros ejerció una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre las siguientes variables: relacionadas al proceso de secado ( $V_a$ ) y relacionadas a las propiedades del producto seco ( $H$ ,  $D$  [4,3], valor de  $Span$ ,  $IC$ ,  $RH$ , valor de luminosidad  $L$ ,  $WI$ ,  $YI$ ).

La primer variable analizada, e importante desde el punto de vista de la duración del proceso, es el caudal de alimentación. Como se puede observar, tanto para el secado de emulsiones (**Figura VI.3A**) como de dispersiones sin aceite (**Figura VI.3B**), el caudal posee una fuerte relación lineal con las temperaturas del aire, y se incrementa a medida que crece la diferencia  $T_i - T_s$ . Esto último se debe fundamentalmente a la necesidad de evaporar una mayor cantidad de solvente para enfriar aún más el aire de secado a su salida (Masters, 1979). El mismo efecto se observa con el incremento en el contenido de sólidos de la alimentación. Si bien la diferencia fundamental entre dispersiones sin aceite y las emulsiones O/W es la presencia de sólo

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

un 6% (p/v) de aceite de chía, este pequeño porcentaje condujo a un aumento significativo ( $p \leq 0.05$ ) del caudal de una emulsión que debe procesarse para lograr una determinada  $T_I - T_S$ .

En el Capítulo IV se introdujo el caudal de alimentación adimensional ( $V_h^*$ ) para secadores equipados con atomizadores rotatorios. Un valor de esta variable en el rango de  $1 < V_h^* < 1.5$  garantiza la distribución regular del caudal a lo largo de los puntos de separación de la rueda giratoria (Walzel, 2012). Como es posible apreciar a partir de la **Tabla VI.4**, los valores registrados en este capítulo son mucho mayores que los observados en el Capítulo IV (0.31 y 0.47 para  $V_a = 10$  y 15 mL/min, respectivamente) para el secador Niro Mobile Minor (sección **4.3.2.3**). La razón fundamental detrás de esta observación radica en la aceleración centrífuga de la rueda, que se vio triplicada al emplear un disco de mayor diámetro y más revoluciones por minuto. En consecuencia, se obtuvieron polvos caracterizados por una menor diferencia entre los diámetros medios D [4,3] y D [3,2] (**Tabla VI.6**), así como por un menor índice de agregación de gotas en las emulsiones reconstituidas (**Tabla VI.5**).

El rendimiento de sólidos representa una variable de análisis fundamental durante el escalado de procesos de secado, ya que se busca maximizar la obtención de producto a través del procesamiento de mayores cantidades de alimentación (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016; Lisboa *et al.*, 2018; Masters, 1979; Oakley, 1994). Según los valores mostrados en la **Tabla VI.4** y **Figura VI.4**, se logró un incremento significativo ( $p \leq 0.05$ ) en el rendimiento, en comparación con los equipos de menor escala analizados en el Capítulo IV. Por otra parte, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) entre el secado de dispersión sin aceite y de emulsión O/W.

La performance de un secador spray en términos de energía se expresa usualmente como eficiencia térmica y eficiencia evaporativa (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Ambas se encuentran determinadas por las condiciones operativas, fundamentalmente el contenido de sólidos,  $T_I$  y  $T_S$ . En efecto, al aumentar el contenido de sólidos en la alimentación, o la diferencia  $T_I - T_S$  (en ambos casos, hasta donde sea posible en términos prácticos), es menor la cantidad de calor que se debe aportar para producir una unidad de masa de producto con un determinado contenido de humedad residual. En consecuencia, se incrementa la eficiencia térmica (Al Khattawi *et al.*, 2018; Masters, 1979). Estos valores se estimaron fundamentalmente a partir de las mediciones de temperatura de bulbo seco y humedad relativa del aire que ingresa al secador, junto a la ayuda de diagramas de entalpía – humedad de aire húmedo (psicrométricos) obtenidos a partir de Masters (1979). Al permitir la  $T_I$  más alta posible y la  $T_S$  más baja posible, se puede lograr la máxima eficiencia térmica, de acuerdo a los valores mostrados en la **Tabla VI.4** y **Figura VI.5**, ya sea para el secado de dispersiones sin aceite como de emulsiones.

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

Por último, resulta importante destacar algunas de las correlaciones significativas establecidas entre las distintas variables del proceso de secado: entre  $\eta_T$  y  $V_a$ , como consecuencia de una mayor capacidad evaporativa (a su vez, gracias al incremento en la diferencia  $T_i - T_s$ ) ( $r=0.9591$ ,  $p=0.0000$ ),  $\eta_T$  y  $T_i$  ( $r=0.7265$ ,  $p=0.0014$ ),  $\eta_T$  y  $T_s$  ( $r= -0.6623$ ,  $p=0.0052$ ),  $V_a$  y  $T_i$  ( $r=0.6946$ ,  $p=0.0028$ ),  $V_a$  y  $T_s$  ( $r= -0.6953$ ,  $p=0.0028$ ).

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.2.** ANOVA multifactorial para variables de proceso y para propiedades físico-químicas de las microcápsulas obtenidas.

		<i>Factor</i>					
		$T_i$ (A)	$T_s$ (B)	AxB	Bloque	Error total	Total (corregido)
<i>Gl</i>		1	1	1	1	3 (4)	7
<b>Variables de proceso</b>							
<i>Suma de cuadrados</i>	$V_a$	8321.94***	8967.45***		119.67*	52.11	17461.20
	$V_h^*$	11.55***	12.45***		0.17**	0.06	24.23
	$\eta_T$	1139.31**	947.60**		0.68	72.07	2159.66
	<i>RS</i>	31.96	4.82	0.06	7.39	2.97	41.20
<b>Propiedades físico-químicas</b>							
	$a_w$	0.006***	0.000	0.001***	0.000	0.000	0.007
	<i>H</i>	0.04	1.15**	0.23*	0.06	0.04	1.53
	<i>D [4,3]</i>	0.66	34.20**	2.70*	16.20**	0.77	54.55
	<i>IAG</i>	0.01	0.08*	0.02	0.03	0.01	0.16
	<i>WI</i>	0.00	0.08	35.03**	0.02	0.82	35.95
	<i>IC</i>	36.35*	61.52*	40.96*	3.61	8.21	150.66
	<i>RH</i>	0.01*	0.01*	0.01*	0.00	0.00	0.03
	<i>EE</i>	3.07	0.25	0.01	0.00	3.96	7.31
	<i>AD</i>	0.00	34.52*	741.89***	2.95	4.55	783.93
	<i>TI</i>	1.64*	0.30	1.84*	0.14	0.20	4.11

*Gl*, grados de libertad.  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $V_h^*$  caudal adimensional (-);  $\eta_t$  eficiencia térmica (%); *RS* rendimiento de sólidos (% b.s.);  $a_w$  actividad acuosa a 25 °C ; *H* contenido de humedad (% b.h.); *D [4,3]* diámetro medio de Brouckere (µm); *IAG* índice de agregación; *WI* *whiteness index*; *IC*, índice de Carr; *RH* relación de Hausner; *EE* eficiencia de encapsulación (% b.s); *AD* aceite disponible luego de digestión *in vitro* (%); *TI* tiempo de inducción (h). Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001.

**Tabla VI.3.** ANOVA multifactorial para variables de proceso y para propiedades físico-químicas de las micropartículas sin aceite de chía.

		<i>Factor</i>				
		$T_i$ (A)	$T_s$ (B)	AxB	Error total	Total (corregido)
<i>Gl</i>		1	1	1	4 (5)	7
<b>Variables de proceso</b>						
<i>Suma de cuadrados</i>	$V_a$	7623.04***	7059.01***		319.15	15001.20
	$V_h^*$	12.32***	11.40***		0.51	24.23
	$\eta_T$	1138.21***	945.30***	70.75***	1.01	2155.27
	<i>RS</i>	4.26	5.98	1.75	18.73	30.72
<b>Propiedades físico-químicas</b>						
	$a_w$	0.004**	0.000	0.000	0.000	0.005
	<i>H</i>	1.37**	5.10***	1.42**	0.08	7.98
	<i>D [4,3]</i>	5.96	6.55	10.99	14.70	38.21
	<i>WI</i>	0.03	0.56	0.86*	0.30	1.74
	<i>IC</i>	1.08	7.37	6.49	6.14	21.09
	<i>RH</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*Gl*, grados de libertad.  $T_i$ , temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$ , temperatura de salida de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $V_h^*$  caudal adimensional (-);  $\eta_t$  eficiencia térmica (%); *RS* rendimiento de sólidos (% b.s.);  $a_w$  actividad acuosa a 25 °C; *H* contenido de humedad (% b.h.); *D [4,3]* diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ ); *WI* *whiteness index*; *IC*, índice de Carr; *RH* relación de Hausner. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .

**Tabla VI.4.** Diseño experimental en Niro Production Minor: variables de respuesta asociadas al proceso de secado.

		<b>Variables asociadas al proceso de secado</b>			
		$V_a$	$V_h^*$	$\eta_T$	$RS$
<b>MC</b>	Condición de proceso				
	130-75	129.26 <sup>b</sup> ±6.95	4.82 <sup>b</sup> ±0.26	43.33 <sup>b</sup> ±0.71	78.07 <sup>ab</sup> ±0.56
	130-90	64.62 <sup>a</sup> ±7.20	2.41 <sup>a</sup> ±0.20	27.56 <sup>a</sup> ±0.43	79.79 <sup>b</sup> ±1.43
	160-75	196.09 <sup>c</sup> ±2.01	7.31 <sup>c</sup> ±0.01	73.19 <sup>d</sup> ±0.50	74.24 <sup>a</sup> ±2.73
	160-90	126.81 <sup>b</sup> ±6.74	4.73 <sup>b</sup> ±0.25	45.43 <sup>c</sup> ±0.00	75.63 <sup>ab</sup> ±0.70
<b>MP</b>	Condición de proceso				
	130-75	121.15 <sup>b</sup> ±8.42	4.87 <sup>b</sup> ±0.34	43.32 <sup>b</sup> ±0.74	77.92 <sup>a</sup> ±0.78
	130-90	51.63 <sup>a</sup> ±4.61	2.07 <sup>a</sup> ±0.10	27.53 <sup>a</sup> ±0.44	78.71 <sup>a</sup> ±2.96
	160-75	172.78 <sup>c</sup> ±2.81	6.94 <sup>c</sup> ±0.11	73.13 <sup>d</sup> ±0.52	75.52 <sup>a</sup> ±0.93
	160-90	123.47 <sup>b</sup> ±2.16	4.96 <sup>b</sup> ±0.09	45.44 <sup>c</sup> ±0.01	78.19 <sup>a</sup> ±2.91

Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $V_h^*$  caudal adimensional (-);  $\eta_t$  eficiencia térmica (%);  $RS$  rendimiento de sólidos (%; b.s.). Para cada tipo de polvo, letras diferentes en una columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.5.** Diseño experimental en Niro Production Minor: variables de respuesta asociadas a propiedades físico-químicas de los polvos obtenidos.

		<b>Propiedades físico-químicas</b>									
		$a_w$	$H$	$D [4,3]$	$IAG$	$WI$	$IC$	$RH$	$EE$	$AD$	$TI$
<b>MC</b>	Condición de proceso										
	130-75	0.305 <sup>c±</sup> 0.000	3.54 <sup>c±</sup> 0.08	28.28 <sup>a±</sup> 2.20	0.63 <sup>ab±</sup> 0.03	52.83 <sup>b±</sup> 0.49	9.54 <sup>a±</sup> 0.64	1.10 <sup>a±</sup> 0.00	96.97 <sup>a±</sup> 1.54	100 <sup>d±</sup> 0.00	5.59 <sup>b±</sup> 0.03
	130-90	0.325 <sup>d±</sup> 0.000	2.44 <sup>a±</sup> 0.06	25.31 <sup>a±</sup> 1.92	0.54 <sup>ab±</sup> 0.00	48.45 <sup>a±</sup> 0.59	19.62 <sup>b±</sup> 1.02	1.24 <sup>b±</sup> 0.03	97.41 <sup>a±</sup> 0.87	76.58 <sup>a±</sup> 2.40	4.25 <sup>a±</sup> 0.06
	160-75	0.272 <sup>b±</sup> 0.001	3.06 <sup>b±</sup> 0.04	28.87 <sup>a±</sup> 2.56	0.66 <sup>b±</sup> 0.04	48.63 <sup>a±</sup> 0.09	9.81 <sup>a±</sup> 0.27	1.11 <sup>a±</sup> 0.00	98.28 <sup>a±</sup> 0.91	80.75 <sup>b±</sup> 0.26	5.54 <sup>b±</sup> 0.03
	160-90	0.250 <sup>a±</sup> 0.000	2.64 <sup>ab±</sup> 0.09	23.57 <sup>a±</sup> 1.36	0.35 <sup>a±</sup> 0.01	52.62 <sup>b±</sup> 0.49	10.83 <sup>a±</sup> 0.68	1.12 <sup>a±</sup> 0.00	98.57 <sup>a±</sup> 1.02	95.86 <sup>c±</sup> 1.30	6.11 <sup>b±</sup> 0.12
<b>MP</b>	Condición de proceso										
	130-75	0.308 <sup>b±</sup> 0.001	5.30 <sup>c±</sup> 0.15	18.41 <sup>a±</sup> 0.37		53.18 <sup>ab±</sup> 0.23	7.54 <sup>a±</sup> 0.82	1.08 <sup>b±</sup> 0.02			
	130-90	0.325 <sup>b±</sup> 0.000	4.55 <sup>b±</sup> 0.03	17.88 <sup>a±</sup> 1.54		53.05 <sup>b±</sup> 0.41	3.81 <sup>b±</sup> 0.07	1.04 <sup>a±</sup> 0.01			
	160-75	0.274 <sup>a±</sup> 0.001	5.32 <sup>c±</sup> 0.17	17.79 <sup>a±</sup> 0.82		52.64 <sup>a±</sup> 0.23	5.00 <sup>ab±</sup> 0.00	1.05 <sup>ab±</sup> 0.00			
	160-90	0.265 <sup>a±</sup> 0.010	2.88 <sup>a±</sup> 0.18	21.95 <sup>a±</sup> 1.85		53.82 <sup>b±</sup> 0.16	4.88 <sup>ab±</sup> 0.17	1.05 <sup>ab±</sup> 0.00			

Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $a_w$  actividad acuosa a 25 °C;  $H$  contenido de humedad (%; b.h.);  $D [4,3]$  diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ );  $IAG$  índice de agregación de gotas de aceite;  $WI$  *whiteness index*;  $IC$ , índice de Carr;  $RH$  relación de Hausner;  $EE$  eficiencia de encapsulación (%; b.s);  $AD$  aceite disponible luego de digestión *in vitro* (%);  $TI$  tiempo de inducción (h). Para cada tipo de polvo, letras diferentes en una columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

**Tabla VI.6.** Variables adicionales relacionadas a la distribución de tamaño de los polvos obtenidos en Niro Production Minor.

		<i>D</i> [3,2]	<i>Span</i>
<b>MC</b>	Condición de proceso		
	130-75	24.05 <sup>b</sup> ±1.77	1.37 <sup>ab</sup> ±0.11
	130-90	21.17 <sup>b</sup> ±0.92	1.35 <sup>ab</sup> ±0.03
	160-75	18.61 <sup>ab</sup> ±0.30	1.55 <sup>b</sup> ±0.14
	160-90	13.40 <sup>a</sup> ±0.86	1.11 <sup>a</sup> ±0.06
<b>MP</b>	Condición de proceso		
	130-75	12.79 <sup>a</sup> ±0.00	1.90 <sup>a</sup> ±0.01
	130-90	12.35 <sup>a</sup> ±0.34	1.71 <sup>a</sup> ±0.08
	160-75	13.72 <sup>a</sup> ±0.26	1.72 <sup>a</sup> ±0.01
	160-90	12.85 <sup>a</sup> ±1.14	1.76 <sup>a</sup> ±0.06

MC microcápsulas con aceite de chía; MP micropartículas sin aceite de chía. Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C); *D* [3,2] diámetro medio de Sauter(μm); *Span* (-). Para cada tipo de polvo, letras diferentes en una columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.



**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la  
microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.7.** Variables adicionales relacionadas al color de los polvos obtenidos en Niro Production  
Minor.

		$L$ (78.42±0.01)	$a$ (0.06±0.00)	$b$ (7.92±0.01)	$YI$	$\Delta E$
<b>MC</b>	Condición de proceso					
	130-75	84.44 <sup>b</sup> ±0.04	-0.28 <sup>a</sup> ±0.00	10.53 <sup>a</sup> ±0.15	17.82 <sup>a</sup> ±0.26	6.96 <sup>a</sup> ±0.21
	130-90	84.48 <sup>b</sup> ±0.04	-0.31 <sup>a</sup> ±0.00	12.01 <sup>b</sup> ±0.21	20.31 <sup>b</sup> ±0.35	7.24 <sup>ab</sup> ±0.04
	160-75	84.05 <sup>a</sup> ±0.07	-0.26 <sup>a</sup> ±0.01	11.80 <sup>b</sup> ±0.01	20.06 <sup>b</sup> ±0.03	7.29 <sup>b</sup> ±0.02
	160-90	84.64 <sup>c</sup> ±0.05	-0.24 <sup>a</sup> ±0.00	10.67 <sup>a</sup> ±0.15	18.02 <sup>a</sup> ±0.26	7.23 <sup>ab</sup> ±0.08
<b>MP</b>	Condición de proceso					
	130-75	84.86 <sup>a</sup> ±0.23	-0.21 <sup>b</sup> ±0.01	10.56 <sup>ab</sup> ±0.00	17.78 <sup>ab</sup> ±0.05	
	130-90	85.10 <sup>a</sup> ±0.09	-0.27 <sup>a</sup> ±0.00	10.68 <sup>bc</sup> ±0.11	17.94 <sup>bc</sup> ±0.20	
	160-75	85.10 <sup>a</sup> ±0.06	-0.25 <sup>ab</sup> ±0.00	10.82 <sup>c</sup> ±0.06	18.16 <sup>c</sup> ±0.11	
	160-90	85.19 <sup>a</sup> ±0.17	-0.21 <sup>b</sup> ±0.00	10.45 <sup>a</sup> ±0.02	17.53 <sup>a</sup> ±0.06	

MC microcápsulas con aceite de chía; MP micropartículas sin aceite de chía. Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C); oordenadas CIELAB: L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul), entre paréntesis figuran los valores de la emulsión original;  $YI$ , *yellowness index*;  $\Delta E$ , índice de cambio de color (-) para microcápsulas, respecto a la emulsión original. Para cada tipo de polvo, letras diferentes en una columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.8.** Coeficientes de regresión y bondad de ajuste de los modelos para las variables de respuesta analizadas en Niro Production Minor (relacionadas al proceso de secado y  $t_{EXP}$ ).

		<b>Variables de respuesta</b>				
		$V_a$	$V_h^*$	$\eta_T$	$RS$	$t_{EXP}$
<b>Coefficiente</b>	$\beta_0$	185.70*	6.93*	51.74**	78.81	2.72***
	$\beta_1$	2.15***	0.08***	0.79***	-0.07*	0.01***
	$\beta_2$	-4.46***	-0.17***	-1.45***	0.21	-0.03***
	$\beta_{12}$				0.00	
<b><math>R^2</math></b>		0.997	0.997	0.966	0.937	0.940
<b>EEE</b>		3.609	0.127	4.244	0.994	0.075
<b>EAM</b>		2.032	0.072	2.995	0.513	0.049

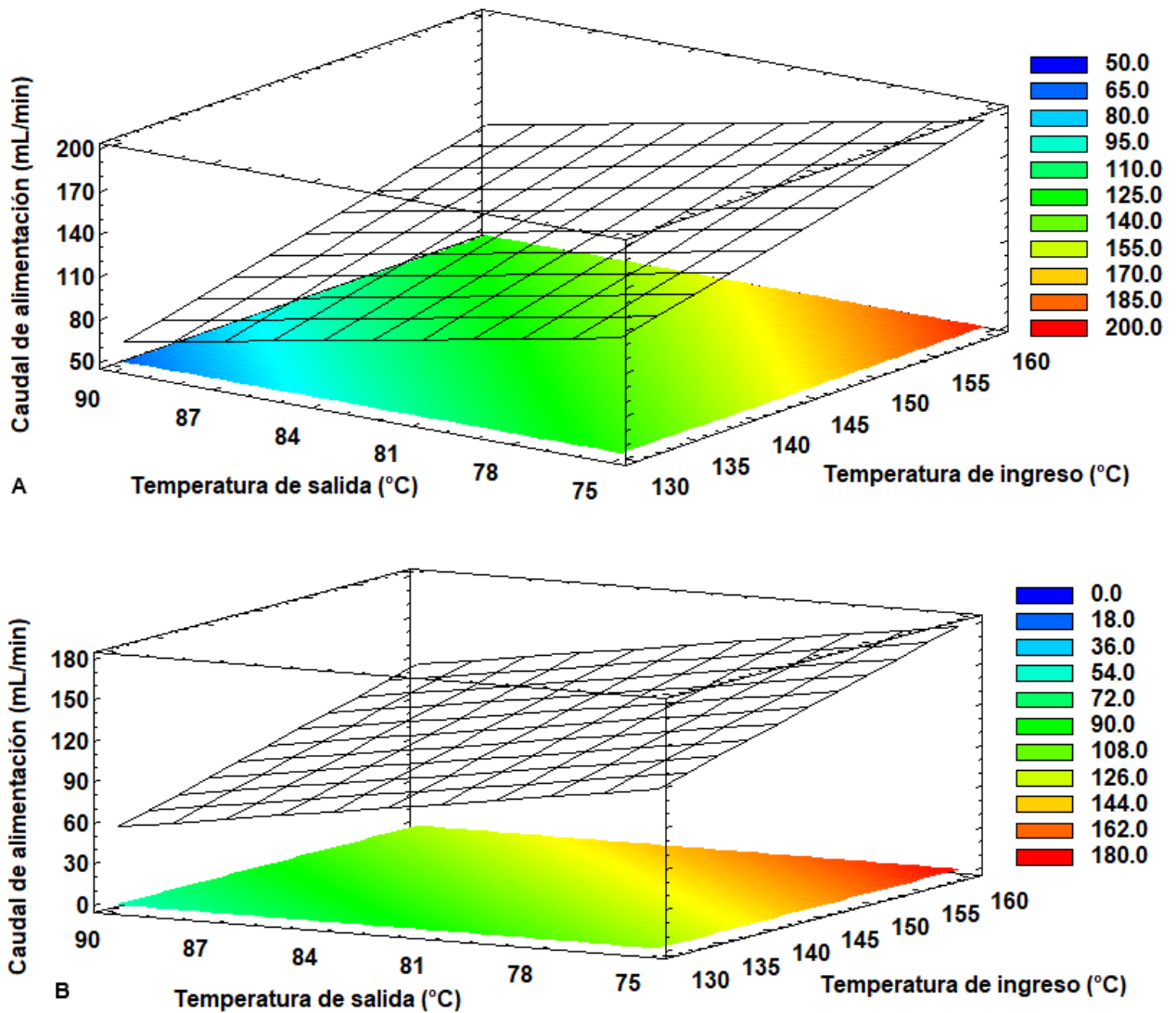
Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $\beta_0$  es el término constante de la ecuación de regresión, mientras que  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los términos lineales correspondientes a  $T_i$  y  $T_s$ , respectivamente;  $\beta_{12}$  es el coeficiente de interacción;  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $V_h^*$  caudal adimensional (-);  $\eta_t$  eficiencia térmica (%);  $RS$  rendimiento de sólidos (% b.s.);  $t_{EXP}$  tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara del secador (s).  $R^2$ , coeficiente de determinación; EEE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. Nivel de significancia: \*p ≤ 0.05; \*\*p ≤ 0.01; \*\*\*p ≤ 0.001.

**Tabla VI.9.** Coeficientes de regresión y bondad de ajuste de los modelos para las variables de respuesta analizadas en Niro Production Minor (relacionadas a propiedades físico-químicas de microcápsulas).

		<b>Variables de respuesta</b>									
		$a_w$	$H$	$D [4,3]$	$IA$	$WI$	$IC$	$RH$	$EE$	$AD$	$TI$
<b>Coefficiente</b>	$\beta_0$	-0.562	25.88	-9.79**	-3.69	274.31	-238.07	-2.33	85.70	1135.07	54.16
	$\beta_1$	0.006***	-0.13	0.41	0.04	-1.53	1.52*	0.02*	0.07	-7.06	-0.32*
	$\beta_2$	0.013	-0.27**	0.47**	0.05*	-2.71	3.29*	0.04*	0.07	-12.69*	-0.64
	$\beta_{12}$	-0.001***	0.01*	-0.01*	-0.01	0.02**	-0.02*	-0.01*	-0.01	0.08***	0.01*
<b><math>R^2</math></b>		0.999	0.972	0.985	0.914	0.977	0.945	0.949	0.958	0.994	0.952
<b>EEE</b>		0.001	0.119	0.508	0.066	0.523	1.654	0.022	1.149	1.232	0.257
<b>EAM</b>		0.000	0.062	0.262	0.035	0.295	0.995	0.013	0.602	0.700	0.134

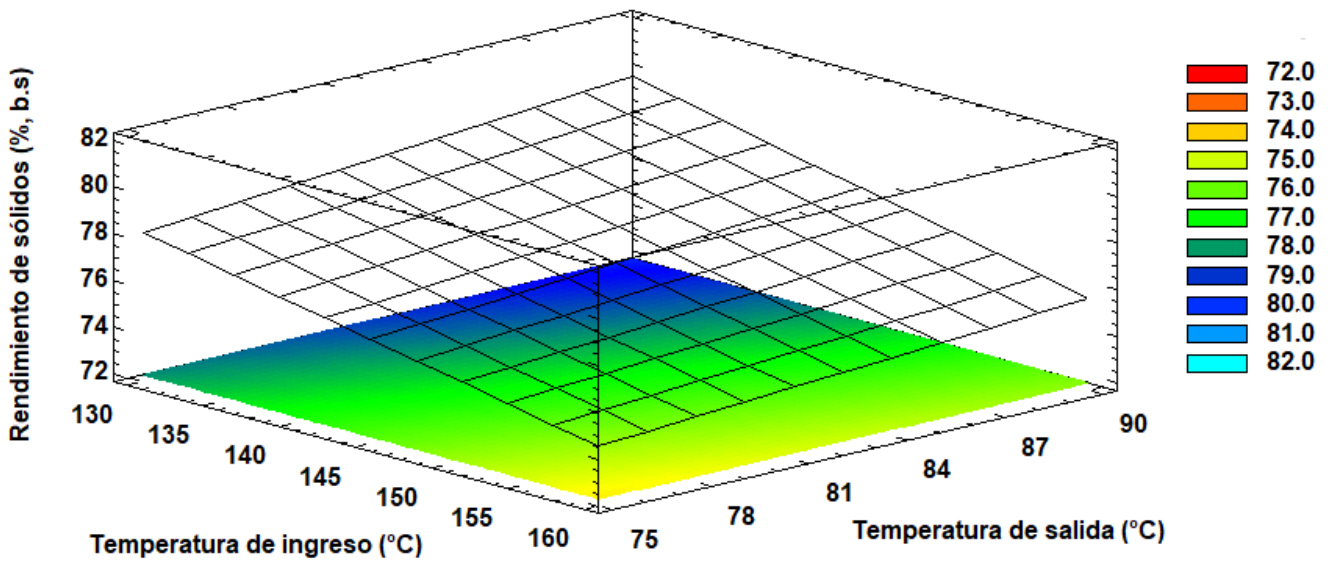
Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $\beta_0$  es el término constante de la ecuación de regresión, mientras que  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los términos lineales correspondientes a  $T_i$  y  $T_s$ , respectivamente;  $\beta_{12}$  es el coeficiente de interacción;  $a_w$  actividad acuosa a 25 °C;  $H$  contenido de humedad (% b.h.);  $D [4,3]$  diámetro medio de Brouckere ( $\mu\text{m}$ );  $IA$  índice de agregación;  $WI$  *whiteness index*;  $IC$ , índice de Carr;  $RH$  relación de Hausner;  $EE$  eficiencia de encapsulación (% b.s);  $AD$  aceite disponible luego de digestión *in vitro* (%);  $TI$  tiempo de inducción (h).  $R^2$ , coeficiente de determinación; EEE error estándar de la estimación; EAM error absoluto medio de la estimación. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ .

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

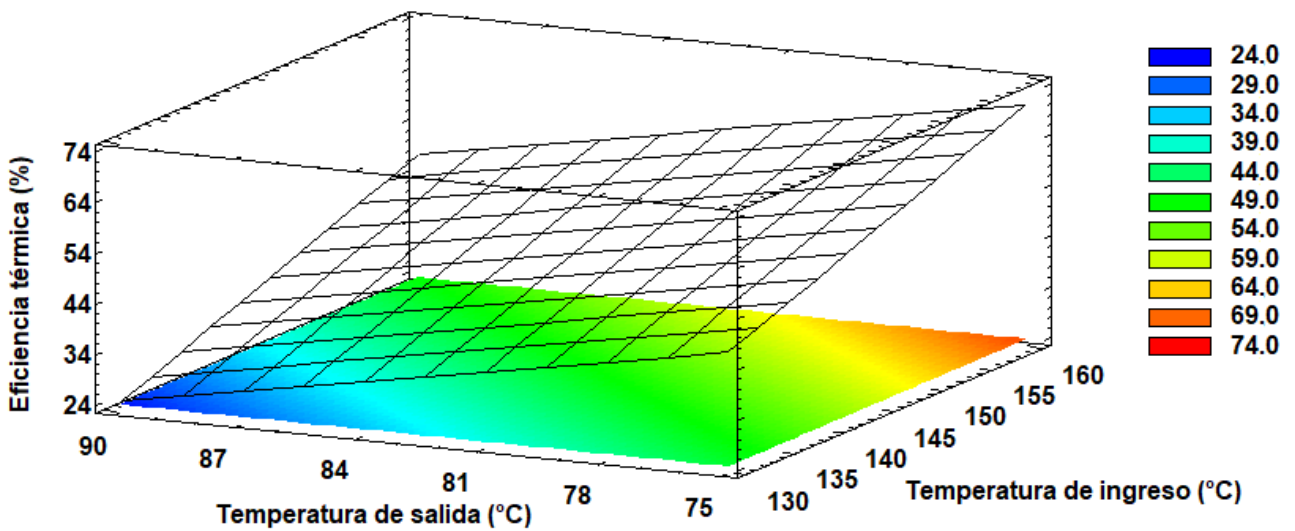


**Figura VI.3.** Caudal de alimentación en función de las temperaturas del aire de secado. **(A)** Emulsiones O/W y **(B)** Dispersiones sin aceite.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI.4.** Rendimiento de sólidos obtenido para el secado de emulsiones O/W, en función de las temperaturas del aire de secado.



**Figura VI.5.** Eficiencia térmica del proceso de secado de emulsiones O/W, en función de las temperaturas del aire de secado.

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

La primera propiedad físico-química de los polvos afectada por la presencia del aceite ( $p \leq 0.05$ ) es el contenido de humedad. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre ambos tipos de polvo para  $a_w$ . Como se aprecia en la **Tabla VI.5**, el contenido de humedad fue mayor para las micropartículas sin aceite. Una explicación probable para ello fue discutida y fundamentada en el Capítulo III, al confirmar la mayor cantidad de sitios disponibles para la sorción de humedad (dada por el valor de monocapa,  $W_m$ ) cuando el aceite no se encuentra presente en la matriz de biopolímeros (sección **3.3.3.2.2**). Otra influencia notable del contenido de humedad se detectó sobre las propiedades de fluidez, de manera similar a las observaciones realizadas en el Capítulo III (sección **3.3.3.2.5**). Es decir, la humedad en la monocapa, significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) sobre la superficie de las partículas sin aceite actuaría como lubricante frente a fenómenos de fricción, mejorando la fluidez de los polvos (Emery *et al.*, 2009). La mayor higroscopicidad de las partículas en ausencia del aceite también influyó sobre sus propiedades de redispersión, como se discutirá más adelante.

La presencia del aceite también rindió productos de apariencia más amarillenta, como se aprecia a partir de las diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) en los valores de  $WI$ ,  $YI$  y luminosidad  $L$  (Gañán *et al.*, 2020) (**Tablas VI.5** y **VI.7**). Al comparar microcápsulas con la emulsión original, es posible observar que se obtuvieron productos más blancos (debido a la atomización), tal como lo reflejan principalmente los valores de  $L$ ,  $a$  y  $\Delta E$ .

En cuanto a la distribución de tamaño de los polvos, los valores de *Span* (**Tabla VI.6**) fueron significativamente mayores ( $p \leq 0.05$ ) en ausencia de aceite, como resultado de una importante fracción de partículas pequeñas. A su vez, el diámetro medio  $D$  [4,3] resultó significativamente más pequeño ( $p \leq 0.05$ ) (**Tabla VI.5**) en micropartículas sin aceite, posiblemente atribuible a la menor viscosidad de las suspensiones en ausencia de aceite. En efecto, las gotas de aceite perturban el campo de flujo y promueven una mayor disipación de energía (McClements, 1999). De este modo, el tamaño de gota atomizada puede aumentar en presencia del aceite, dada la disminución de la energía disponible para la atomización (Kurozawa *et al.*, 2009), y en consecuencia, el tamaño medio de la partícula seca final resulta mayor para las microcápsulas (Toro-Sierra *et al.*, 2013). Finalmente, la distribución de tamaño y los diámetros medios observados se encuentran vinculados con el color que exhiben los polvos, tal como lo reflejan las correlaciones:  $D$  [4,3] vs.  $WI$  ( $r = -0.5561$ ,  $p = 0.0253$ ),  $D$  [3,2] vs.  $WI$  ( $r = -0.5266$ ,  $p = 0.0361$ ),  $D$  [3,2] vs.  $L$  ( $r = -0.6726$ ,  $p = 0.0043$ ).

Es importante destacar las propiedades de fluidez de los polvos, para las cuales se observaron diferencias estadísticamente significativas ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con los resultados de los secadores Büchi- B290 y Niro Mobile Minor (**Tablas III.11** y **IV.9**). En este capítulo, los

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

valores de  $IC$  y  $RH$  fueron  $<25\%$  y  $<1.25$ , respectivamente, indicando una buena fluidez de los polvos (Rodríguez *et al.*, 2019). Esta diferencia respecto a los productos obtenidos a menor escala ya ha sido discutida por otros autores (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Poozesh y Bilgili, 2020), quienes la atribuyen a la forma esférica y a la mayor densidad a granel de los polvos a escala piloto. Más adelante, se mostrarán micrografías de SEM en las cuales se aprecia la morfología esférica de estas partículas.

Se estudiaron otras propiedades adicionales en microcápsulas, relacionadas a la presencia del aceite, a saber, índice de agregación de gotas en emulsiones reconstituidas (la distribución de tamaño se muestra en la **Figura VI.6**), eficiencia de encapsulación, porcentaje de aceite liberado de la matriz luego de la digestión simulada y tiempo de inducción (**Tabla VI.5**). En relación a la distribución de tamaño de gota en emulsiones reconstituidas, es posible apreciar la reducción de tamaño, como consecuencia de los fenómenos de fisión, con una pequeña población de gotas por debajo de  $10\ \mu\text{m}$ . Además, respecto a la emulsión original, el valor de  $Span$  ( $2.49\pm 0.01$ ) fue significativamente reducido ( $p\leq 0.05$ ). A diferencia de los polvos obtenidos en el secador Niro Mobile Minor (Capítulo IV), la distribución no se movió hacia tamaños mayores que los presentes en la emulsión original, y los correspondientes índices de agregación de gotas fueron significativamente menores ( $p\leq 0.05$ ) en el presente análisis, lo cual evidencia un proceso de fisión más eficiente (**Tabla IV.6** y **Figura IV.13**). Por otra parte, la distribución de tamaños producida por la boquilla de dos fluidos en el secador a escala laboratorio fue más estrecha (**Figura IV.12**), como es usual en este tipo de atomizadores (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015; Toro-Sierra *et al.*, 2013).

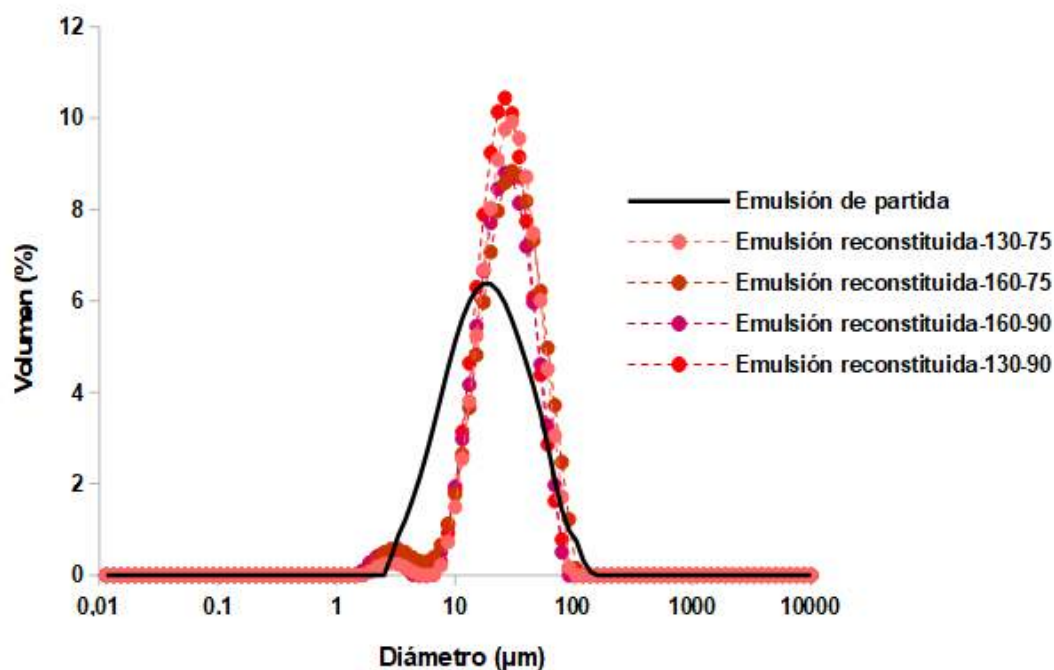
Asimismo, resulta notable la eficiencia de encapsulación lograda en este proceso, posiblemente atribuida al mayor tamaño de partícula logrado a través del uso de atomizadores rotativos. En efecto, mientras más grande sea el tamaño, menor la superficie expuesta, y menor el contenido de aceite extraíble superficial (Finney *et al.*, 2002; Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015).

En cuanto al aceite liberado luego de los procesos de digestión simulada, es posible apreciar diferencias entre las condiciones de proceso ( $p\leq 0.05$ ) (**Tabla VI.5**), sobre todo una influencia significativa ( $p\leq 0.05$ ) de  $T_s$  (**Tabla VI.2**). Los valores resultaron similares a los observados en los Capítulos III (**Tabla III.9**) y IV (sección **4.3.2.6.1**), y en concordancia con otros autores que estudiaron la encapsulación de aceite de chía en distintas matrices (Gañán *et al.*, 2020; González *et al.*, 2018; Timilsena *et al.*, 2017).

Por último, es importante resaltar los tiempos de inducción observados. A pesar del tiempo de residencia extendido de las partículas en un secador de mayores dimensiones, en comparación

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

con el proceso llevado a cabo a escala laboratorio (entre 1.0 – 1.5 s), la estabilidad oxidativa del aceite fue similar a la de los productos obtenidos con el equipo Büchi- B290. Por tanto, hasta el momento, el escalado práctico del secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía no sólo rindió una mayor cantidad de producto, sino que también preservó su calidad química.



**Figura VI.6.** Distribución de tamaño en la emulsión original y en las reconstituidas. Las condiciones de secado se indican mediante una combinación de Temperatura de ingreso – Temperatura de salida del aire de secado.

### 6.3.3.2 Caracterización adicional de polvos: morfología y perfil de *Back scattering* luego de la redispersión

La morfología de los productos obtenidos se evaluó a partir de las micrografías correspondientes a las **Figuras VI.7-10**. En primer lugar, es importante destacar la mayoritaria presencia de partículas esféricas, comúnmente producidas por atomizadores rotativos (O'Sullivan *et al.*, 2018). Asimismo, otros autores han informado previamente acerca de partículas más esféricas a medida que aumenta la escala de producción, en comparación con la escala laboratorio (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Chegini *et al.*, 2014; Poozesh y Bilgili, 2019).

La superficie de las partículas mostró una apariencia rugosa y con depresiones. En ciertos casos, sobre todo en ausencia de aceite (**Figura VI.8**), se observaron algunas partículas con



## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

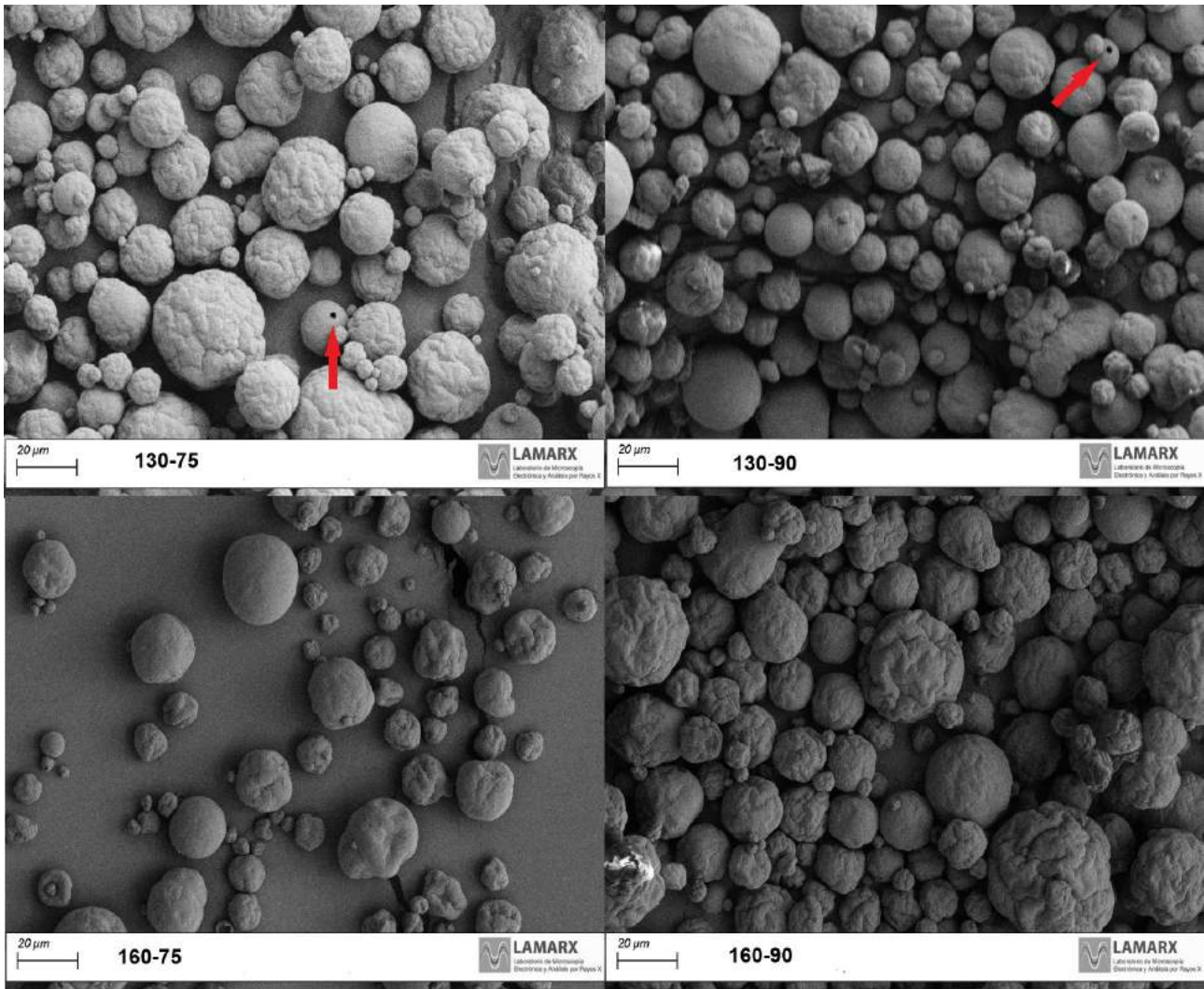
---

superficie suave. La apariencia rugosa y las depresiones superficiales son usuales durante el secado por atomización (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015), y se han atribuido a la interacción de numerosos factores, entre ellos: el mecanismo de atomización, la velocidad de evaporación, el posible encogimiento no uniforme durante el período de velocidad constante durante el secado, y de acuerdo a algunos investigadores, las propiedades viscoelásticas de los materiales de pared (Rajam *et al.*, 2012). Además, en las **Figuras VI.7-8** es posible encontrar flechas rojas señalando orificios (*blow-holes* en inglés), también comunes durante el secado por atomización y apreciables en partículas grandes (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Estos orificios se deben principalmente a la naturaleza permeable de la gota/partícula durante su secado, lo cual permite el flujo de vapor de agua y gases disueltos desde el interior hacia la superficie. Cuando se secan gotas de gran tamaño a temperaturas por encima de la de evaporación del agua, estas pueden inflarse luego de la formación de la capa sólida, debido al aumento de presión interna. Esto último puede causar ruptura de la cubierta exterior, u orificios sobre la misma (Walton y Mumford, 1999).

La presencia de orificios permitió apreciar una estructura interna hueca (**Figuras VI.9-10**), tanto en microcápsulas como en micropartículas sin aceite. En efecto, las partículas huecas se generan usualmente debido a materiales que tienden a formar películas (Raffin *et al.*, 2006).

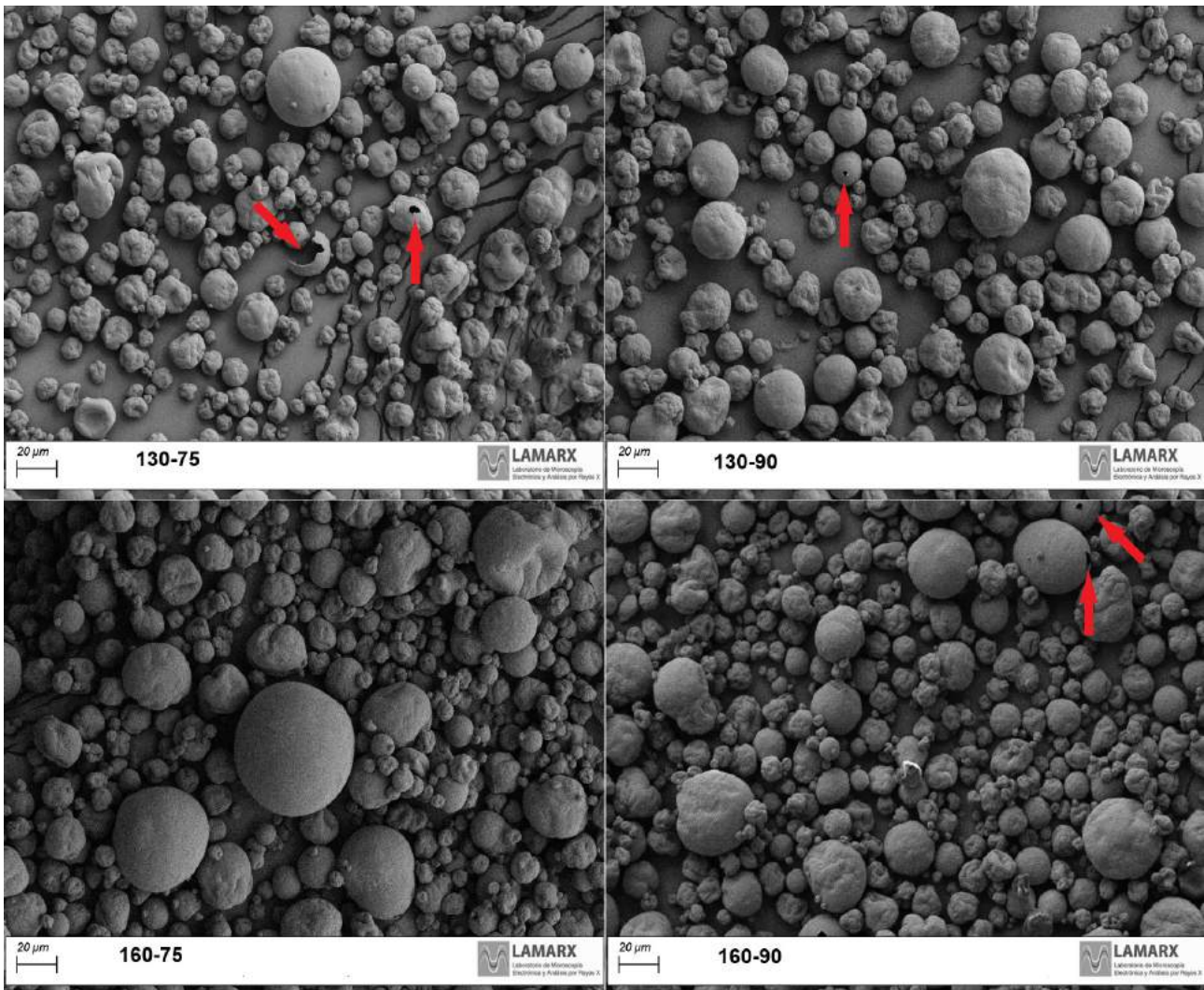
Un último aspecto interesante a destacar es la microestructura interna de los productos. Las microcápsulas exhiben claramente una estructura tipo matriz como se observa a través de los pequeños huecos de la cara interna (**Figuras VI.9A-B**) y del espesor de pared luego de un corte transversal (**Figuras VI.10A**). Ciertos autores han asignado la ubicación de las gotas de aceite dentro de esos huecos (Gallardo *et al.*, 2013; Copado *et al.*, 2019), que notablemente no se observan en las **Figuras VI.9C-D** y **VI.10B**, correspondientes a micropartículas sin aceite.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



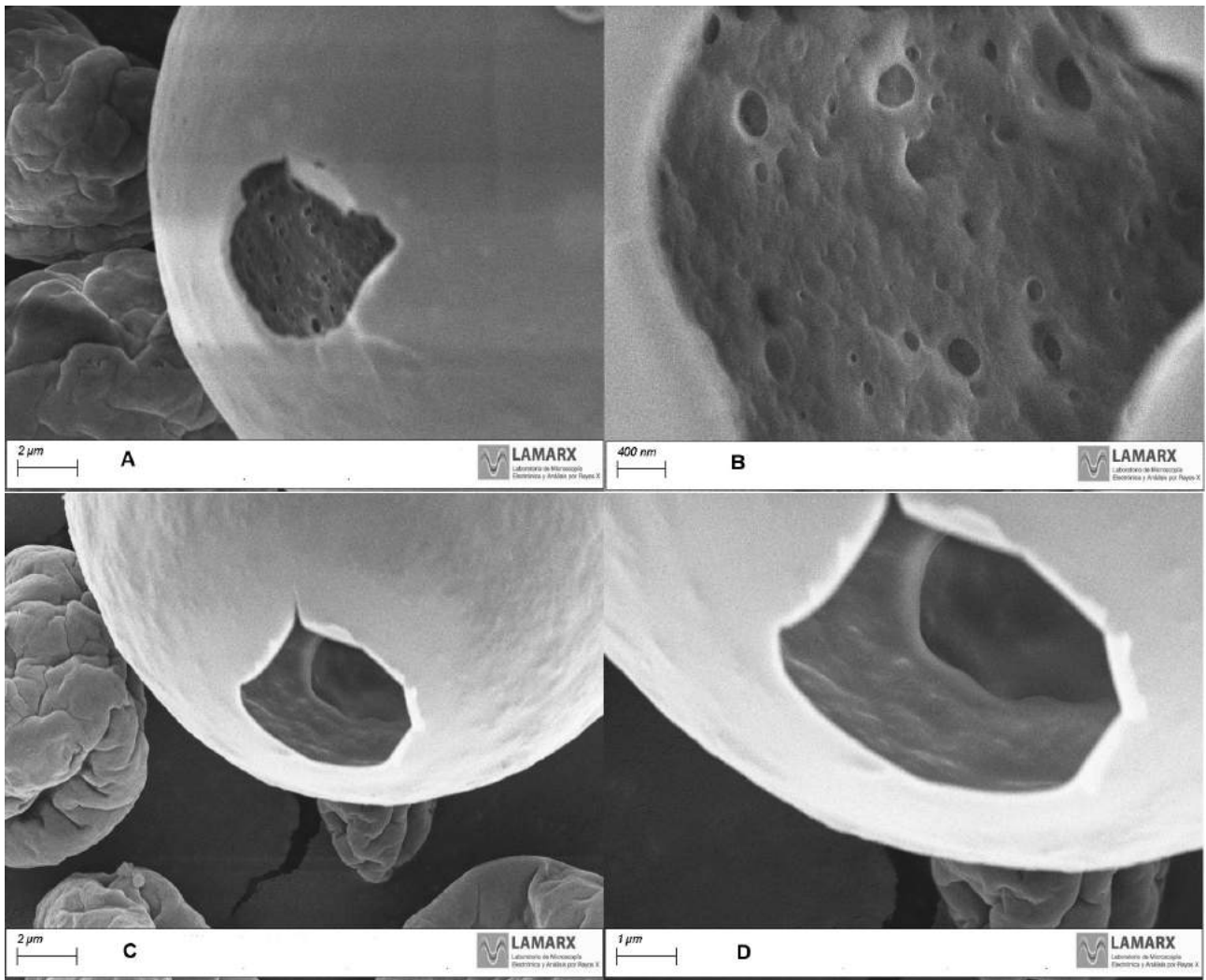
**Figura VI.7.** Microcápsulas con aceite de chía (380 x) obtenidas a través del secado a escala piloto. Las condiciones de secado se indican mediante una combinación de Temperatura de ingreso – Temperatura de salida del aire de secado.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



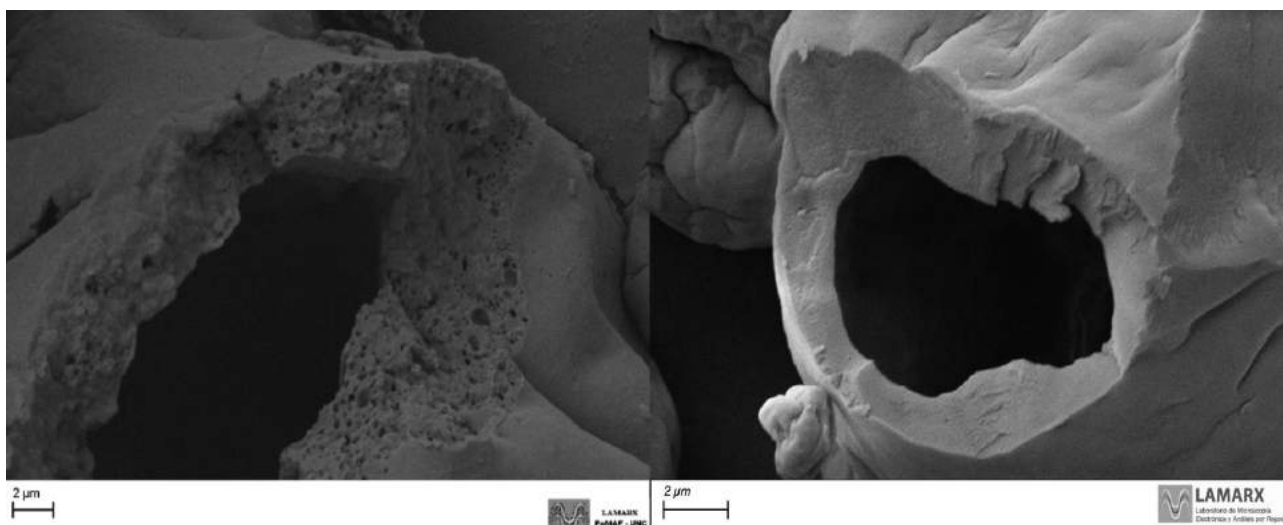
**Figura VI.8.** Micropartículas sin aceite (380 x) obtenidas a través del secado a escala piloto. Las condiciones de secado se indican mediante una combinación de Temperatura de ingreso – Temperatura de salida del aire de secado.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI.9.** Microestructura interna de los productos obtenidos a través del secado a escala piloto. Microcápsulas con aceite (A, 5000 x y B, 11000 x). Micropartículas sin aceite (C, 5000 x y D, 11000 x).





**Figura VI.10.** Microestructura interna de los productos obtenidos a través del secado a escala piloto. Espesor de pared apreciado mediante un corte transversal. Izquierda: microcápsulas con aceite (3000 x). Derecha: micropartículas sin aceite (2300 x).

La facilidad de redispersión de polvos limita su aplicación en determinadas matrices alimenticias, sobre todo si se trata de sistemas de provisión de aceites funcionales, dado que se pretende reproducir el comportamiento estable de la emulsión original (Copado *et al.*, 2019; Ixtaina *et al.*, 2015). En función de ello, se analizó el perfil de retro-dispersión de la luz en un analizador vertical durante 48 h, luego de la resuspensión de los polvos obtenidos a partir de las distintas experiencias de secado. Los resultados correspondientes se muestran en la **Figura VI.11** (microcápsulas) y **VI.12** (micropartículas sin aceite).

En primera instancia, es posible apreciar cambios notables en la zona inferior de los tubos correspondientes a microcápsulas, a excepción de la condición 160-90 (**Figura VI.11**). Más precisamente, se observó un aumento en el % *Back scattering* a medida que transcurrió el tiempo, posiblemente atribuido al incremento en el contenido de partículas por sedimentación del polvo. Por el contrario, no se apreciaron cambios significativos en la misma zona, correspondiente a los tubos con micropartículas sin aceite. La carga eléctrica de las partículas es reconocida como un mecanismo que permite mantenerlas en suspensión, al originarse fuerzas de repulsión entre ellas (Julio *et al.*, 2019a). Sin embargo, tanto microcápsulas como micropartículas se encuentran en igualdad de condiciones al respecto: su carga es prácticamente nula, correspondiente a condiciones de coacervación compleja (sección 3.3.3.2.3). Dado que la carga eléctrica no es suficiente para mantener en suspensión a las micropartículas en ausencia del aceite, su

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

comportamiento probablemente se deba, entre numerosos factores, a la mayor higroscopicidad de estos polvos en función de los sitios disponibles para la sorción de humedad; de manera análoga, esto se puede explicar de acuerdo a la mayor hidrofobicidad de la superficie de los polvos cuando el aceite está presente (sección **3.3.3.2.2** del Capítulo III). A su vez, la presencia de residuos polares en la superficie es clave para completar el fenómeno de reconstitución de los polvos (Fang *et al.*, 2008), tal como se destacó en el Capítulo IV.

Finalmente, si bien la tendencia general en relación a la redispersión de microcápsulas evidencia un aumento en el % *Back scattering* de la zona inferior de los tubos, hubo una condición de secado que se diferenció del resto: 160-90 ( $T_I - T_S$ ). De acuerdo a la **Tabla VI.6**, estos microencapsulados exhibieron el menor tamaño de partícula ( $p \leq 0.05$ ) dado por el diámetro medio  $D [3,2]$ . En consecuencia, su superficie específica es mayor, así como su afinidad por la humedad y su capacidad de formación de aglomerados al tratarse de materiales higroscópicos (Kurozawa *et al.*, 2009). Además, se ha demostrado experimentalmente que, en el caso de materiales poco solubles, la velocidad de *dispersión* aumenta al disminuir el tamaño de partícula (Buckton y Beezer, 1992).

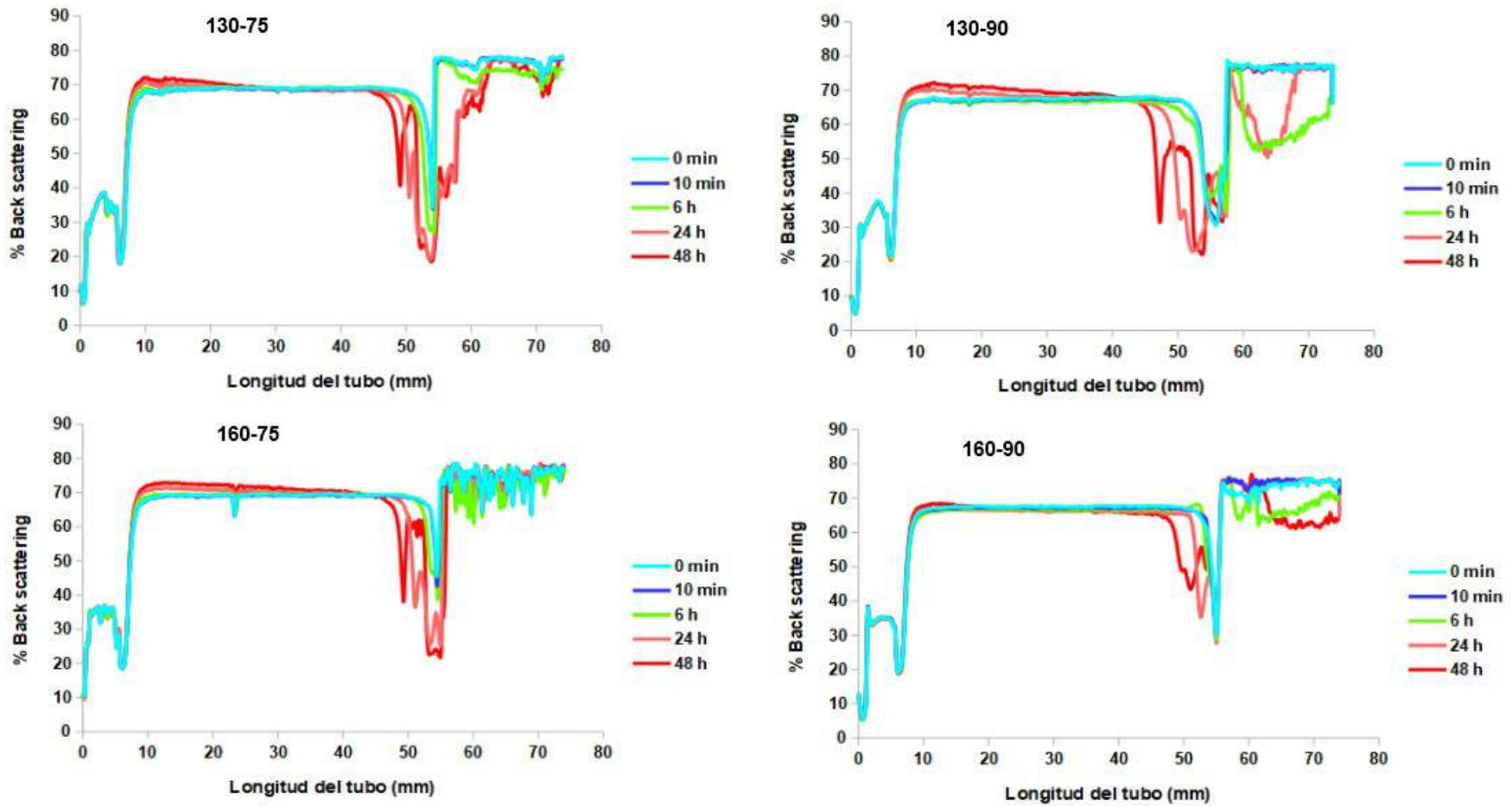


Figura VI.11. Perfil de *Back scattering* de microcápsulas reconstituidas. Las condiciones de secado se indican mediante una combinación de Temperatura de ingreso – Temperatura de salida del aire de secado.

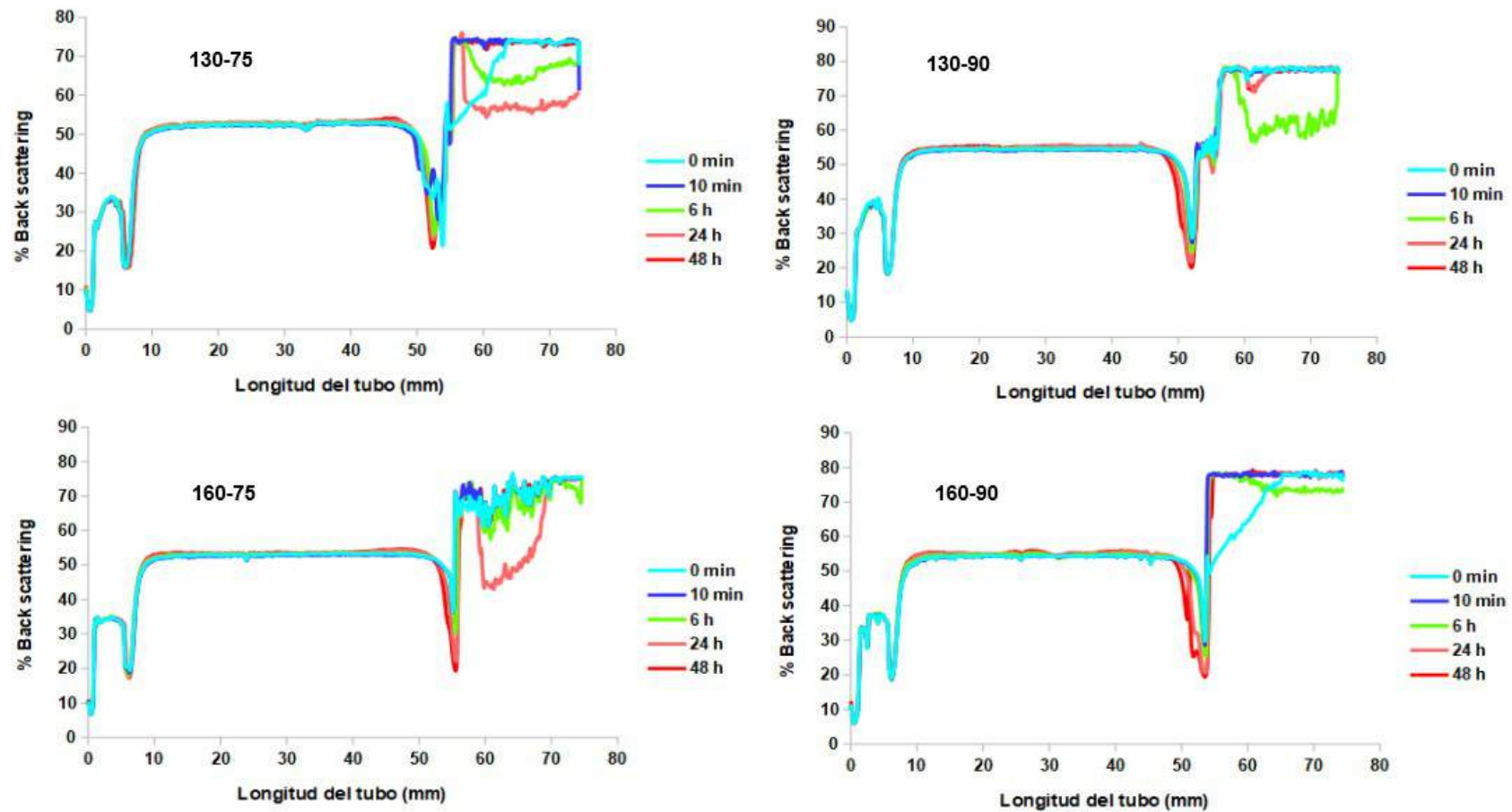


Figura VI.12. Perfil de *Back scattering* de micropartículas (sin aceite) reconstituidas. Las condiciones de secado se indican mediante una combinación de Temperatura de ingreso – Temperatura de salida del aire de secado.



**6.3.3.3 Estimación del tiempo de evaporación de gotas ( $t$ ) y tiempo de  
exposición adicional de microcápsulas con aceite de chía secas dentro de  
la cámara del secador ( $t_{EXP}$ )**

El tiempo de evaporación de gotas se estimó para el secado de emulsiones O/W a escala piloto, bajo los mismos supuestos explicados en el Capítulo IV (sección 4.2.3.4.2.1). Es decir, bajo condiciones de velocidad relativa despreciable entre aire y gotas (supuesto basado en la teoría de capa límite) y considerando únicamente el período de secado de velocidad constante. Dado que el secador estudiado se encuentra equipado con un atomizador rotatorio, se calculó un diámetro medio  $D$  [3,2] representativo de la distribución de tamaño del *spray*, a partir de la correlación expresada en la **Ec. IV.17**. Los diámetros de gota estimados se encontraron entre 36 y 48  $\mu\text{m}$ , acorde al tamaño de *spray* normalmente generado por este tipo de atomizador (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). Por su parte, para el cálculo del tiempo de exposición de las partículas secas se consideraron condiciones de flujo pistón dentro de la cámara, de acuerdo a Schmitz-Schug (2014), quien analizó el mismo modelo de secador del presente estudio. En concordancia con este autor, el tiempo de residencia promedio del aire ( $t_{res,b}$ ) fue de 11 s.

Los valores estimados para estas dos últimas variables se encuentran en la **Tabla VI.10**. Asimismo, se muestra la contribución de  $T_i$ ,  $T_s$  y  $T_i \times T_s$  sobre la variabilidad en las estimaciones. Las superficies de respuesta estimadas para el tiempo de evaporación  $t$  se ilustran en las **Figuras VI.13A** (en función de  $T_i$  y  $V_a$ ) y **VI.13B** (en función de  $T_i$  y  $T_s$ ). Si bien  $V_a$  constituye una variable de respuesta en el secador a escala piloto,  $t$  se visualizó también en función del caudal de alimentación para comparar con el análisis llevado a cabo en los secadores de menor escala de procesamiento. Como es posible apreciar, existe un incremento pronunciado en  $t$  a medida que aumenta el caudal de alimentación, o disminuye la temperatura de salida. Esto último es debido fundamentalmente a dos razones: diámetros medios más grandes a caudales mayores (Kurozawa *et al.*, 2009), y menor transferencia de calor hacia la gota con la reducción de  $T_s$  (Lisboa *et al.*, 2018). Comportamientos similares fueron evidenciados y discutidos en el Capítulo IV (sección 4.3.2.4.1). En cuanto al tiempo de exposición adicional de las partículas secas, es posible observar valores intermedios entre los calculados en el Capítulo IV para los secadores Büchi-B290 y Niro Mobile Minor (sección 4.3.2.4.2), como resultado, en parte, de las dimensiones de la cámara, del diseño del dispersor de aire, y de la ubicación relativa entre este último y el atomizador (Masters, 1979). Además, los efectos de  $T_i$ ,  $T_s$  y  $T_i \times T_s$  sobre  $t_{EXP}$  son esperados, similar a la discusión sobre el equipo Niro Mobile Minor, dado que esta variable se calculó como la diferencia entre una variable que tomó un valor discreto ( $t_{res,p}$ , a su vez considerado igual a  $t_{res,b}$ ) y

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

otra variable dependiente de  $T_i$  y  $V_a$  en forma lineal ( $t$ ). Nuevamente, debe enfatizarse que  $t_{EXP}$  se estimó a partir del  $t_{res,p}$  mínimo ( $t_{res,b}$ ). De hecho, el  $t_{res,p}$  real puede ser mucho mayor al considerado en el presente estudio, para todos los secadores analizados. En este punto, vale mencionar la investigación llevada a cabo por Schmitz-Schug *et al.* (2013), quienes determinaron de manera experimental una distribución de tiempos de residencia de partículas para el escalado desde un equipo Büchi- B290 a un Niro Production Minor. Las medianas de las distribuciones fueron de 6 y 17 s para los equipos a escala laboratorio y piloto, respectivamente.

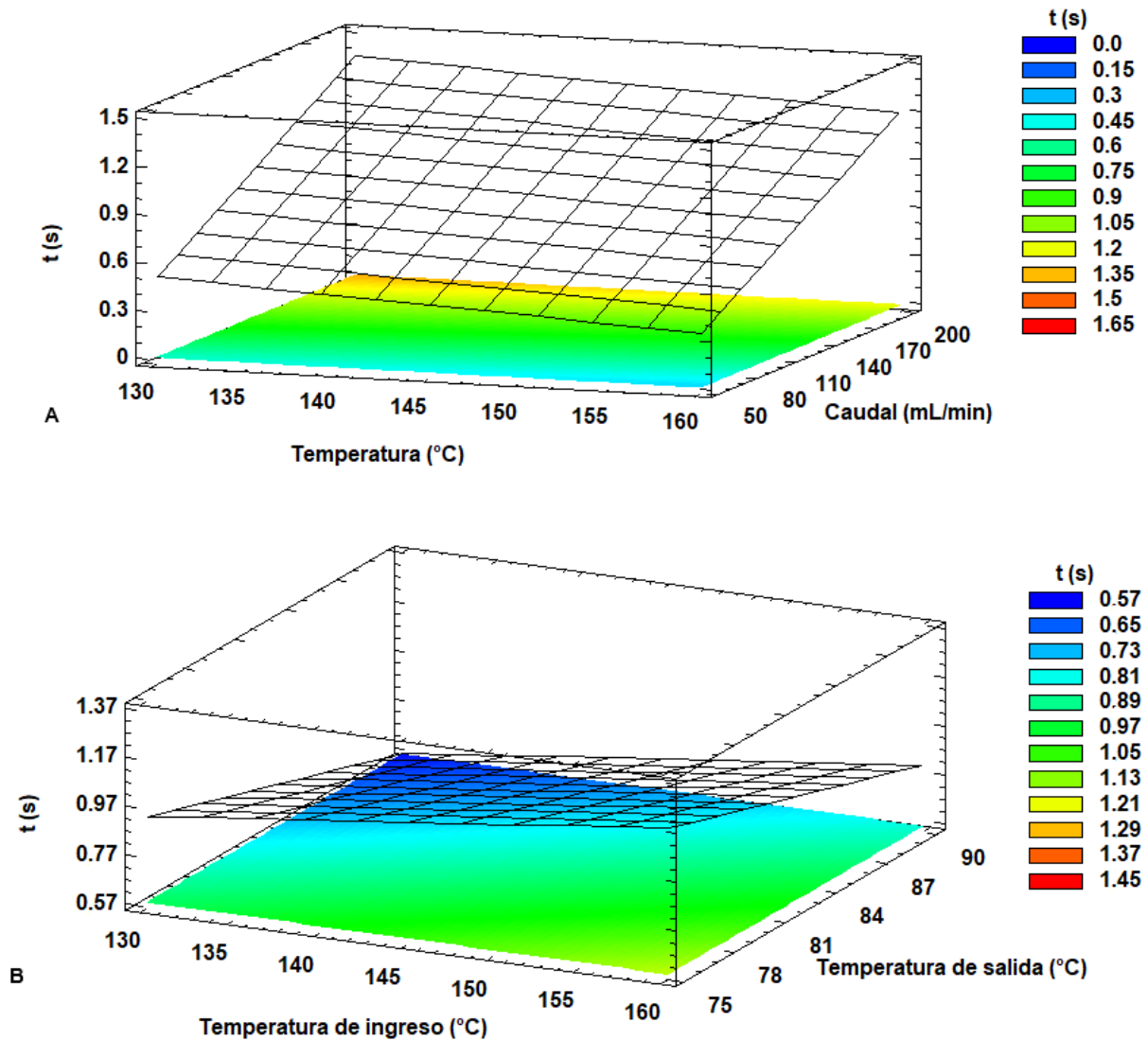
Por último, resulta importante destacar algunas correlaciones significativas encontradas entre las siguientes variables como:  $\eta_T$  y  $t$  ( $r=0.8391$ ,  $p=0.0000$ ),  $V_a$  y  $t$  ( $r=0.8681$ ,  $p=0.0000$ ).

**Tabla VI.10.** Diseño experimental en Niro Production Minor: tiempo estimado de evaporación de gotas y de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara del secador.

	$t$	$t_{EXP}$
<b>Condición de secado</b>		
130-75	0.95 <sup>c</sup> ±0.05	10.42 <sup>c</sup> ±0.05
130-90	0.57 <sup>a</sup> ±0.04	10.81 <sup>d</sup> ±0.04
160-75	1.14 <sup>d</sup> ±0.00	9.90 <sup>a</sup> ±0.00
160-90	0.84 <sup>b</sup> ±0.00	10.21 <sup>b</sup> ±0.00
<b>Coefficientes de regresión</b>		
$\beta_0$	1.68 <sup>***</sup>	2.72 <sup>***</sup>
$\beta_1$	0.01 <sup>***</sup>	0.01 <sup>***</sup>
$\beta_2$	-0.02 <sup>***</sup>	-0.03 <sup>***</sup>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.980	0.940
<b>EEE</b>	0.037	0.075
<b>EAM</b>	0.019	0.049

Cada condición de proceso está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C);  $t$  tiempo de evaporación de gotas (s);  $t_{EXP}$  tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara del secador (s);  $\beta_0$  es el término constante de la ecuación de regresión, mientras que  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son los términos lineales correspondientes a  $T_i$  y  $T_s$ , respectivamente;  $R^2$ , coeficiente de determinación. EEE, error estándar de la estimación; EAM, error absoluto medio de la estimación. Nivel de significancia: \* $p \leq 0.05$ ; \*\* $p \leq 0.01$ ; \*\*\* $p \leq 0.001$ . Para cada tipo de polvo, letras diferentes en una columna indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre condiciones de proceso.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI.13.** Superficies de respuesta estimadas para el tiempo de evaporación de gotas durante el secado de emulsiones O/W en función de **(A)** temperatura de ingreso de aire y caudal de alimentación y **(B)** temperaturas del aire de secado.

**6.3.4 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN A ESCALA PILOTO PARA LA OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS**

**6.3.4.1 Optimización de múltiples respuestas**

Se realizó un estudio de optimización global para el proceso de secado por atomización correspondiente a la producción de microcápsulas. Entre todas las variables de respuesta

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

---

analizadas y discutidas, se seleccionaron las siguientes:  $V_a$ ,  $V_h^*$ ,  $\eta_T$ ,  $RS$ ,  $t_{EXP}$  y propiedades físico-químicas de las microcápsulas ( $a_w$ ,  $H$ ,  $D$  [4,3],  $IAG$ ,  $WI$ ,  $IC$ ,  $RH$ ,  $EE$ ,  $AD$  y  $TI$ ). Vale la pena recordar que algunos de los objetivos de optimización de estas variables son similares a los explicados en el Capítulo IV (sección 4.3.2.5), para el secador a escala laboratorio. Por otra parte, en el presente estudio se desea maximizar todas las respuestas relacionadas al caudal de alimentación, la eficiencia térmica y el rendimiento de sólidos. Además, entre el tiempo de evaporación de la gota,  $t$ , y el tiempo de exposición adicional,  $t_{EXP}$ , este último se eligió porque representa la mayor parte del tiempo promedio de residencia de partículas en la cámara, como se puede ver a partir de la comparación entre  $t$  y  $t_{EXP}$  (Tabla VI.10). En cuanto a las propiedades físico-químicas de las microcápsulas, en el presente análisis se suma el  $AD$  luego de la digestión simulada, el cual debe maximizarse, y las propiedades de fluidez de los polvos,  $IC$ ,  $RH$ . Respecto a estos últimos, deben minimizarse para lograr polvos no cohesivos y con buena fluidez (Nakilcioğlu-Taş y Ötleş, 2019).

Como se señaló en la sección 4.3.2.5 del Capítulo IV, las microcápsulas no deben alterar la apariencia externa de los productos alimenticios a los que se incorporan como ingrediente. En función de ello, se decide minimizar el tamaño de partícula. Si bien la reducción de tamaño también aumenta la superficie específica de las partículas y acelera la etapa de *dispersión* del polvo (sección 6.3.3.2), es importante destacar algunas precauciones que deben tomarse en relación a la reconstitución y almacenamiento de los productos. Un gran contenido de finos (el tamaño mínimo depende de los materiales estudiados) disminuye los puntos de contacto con el agua y demora la etapa limitante de la reconstitución, que es el *mojado* (Fang *et al.*, 2008; Rosland Abel *et al.*, 2020). Además, ese gran contenido de finos puede promover la formación de aglomerados en exceso durante el almacenamiento, debido a fuerzas cohesivas, causando problemas de fluidez y manejo del producto (Anandharamakrishnan e Ishwarya, 2015). En este estudio, es posible reducir el tamaño de partícula, ya que dentro del rango experimental considerado, se observaron valores aceptables de  $IC$  y  $RH$  (Tabla VI.5).

Los objetivos de optimización, los valores óptimos predichos y observados, así como las medidas de precisión de los modelos de regresión para cada respuesta relacionada al proceso de secado y  $t_{EXP}$ , se muestran en la Tabla VI.11. Por su parte, la Tabla VI.12 reúne la misma información, correspondiente a las propiedades físico-químicas de las microcápsulas.

La condición de procesamiento que optimizó simultáneamente todas las respuestas dentro del dominio experimental explorado fue  $160\text{ }^\circ\text{C} \times 90\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_i \times T_s$ ), para la cual se obtuvo la deseabilidad global máxima prevista:  $D_G = 0.7165$ . Esto se puede observar también gráficamente en la superficie de respuesta estimada (Figura VI.14). Curiosamente, a su vez, estos polvos no evidenciaron cambios apreciables en su perfil de *Back scattering* luego de la redispersión, a

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

diferencia de los otros microencapsulados (Figura VI.11).

Finalmente, para la validación de los modelos de regresión y del óptimo predicho, se realizaron tres experimentos independientes bajo estas condiciones óptimas. La desviación relativa entre los valores experimentales y los predichos se expresó en términos de las medidas de precisión, en las Tablas VI.11 y VI.12,  $DMA$ ,  $P_f$  y  $S_f$ , (Ec. IV.3A-C), excepto el tiempo de exposición adicional  $t_{EXP}$ , que representa una variable teórica difícil de validar de manera directa, tal cual se explicó en el Capítulo IV.

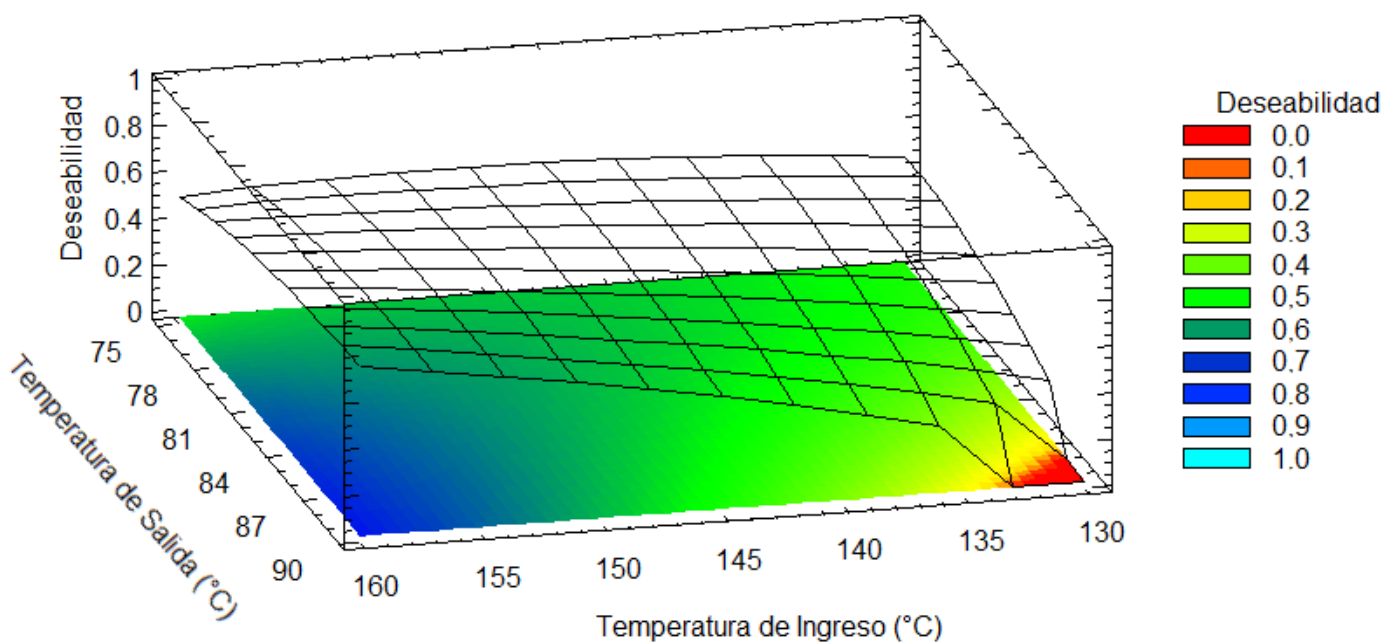


Figura VI.14. Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad global predicha en el secador Niro Production Minor.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.11.** Objetivo de optimización, valor óptimo predicho y medidas de precisión para las variables de respuesta analizadas en Niro Production Minor (relacionadas al proceso de secado y  $t_{EXP}$ ).

	<b>Variables de respuesta</b>				
	$V_a$	$V_h^*$	$\eta_T$	$RS$	$t_{EXP}$
<b>Objetivo</b>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>
<b>Óptimo predicho</b>	127.97	4.77	48.43	75.63	10.23
<b>Óptimo observado</b>	126.16±2.56	4.71±0.09	45.88±3.60	76.65±1.45	
<b>DMA</b>	0.043	0.043	0.071	0.013	
<b>S<sub>f</sub></b>	0.999	0.999	0.993	1.000	
<b>P<sub>f</sub></b>	1.044	1.044	1.074	1.013	

$V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $V_h^*$  caudal adimensional (-);  $\eta_T$  eficiencia térmica (%);  $RS$  rendimiento de sólidos (%; b.s.);  $t_{EXP}$  tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara del secador (s). *Max* maximizar; *Min* minimizar. DMA desvío medio absoluto; S<sub>f</sub> factor de sesgo; P<sub>f</sub> factor de precisión.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.12.** Objetivo de optimización, valor óptimo predicho y medidas de precisión para las variables de respuesta analizadas en Niro Production Minor (relacionadas a propiedades físico-químicas de microcápsulas).

	<b>Variables de respuesta</b>									
	<i>a<sub>w</sub></i>	<i>H</i>	<i>D [4,3]</i>	<i>IA</i>	<i>WI</i>	<i>IC</i>	<i>RH</i>	<i>EE</i>	<i>AD</i>	<i>TI</i>
<b>Objetivo</b>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>	<i>Max</i>
<b>Óptimo predicho</b>	0.250	2.64	23.57	0.36	52.62	10.83	1.12	98.57	95.86	6.11
<b>Óptimo observado</b>	0.251±0.001	2.59±0.12	24.05±0.68	0.38±0.02	53.88±0.08	11.77±0.34	1.11±0.01	97.19±1.86	94.97±3.58	5.94±0.12
<b>DMA</b>	0.001	0.031	0.053	0.100	0.048	0.080	0.011	0.006	0.008	0.029
<b>S<sub>f</sub></b>	1.000	1.001	1.001	1.009	0.951	1.005	1.000	1.000	1.000	1.001
<b>P<sub>f</sub></b>	1.001	1.031	1.054	1.122	1.051	1.082	1.012	1.006	1.008	1.029

*a<sub>w</sub>*, actividad acuosa a 25 °C; *H* contenido de humedad (% b.h.); *D [4,3]* diámetro medio de Brouckere (µm); *IA* índice de agregación; *WI* *whiteness index*; *IC*, índice de Carr; *RH* relación de Hausner; *EE* eficiencia de encapsulación (% b.s); *AD* aceite disponible luego de digestión *in vitro* (%); *TI* tiempo de inducción (h). *Max* maximizar; *Min* minimizar. DMA desvío medio absoluto; S<sub>f</sub> factor de sesgo; P<sub>f</sub> factor de precisión.

**6.3.4.2 Caracterización físico-química adicional del producto  
microencapsulado óptimo**

Para garantizar la estabilidad físico-química del aceite en el producto microencapsulado óptimo, se llevaron a cabo los siguientes estudios, de manera análoga al Capítulo IV: composición de ácidos grasos antes y después de la digestión *in-vitro*, calorimetría diferencial de barrido (DSC, bajo flujo de nitrógeno y de aire) y determinación de isotermas de sorción.

En primer lugar, el porcentaje de *AD* fue cuantificado en la sección **6.3.3.1**. En relación al perfil de ácidos grasos, los resultados se muestran en la **Figura VI.15**. El aceite de chia original, obtenido mediante el proceso de extracción sólido-líquido, también se incluyó en el análisis. En cuanto al contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico, no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre las muestras en comparación con el aceite sin encapsular ( $66.53 \pm 0.01\%$ ). Ni el proceso de secado por atomización ( $64.53 \pm 0.07\%$ ), ni las condiciones gastrointestinales simuladas ( $59.09 \pm 3.04\%$ ), alteraron significativamente ( $p > 0.05$ ) el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico en comparación con el aceite de chía. Una vez más, esto estuvo de acuerdo con lo informado en los Capítulos III y IV (secciones **3.3.3.1** y **4.3.2.6.1**, respectivamente) en relación a los polvos obtenidos a escala laboratorio en el secador Büchi- B290, con González *et al.* (2018) y con Gañán *et al.* (2020).

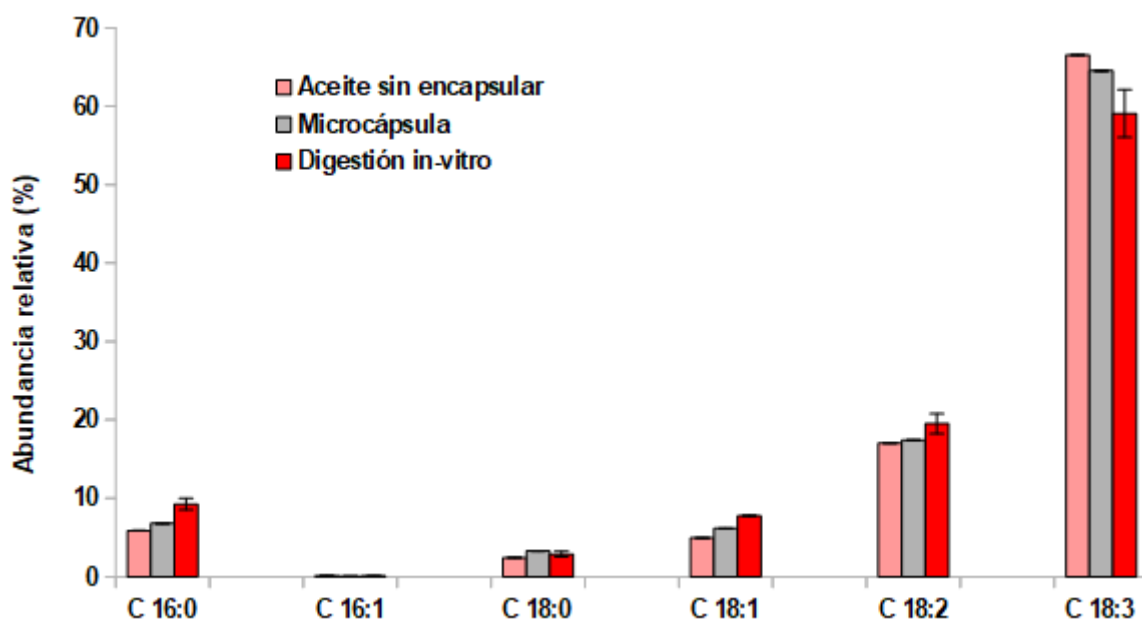
Las curvas de oxidación mediante DSC en modo no isotérmico, tanto para el aceite de chía como para los encapsulados, se muestran en la **Figura VI.16**. Como se puede notar, la temperatura de inicio,  $T_{onset}$ , fue desplazada hacia mayores valores luego de la microencapsulación del aceite. Esta última observación respalda los resultados del tiempo de inducción (*TI*). No se apreció un segundo máximo en ninguna de las curvas, de la misma forma que con los microencapsulados obtenidos a escala laboratorio (sección **4.3.2.6.3**, **Figura IV.18**). Resultados similares fueron informados por Guimarães-Inácio *et al.* (2018) para aceite de chia microencapsulado.

La energía de activación ( $E_a$ ) se obtuvo según el método propuesto por Flynn-Wall-Ozawa (ecuaciones **IV.21-23**). La **Tabla VI.13** muestra la  $T_{onset}$  para cada velocidad de calentamiento,  $E_a$  y el coeficiente de determinación para el aceite y los microencapsulados. Se obtuvieron coeficientes satisfactorios para la regresión lineal en todos los casos. En primer lugar, se puede apreciar que la  $T_{onset}$  y  $E_a$  del aceite sin encapsular resultaron similares a las del aceite extraído en el Capítulo IV mediante prensado en frío (**Tabla IV.13**). En segundo lugar, como ya se mencionó, se observaron valores de  $T_{onset}$  significativamente más altos ( $p \leq 0.05$ ) en microcápsulas para todas las velocidades de calentamiento estudiadas. Según lo explicado por Guimarães-Inácio *et al.* (2018) y Pedroza-Islas *et al.* (2002), los materiales encapsulantes actúan como barrera contra el oxígeno,



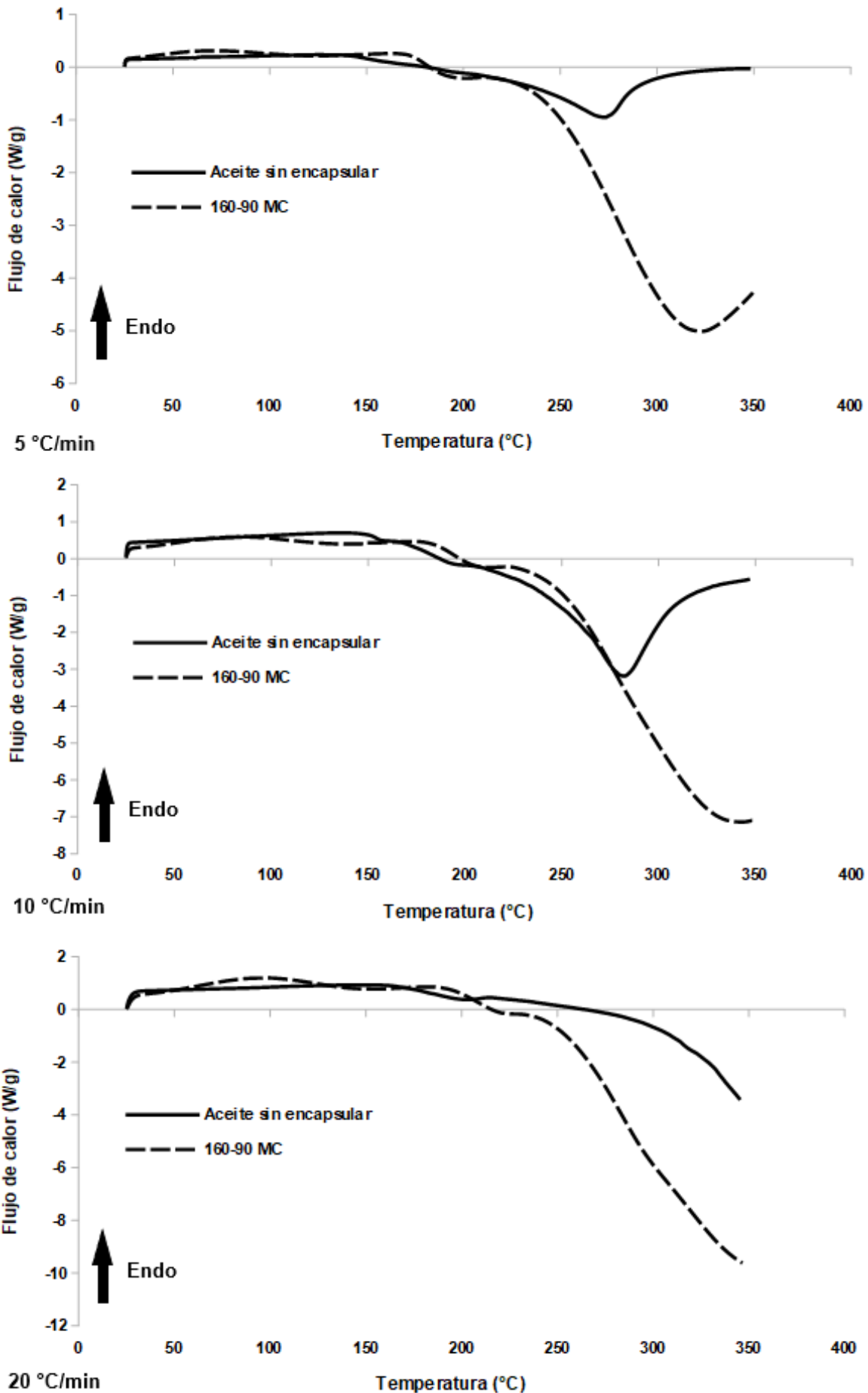
## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

retrasando el inicio de las reacciones de oxidación. Finalmente, los parámetros cinéticos del producto obtenido bajo las condiciones óptimas de proceso a escala piloto resultaron semejantes a aquellos del mismo producto, pero correspondiente a las condiciones óptimas a escala laboratorio (160 °C x 2.8 mL/min,  $T_i$  x  $V_a$ ) (Tabla IV.13).



**Figura VI.15.** Composición de ácidos grasos (abundancia relativa, %). Ácidos grasos: C 16: 0, Palmítico; C 16: 1, Palmitoleico; C 18: 0, Esteárico; C 18: 1, Oleico; C 18: 2, Linoleico; C 18: 3,  $\alpha$ -Linolénico.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI. 16.** Curvas de oxidación (DSC en atmósfera no inerte) a distintas rampas de calentamiento para aceite de chía y microcápsulas obtenidas bajo condiciones óptimas de secado.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.13.** Temperatura de inicio ( $T_{onset}$ ) y energía de activación ( $E_a$ ) para el aceite de chía y microcápsulas.

Modo no isotérmico	$\beta$	Aceite	MC-160-90
$T_{onset}$	5	137.07 <sup>a</sup> ±1.13	165.97 <sup>b</sup> ±0.92
	10	157.44 <sup>a</sup> ±0.70	178.37 <sup>b</sup> ±2.01
	20	161.86 <sup>a</sup> ±0.25	188.70 <sup>b</sup> ±0.33
$E_a$		68.86 <sup>a</sup> ±2.09	97.00 <sup>b</sup> ±4.29
$R^2$		0.935	0.996

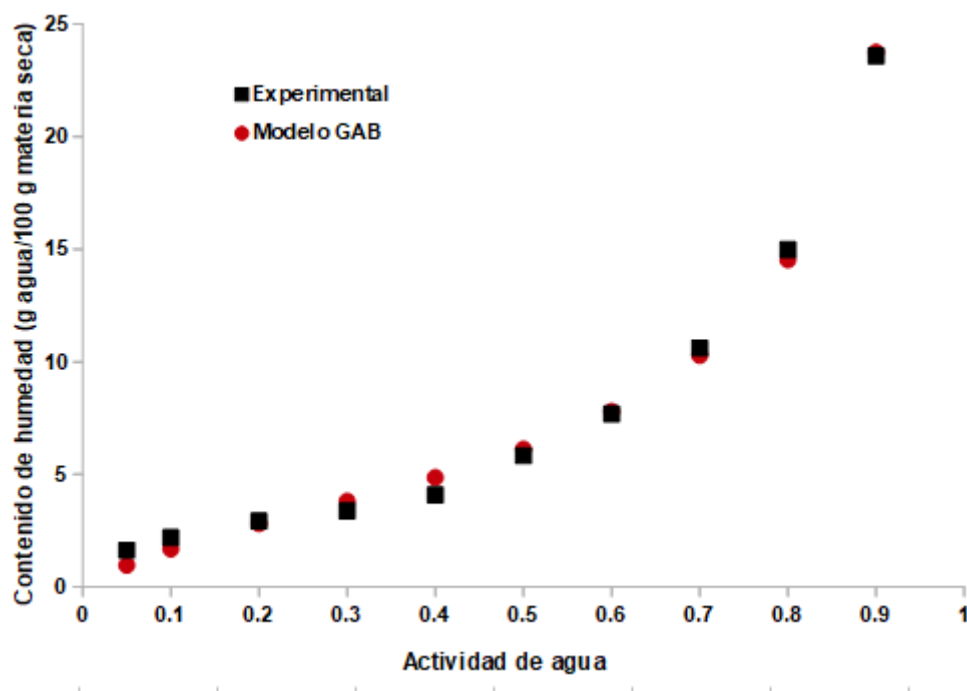
La condición de secado está conformada por una combinación  $T_i - T_s$ , donde,  $T_i$  temperatura de ingreso de aire (°C);  $T_s$  temperatura de salida de aire (°C); MC, microcápsula;  $\beta$  velocidad de calentamiento (°C/min);  $T_{onset}$  temperatura de inicio (°C);  $E_a$  energía de activación (kJ/mol);  $R^2$  coeficiente de determinación. Letras distintas en la misma fila indican diferencia estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ) entre aceite y microcápsulas.

Los datos experimentales del equilibrio sorcional a 25 °C para las microcápsulas obtenidas (**Figura VI.17**) se ajustaron a la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (**Ec. III.12**). Se observaron coeficientes de determinación altos y errores estándar bajos para el ajuste de los datos experimentales:  $R^2 = 0.995$ ,  $EEE = 0.001$  y  $EAM = 0.001$ . Los valores determinados para los parámetros del modelo fueron:  $W_m = 3.823 \pm 0.000$  g de agua/100 g de sólidos secos,  $C = 6.448 \pm 0.003$ ,  $K_g = 0.937 \pm 0.000$ . Como se puede observar, los parámetros  $K_g$  y  $C$  se mantienen dentro de las regiones:  $0.24 < K_g \leq 1$  y  $5.67 \leq C \leq \infty$  (Lewicki, 1997). Asimismo, estos valores fueron muy similares a los ajustados para las microcápsulas obtenidas a partir del secador Büchi- B290 (**Tabla IV.14**).

Según Pharmacopeia (2000), los polvos son moderadamente higroscópicos, a juzgar por la cantidad de agua adsorbida por las muestras (2-15% p/p) a 25 °C y  $a_w = 0.8$ :  $14.75 \pm 0.32\%$ . El cambio en la masa (%) fue significativamente mayor ( $p \leq 0.05$ ) que en los polvos estudiados en el Capítulo IV, aunque estos últimos también resultaron moderadamente higroscópicos (sección **4.3.2.6.4**). Esta observación puede explicar la buena reconstitución del producto microencapsulado óptimo, en concordancia con el perfil de *Back scattering* analizado anteriormente (**Figura VI.11**). A su vez, se contrapone al comportamiento de los polvos obtenidos

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

con el secador Niro Mobile Minor, otro atomizador rotativo analizado en el Capítulo IV. En efecto, como se explicó con anterioridad, la adsorción y la reconstitución son fenómenos fuertemente relacionados: la adsorción resulta en la formación reversible de una capa (*mojado*) sobre una superficie sólida, lo cual disminuye la tensión superficial de un sólido (sección 4.3.2.6.4) (Schlangen *et al.*, 1994).



**Figura VI.17.** Isotermas de sorción a 25 °C: valores experimentales y predichos por el modelo GAB para el producto microencapsulado óptimo obtenido a escala piloto.

### 6.3.5 ESCALADO DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN ADIMENSIONAL ENTRE CAUDALES MÁXIMOS DE AIRE DE SECADO/SOLVENTE EN LA ALIMENTACIÓN (RAL)

La **Tabla VI.14** muestra la comparación entre los procesos de secado a escala laboratorio y piloto, para temperaturas de ingreso de aire ( $T_i$ ) de 130 y 160 °C. Las variables analizadas en esta sección son el rendimiento de sólidos (**Figura VI.18**) y la eficiencia térmica (**Figura VI.19**) de los equipos Büchi- B290 y Niro Production Minor, cuya variación es usual a través de distintas escalas de trabajo. Ambas variables se encuentran entre las más estudiadas para la optimización y escalado de procesos de secado por atomización (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Masters, 1994; Poozesh y Bilgili, 2019). Además, en la misma tabla se encuentran indicados los valores de la

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

temperatura del aire a su salida ( $T_s$ ), muy semejantes en los dos equipos. No obstante, cabe recordar que  $T_s$  fue una variable de respuesta en el secador Büchi- B290, analizada como una consecuencia de numerosos factores, entre ellos, la temperatura del aire al ingreso, el caudal de alimentación y de aire de secado y la concentración de sólidos en la alimentación (sección 1.6.1). Sin embargo, en el proceso a escala piloto,  $T_s$  fue una variable de decisión, cuyos valores pueden controlarse de antemano en el secador Niro Production Minor. Por tanto, en el primer caso se encuentra indicado un rango de valores observados, mientras que en el segundo se mencionan niveles fijos de este factor experimental.

Con el objeto de estudiar los efectos del incremento de escala, se procedió de acuerdo al criterio propuesto por Schmitz-Schug *et al.* (2013), utilizando la relación adimensional entre caudales máxicos de aire de secado/solvente en la corriente de alimentación. De este modo, es posible realizar el contraste entre procesos a diferente escala, sin que afecte la gran variación de caudales de alimentación. El rango de RAL para el secador Mini Spray Dryer Büchi B-290 fue de 100-250, mientras que para el equipo Niro Production Minor el rango fue de 40-160. Previamente, Schmitz-Schug, (2014) trabajó en un rango de 36-118 y 25-47 para el primer y último equipo, respectivamente, durante experiencias de secado de productos lácteos destinados a alimentación infantil. Según el autor, las diferencias en RAL entre ambas escalas se deben, fundamentalmente, a la distinta dimensión de la cámara. Por ejemplo, al observar experimentalmente tiempos de residencia del aire muy cortos a escala laboratorio, se precisa de un gran aporte de energía (o un gran caudal de aire de secado en relación a la cantidad de solvente a evaporar en la alimentación), para lograr un contenido de humedad residual similar que el conseguido a escala piloto. En consecuencia, de acuerdo a este criterio, los valores de RAL también reflejan diferencias en eficiencia térmica.

Respecto al rendimiento de sólidos, (**Figura VI.18**), es posible observar, como es usual, una gran diferencia entre escalas (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Masters, 1994). Particularmente, el rendimiento a pequeña escala suele estar limitado a un 60 % (en ciertos casos, por debajo del 50 %) debido a una gran fracción de partículas finas perdidas en los filtros y a la formación de depósitos en las paredes de la cámara (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Poozesh y Bilgili, 2019). Esto ocurre debido al secado incompleto de la gota cuando toca las paredes de estos equipos, y a la baja eficiencia térmica que los caracteriza. En efecto, diversos autores han destacado que es posible minimizar la formación de depósitos a medida que aumenta la escala de operación, dado que en gran parte, la mejor eficiencia térmica de los secadores juega a favor (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Masters, 1994; Kemp, 2017). Para cada escala, los rangos de rendimiento observados son estrechos (**Tabla VI.14**), y no se apreciaron influencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ )

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

---

tanto de  $T_i$  como de RAL. En cuanto a la influencia no significativa del primer factor sobre el rendimiento a escala piloto, es posible confirmarla a partir de la **Tabla VI.2**. Sin embargo, es oportuno destacar que a menor escala esta influencia deja de ser significativa, cuando no se considera una  $T_i$  de 190 °C para el presente análisis de comparación. De lo contrario, la significancia estadística es la que se mostró en la **Tabla IV.3**.

La eficiencia térmica, de modo lógico, tiende a ser menor en unidades pequeñas de laboratorio, e incrementa desde equipos intermedios (piloto) hacia la escala de producción. De acuerdo a Kemp (2017), a menor escala la relación entre el área superficial del equipo y su volumen es mayor, por lo que aumentan las pérdidas de calor hacia los alrededores. En efecto, en el presente estudio esta relación fue 0.65 m<sup>2</sup>/0.01 m<sup>3</sup> y 6.20 m<sup>2</sup>/1.23 m<sup>3</sup> para los secadores a escala laboratorio y piloto, respectivamente. Por tanto, la eficiencia térmica disminuye, como es posible observar en la **Figura VI.19**. Para las dos escalas de operación, la influencia de ambas variables,  $T_i$  y RAL, resultó estadísticamente significativa ( $p \leq 0.05$ ). Respecto a la incidencia de RAL, es posible apreciar que los valores de  $\eta_T$  aumentan a medida que RAL disminuye. Esto se debe a dos razones. Primero, la eficiencia térmica se ve incrementada cuando también lo hace la capacidad evaporativa ( $E_C$ ), de acuerdo a la **Ec. VI.1**. Para conseguir este incremento, se debe operar con valores de  $T_i$  crecientes, con la consecuente disminución del caudal másico del aire de secado ( $M_b$ ). Segundo,  $E_C$  es proporcional al caudal másico de alimentación ( $M_a$ ), con lo cual si  $M_a$  aumenta también lo hace  $E_C$  según la relación:

$$M_a = \frac{E_C X_{s.s., polvo}}{X_{s.s., polvo} - X_{s.s., a}} \quad (\text{VI.5})$$

donde  $X_{s.s., polvo}$  y  $X_{s.s., a}$  son la fracción en masa de sólidos secos en el polvo y en la alimentación, respectivamente (Masters, 1979).

Todas las relaciones analizadas anteriormente pueden consultarse en diagramas de capacidad de los secadores: Arpagaus y Schwartzbach (2008) y GEA spray-drying ([www.gea.com](http://www.gea.com)) para los casos de Büchi- B290 y Niro Production Minor, respectivamente. En resumen, de acuerdo al párrafo anterior,  $M_b$  debe decrecer y  $M_a$  debe aumentar (RAL disminuye) para incrementar la eficiencia térmica.

Otro aspecto a destacar, en relación a la comparación de variables de proceso en ambas escalas, es que en el equipo a escala piloto no se dispuso de un sitio propicio para la medición de la humedad relativa del aire a la salida,  $HR_s$ , como sí se determinó en los otros dos secadores (sección 4.3.2.1). La importancia de esta variable radica en que su evolución es representativa de

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

---

la historia de secado de las gotas atomizadas (Gianfrancesco *et al.*, 2009), y suele ser una cantidad adimensional muy utilizada como criterio de escalado de secadores por atomización (Lisboa *et al.*, 2018).

Es posible estimar esta variable para el secador Niro Production Minor mediante un balance de masa, tomando la cámara como volumen de control macroscópico (Langrish, 2009; Lisboa *et al.*, 2018). Un balance de masa en base seca asume la siguiente forma:

$$M_b (HA_S - HA_I) = M_{s.s,a} (W_I - W_S) \quad (\text{VI.6})$$

donde  $M_b$  y  $M_{s.s,a}$  constituyen los caudales máscicos (kg/h) en base seca del aire de secado y de sólidos secos en la alimentación, respectivamente.  $HA_I$  y  $HA_S$  representan la humedad absoluta (kg agua. kg aire seco<sup>-1</sup>) del aire a su ingreso y salida del equipo, respectivamente. La primera variable se determinó a partir de los diagramas psicrométricos de Masters (1979), y mediante la medición de la humedad relativa del aire al ingreso del equipo ( $HR_I$ ) y de su temperatura de bulbo seco. Por otra parte,  $W_I$  y  $W_S$  representan el contenido de humedad (kg agua. kg sólidos secos<sup>-1</sup>) en la alimentación y en el polvo final, respectivamente.

Re-ordenando términos en la **Ec. VI.6** para obtener  $HA_S$ , es posible luego calcular la presión de vapor a  $T_S$  a través de la siguiente expresión (Langrish, 2009):

$$HA_S = 0.622 \frac{P_{V_S}}{P_{atm} - P_{V_S}} \quad (\text{VI.7})$$

A su vez, la presión de saturación a  $T_S$  ( $P_{V_{sat}}$ ) puede calcularse mediante la ecuación de Antoine:

$$P_{V_{sat}} (\text{Pa}) = 133.3 \exp \left( 18.3036 - \frac{3816.44}{T_S (^\circ\text{C}) + 229.02} \right) \quad (\text{VI.8})$$

La humedad relativa del aire a su salida ( $HR_S$ ) se estimó de acuerdo a:

$$HR_S = \frac{P_{V_S}}{P_{V_{sat}}} \times 100 \quad (\text{VI.9})$$

De acuerdo a este balance, los valores estimados de  $HR_S$  para el secador a escala piloto se

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---



encuentran entre 2.82-11.13 %, dentro del rango usualmente observado para procesos de secado de alimentos por atomización (Lisboa *et al.*, 2018). En comparación con el proceso llevado a cabo en el secador Büchi- B290, el rango observado es muy similar, ya que para este último  $HR_s$  se ubicó entre 2.29-9.50 % para una  $T_i$  de 130 y 160 °C (**Figura IV.9**). Por tanto, se cumpliría lo esperado de acuerdo al mantenimiento de  $T_i$  y  $T_s$  en valores semejantes a través de las escalas de operación (Poozesh y Bilgili, 2019).

Finalmente, a modo de resumen, es notorio destacar que a través del uso de un secador a mayor escala no solamente se incrementaron los rendimientos de sólidos y eficiencias térmicas. Mediante la estrategia de mantenimiento de las temperaturas del aire de secado, tanto a su ingreso como a su salida en ambas escalas de operación, se obtuvieron productos con actividad acuosa y contenido de humedad semejantes (sección **6.3.3.1**), en concordancia con lo explicado por Poozesh y Bilgili (2019). El color (sección **6.3.3.1**) y la calidad química del aceite encapsulado (secciones **6.3.3.1** y **6.3.4.2**) tampoco se vieron notablemente afectados luego del aumento de escala. Sin embargo, de acuerdo a lo esperado para una mayor escala de trabajo, los tamaños de partícula (y por ende la eficiencia de encapsulación) fueron significativamente mayores ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con la escala laboratorio. Por último, las partículas exhibieron una morfología más esférica y mejores propiedades de fluidez, de acuerdo con autores como Al-Khattawi *et al.* (2018), Poozesh y Bilgili (2019) y Raffin *et al.* (2006).



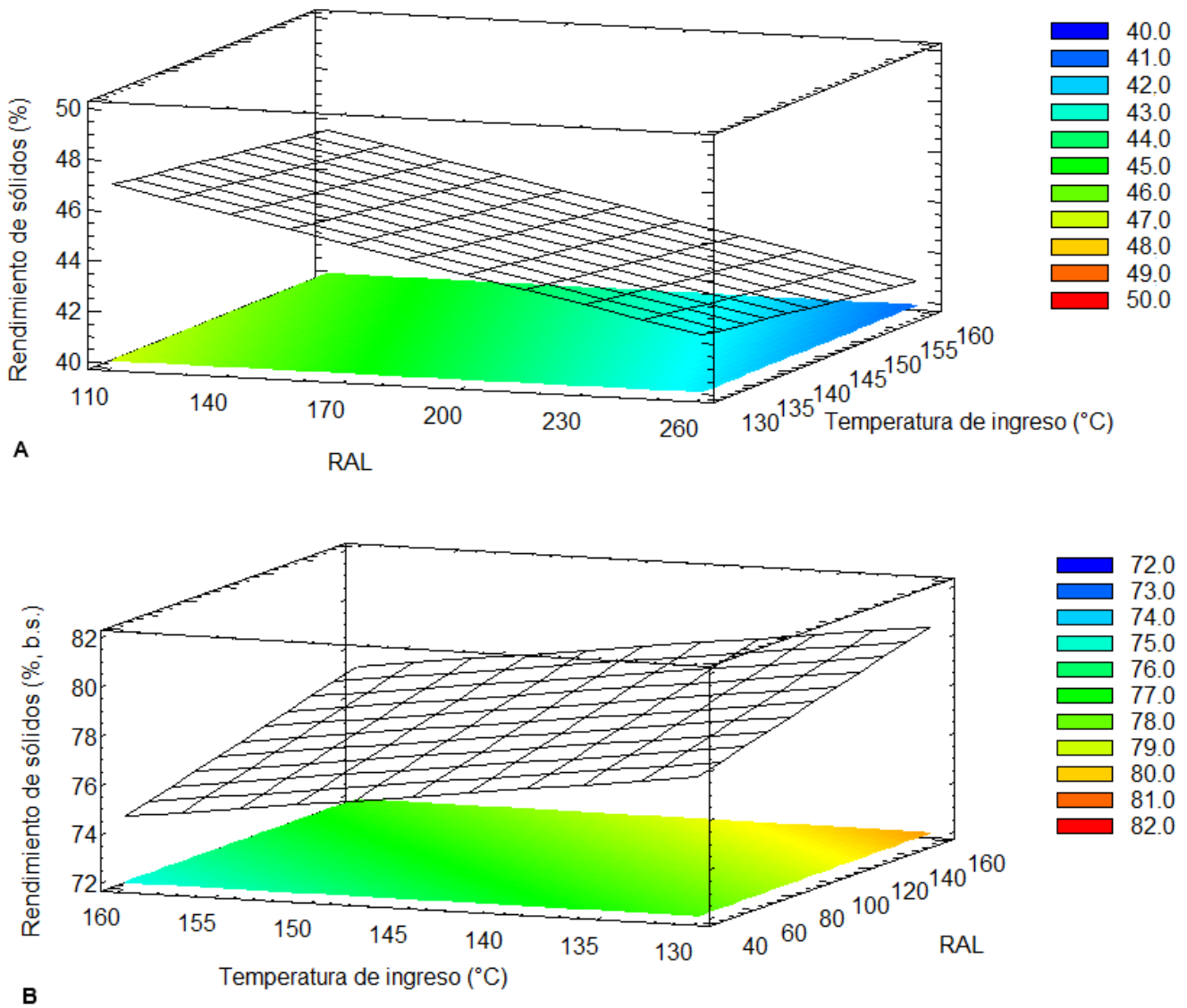
**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.14.** Comparación de los procesos de secado llevados a cabo en Büchi B-290 y Niro Production Minor, para temperaturas de ingreso de aire de 130 y 160 °C.

	<b>Equipo</b>	
	<b>Büchi- B290</b>	<b>Niro Production Minor</b>
		
<b>Variables/Propiedades</b>		
<b><math>T_s</math> (°C)</b>	72-91.5	75,90
<b>RAL</b>	116.40-249.94	40.46-140.26
<b>RS (% , b.s.)</b>	41.39-49.21	74.24-79.79
<b><math>\eta_T</math> (%)</b>	8.09-20.21	27.56-73.19

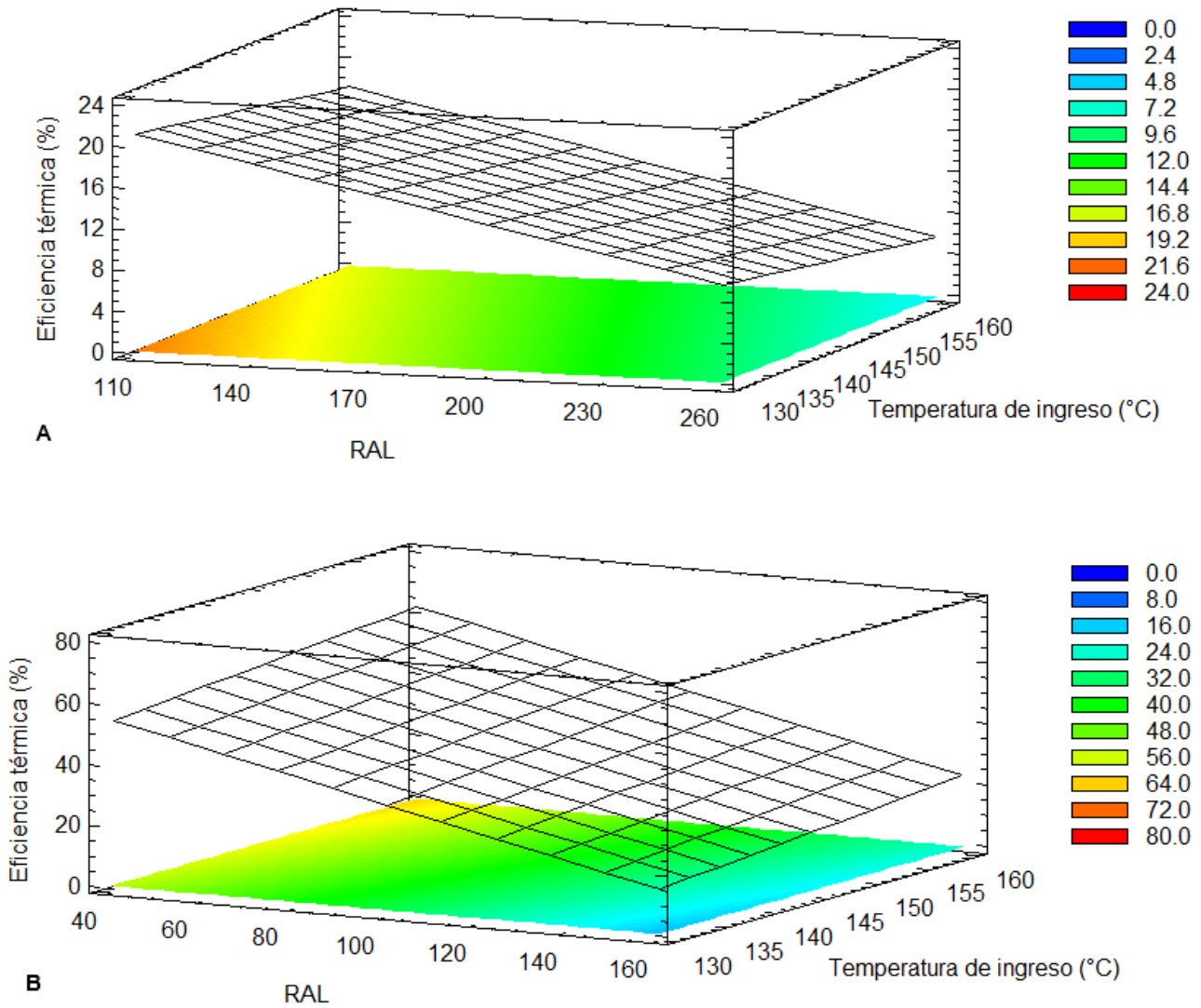
$T_s$ , temperatura de salida; RAL, relación de caudales máxicos (kg/h) aire/solvente en la alimentación; RS, rendimiento de sólidos;  $\eta_T$ , eficiencia térmica del proceso.

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI.18.** Rendimiento de sólidos en función de la temperatura de ingreso de aire y la relación entre caudales máxicos aire/líquido (RAL) para **(A)** Büchi- B290 (escala laboratorio) y **(B)** Niro Production Minor (escala piloto).

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**



**Figura VI.19.** Eficiencia térmica de los procesos de secado en función de la temperatura de ingreso de aire y la relación entre caudales másicos aire/líquido (RAL) para **(A)** Büchi- B290 (escala laboratorio) y **(B)** Niro Production Minor (escala piloto).

**6.3.6 COMPARACIÓN ENTRE VARIABLES DE LOS PROCESOS DE SECADO  
Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS, A PARTIR DE  
LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS TRES SECADORES ESTUDIADOS  
EN ESTE TRABAJO DE TESIS**

La **Tabla VI.15** muestra, a modo de resumen, las principales variables de proceso y las propiedades físico-químicas analizadas para los tres secadores estudiados en el presente trabajo de tesis. También se suman algunas micrografías de SEM y fotografías de distintas zonas de los equipos al finalizar las experiencias de secado.

Las micrografías muestran marcadas diferencias entre los productos. En primer lugar, las partículas pequeñas (<20 µm) originadas por la boquilla de fluido doble del secador Büchi- B290. Las partículas exhiben una gran superficie específica, y por ende grandes fuerzas interpartícula causantes de la formación de aglomerados (Kurozawa *et al.*, 2009). El tamaño de partícula es necesariamente más pequeño en este secador, dado el corto tiempo de residencia disponible para el secado (Kurozawa *et al.*, 2009). Por el contrario, las partículas generadas por los atomizadores rotatorios presentan un mayor tamaño y una forma más esférica (O'Sullivan *et al.*, 2018; Toro-Sierra *et al.*, 2013). Estas últimas partículas, a su vez, tienden a mostrar una distribución de tamaño más uniforme y morfologías menos irregulares a medida que aumenta la cizalla aplicada en el atomizador (Masters, 1979; Walzel, 2012). Por ejemplo, esto se observó en el equipo Niro Production Minor mediante el aumento del diámetro de la rueda y de la velocidad de giro, logrando aceleraciones centrífugas superiores a las del secador Niro Mobile Minor.

Otras fotografías presentadas corresponden a diferentes zonas de los equipos, al finalizar las experiencias de secado. De acuerdo a Huang *et al.* (2006), esto obedece al formato de la nube de *spray* típico de cada atomizador. En efecto, la rápida velocidad inicial con la cual el *spray* viaja en la misma dirección del eje de la boquilla y del aire de secado, es responsable de una mayor presencia de depósitos en la parte cónica del secador Büchi- B290. Sin embargo, la amplia nube originada por los atomizadores rotativos, con una componente predominantemente horizontal para la velocidad inicial del *spray*, es causante de un mayor impacto sobre la zona cilíndrica alta. Esto puede observarse en las imágenes de los equipos Niro Mobile Minor y Niro Production Minor (en este último caso la pérdida es menor, y se encuentra indicada mediante una flecha en la figura).

Nuevamente, cabe recordar que la temperatura de salida del aire constituyó una variable de respuesta en los procesos a pequeña escala, llevados a cabo en los secadores Büchi- B290 y Niro Mobile Minor. Sin embargo, en el secador Niro Production Minor representó una variable de

## CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía

---

decisión.

Otro aspecto interesante de recordar es la diferencia en el tiempo de residencia promedio del aire ( $t_{res,b}$ ), debido a distinta geometría de cámara, diseño y ubicación del dispersor de aire (Masters, 1979). El tiempo más prolongado corresponde al equipo Niro Mobile Minor, atribuido a un dispersor de aire central con álabes angulados.

Se observó una gran variación en las propiedades de fluidez de los polvos provenientes de los distintos equipos. No obstante, la mayor diferencia fue marcada por las microcápsulas obtenidas a escala piloto, cuya morfología predominantemente esférica (en comparación con los otros productos) es responsable de un flujo menos entrelazado (Al-Khattawi *et al.*, 2018; Poozesh y Bilgili, 2019). No se observaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0.05$ ) en los valores de  $IC$  y  $RH$  de los polvos preparados a menor escala (**Tabla IV.9**), en los equipos Büchi-B290 y Niro Mobile Minor. En el primer caso, las partículas pequeñas generadas, con grandes fuerzas cohesivas entre ellas, pueden explicar las observaciones. Sin embargo, en el segundo caso, el contenido de humedad del producto, muy por encima del valor de monocapa, puede entorpecer el flujo (Drusch *et al.*, 2006; Emery *et al.*, 2009). A su vez, el posible apelmazamiento de la estructura macroscópica puede implicar menores coeficientes de difusividad efectivos durante la sorción (Murrieta-Pazos *et al.*, 2011), en comparación con los otros polvos, como se muestra en la **Figura VI.20**, sobre todo por debajo del 30 % HR. Tales coeficientes fueron calculados a partir de los datos experimentales de sorción, mediante las ecuaciones **III.13-14**. Al igual que en los Capítulos III (sección **3.3.3.2.2.1**) y IV (sección **4.3.2.6.4**), estos coeficientes muestran una forma acampanada en función del % HR.

En función de las variables de proceso analizadas, se resumen a continuación las principales correlaciones significativas encontradas, a partir de los resultados obtenidos con los tres secadores estudiados. Para el contenido de humedad de los microencapsulados,  $H$ , se encontraron las siguientes correlaciones significativas: con  $RH$  ( $r=0.5518$ ,  $p =0.0011$ ),  $TI$  ( $r=-0.8373$ ,  $p =0.0000$ ),  $t$  ( $r= 0.7494$ ,  $p =0.0000$ ),  $T_s$  ( $r= -0.8370$ ,  $p =0.0000$ ),  $WI$  ( $r= -0.6783$ ,  $p =0.0000$ ),  $YI$  ( $r= 0.7508$ ,  $p =0.0000$ ).

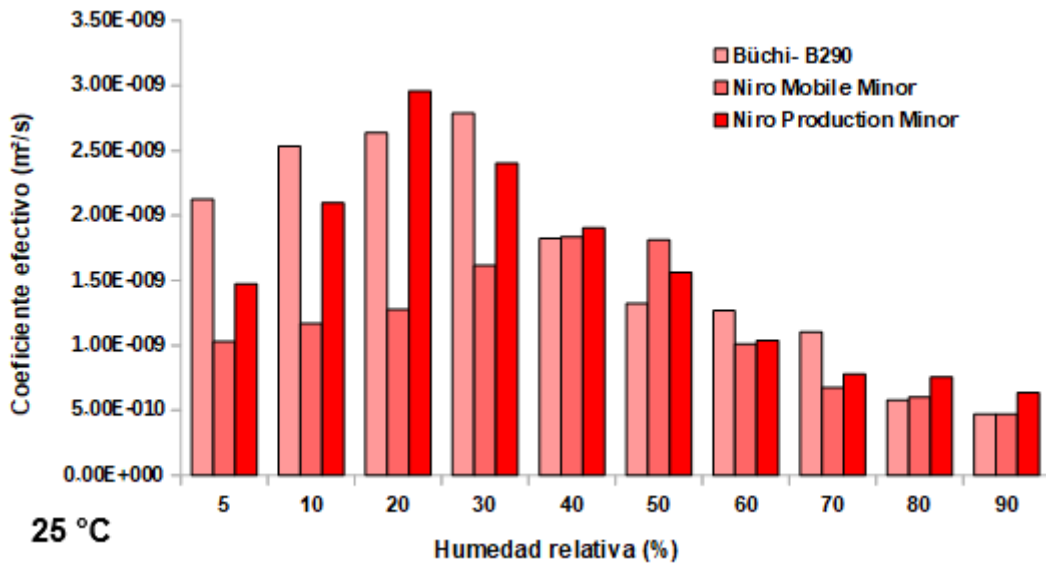
En cuanto al rendimiento de sólidos, se pueden enumerar las siguientes correlaciones: con  $H$  ( $r= -0.8519$ ,  $p =0.0000$ ),  $IC$  ( $r= -0.7532$ ,  $p =0.0000$ ),  $RH$  ( $r= -0.7079$ ,  $p =0.0000$ ),  $V_a$  ( $r= 0.7250$ ,  $p =0.0000$ ),  $t$  ( $r= -0.5071$ ,  $p =0.0031$ ),  $T_s$  ( $r= 0.6317$ ,  $p =0.0001$ ).

Para el tiempo de inducción de los microencapsulados,  $TI$ , se encontraron las siguientes correlaciones significativas: con  $a$  ( $r= -0.7238$ ,  $p =0.0000$ ),  $b$  ( $r= -0.8557$ ,  $p =0.0000$ ),  $L$  ( $r=6123$ ,  $p =0.0002$ ),  $t_{EXP}$  ( $r= -0.9368$ ,  $p =0.0000$ ),  $t$  ( $r= -0.8828$ ,  $p =0.0000$ ),  $WI$  ( $r= 0.9009$ ,  $p =0.0000$ ),  $YI$  ( $r= -0.9049$ ,  $p =0.0000$ ).

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

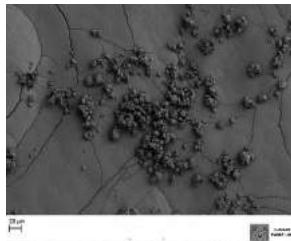
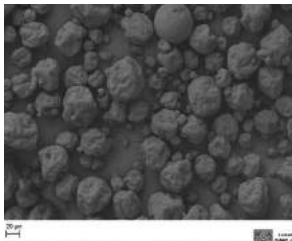
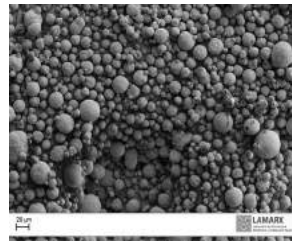

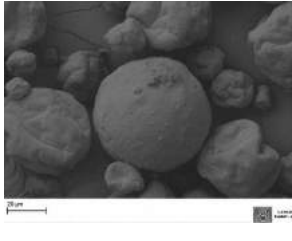
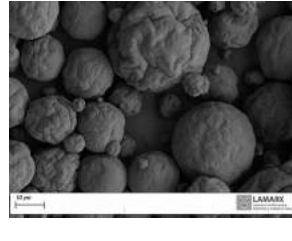




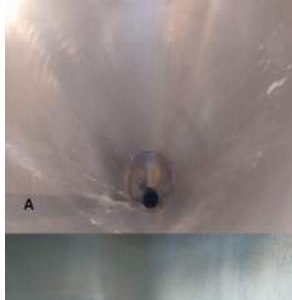

Por último, en relación al color de los polvos, se establecieron las siguientes correlaciones significativas:  $L$  vs.  $D$  [4,3] ( $r = -0.7331$ ,  $p = 0.0000$ ), vs.  $D$  [3,2] ( $r = -0.4805$ ,  $p = 0.0054$ ), vs. valor de  $Span$  ( $r = -0.8880$ ,  $p = 0.0000$ ).



**Figura VI.20.** Coeficiente de difusión efectivo calculado a partir de los datos de sorción a 25 °C para las microcápsulas obtenidas en los tres secadores estudiados: Büchi- B290 (condición óptima de proceso, 160 °C x 2.8 mL/min,  $T_i \times V_a$ ), Niro Mobile Minor (160 °C x 10 mL/min,  $T_i \times V_a$ ), Niro Production Minor (condición óptima de proceso, 160 °C x 90 °C,  $T_i \times T_s$ ).

**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.15.** Comparación de los procesos de secado (y de los productos obtenidos) llevados a cabo en Büchi B-290, Niro Mobile Minor y Niro Production Minor.

Micrografías/Fotografías/ Variables/Propiedades	Equipo		
	Büchi- B290	Niro Mobile Minor	Niro Production Minor
Micrografías SEM (250 x)			
Micrografías SEM (1000 x)			
Fotografías de distintas zonas de los secadores, al finalizar el proceso. (A) Zona de baja adherencia de partículas (parte cilíndrica en Büchi- B290 y cónica en secadores Niro). (B) Zona de mayor adherencia (parte cónica en Büchi- B290 y cilíndrica en secadores Niro, cerca de la rueda giratoria).	 	 	 
$T_i$ (°C)	130,160,190	130,160,190	130,160
$T_s$ (°C)	72-109	50-70.5	75,90
$V_a$ (mL/min)	2.8,5.6	10,15	64.62-196.09
$M_b$ (kg/h)	28-33	57-61	375-390
$t_{res,b}$ (s)	1.0-1.5	15-25	11
$t$ (s)	0.069-0.105	1.45-2.74	0.84-1.14
RS (% , b.s.)	41.68-53.71	16.46-42.33	74.24-79.79

$T_i$ , temperatura de ingreso de aire;  $T_s$ , temperatura de salida;  $V_a$ , caudal de alimentación;  $M_b$ , caudal másico de aire de secado;  $t_{res, b}$ , tiempo de residencia promedio del aire;  $t$ , tiempo teórico de evaporación de gotas; RS, rendimiento de sólidos.



**CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la  
microencapsulación de aceite de chía**

**Tabla VI.15 (CONT.).** Comparación de los procesos de secado (y de los productos obtenidos) llevados a cabo en Büchi B-290, Niro Mobile Minor y Niro Production Minor.

<b>Propiedades</b>	<b>Equipo</b>		
	<b>Büchi- B290</b>	<b>Niro Mobile Minor</b>	<b>Niro Production Minor</b>
<b><math>a_w</math></b>	0.286-0.334	0.322-0.384	0.250-0.325
<b>H (% b.h.)</b>	3.08-4.46	5.07-6.54	2.44-3.54
<b>EE (% b.s.)</b>	61.51-74.53	92.41-99.08	96.97-98.28
<b>D [4,3] (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8.79-14.51	45.35-59.99	23.57-28.87
<b>IC (%), RH</b>	40.19-46.23, 1.46-1.95	31.48-49.67, 1.57-1.81	9.54-19.62, 1.10-1.24
<b>Coordenadas L, a, b</b>	91.08-94.03, -0.39-0.09, 9.53-12.37	79.56-86.75, -0.21-1.11, 14.11-18.02	84.04-84.65, -0.31 -(-0.34), 10.53-12.01
<b>WI, YI</b>	53.95-65.44, 14.48-18.82	32.45-44.02, 23.46-29.76	48.45-52.83, 17.82-20.31
<b>TI (h)</b>	5.14-6.52	0.26-0.80	4.25-6.11

$a_w$ , actividad acuosa a 25 °C; H, contenido de humedad; EE, eficiencia de encapsulación; D [4,3], diámetro medio de de Brouckere; IC, Índice de Carr; RH, Relación de Hausner; coordenadas CIELAB, L (luminosidad), a (rojo-verde), b (amarillo-azul); WI, whiteness index; YI, yellowness index; TI, tiempo de inducción.



#### 6.4 CONCLUSIONES PARCIALES

- Se llevó a cabo un diseño tradicional de experimentos (*DOE*) en un secador por atomización co-corriente a escala piloto, con el objetivo de re-validar el diseño llevado a cabo a menor escala en el equipo Büchi- B290. Se evaluaron los efectos de la temperatura de entrada de aire ( $T_i$ ) y de salida ( $T_s$ ) sobre las siguientes variables de respuesta:  $V_a$ ,  $V_h^*$ ,  $\eta_T$ ,  $RS$ ,  $t$ ,  $t_{EXP}$  y propiedades fisico-químicas de las microcápsulas ( $a_w$ ,  $H$ ,  $D$  [4,3],  $IAG$ ,  $WI$ ,  $IC$ ,  $RH$ ,  $EE$ ,  $AD$  y  $TI$ ).
- Bajo las mismas condiciones de proceso, se obtuvieron micropartículas sin aceite, con el objeto de lograr una comprensión cabal del papel del aceite sobre el cambio de propiedades de la matriz seca de biopolímeros. Asimismo, esto último se realizó debido a la falta de referencias previas en relación a la producción de polvos semejantes en el mismo equipo a escala piloto.
- Los análisis de varianza multifactorial llevados a cabo reflejaron que la inclusión del aceite dentro de la matriz de biopolímeros ejerció una influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) sobre las siguientes variables: relacionadas al proceso de secado ( $V_a$ ) y relacionadas a las propiedades del producto seco ( $H$ ,  $D$  [4,3], valor de  $Span$ ,  $IC$ ,  $RH$ , valor de luminosidad  $L$ ,  $WI$ ,  $YI$ ). Asimismo, se observaron tendencias diferentes en cuanto a su comportamiento de redispersión, evaluado mediante el perfil de *Back scattering*. En general, se apreció a través de este análisis un aumento en la retro-dispersión de la luz a lo largo del tiempo, y en la zona baja del tubo, luego de la redispersión de microcápsulas. Lo contrario ocurrió durante la redispersión de micropartículas sin aceite, para las cuales no hubo cambio significativo en el % *Back scattering* a lo largo del tiempo.
- Se aplicó un modelo de cinética de secado simple para calcular un tiempo teórico de evaporación de gota única, de la misma forma que en secadores de menor escala analizados previamente. Los valores obtenidos para  $t$  estuvieron entre 0.84-1.14 s. Como es posible apreciar, se ubican entre los valores determinados en el Capítulo IV para los secadores Büchi B-290 (69.67-105.98 ms) y Niro Mobile Minor (1.45-2.74 s).
- Otra variable de respuesta estimada fue el tiempo de exposición adicional de partículas secas en la cámara,  $t_{EXP}$ . Los valores oscilaron entre 9.90-10.81 s. Una vez más, los valores se hallan entre aquellos determinados para los secadores Büchi B-290 (0.99-1.15 s) y Niro Mobile Minor (22.92-23.95 s). Con el objetivo de calcular esta variable, se asumió que el tiempo promedio de residencia de las partículas era igual al del aire. En este secador, se asumieron condiciones de flujo de pistón, basadas en publicaciones previas, y

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

el tiempo de residencia promedio no fue superior a 11 s.

- Luego de evaluar todas las variables de respuesta, se realizó una optimización global para el proceso de secado correspondiente a la producción de microcápsulas con aceite de chía. La condición de proceso ( $T_i \times T_s$ ) que permitió obtener productos secos con la mejor calidad físico-química, al mismo tiempo que maximizó  $V_a$ ,  $V_h^*$ ,  $\eta_T$ ,  $RS$ , y minimizó el tiempo de exposición adicional de las partículas en la cámara, fue de 160 °C x 90 °C.
- La caracterización adicional del producto microencapsulado óptimo permitió corroborar la estabilidad del aceite dentro de la estructura de las microcápsulas. Se observó un comportamiento similar respecto a los polvos obtenidos en el secador a escala laboratorio Büchi- B290 bajo una condición de proceso de 160 °C x 2.8 mL/min ( $T_i \times V_a$ , cuya temperatura de salida es de 92.32 ± 1.38 °C) A modo de comparación, también se analizaron en el Capítulo IV las microcápsulas obtenidas en el secador Niro Mibile Minor a 160 °C x 10 mL/min ( $T_i \times V_a$ , cuya temperatura de salida es de 61.50 ± 2.12 °C), y se observaron diferencias fundamentales en comparación con los dos productos anteriores: una pobre estabilidad oxidativa del aceite encapsulado (reflejada en el  $TI$ ,  $E_a$  y  $T_{onset}$ ), una reducción significativa ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico luego de los procesos de digestión simulada, así como una menor higroscopicidad del polvo.
- Es notorio resaltar que, a través del uso de un secador a mayor escala, no solamente se incrementaron los rendimientos de sólidos y eficiencias térmicas en comparación con el equipo Büchi- B290. Mediante la estrategia de mantenimiento de las temperaturas del aire de secado, tanto a su ingreso como a su salida en ambas escalas de operación, se obtuvieron productos con actividad acuosa y contenido de humedad semejantes. El color y la calidad química del aceite encapsulado tampoco se vieron notablemente afectados luego del aumento de escala. Sin embargo, de acuerdo a lo esperado para una mayor escala de trabajo, los tamaños de partícula (y por ende la eficiencia de encapsulación) fueron significativamente mayores ( $p \leq 0.05$ ) en comparación con la escala laboratorio. Por último, las partículas exhibieron una morfología más esférica y mejores propiedades de fluidez.
- Se encontraron correlaciones significativas ( $p \leq 0.05$ ) entre variables de proceso y propiedades físico-químicas de los productos, a partir de la información correspondiente a todas las experiencias de secado llevadas a cabo en los tres equipos estudiados y discutidas en los Capítulos IV y VI.
- Las correlaciones encontradas destacan la necesidad de modelos refinados para la estimación de  $t$  y  $t_{EXP}$  en el futuro. De modo similar a las conclusiones del Capítulo IV, la

## **CAPÍTULO VI – Escalado del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

---

suposición de la formación de una partícula seca con solo el período de velocidad constante debe evaluarse en los próximos estudios.

- Si bien la re-validación del diseño de experimentos a escala piloto resultó de gran utilidad, sobre todo a raíz de la falta de referencias previas acerca de la obtención de polvos similares en el mismo secador, marcó sólo el comienzo de la estrategia a seguir para el modelado, optimización y escalado de secadores por atomización. Esto se debe a que el poder predictivo de los modelos estadísticos es menor frente a los modelos fundamentales, en relación a variables de proceso y propiedades esenciales de los productos. Precisamente, el enfoque de modelo fundamental conformará el esqueleto principal del próximo capítulo.

## ***PARTE III***

---

# **MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE SECADO POR ATOMIZACIÓN PARA LA MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE CHÍA**

## ***CAPÍTULO VII***

---

# **Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

### 7.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los Capítulos IV y VI, se ha presentado al secado por atomización como una operación unitaria aplicada para la transformación de una corriente líquida en partículas sólidas secas, a través de las etapas de atomización de la alimentación, contacto *spray*-aire caliente, evaporación y separación del polvo de la corriente gaseosa. Si bien este principio de operación parece simple a primera vista, la complejidad es tal que su análisis involucra aspectos de mecánica de fluidos, transferencia de calor y masa, tecnología de partículas, ingeniería de las reacciones químicas y ciencia de los materiales (Langrish, 2009). Como se ha destacado en el Capítulo VI, a raíz de esta complejidad los secadores se han diseñado y construido normalmente a partir de la experiencia en plantas pre-existentes. Del mismo modo, se ha recurrido al enfoque de los Capítulos IV y VI, es decir, al diseño de experimentos y al tratamiento estadístico de las variables de proceso y propiedades de los productos (Lisboa *et al.*, 2018; Raffin *et al.*, 2006). No obstante, la capacidad predictiva de los modelos estadísticos se encuentra restringida al rango experimental a partir del cual tales modelos fueron ajustados. Asimismo, los mecanismos fundamentales que rigen los procesos no suelen ser considerados durante el ajuste de los modelos estadísticos (Lisboa *et al.*, 2018; Poozesh y Bilgili, 2019). Por tanto, cada vez más investigadores recurren a herramientas basadas en un mayor conocimiento de la dinámica de los procesos y de los equipos. Tal enfoque fundamental involucra modelos que generalmente son aplicables a cualquier producto, y que ayudan a definir de una manera más rigurosa las condiciones operativas para obtener ciertos atributos de calidad (Baldinger *et al.*, 2012).

En cuanto a los modelos fundamentales aplicados al secado por atomización, Langrish (2009) los clasificó en tres categorías: modelos basados en balances de masa y energía globales (*coarse scale models*), modelos unidimensionales en estado estacionario (*finer scale models*) y modelos basados en dinámica de fluidos computacional (CFD, *finest scale models*). Patel *et al.* (2010) designaron a los modelos de la primera categoría como aproximaciones “0-D” (cero-dimensional), a los de la segunda como aproximaciones “1-D” (unidimensionales), y a los de la tercera como aproximaciones “2-D” y “3-D” (bi y tridimensionales). En la primera aproximación, el secador es considerado como una “caja negra” y tratado de acuerdo al modelo de reactor de mezcla completa (Langrish, 2009). Se plantean balances de masa y energía globales, con el objeto de predecir la temperatura y contenido de humedad del aire (o del producto), tanto a su entrada como a su salida (Patel *et al.*, 2010). Por otro lado, la segunda aproximación se basa en la aplicación de balances de masa, energía y cantidad de movimiento alrededor de una gota individual, en función del tiempo de secado o de la altura del secador. Usualmente, se considera

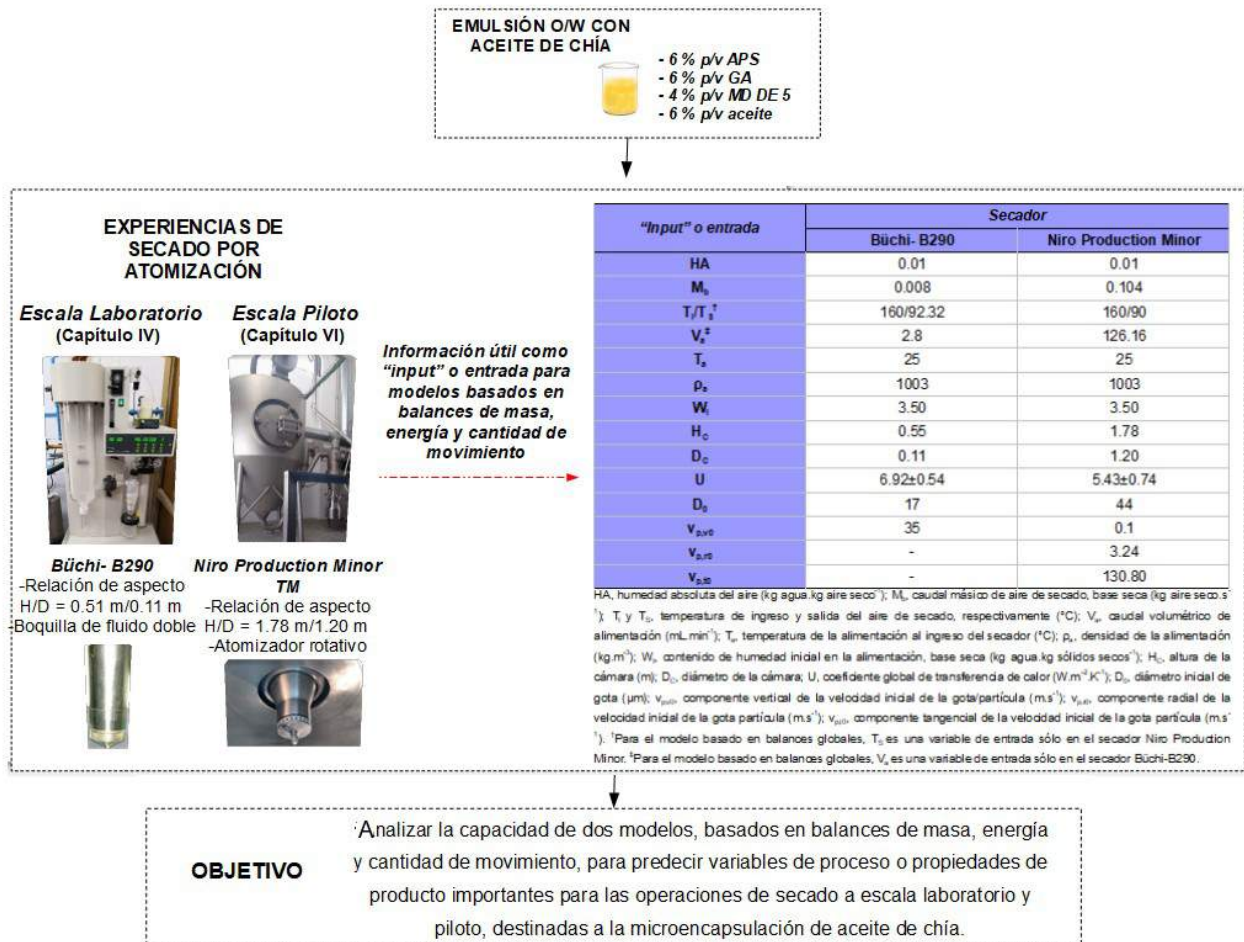
## **CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

que el aire caliente y las gotas se mueven de forma paralela a lo largo del secador (Patel y Chen, 2005). Por último, la tercera aproximación basada en CFD es capaz de brindar detalles sobre el patrón de flujo del aire, la trayectoria de partículas en el tiempo, distribución de tiempos de residencia de aire y partículas, o sobre fenómenos de colisión y aglomeración entre gotas. La precisión de estas predicciones depende fuertemente de numerosos factores: selección de las ecuaciones de conservación de masa, energía y momento, modelos de turbulencia, métodos numéricos utilizados para la resolución de ecuaciones y la calidad de las mallas generadas (Langrish, 2009; Patel *et al.*, 2010). A pesar del nivel de detalle que caracteriza a estos modelos, no son comúnmente aplicados en la práctica industrial debido al alto costo computacional de las simulaciones (desde pocas horas hasta semanas para secadores a gran escala) y a la necesidad de personal con mucha experiencia en programación (Langrish *et al.*, 2004). Con el desarrollo de computadoras cada vez más rápidas y de paquetes comerciales de CFD (como Fluent o CFX), el crecimiento de la popularidad de estos modelos es reciente (Huang y Mujumdar, 2007).

En función de este escenario, el último capítulo de este trabajo de tesis se basa en la aplicación de las dos primeras aproximaciones, "0-D" y "1-D", a los procesos de secado por atomización. El objetivo (**Figura VII.1**) es analizar la capacidad de estos dos modelos, para predecir variables de proceso o propiedades de producto importantes para las operaciones de secado tanto a escala laboratorio como piloto, destinadas a la microencapsulación de aceite de chía. Con este fin, se utilizan como entradas o "*inputs*" características de los equipos, variables de proceso y propiedades de los productos obtenidos en los secadores Büchi- B290 y Niro Production Minor (Capítulos IV y VI). Finalmente, una importante contribución de este capítulo radica en la aplicación de las aproximaciones "0-D" y "1-D", utilizando los modelos de sorción de humedad (GAB) ajustados a partir de los datos experimentales propios de los productos microencapsulados de interés.

## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto



**Figura VII.1.** Organización del Capítulo VII.



## 7.2. DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS

### 7.2.1. Modelo 1: Modelo basado en balances de masa y energía globales, “cero-dimensional” o *coarse scale*

En esta aproximación, los balances de masa y energía se aplican alrededor de un secador considerado como una “caja negra”. Las cámaras de secado son tratadas como reactores de tipo mezcla completa, y la cinética de secado de gotas no suele incorporarse dentro de las ecuaciones (Patel *et al.*, 2010). Este modelo provee información rápida sobre las condiciones del aire y del producto, tanto a la entrada como a su salida. Es lo suficientemente simple como para implementarse en una hoja de cálculo de Excel (Lisboa *et al.*, 2018).

Las principales suposiciones pueden resumirse como sigue (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016; Langrish, 2009):

- Propiedades del aire de secado uniformes en toda la cámara.
- El aire y las partículas se encuentran en equilibrio termodinámico a la salida del equipo, de forma tal que la temperatura de salida de ambos es prácticamente igual ( $T_s$ ).
- El contenido de humedad final de los polvos es igual a su contenido de humedad en el equilibrio.

Las seis variables incógnita ( $T_s$ ,  $a_w$ ,  $W_s$ ,  $HA_s$ ,  $P_{V_s}$ ,  $P_{V_{sat}}$ ) se despejan a partir de la resolución del siguiente sistema de seis ecuaciones algebraicas no lineales (Langrish, 2009):

- Balance de masa (**Ec. VI.6**, sección **6.3.6** del Capítulo VI):

$$HA_S = HA_I + \frac{M_{s.s,a}(W_I - W_S)}{M_b} \quad (\text{VI.6})$$

donde  $M_b$  y  $M_{s.s,a}$  constituyen los caudales máscicos (kg/h) en base seca del aire y de sólidos secos en la alimentación, respectivamente.  $HA_I$  y  $HA_S$  representan la humedad absoluta (kg agua. kg aire seco<sup>-1</sup>) del aire a su ingreso y salida del equipo, respectivamente.

- Balance de energía:

$$M_b H_{b,I} + W_I M_{s.s,a} H_{liq,I} + (1-W_I) M_{s.s,a} H_{s.s,I} = Q_{pérdida} + M_b [Cp_{b,s} T_s + HA_S + Cp_v T_s] + M_{s.s} T_s [Cp_{s,s} + Cp_{liq} W_s] \quad (\text{VII.1})$$

donde  $H_{b,I}$ ,  $H_{liq,I}$  y  $H_{s.s,I}$  son la entalpía (J. kg<sup>-1</sup>) inicial del aire de secado, del solvente (agua) y de los sólidos en la alimentación, respectivamente.  $Cp_{b,s}$ ,  $Cp_v$ ,  $Cp_{s,s}$  y  $Cp_{liq}$  son las capacidades caloríficas específicas (J. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) del aire seco, del vapor de agua, de los

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

sólidos y del agua en la alimentación, respectivamente.  $\Delta H_{vap}$  corresponde a la entalpía de vaporización del solvente (agua) ( $J \cdot kg^{-1}$ ).  $Q_{pérdida}$  representa las pérdidas de calor del secador ( $W$ ). Por otra parte,  $W_i$  y  $W_s$  representan el contenido de humedad ( $kg$  agua.  $kg$  sólidos secos $^{-1}$ ) en la alimentación y en el polvo final, respectivamente.

- Presión de vapor a  $T_s$  de la película de aire que rodea a la gota (**Ec. VI.7**, sección **6.3.6** del Capítulo VI):

$$P_{V_s} = \frac{(HA_s/0.622) P_{atm}}{1+(HA_s/0.622)} \quad (\text{VI.7})$$

- Presión de saturación a  $T_s$  (**Ec. VI.8**, sección **6.3.6** del Capítulo VI):

$$P_{V_{sat}} (Pa) = 133.3 \exp \left( 18.3036 - \frac{3816.44}{T_s (^{\circ}C) + 229.02} \right) \quad (\text{VI.8})$$

- Actividad acuosa:

$$a_w = \frac{P_{V_s}}{P_{V_{sat}}} \quad (\text{VII.2})$$

- Contenido de humedad en el equilibrio ( $W_{eq}$ ,  $kg$  agua.  $kg$  sólidos secos $^{-1}$ , **Ec. III.12**, Guggenheim-Anderson-de Boer):

$$W_{eq} = \frac{W_m CK_g a_w}{(1-K_g a_w)(1-K_g a_w + CK_g a_w)} \quad (\text{III.12})$$

donde los valores que toman los parámetros  $W_m$ ,  $C$  y  $K_g$  se encuentran en la **Tabla VII.1**.

A su vez, las entalpías se calculan de acuerdo a Langrish (2009):

$$H_{b,l} = Cp_{b,s} (T_l - T_{ref}) + HA_l [\Delta H_{vap} + Cp_v (T_l - T_{ref})] \quad (\text{VII.3})$$

$$H_{líq,l} = Cp_{líq} (T_a - T_{ref}) \quad (\text{VII.4})$$

$$H_{s,s,l} = Cp_{s,s} (T_a - T_{ref}) \quad (\text{VII.5})$$

donde  $T_l$ ,  $T_a$  y  $T_{ref}$  corresponden a las temperaturas de ingreso del aire de secado y de la alimentación, y a una temperatura de referencia ( $0^{\circ}C$ ), respectivamente.

Las capacidades caloríficas del aire seco ( $Cp_{b,s}$ ) y del vapor de agua ( $Cp_v$ ) fueron presentadas en la sección **6.2.5.1.3** del Capítulo VI. Por su parte, la capacidad calorífica de los sólidos secos en la alimentación se estimó de acuerdo a Shamaei *et al.* (2017),

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

conociendo previamente la composición proximal (**Tabla VI.1**, sección **6.2.5.1.3**).

$$Cp_{s.s} = x_{CA} Cp_{CA} + x_P Cp_P + x_L Cp_L + x_{CE} Cp_{CE} \quad (\text{VII.6})$$

donde se utilizan los siguientes subíndices específicos para fracciones en masa seca de: CA, carbohidratos, P, proteínas, L, lípidos, CE, cenizas.

$$Cp_{CA} = 1.5488 \times 10^3 + 1.9625 \times T - 5.9339 \times 10^{-3} \times T^2 \quad (\text{VII.7})$$

$$Cp_P = 2.0082 \times 10^3 + 1.2089 \times T - 1.3129 \times 10^{-3} \times T^2 \quad (\text{VII.8})$$

$$Cp_L = 1.9842 \times 10^3 + 1.4733 \times T - 4.8008 \times 10^{-3} \times T^2 \quad (\text{VII.9})$$

$$Cp_{CE} = 1.0926 \times 10^3 + 1.8896 \times T - 3.6817 \times 10^{-3} \times T^2 \quad (\text{VII.10})$$

En las ecuaciones **VII.7-10**,  $T$  debe estar expresada en °C.

Finalmente, las pérdidas de calor se estimaron de acuerdo a Hanus y Langrish (2007):

$$Q_{p\acute{e}rdida} = UA_{Sec} \Delta T_{ML} = UA_{Sec} \left[ \frac{(T_I - T_{amb}) - (T_S - T_{amb})}{\ln\left(\frac{(T_I - T_{amb})}{(T_S - T_{amb})}\right)} \right] \quad (\text{VII.11})$$

donde  $U$  es el coeficiente global de transferencia ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ) y  $A_{Sec}$  es el área superficial del secador ( $m^2$ ). El parámetro  $UA_{Sec}$  es propio de cada equipo y su determinación experimental se detalla en la sección **7.3.2**.

**7.2.2. Modelo 2: Modelo unidimensional en estado estacionario o *finer scale***

En esta aproximación, el secador se subdivide en incrementos de tiempo o espaciales (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016). En este caso, se trabajó con pequeños incrementos espaciales y los supuestos del modelo son los siguientes:

- El medio de secado es aire precalentado, y el solvente evaporado del *spray* es agua (Cotabarren *et al.*, 2018).
- Las gotas atomizadas son esferas conformadas por sólidos y agua (Patel *et al.*, 2010).
- Todas las gotas presentan el mismo diámetro representativo inicial (Patel *et al.*, 2010).

## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto

---

Para el caso de la boquilla de fluido doble en el equipo a escala laboratorio, se trabajó durante todas las experiencias con un caudal de aire de atomización de 1052 L/h, el cual permite obtener gotas de 17  $\mu\text{m}$  de diámetro (sección 4.2.3.2.4.1). Por otra parte, el diámetro inicial para las gotas provenientes del atomizador rotativo se estimó a partir de la **Ec. IV.17**.

- Las gotas de un mismo incremento espacial dentro del secador poseen idéntico tamaño, forma y propiedades (Patel *et al.*, 2010).
- Todas las gotas se contraen siguiendo un modelo de encogimiento proporcional al contenido de humedad (Patel *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014).
- El aire de secado y el *spray* se desplazan de forma co-corriente (Cotabarren *et al.*, 2018).
- Todas las gotas/partículas se desplazan desde la parte superior del secador hacia la inferior (Truong *et al.*, 2005).
- Condiciones de estado estacionario para el aire y las gotas/partículas (Cotabarren *et al.*, 2018).
- La superficie de las gotas se encuentra en equilibrio con la película de aire circundante. De este modo, la fuerza impulsora para la evaporación es la diferencia entre la humedad del aire en condiciones de saturación sobre la superficie de la gota, y la humedad en el seno de la corriente de aire (*bulk*) (Cotabarren *et al.*, 2018; Truong *et al.*, 2005).
- No se consideran fenómenos de agregación o ruptura de gotas/partículas (Cotabarren *et al.*, 2018; Truong *et al.*, 2005).
- El tamaño de las gotas/partículas es lo suficientemente pequeño para considerar despreciables gradientes internos de temperatura y humedad (Truong *et al.*, 2005).
- La temperatura y humedad del aire son uniformes a lo largo de la sección transversal del secador (Truong *et al.*, 2005).
- No existe componente radial ni tangencial de la velocidad del aire entrante. La componente axial de la velocidad es uniforme a lo largo de la sección transversal de la cámara (Truong *et al.*, 2005).
- En el caso del secador a escala laboratorio, se asumen despreciables las componentes radial y tangencial de la velocidad de la gota/partícula (Cotabarren *et al.*, 2018). Por el contrario, no se desprecian en el caso del equipo a escala piloto, equipado con un atomizador rotativo (Truong *et al.*, 2005).
- La geometría de la cámara es cilíndrica (simplificación de una geometría más compleja) (Cotabarren *et al.*, 2018).

7.2.2.1. *Ecuaciones para la trayectoria de las gotas/partículas*

El cambio de velocidad de la gota/partícula ( $v_p$ ) se estima a través del balance de cantidad de movimiento. Las fuerzas que actúan sobre la gota son tres: la fuerza de gravedad (hacia abajo) y las fuerzas de fricción y empuje (hacia arriba). La fuerza neta es balanceada por la aceleración de la gota, resultando (Cotabarrén *et al.*, 2018):

$$\frac{dv_{p,z}}{dz} = \left[ \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right)g - \frac{3}{4} \frac{\rho_b C_D (v_{p,z} - v_{b,z})^2}{\rho_p D} \right] \frac{1}{v_{p,z}} \quad (\text{VII.12A})$$

cuya condición inicial es:

$$v_{p,z}(z_0) = v_{p,z0} \quad (\text{VII.12B})$$

donde  $z$  representa la dirección axial;  $\rho_b$  y  $\rho_p$  son las densidades ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de la corriente de aire y de la partícula, respectivamente;  $D$  corresponde al diámetro de partícula (m);  $v_b$  es la velocidad del aire ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $C_D$  es el coeficiente de arrastre.

El valor de velocidad axial de partícula ( $v_{p,z}$ ) para iniciar la simulación en el secador a escala laboratorio, Büchi- B290 se muestra en la **Tabla VII.2**. Este valor ( $35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) se basó en el trabajo de Hanus y Langrish (2007), quienes calcularon la velocidad inicial de la partícula en el mismo equipo, y bajo condiciones similares de caudales de aire de atomización (1052 L/h) y de alimentación (2.8 y 5.6 mL/min) a las del presente estudio. Los autores explicaron que en este secador, velocidades iniciales superiores a  $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  son poco probables, dado que causarían notables ruidos. De forma similar, Zbicinski y Li (2006) calcularon velocidades iniciales entre 25-30  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en un secador a escala laboratorio.

En segundo lugar, la velocidad del aire ( $v_{b,z}$ ) se estimó a partir del caudal másico total de aire (de secado y de atomización), de la sección transversal de la cámara y de la densidad del aire, de acuerdo a Cotabarrén *et al.* (2018).

La correlación para estimar la densidad de la mezcla aire+vapor ( $\rho_b$ ) puede encontrarse en el trabajo de Patel *et al.* (2010):

$$\rho_b = \frac{353.128}{T_b} \frac{1 + HA_b}{1 + 1.6 HA_b} \quad (\text{VII.13})$$

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

donde  $T_b$  (K) y  $HA_b$  (kg agua.kg aire seco<sup>-1</sup>) son la temperatura y humedad absoluta del aire a lo largo de la altura del secador.

El coeficiente de arrastre se calculó de acuerdo a Langrish (2009):

$$CD = \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) \quad (VII.14)$$

donde el número de Reynolds de la gota/partícula se calculó de forma similar a la **Ec. IV.9** del Capítulo IV:

$$Re_p = \frac{\rho_b |v_{p,z} - v_{b,z}| D}{\eta_b} \quad (VII.15)$$

La viscosidad de la mezcla aire+vapor ( $\eta_b$ , Pa.s) se calculó de acuerdo a la correlación utilizada por Patel *et al.* (2010):

$$\eta_b = -3 \times 10^{-11} \times T_b^2 + 6.87 \times 10^{-8} \times T_b + 8.85 \times 10^{-7} \quad (VII.16)$$

donde  $T_b$  debe estar expresada en K.

En el caso de de las gotas/partículas provenientes del atomizador rotatorio, las ecuaciones de trayectoria son ligeramente distintas a la **Ec. VII.12** (Truong *et al.*, 2005):

$$\frac{dv_{p,z}}{dz} = \left[ \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p}\right) g - \frac{3 \rho_b C_D V_r (v_{p,z} - v_{b,z})}{4 \rho_p D} \right] \frac{1}{v_{p,z}} \quad (VII.17A)$$

$$\frac{dv_{p,r}}{dz} = \left[ \frac{v_{p,t}^2}{r} - \frac{3 \rho_b C_D V_r (v_{p,r} - v_{b,r})}{4 \rho_p D} \right] \frac{1}{v_{p,z}} \quad (VII.18A)$$

$$\frac{dv_{p,t}}{dz} = \left[ \frac{-v_{p,t} v_{p,r}}{r} - \frac{3 \rho_b C_D V_r (v_{p,t} - v_{b,t})}{4 \rho_p D} \right] \frac{1}{v_{p,z}} \quad (VII.19A)$$

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

cuyas condiciones iniciales son:

$$V_{p,z}(\mathbf{z}_0) = V_{p,z0} \quad (\text{VII.17B})$$

$$V_{p,r}(\mathbf{z}_0) = V_{p,r0} \quad (\text{VII.18B})$$

$$V_{p,t}(\mathbf{z}_0) = V_{p,t0} \quad (\text{VII.19B})$$

En el caso de un atomizador rotatorio, la componente vertical de la velocidad inicial de la gota/partícula ( $v_{p,z}$ ) es nula. No obstante, se tomó un valor de  $0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  para iniciar la simulación (Truong, 2005). Las otras dos componentes se calcularon de acuerdo a Martínez (2009):

$$V_{p,r0} = \left[ \frac{\rho_a (V_a / n^\circ)^2 (2\pi N)^2 (d/2)}{3\eta_a h^2} \right]^{1/3} \quad (\text{VII.20})$$

donde la viscosidad dinámica ( $\eta_a$ ) y la densidad ( $\rho_a$ ) de la alimentación fueron determinadas de acuerdo a las secciones **3.2.3.2.3.1** y **4.2.2.1.2.2** de los Capítulos III y IV, respectivamente. En esta ecuación, las unidades para  $v_{p,r0}$ ,  $\eta_a$  y  $\rho_a$  son  $\text{ft}\cdot\text{s}^{-1}$ , cP y  $\text{lb}\cdot\text{ft}^{-3}$ , respectivamente.  $V_a$  corresponde al caudal volumétrico de alimentación ( $\text{ft}^3\cdot\text{s}^{-1}$ );  $n^\circ$  es el número de paletas del atomizador;  $N$  son las revoluciones (por segundo);  $d$  es el diámetro de la rueda (ft) y  $h$  es la altura de paleta (ft).

El valor inicial calculado es el que se muestra en la **Tabla VII.2**.

Por otra parte,

$$V_{p,t0} = \pi dN \quad (\text{VII.21})$$

donde las unidades para la componente tangencial de la velocidad inicial de la gota/partículas son  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las unidades para  $d$  y  $N$  son m y  $\text{s}^{-1}$ , respectivamente, y el valor inicial calculado es el que se encuentra en la **Tabla VII.2**.

En cuanto a la velocidad del aire, de acuerdo al diseño del dispersor y a uno de los supuestos detallados más arriba,  $v_{b,r}$  y  $v_{b,t}$  son nulas. Por otro lado, la componente axial se estimó de acuerdo a Martínez (2009):

$$V_{b,z} = \frac{M_b(HA+1)}{\pi R_c^2 \rho_b} \quad (\text{VII.22})$$

donde  $R_c$  es el radio de la cámara (m).

La velocidad relativa entre la partícula y el aire ( $V_r$ ) se calculó como sigue (Truong *et al.*, 2005):

$$V_r = [(v_{p,z} - v_{b,z})^2 + (v_{p,r} - v_{b,r})^2 + (v_{p,t} - v_{b,t})^2]^{1/2} \quad (\text{VII.23})$$

y el número de Reynolds tomó la forma de la **Ec. IV.9**:

$$Re_p = \frac{\rho_b V_r D}{\eta_b} \quad (\text{IV.9})$$

Finalmente, la distancia radial recorrida en función de la distancia axial desde el atomizador se calculó de acuerdo a Langrish (2009):

$$\frac{dr}{dz} = \frac{v_{p,r}}{v_{p,z}} \quad (\text{VII.24A})$$

cuya condición inicial es:

$$r(z_0) = r_{z_0} \quad (\text{VII.24B})$$

Para iniciar la simulación, este valor se tomó igual al radio de la cámara ( $R_c$ ), de acuerdo a Martínez (2009).

#### 7.2.2.2. Balance de masa para las gotas/partículas

La ecuación para el balance de masa de una gota propuesta por Langrish (2009) es la siguiente:



$$\frac{dm_w}{dz} = -\xi \frac{AK_p(Pv_{sat} - Pv_b)}{V_{p,z}} \quad (\text{VII.25A})$$

donde  $dm_w/dz$  representa la velocidad de pérdida de masa de una gota;  $A$  es el área superficial de la gota atomizada ( $m^2$ );  $\xi$  es la velocidad de evaporación relativa (-);  $K_p$  es el coeficiente de transferencia de masa basado en la presión parcial ( $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ );  $Pv_{sat}$  es la presión de vapor en condiciones de saturación, a la temperatura de la película de aire que rodea a la gota (esta, a su vez, es tomada igual a la temperatura de partícula,  $T_p$ ) (Truong *et al.*, 2005);  $Pv_b$  es la presión de vapor en el seno de la corriente de aire (a  $T_b$ ).

La condición inicial es

$$m_w(z_0) = m_{w,0} \quad (\text{VII.25B})$$

La masa de agua inicial de una gota dependerá de su tamaño, de su contenido de sólidos, y de la densidad de la emulsión. Todas estas propiedades se listan en la **Tabla VII.2**.

El área superficial de la gota se calculó de acuerdo a la **Ec. IV.12**:

$$A = \pi D^2 \quad (\text{IV.12})$$

El modelado de los procesos de secado requiere de la incorporación de un modelo de encogimiento, con el objeto de estimar los cambios en el diámetro de gota/partícula causados por la evaporación de humedad (Patel *et al.*, 2010). En este trabajo se utilizó un modelo de encogimiento ideal ajustado por Wang *et al.* (2014), a partir de los datos experimentales de secado convectivo de gotas individuales, conformadas por una emulsión funcional de aceite de pescado y aislado de suero lácteo. Es importante destacar que este modelo se escogió no sólo por su simplicidad, sino también porque corresponde a una emulsión estabilizada por proteínas y preparada con un aceite rico en ácidos grasos poliinsaturados. Asimismo, cabe recordar que las emulsiones estudiadas también se encuentran conformadas por proteínas, las cuales ejercieron un gran efecto sobre distintas propiedades de los sistemas dispersos y de los polvos (Capítulo III).

Un modelo de encogimiento ideal asume que el cambio en el diámetro de las gotas es proporcional a la cantidad de agua removida durante el secado (Patel *et al.*, 2010). Tampoco se

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

consideró en esta oportunidad la porosidad de las partículas (Cotabarren *et al.*, 2018; Schmitz-Schug, 2014). El modelo ajustado por Wang *et al.* (2014) para emulsiones, con un contenido total de aceite+sólidos de pared similar (23.8 % p/p) al del presente trabajo, es el siguiente:

$$D = D_0(0.86 + 0.04375 W) \quad \text{(VII.26)}$$

donde  $D_0$  y  $W$  corresponden al diámetro inicial de la gota (m) y al contenido de humedad en base seca (kg agua.kg sólidos secos<sup>-1</sup>), respectivamente.

Otra propiedad que va cambiando a lo largo del secado es la densidad de la partícula ( $\rho_p$ , kg.m<sup>-3</sup>) (Langrish, 2009):

$$\rho_p = \frac{1 + W}{1 + W \frac{\rho_{s.s}}{\rho_{liq}}} \rho_{s.s} \quad \text{(VII.27)}$$

donde  $\rho_{s.s}$  y  $\rho_{liq}$  son la densidad de los sólidos secos y del solvente (agua) en la alimentación, respectivamente.

A su vez,  $\rho_{s.s}$  fue estimada de acuerdo a Shamaei *et al.* (2017) conociendo la composición proximal, y de manera similar a las ecuaciones VII.6-10:

$$\rho_{s.s} = X_{CA} \rho_{CA} + X_P \rho_P + X_L \rho_L + X_{CE} \rho_{CE} \quad \text{(VII.28)}$$

$$\rho_{CA} = 1599.1 - 0.31046 \times T \quad \text{(VII.29)}$$

$$\rho_P = 1329.9 - 0.5185 \times T \quad \text{(VII.30)}$$

$$\rho_L = 925.59 - 0.41757 \times T \quad \text{(VII.31)}$$

$$\rho_{CE} = 2423.8 - 0.28063 \times T \quad \text{(VII.32)}$$

donde  $T$  debe ir expresada en °C.

La velocidad de evaporación relativa ( $\xi$ ) es una función de los contenidos de humedad en el equilibrio y en el punto crítico (Truong *et al.*, 2005). Tal cual se explicó en la sección 4.2.3.2.4.1 del Capítulo IV, toda curva de secado característica consiste en un período de velocidad constante y otro de velocidad decreciente. No obstante, los materiales presentan un comportamiento diferente bajo condiciones de secado particulares (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016). De este modo, se ha informado que el contenido de humedad en el punto crítico es una función del contenido de humedad inicial (Zbicinski y Li, 2006), y a altas velocidades de evaporación, ambos contenidos pueden considerarse iguales (Hanus y Langrish, 2007). En este sentido, se ha sugerido que la presencia de proteínas en la alimentación resulta en la formación casi inmediata de una membrana elástica alrededor de la superficie de las gotas durante el secado, lo cual conduce a un cambio rápido en la cinética de secado hacia el período de velocidad decreciente (Edrisi Sormoli y Langrish, 2016; Wang *et al.*, 2016b). Un efecto similar se ha informado recientemente para maltodextrinas de baja DE (Siemons *et al.*, 2020), también presentes en las emulsiones formuladas en este estudio. Asimismo, estos fenómenos fueron mencionados en los Capítulos III y V (secciones 3.3.3.1 y 5.3.2.1, respectivamente), al brindar posibles explicaciones para el incremento del contenido de hidróperóxidos en las microcápsulas, cuando una mayor cantidad de proteína se encontró en el material de pared.

Edrisi Sormoli y Langrish (2016) emplearon la siguiente expresión para  $\xi$ , al encapsular extractos de cáscara de naranja en una matriz de aislado proteico de suero lácteo, y basándose en los argumentos del párrafo anterior:

$$\xi = \left( \frac{W - W_{eq}}{W_I - W_{eq}} \right)^{2.58} \quad \text{(VII.33)}$$

En este capítulo, también se utilizó la expresión anterior, dada la presencia de proteínas y de maltodextrina DE 5 en las emulsiones preparadas. Esto se llevó a cabo de manera contraria a las suposiciones del Capítulo IV, donde sólo se consideró el período de velocidad constante para estimar un tiempo de evaporación de gotas. Finalmente, la expresión para  $W_{eq}$  corresponde a la **Ec. III.12**, cuyos parámetros toman los valores indicados en la **Tabla VII.1**.

La presión de vapor en condiciones de saturación ( $P_{V_{sat}}$ ), evaluada a la temperatura de partícula  $T_p$ , se calculó mediante la ecuación de Antoine (**Ec. VI.8**). Por otro lado, la presión de vapor en el seno de la corriente de aire ( $P_{V_b}$ ) se calculó de manera similar a la Ec. VI.7,

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

dependiente de la humedad absoluta ( $HA_b$ ):

$$P_{V_b} = \frac{(HA_b/0.622) P_{atm}}{1+(HA_b/0.622)} \quad (\text{VI.7})$$

El coeficiente de transferencia de masa, en base a la presión parcial ( $K_p$ ) se estimó de acuerdo a la expresión de Langrish (2009):

$$K_p = 0.622 \frac{K_m}{P} \quad (\text{VII.34})$$

donde 0.622 es el cociente entre el peso molecular del agua y del aire;  $P$  es la presión total (Pa);  $K_m$  es el coeficiente de transferencia de masa calculado como sigue (Truong *et al.*, 2005):

$$K_m = \frac{\rho_b D_v Sh}{D} \quad (\text{VII.35})$$

donde  $D_v$  es el coeficiente de difusividad de la mezcla aire+vapor ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) y  $Sh$  es el número de Sherwood.

$D_v$  se calculó según Perry *et al.* (1997):

$$D_v = \frac{1.17564 \times 10^{-9} \times T_p^{1.75} \times 101325}{P} \quad (\text{VII.36})$$

donde la temperatura de partícula,  $T_p$  debe estar expresada en K.

A su vez, el número de Sherwood se calculó con la siguiente correlación (Langrish, 2009):

$$Sh = 2.0 + 0.6 Re_p^{0.5} Sc^{0.33} \quad (\text{VII.37})$$

donde  $Sc$  es el número de Schmidt:

$$Sc = \frac{\eta_b}{\rho_b D_v} \quad (\text{VII.38})$$

7.2.2.3. *Balance de energía para las gotas/partículas*

El balance de energía para la gota/partícula se encuentra expresado a través de la siguiente ecuación (Patel *et al.*, 2010; Truong *et al.*, 2005):

$$\frac{dT_p}{dz} = \frac{h_c \pi D^2 (T_b - T_p) + \frac{dm_w}{dz} v_{p,z} \Delta H_{vap}}{m_{s.s} (Cp_{s.s} + W Cp_{liq}) v_{p,z}} \quad (\text{VII.39A})$$

cuya condición inicial es:

$$T_p(z_0) = T_{p0} \quad (\text{VII.39B})$$

correspondiente a la temperatura de ingreso de la alimentación al secador,  $T_a$  (Tabla VII.2).

En la **Ec. VII.39A**  $m_{s.s}$  es la masa de sólidos secos, la cual se calcula a partir del porcentaje de sólidos de la alimentación, su densidad y el volumen de una gota (conociendo su diámetro). Además, el contenido de humedad en base seca  $W$  es igual a  $m_w/m_{s.s}$  (Truong *et al.*, 2005).

El coeficiente de transferencia de calor  $h_c$  se calculó a partir de la **Ec. IV.7**. Para el número de Nusselt,  $Nu$ , se utilizó la correlación de Ranz-Marshall (**Ec. IV.8**) y para el número de Prandtl,  $Pr$ , se empleó la **Ec. IV.10**:

$$h_c = \frac{Nu k_b}{D} \quad (\text{IV.7})$$

$$Nu = \frac{h_c D}{k_b} = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{IV.8})$$

$$Pr = \frac{Cp_b \eta_b}{k_b} \quad (\text{IV.10})$$

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

para el cual la capacidad calorífica de la mezcla aire+vapor ( $Cp_b$ ) se calculó de acuerdo a la **Ec. VI.2:**

$$Cp_b = 1.005 + 1.88 HA_b \quad (\text{VI.2})$$

La conductividad térmica de la mezcla aire+vapor ( $k_b$ ) se evaluó a  $T_b$  según la expresión utilizada por Patel *et al.* (2010):

$$k_b = 1.5207 \times 10^{-11} \times T_b^3 - 4.8574 \times 10^{-8} \times T_b^2 + 1.0184 \times 10^{-4} \times T_b - 0.000393 \quad (\text{VII.40})$$

donde  $T_b$  debe estar expresada en K.

Por su parte, en la **Ec. VII.39A**,  $Cp_{liq}$ ,  $Cp_{s.s}$  (ecuaciones **VII.6-10**) y  $\Delta H_{vap}$  deben evaluarse a  $T_p$ . Para esta última propiedad, se recurrió a la expresión brindada por Langrish (2009):

$$\Delta H_{vap} = 2.792 \times 10^6 - 160 T_p - 3.43 T_p^2 \quad (\text{VII.41})$$

donde  $T_p$  debe estar en K.

#### 7.2.2.4. Balance de masa para el aire

El balance de masa para el aire permite evaluar el perfil de humedad absoluta ( $HA_b$ ) dentro de la cámara de secado (Patel *et al.*, 2010). Como se puede apreciar, la ecuación iguala la pérdida de agua por el número total de gotas ( $N_g$ ) con la ganancia de humedad por parte del aire:

$$M_b \frac{dHA_b}{dz} = -N_g \frac{dm_w}{dz} \quad (\text{VII.42A})$$

cuya condición inicial es:

$$HA_b(z_0) = HA_{b0} \quad (\text{VII.42B})$$

## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto

---

correspondiente a la humedad absoluta inicial del aire, al ingreso del secador,  $HA_i$  (**Tabla VII.2**).

En cuanto al caudal de aire seco,  $M_b$ , se utilizó el caudal de aire total (de secado + atomización) en el caso del equipo a escala laboratorio, de acuerdo con Cotabarren *et al.* (2018).

A su vez,  $N_g$  se calculó como el cociente entre el caudal volumétrico de alimentación y el volumen inicial de una gota (determinado a partir de su diámetro) (Cotabarren *et al.*, 2018; Patel *et al.*, 2010).

### 7.2.2.5. Balance de energía para el aire

El perfil de temperatura del aire dentro de la cámara ( $T_b$ ) puede evaluarse a partir del siguiente balance de energía (Patel *et al.*, 2010):

*Calor entrante = Calor saliente + Calor ganado por las gotas – Calor ganado por el aire a través de la transferencia de vapor + Pérdidas de calor a los alrededores* **(VII.43)**

cuya forma final es (Patel *et al.*, 2010):

$$M_b(Cp_{b,s} + HA_b Cp_v) \frac{dT_b}{dz} = \frac{N_g}{v_{p,z}} \left[ \frac{dm_w}{dz} v_{p,z} \{ \Delta H_{vap} + Cp_v (T_b - T_p) \} - h_c A (T_b - T_p) \right] - M_b (\Delta H_{vap} + Cp_v T_b) \frac{dHA_b}{dz} - [U \pi D_c (T_b - T_{amb})]$$

**(VII.44A)**

y la condición inicial es:

$$T_b(z_0) = T_{b0}$$

**(VII.44B)**

correspondiente a la temperatura de ingreso del aire al secador ( $T_i$ , **Tabla VII.2**).

## 7.3. METODOLOGÍA

### 7.3.1. Dispositivos de secado por atomización y diseños experimentales a escala laboratorio y piloto

Ambos modelos explicados anteriormente fueron aplicados a los secadores a escala laboratorio (Büchi- B290) y a escala piloto (Niro Production Minor). Las características técnicas de los secadores se detallan en la **Tabla A.1** del Apéndice, y los diseños de experimentos a partir de los cuales se obtuvo la información necesaria para las simulaciones, se describieron en las

secciones **4.2.3.1** (Büchi- B290) y **6.2.4** (Niro Production Minor).

### 7.3.2. Determinación del coeficiente global de transferencia térmica, $U$

El coeficiente global de transferencia térmica,  $U$ , es una medida que agrupa las barreras para la transferencia de calor, tanto por conducción como por convección, a través de las paredes de los secadores (Lisboa *et al.*, 2018). La determinación de este coeficiente resulta decisiva para la precisión de los modelos aplicados, y el mismo asume distintos valores de acuerdo al equipo. En efecto,  $U$  es propio de cada secador, y debe ser independiente de las condiciones de proceso, a diferencia de las pérdidas de calor ( $Q_{pérdida}$ , **Ec. VII.11**) (Hanus y Langrish, 2007).

Para la determinación, se asumió que la temperatura de la pared de los equipos fue la misma que en su interior. Esto se hizo de acuerdo con Hanus y Langrish (2007) y Edrisi Sormoli y Langrish (2016), quienes demostraron para un secador Büchi- B290 y un Niro escala piloto modificado, respectivamente, que la resistencia térmica de la pared fue despreciable en comparación con la resistencia térmica del aire dentro del equipo. A continuación, ambos secadores operaron sólo con el pasaje de aire caliente, y en esta situación, la diferencia entre  $T_I$  y  $T_S$  se debe a las pérdidas de calor al exterior (Lisboa *et al.*, 2018). Para cada una de las temperaturas de ingreso de aire  $T_I$  analizadas en los diseños experimentales, se registró la  $T_S$  una vez alcanzado el estado estacionario. De este modo, las pérdidas se calcularon como sigue (Hanus y Langrish, 2007):

$$Q_{pérdida} = M_b C_{p_{b,s}} (T_I - T_S) \quad (\text{VII.45})$$

Esta última ecuación puede entonces igualarse a la **Ec. VII.11**, y despejar así su única incógnita,  $U$ . Los valores estimados para ambos secadores son los mostrados en la **Tabla VII.2**:  $6.92 \pm 0.54$  y  $5.43 \pm 0.74$   $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  para los secadores Büchi- B290 y Niro Production Minor, respectivamente. Finalmente, ambos valores se encontraron dentro del orden de aquellos informados por Hanus y Langrish (2007) ( $4.0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) y Lisboa *et al.* (2018) (entre  $2.2$  y  $5.0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

### 7.3.3. Contenido de humedad en el equilibrio, $W_{eq}$

Los modelos 1 y 2 precisan del valor del contenido de humedad en el equilibrio,  $W_{eq}$ . El primero de ellos porque asume que las partículas alcanzan el equilibrio. El segundo, dado que la velocidad de evaporación relativa,  $\xi$ , depende de manera directa de  $W_{eq}$ , de acuerdo a la **Ec. VII.33**. Para ello, se utilizaron los valores ajustados del modelo GAB, a partir de los datos



**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

experimentales de sorción de las microcápsulas obtenidas en ambos secadores (secciones 4.3.2.6.4 y 6.3.4.2). Autores como Edrisi Sormoli y Langrish (2016), Cotabarren *et al.* (2018) y Truong *et al.* (2005) también recurrieron a ajustes de los datos experimentales de sorción, para incorporarlos dentro de los balances de masa alrededor de una gota. Los parámetros del modelo se muestran en la **Tabla VII.1**.

**Tabla VII.1.** Equilibrio sorcional a 25 °C: parámetros estimados del modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) para microcápsulas obtenidas a escala laboratorio y piloto.

Parámetro	Secador	
	Büchi- B290 (Tabla IV.14)	Niro Production Minor (Sección 6.3.4.2)
$W_m$	3.560±0.004	3.823±0.000
$C$	7.442±0.005	6.448±0.003
$K_g$	0.939±0.000	0.937±0.000
$R^2$	0.998	0.995
$EEE$	0.368	0.525
$EAM$	0.239	0.383

$W_m$  contenido de agua de la monocapa (g H<sub>2</sub>O/100 g sólidos secos);  $C$  y  $K_g$  son constantes del modelo GAB;  $R^2$  coeficiente de determinación;  $EEE$  error estándar de la estimación;  $EAM$  error absoluto medio de la estimación.

**7.3.4. Implementación de los modelos y resolución numérica**

La **Tabla VII.2** muestra los valores de entrada necesarios para la implementación de los modelos 1 y 2. En relación a ciertas variables de operación, como los caudales de alimentación, de aire de secado, o las temperaturas del aire tanto a su ingreso como salida, se presentan en la tabla los valores correspondientes a las condiciones óptimas de proceso en los equipos.

Las ecuaciones de ambos modelos fueron resueltas a través del software MATLAB ® R2016<sup>a</sup>. La complejidad del primer modelo fue menor a la del segundo, dado que se trata de resolver un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. No obstante, el modelo 2 consiste en un problema de valores iniciales con ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) rígidas. Este tipo de problemas es usual en varios campos de la ingeniería, como en el estudio de circuitos electrónicos, fenómenos vibracionales o de las reacciones químicas. El concepto de *rigidez* en el cálculo numérico no tiene una definición universalmente aceptada, dado que depende de las ecuaciones diferenciales, de las condiciones iniciales y del intervalo en consideración (Beers, 2007). Sin embargo, suele decirse que un sistema de ecuaciones diferenciales es rígido o *stiff* cuando existen fenómenos con escalas de tiempo tan diferentes entre sí, que resulta necesario un

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

tamaño de paso extremadamente pequeño para obtener una integración correcta (Shampine y Gear, 1979). En efecto, estos tamaños de paso suelen ser tan pequeños que recorrer un breve intervalo de tiempo puede requerir un alto número de evaluaciones, haciendo que el solver falle en la integración, o que demore mucho si llega a tener éxito.

El problema que plantean las ODEs rígidas es que los solvers explícitos comúnmente utilizados en MATLAB (como el *ode45*), resultan insosteniblemente lentos para lograr una solución. Por tanto, se utilizan solvers rígidos con paso variable y una estabilidad numérica mejorada, como el *ode15s* (Beers, 2007), que fue finalmente el empleado en este trabajo.

**Tabla VII.2.** Valores de entrada (o “input”) necesarios para el modelado de los procesos de secado a escala laboratorio y piloto (condiciones óptimas de operación).

“Input” o entrada	Secador	
	Büchi- B290	Niro Production Minor
HA	0.01	0.01
M <sub>b</sub>	0.008	0.104
T <sub>i</sub> /T <sub>s</sub> <sup>†</sup>	160/92.32	160/90
V <sub>a</sub> <sup>‡</sup>	2.8	126.16
T <sub>a</sub>	25	25
ρ <sub>a</sub>	1003	1003
W <sub>i</sub>	3.50	3.50
H <sub>c</sub>	0.55	1.78
D <sub>c</sub>	0.11	1.20
U	6.92±0.54	5.43±0.74
D <sub>0</sub>	17	44
v <sub>p,v0</sub>	35	0.1
v <sub>p,r0</sub>	-	3.24
v <sub>p,t0</sub>	-	130.80

HA, humedad absoluta del aire (kg agua.kg aire seco<sup>-1</sup>); M<sub>b</sub>, caudal másico de aire de secado, base seca (kg aire seco.s<sup>-1</sup>); T<sub>i</sub> y T<sub>s</sub>, temperatura de ingreso y salida del aire de secado, respectivamente (°C); V<sub>a</sub>, caudal volumétrico de alimentación (mL.min<sup>-1</sup>); T<sub>a</sub>, temperatura de la alimentación al ingreso del secador (°C); ρ<sub>a</sub>, densidad de la alimentación (kg.m<sup>-3</sup>); W<sub>i</sub>, contenido de humedad inicial en la alimentación, base seca (kg agua.kg sólidos secos<sup>-1</sup>); H<sub>c</sub>, altura de la cámara (m); D<sub>c</sub>, diámetro de la cámara; U, coeficiente global de transferencia de calor (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>); D<sub>0</sub>, diámetro inicial de gota (μm); v<sub>p,v0</sub>, componente vertical de la velocidad inicial de la gota/partícula (m.s<sup>-1</sup>); v<sub>p,r0</sub>, componente radial de la velocidad inicial de la gota partícula (m.s<sup>-1</sup>); v<sub>p,t0</sub>, componente tangencial de la velocidad inicial de la gota partícula (m.s<sup>-1</sup>). <sup>†</sup>Para el modelo basado en balances globales, T<sub>s</sub> es una variable de entrada sólo en el secador Niro Production Minor. <sup>‡</sup>Para el modelo basado en balances globales, V<sub>a</sub> es una variable de entrada sólo en el secador Büchi-B290.

### 7.3.5. Medidas de precisión de los modelos

Los estadísticos utilizados para evaluar las diferencias entre las variables predichas y las observadas experimentalmente fueron aquellos mencionados en los Capítulos IV y VI: la desviación media absoluta (*DMA*, **Ec. IV.3A**), el factor de sesgo ( $S_i$ , **Ec. IV.3B**) y el factor de precisión ( $P_i$ , **Ec. IV.3C**).

## 7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura VII.2** muestra los valores observados experimentales, y los calculados mediante el modelo 1, correspondientes a variables de proceso ( $T_s$  y  $V_a$  para los equipos a escala laboratorio y piloto, respectivamente) y el contenido de humedad del producto. Cabe recordar que la  $T_s$  constituyó una variable de respuesta dentro del diseño a escala laboratorio, mientras que conformó una variable de decisión en el proceso a escala piloto junto a la  $T_i$ . Por otra parte, en la **Figura VII.3** se presentan los mismos resultados, correspondientes al modelo 2. Una diferencia en comparación con la **Figura VII.2** es que se ilustran, para el caso del secador a escala piloto, los niveles analizados del factor experimental  $T_s$  (por ello no se muestran barras de desvío estándar) y los valores predichos por el modelo, dado que la **Ec. VII.44A** se expresa en función de la variación de la temperatura del aire de secado. Seguidamente, las medidas de precisión de los modelos se presentan en la **Tabla VII.3**, y la validación de las propiedades predichas especialmente para las condiciones óptimas de proceso en ambos secadores se muestra en la **Tabla VII.4**.

El modelo 1 destaca por su simpleza, y brinda información rápida sobre variables de proceso fácilmente medibles y vinculadas a través de los balances de masa y energía (Dobry *et al.*, 2009; Lisboa *et al.*, 2018). Como es posible apreciar a partir de la **Figura VII.2** y de la **Tabla VII.3**, variables de operación como  $T_s$  o  $V_a$  fueron predichas con un error aceptable. En efecto, el módulo de desvío medio relativo  $E$  ( $DMA \times 100$ ) fue inferior al 10 % en ambos secadores. Estos errores aceptables en la predicción de las variables de operación también se observan en la **Tabla VII.4**, para las condiciones óptimas de proceso en los secadores. Por ejemplo, la humedad relativa del aire a la salida ( $HR_s$ ) bajo las condiciones óptimas en el equipo Büchi- B290 fue predicha con un error relativo inferior al 2 %. Sin embargo, como se explicó en la sección **6.3.6** del capítulo anterior, en el equipo Niro Production Minor no se dispuso de un sitio para la medición de esta propiedad, con lo cual la validación a través de los modelos 1 y 2 no se llevó a cabo. Observaciones similares fueron informadas por Edrisi Sormoli y Langrish (2016) quienes predijeron la  $T_s$  para un secador Niro modificado a escala piloto con un error inferior al 5 %. No obstante, al igual que estos autores, en el presente trabajo el contenido de humedad de los productos se estimó con errores muy altos (factores de precisión que se alejan notablemente de 1,

## **CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

desvíos medios relativos por encima de 10 %), tal como se aprecia en las **Tablas VIII.3-4**. De acuerdo a Oakley (2004) y Edrisi Sormoli y Llangrish (2016), esta situación puede ocurrir debido a que el modelo 1 asume el contenido de humedad final de las partículas igual al del equilibrio.  $W_{eq}$  resulta más sensible a cambios en la humedad relativa del aire, que a cambios en otras variables de proceso como  $T_s$  o  $V_a$  (Keey, 1992). Además, el contenido de humedad final de las partículas luego del secado por atomización no sólo es función de la temperatura y del contenido de humedad en el equilibrio, sino también de la velocidad de evaporación y del tamaño de las gotas atomizadas, variables que no se consideraron en el planteo del modelo (Edrisi Sormoli y Llangrish, 2016). Por tanto, esto último podría explicar los grandes errores observados en la predicción del contenido de humedad del producto a través del modelo 1, cuando simultáneamente se desconocen la humedad relativa del aire y su temperatura de salida.

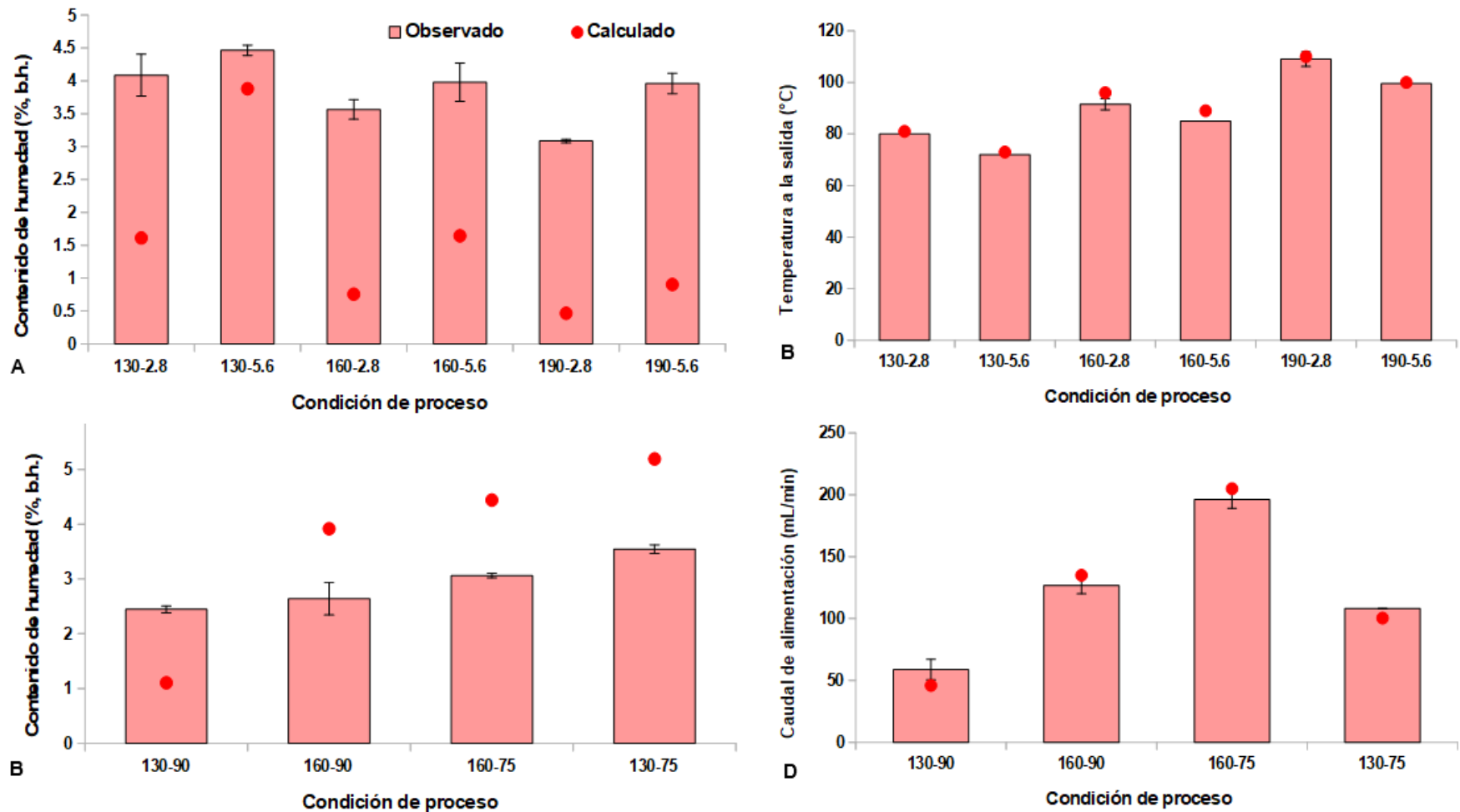
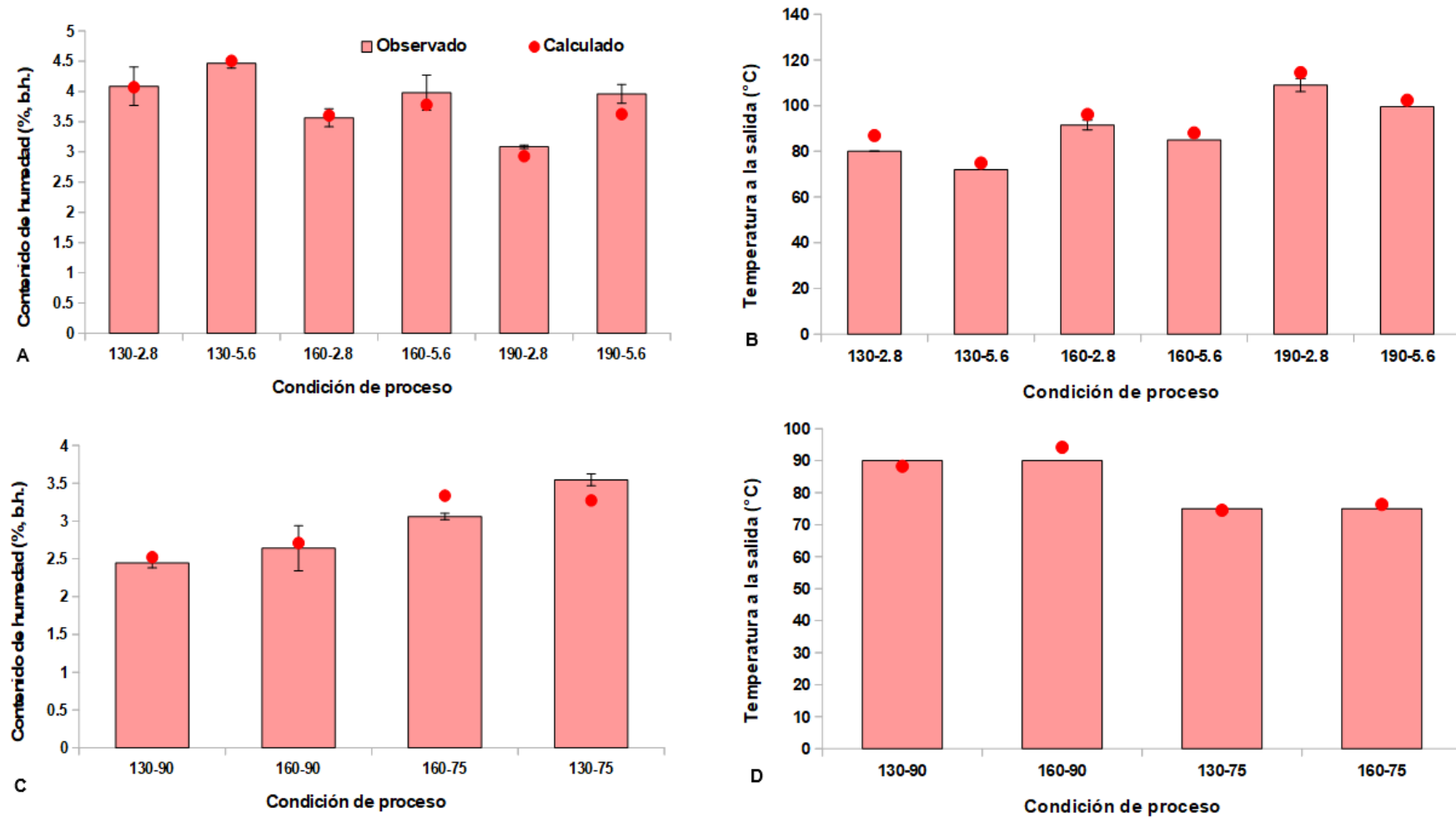


Figura VII.2. Valores experimentales y predichos a través del modelo de 1, para variables de proceso y contenido de humedad final. (A, B). Escala laboratorio. (C, D). Escala piloto.

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**



**Figura VII.3.** Valores experimentales y predichos a través del modelo de 2, para variables de proceso y contenido de humedad final. **(A, B).** Escala laboratorio. **(C, D).** Escala piloto.

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

**Tabla VII.3.** Medidas de precisión de los modelos 1 y 2, aplicados a los procesos de secado a escala laboratorio y piloto.

	<b>Büchi- B290</b>		<b>Niro Production Minor</b>	
	<i>Variable/Propiedad</i>		<i>Variable/Propiedad</i>	
	$T_s$	$H$	$V_a$	$H$
<b>Modelo 1</b>				
<i>Medida de precisión</i>				
<b>DMA</b>	0.021	0.622	0.070	0.487
<b>S<sub>f</sub></b>	1.021	0.318	0.982	1.093
<b>P<sub>f</sub></b>	1.021	3.144	1.074	1.625
	$T_s$	$H$	$T_s$	$H$
<b>Modelo 2</b>				
<i>Medida de precisión</i>				
<b>DMA</b>	0.048	0.034	0.022	0.056
<b>S<sub>f</sub></b>	1.048	0.971	1.009	1.016
<b>P<sub>f</sub></b>	1.048	1.036	1.022	1.057

$T_s$  temperatura de salida (°C);  $H$  contenido de humedad (% b.h.);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min). DMA desvío medio absoluto;  $S_f$  factor de sesgo;  $P_f$  factor de precisión.

**CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

**Tabla VII.4.** Validación de variables y propiedades predichas a partir de los modelos 1 y 2, correspondientes a las condiciones óptimas de proceso en los secadores a escala laboratorio y piloto.

	<b>Büchi- B290 (160 °C x 2.8 mL/min)</b>			<b>Niro Production Minor (160 °C x 90 °C)</b>	
	<b>Variable/Propiedad</b>			<b>Variable/Propiedad</b>	
	$T_s$	$H$	$HR_s$	$V_a$	$H$
<b>Valor observado</b>	92.32±1.38	3.58±0.06	2.28±0.22	126.16±2.56	2.59±0.15
<b>Modelo 1</b>					
<b>Valor predicho</b>	96.00	0.76	2.32	135.01	3.91
<b>Error relativo (%)</b>	2.99	78.78	1.88	6.46	48.36
	$T_s$	$H$	$HR_s$	$T_s$	$H$
<b>Modelo 2</b>					
<b>Valor predicho</b>	96.14	3.60	2.36	94.17	2.71
<b>Error relativo (%)</b>	5.07	1.08	3.71	4.63	2.66

$T_s$  temperatura de salida (°C);  $H$  contenido de humedad (% b.h.);  $V_a$  caudal volumétrico de alimentación (mL/min);  $HR_s$  humedad relativa del aire a la salida (%).

Debido a los errores observados en las predicciones del contenido de humedad final, utilizando balances sencillos de masa y energía, se incorporaron ecuaciones de cinética de secado al modelo 2 (ecuaciones **VII.25A** y **VII.33**). A partir de este modelo, al trabajar con pequeños incrementos de tiempo o espacio, se obtienen perfiles de variables de proceso o propiedades de los productos a lo largo de un intervalo de tiempo o distancia. En este estudio, se escogió la distancia a lo largo del eje vertical del secador como variable independiente. Cabe recordar que se trabajó bajo el supuesto de secado de gotas atomizadas de idéntico tamaño inicial, y los perfiles correspondientes a las condiciones óptimas de proceso en ambos secadores, obtenidos de la simulación, se ilustran en las **Figuras VII.4-6**.

Como es posible apreciar en la **Figura VII.3** y en las **Tablas VII.3** y **VII.4**, los errores en la estimación de las variables de operación continuaron siendo aceptables, igual que en el caso del modelo 1. No obstante, una significativa mejora en relación a este primer modelo se observa en la predicción del contenido de humedad final, con valores de  $DMA \times 100$  inferiores al 10 %, lo cual es razonablemente aceptable. Edrisi Sormoli y Langrish (2016) y Cotabarren *et al.* (2018) también obtuvieron predicciones satisfactorias de esta propiedad de los polvos mediante este mismo tipo de modelo unidimensional. Según los primeros autores, la estimación es más realista al incluir una cinética de secado en los modelos y al no asumir que las partículas alcanzan el equilibrio, hechos



## **CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto**

---

que parecen ser también válidos para el presente estudio. Asimismo, la precisión del modelo 2 para el contenido de humedad final parece indicar que la suposición realizada en el Capítulo IV (sección 4.2.3.2.4.1), donde sólo se considera el período de velocidad constante para el cálculo del tiempo teórico de evaporación de gotas, no resultaría del todo adecuada.

Si bien únicamente el valor de salida de las variables y propiedades pudo ser validado experimentalmente en este trabajo, resulta importante destacar que investigadores como Edrisi Sormoli y Langrish (2016), Patel *et al.* (2010) y Truong *et al.* (2005) informaron perfiles similares a los de las **Figuras VII.4-6**, para distintos modelos de secadores, implementando las ecuaciones en distintos entornos de programación y resolviéndolas a través de diferentes métodos numéricos. Particularmente, los primeros investigadores mencionados publicaron los perfiles de humedad absoluta y temperatura del aire, de temperatura y de pérdida de masa de partícula, para un secador a escala piloto modificado y con dimensiones semejantes al equipo Niro Production Minor de este estudio. Los autores simularon el secado de gotas atomizadas con diferente diámetro inicial, y con el incremento del tamaño, las curvas exhiben cambios más suaves desde la zona de influencia del atomizador (a pocos centímetros del ingreso al equipo) hacia la salida. Esto último se observa como resultado de velocidades de evaporación menores con el aumento de tamaño, a causa de la disminución de la superficie específica de las gotas (Syll *et al.*, 2013), como puede apreciarse a partir de la **Ec. VII.25A**.

Las **Figuras VII.4A-B** ilustran los perfiles de humedad absoluta y temperatura del aire en ambos secadores. En relación a esta última propiedad, si bien fue posible validar experimentalmente los valores sólo a la salida de los equipos, es importante resaltar que los perfiles obtenidos fueron semejantes a los publicados por Truong *et al.* (2005), quienes sí observaron una buena concordancia entre las mediciones experimentales de temperatura a lo largo del eje vertical de un secador y los valores estimados con este modelo unidimensional. Con la disminución de la temperatura del aire, se aprecia simultáneamente un aumento en el contenido de humedad. Asimismo, partiendo de un valor de  $HA_i$  similar en los procesos de ambos secadores, se observa una mayor  $HA_s$  predicha en el equipo a escala piloto. Experimentalmente, esto cobra sentido en base a los valores semejantes de  $a_w$  observados para los productos obtenidos en los secadores, bajo las condiciones óptimas de proceso: 0.286 para la escala laboratorio (**Tabla IV.6** del Capítulo IV) y 0.250 para la escala piloto (**Tabla VI.5** del Capítulo VI). De acuerdo a Schuck *et al.* (2008), con el aumento de escala se incrementa el tiempo de residencia de las gotas/partículas, y así también lo hace el contenido de humedad del aire si el nivel de actividad acuosa de los productos no cambió durante el escalado. Por tanto, esto último podría respaldar los mayores valores de  $HA_s$  predichos para el equipo a escala piloto.

## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto

---

Los perfiles de contenido de humedad (**Figuras VII.5A-B**) de las gotas/partículas ayudan a identificar las zonas dentro de los equipos donde la mayoría del agua es evaporada (Patel *et al.*, 2010). Como es posible observar en las figuras, la mayor pérdida de masa se produce a una corta distancia del atomizador. Esto último concuerda con los resultados de las simulaciones de CFD llevadas a cabo por Langrish y Kockel (2001), quienes explicaron que el secado de gotas pequeñas (de 80  $\mu\text{m}$  de diámetro) se completa en un lapso mucho menor (menos de 1 s) al tiempo de residencia en cualquier secador por atomización. En el presente estudio, los diámetros iniciales de gota son aún menores. Del mismo modo, Truong *et al.* (2005) observaron a partir de sus simulaciones que gotas pequeñas con un diámetro inicial inferior a 40  $\mu\text{m}$  alcanzan rápidamente una temperatura por encima de los 100 °C, y luego esta temperatura disminuye junto a la del aire. Esto es exactamente lo que se evidencia en las **Figuras VII.4-5**. Asimismo, este rápido incremento predicho en la temperatura de las partículas, durante el período de velocidad decreciente, posiblemente sea aquel al que autores como Di Giorgio *et al.* (2019) o Wang *et al.* (2016b) atribuyen el aumento en el contenido de hidroperóxidos de los aceites microencapsulados. Sobre todo, cuando hay presente un gran contenido de proteínas en el material de pared, lo cual fue discutido en las secciones **3.3.3.1** y **5.2.3.1**. Otra característica observada en los polvos, que también puede atribuirse a este súbito aumento predicho en  $T_p$ , es la presencia de *blow-holes*, principalmente en los productos del secador Niro Production Minor (sección **6.3.3.2**, **Figuras VI.7-8**). Como se explicó en esa sección, los orificios sobre la superficie de las partículas se deben al secado de gotas a temperaturas por encima de la de evaporación del agua (Walton y Mumford, 1999).

Por último, las **Figuras VII.6A-B** muestran la variación predicha para el diámetro de las gotas/partículas, en función de la distancia axial, para las condiciones óptimas de proceso en ambos secadores. En primer lugar, las curvas exhiben una forma similar a la de las observaciones informadas por Huang *et al.* (2005), con una caída más o menos pronunciada del diámetro hacia un valor constante, según la velocidad de evaporación (dependiente de las condiciones de proceso). Estos investigadores simularon el proceso de secado de leche con un paquete comercial de CFD. En segundo lugar, los valores predichos para el diámetro final de las partículas fueron cerca de 14 y 36  $\mu\text{m}$ , bajo las condiciones óptimas de proceso en los secadores a escala laboratorio y piloto, respectivamente. De acuerdo a la **Tabla IV.6** para el equipo Büchi- B290, este valor final es superior al experimental observado (10.19 $\pm$ 0.01  $\mu\text{m}$ ), aunque no resulta ilógico para el tipo de boquilla utilizada. Por otro lado, si bien una partícula de 36  $\mu\text{m}$  puede llegar a obtenerse en la práctica con un atomizador rotatorio, este último valor no coincide con el diámetro de Sauter  $D_{[3,2]}$  observado experimentalmente bajo las condiciones óptimas en el secador Niro Production

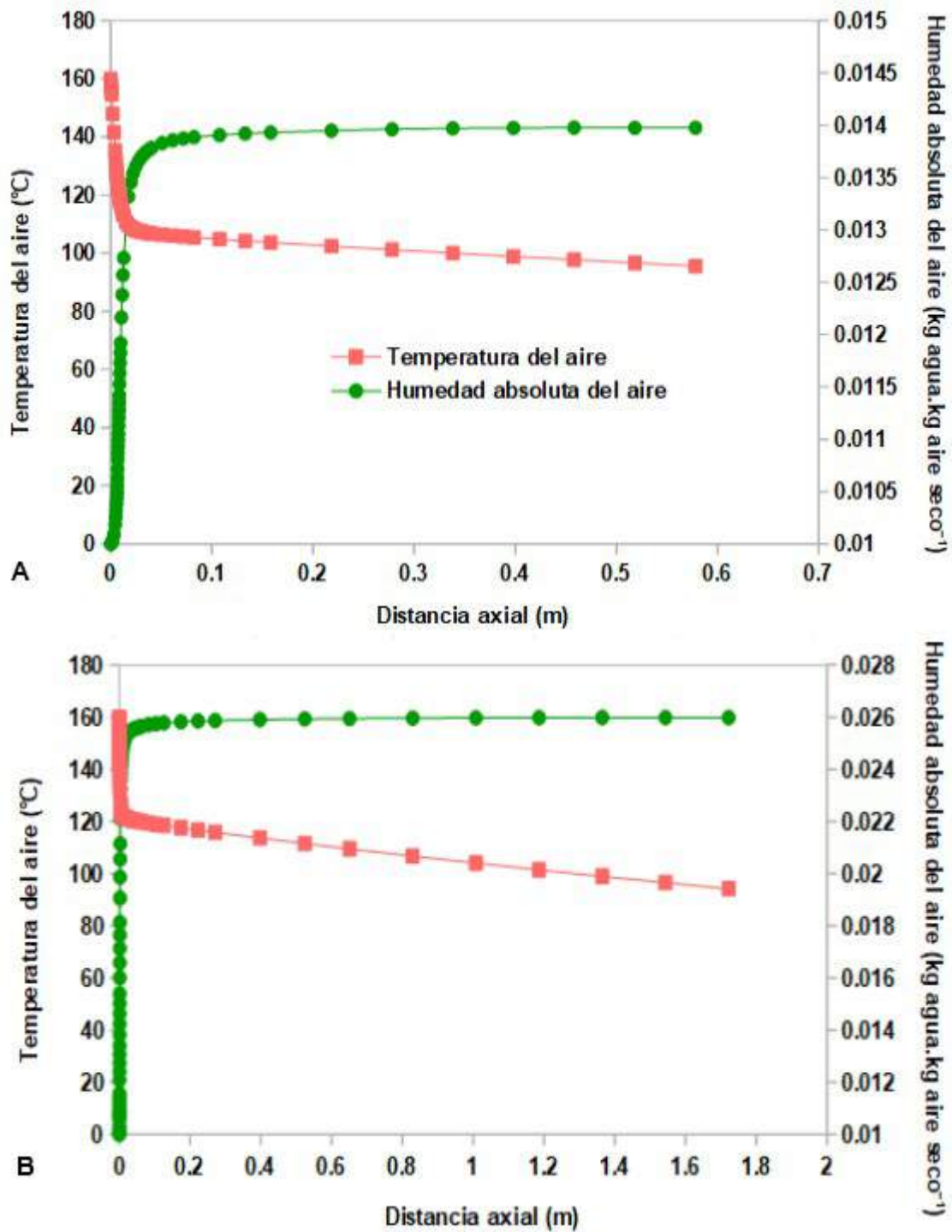
## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto

---

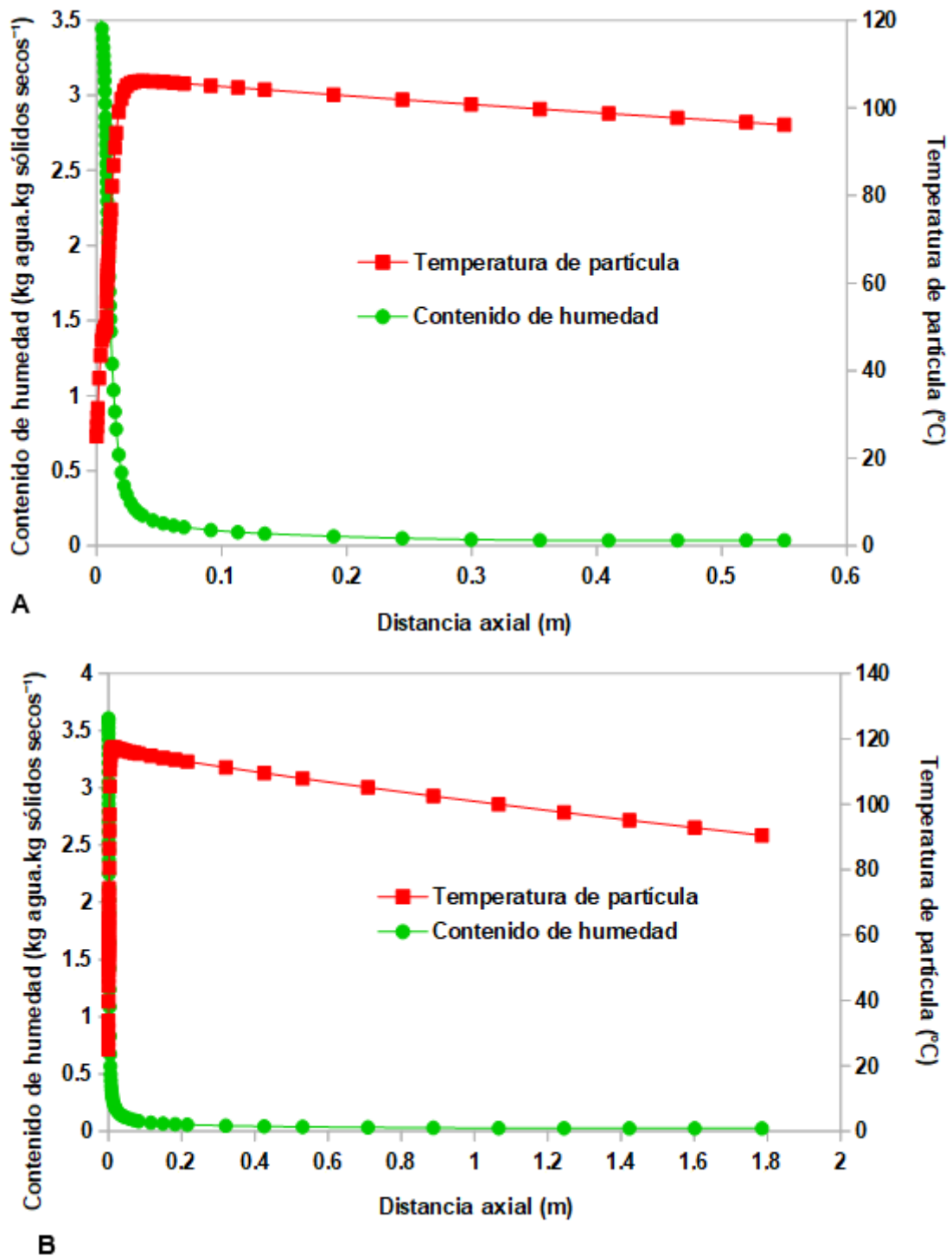
Minor ( $12.85 \pm 1.14 \mu\text{m}$ , **Tabla VI.6**). Entre las fuentes de error probables para este estudio, que también han sido mencionadas por otros autores como Patel *et al.* (2010), se encuentran la utilización de correlaciones empíricas para la predicción del tamaño de gota inicial, de modelos de encogimiento ideales, o la suposición del secado de gotas con idéntico diámetro inicial (es decir, sin asumir una distribución de tamaños de gota en el *spray*). Por tanto, una posible mejora a realizar en este modelo podría basarse en los enfoques de investigadores como Edrisi Sormoli y Langrish (2016) o Truong *et al.* (2005), quienes simularon el secado de gotas con diferente tamaño (clases), y finalmente estimaron un contenido de humedad final promedio para los polvos. Particularmente, podría seguirse la estrategia implementada por Truong *et al.* (2005), los cuales asumieron una distribución de tamaño log-normal para un *spray* generado por un atomizador rotatorio. A continuación, calcularon un factor de encogimiento, en base a la distribución de tamaño determinada experimentalmente para los productos finales. Una vez hecho esto, simularon el secado de las distintas fracciones de tamaño, y el contenido de humedad final promedio fue estimado de acuerdo a la ecuación:

$$W_{\text{promedio}} = \frac{\sum_{\text{gotas}} F_j W_j m_{s.s,j}}{\sum_{\text{gotas}} F_j m_{s.s,j}} \quad (\text{VII.46})$$

donde  $F_j$  es la frecuencia de la fracción  $j$  dentro de la distribución de tamaño en base al número;  $W_j$  y  $m_{s.s,j}$  son el contenido de humedad en base seca y la masa de sólidos secos de la fracción, respectivamente (Truong *et al.*, 2005).



**Figura VII.4.** Perfiles estimados con el modelo 2 para la humedad absoluta ( $HA_b$ ) y temperatura del aire ( $T_b$ ) en función de la distancia axial, correspondientes a la condición óptima de proceso en los secadores a escala **(A)** laboratorio y **(B)** piloto.



**Figura VII.5.** Perfiles estimados con el modelo 2 para el contenido de humedad ( $W$ ) y temperatura de partícula ( $T_p$ ) en función de la distancia axial, correspondientes a la condición óptima de proceso en los secadores a escala **(A)** laboratorio y **(B)** piloto.

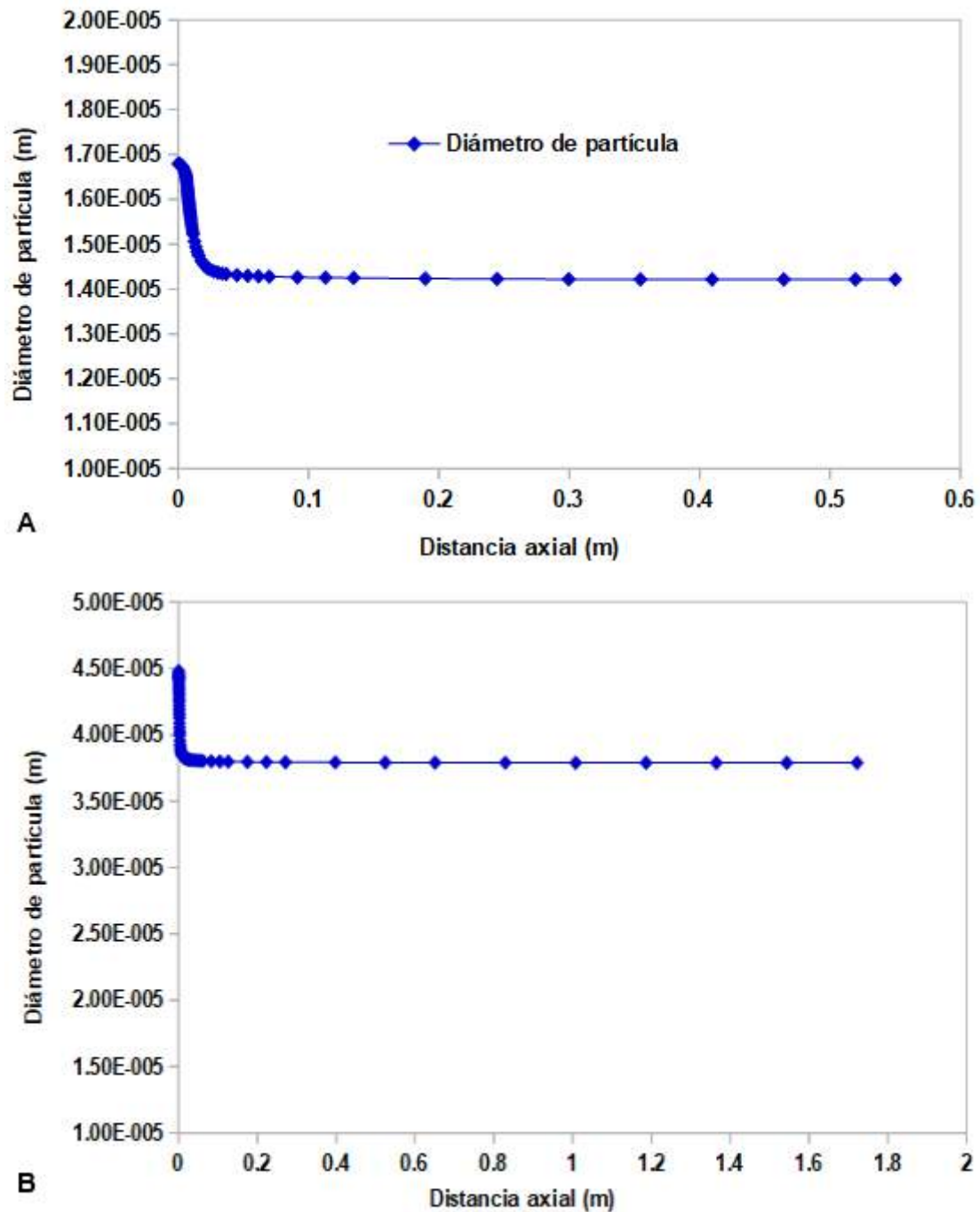


Figura VII.6. Variación del diámetro de partícula estimada a partir del modelo 2, en función de la distancia axial, correspondiente a la condición óptima de proceso en los secadores a escala (A) laboratorio y (B) piloto.

### 7.5. CONCLUSIONES PARCIALES

- En este capítulo, se analizó la capacidad de dos modelos, basados en balances de masa, energía y cantidad de movimiento, para predecir variables de proceso o propiedades de producto importantes para las operaciones de secado por atomización a escala laboratorio y piloto. El primer modelo, basado en balances de masa y energía globales, consideró a la cámara de los secadores como una “caja negra” y asumió el contenido de humedad final de las partículas igual a aquel alcanzado en el equilibrio. Por otro lado, la segunda aproximación consistió en un modelo unidimensional en estado estacionario, tomando pequeños incrementos espaciales a lo largo del eje vertical de los equipos. A esta última aproximación, se incorporaron dos modelos: uno de cinética de secado basado en el período de velocidad decreciente, y otro modelo de encogimiento ideal para actualizar el tamaño de gota/partícula a lo largo del secado.
- A partir del primer modelo, se obtuvieron predicciones aceptables de variables de proceso, como la temperatura del aire a su salida,  $T_s$ , y el caudal volumétrico de alimentación,  $V_a$ . No obstante, el contenido de humedad final de las partículas predicho presentó errores superiores al 10 %. A pesar de la sencillez en la aplicación del primer modelo, la implementación del segundo se vio justificada debido a las significativas mejoras en la predicción del contenido de humedad final para los productos obtenidos en ambos secadores (el desvío medio relativo entre los valores predichos y observados no superó el 10 %). Asimismo, la precisión lograda en la estimación del contenido de humedad parece indicar que la suposición realizada en el Capítulo IV para el cálculo del tiempo de evaporación de gotas, basado sólo en el período de velocidad constante, no resultaría del todo adecuada.
- Entre las ventajas conseguidas mediante el modelo unidimensional en estado estacionario, es posible mencionar:
  - Se obtienen predicciones rápidas de variables operativas y propiedades de producto, en comparación con las aproximaciones multidimensionales, en las cuales las simulaciones toman horas, días e incluso semanas en completarse dependiendo de las dimensiones de los equipos.
  - La simulación requiere de información (*inputs* o entradas) fácilmente medible o estimable. A su vez, la cantidad de entradas necesarias es baja.
  - Se obtienen estimaciones del perfil de temperatura y contenido de humedad (del aire y de las gotas/partículas) en función de toda la altura del equipo, no sólo a su ingreso y

## CAPÍTULO VII - Modelos matemáticos aplicados a los procesos de secado por atomización a escala laboratorio y piloto

---

salida.

- La oportunidad de predecir efectos de los cambios en variables de operación o en propiedades de la alimentación, sobre calidad del producto final, costo energético y rendimientos de proceso.
- Por otro lado, entre las desventajas del modelo unidimensional se encuentran:
  - En muchos secadores es común que ocurra la recirculación del aire y partículas hacia el techo, fenómeno que no es considerado dentro de los supuestos de este modelo.
  - No es posible predecir trayectorias dentro de la cámara ni distribuciones de tiempo de residencia para el aire de secado y las partículas. En este aspecto, los modelos multidimensionales resultan de mayor utilidad.
  - Este modelo tampoco considera otros fenómenos que ocurren muy a menudo durante el secado por atomización, como las colisiones entre gotas, entre gota-partícula seca, o la aglomeración entre partículas. El modelado de estos fenómenos es mucho más desafiante.
- Finalmente, se observó bajo las condiciones óptimas de secado en ambos equipos, que el modelo de encogimiento ideal no permitió estimar diámetros de partícula final similares a los registrados experimentalmente. No obstante, los valores predichos resultaron lógicos para los dos tipos de atomizadores estudiados. A futuro, una posible mejora a introducir es la simulación del secado de gotas, pertenecientes a distintas fracciones de la distribución de tamaño del *spray* generado por las boquillas de fluido doble y por los atomizadores rotatorios.



**CONCLUSIONES GENERALES Y**

**PERSPECTIVAS FUTURAS**

### CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de Tesis Doctoral permitió analizar la estabilización y conservación del aceite de chía, a través de la mezcla con otros aceites vegetales o de la microencapsulación, con el objeto de obtener un producto o insumo estable y apto para su consumo directo o para su incorporación en alimentos, según corresponda. A partir de los resultados discutidos a lo largo de estos capítulos, se destacan las siguientes conclusiones generales:

#### **PARTE I - Formulación de oil blends con aceite de chía**

- La formulación de *oil blends* con aceite de chía (C) y otros aceites especiales tipo *gourmet* (nuez (N), almendra (A), sésamo virgen (SV) y tostado (ST)) ofreció la oportunidad de obtener matrices lipídicas ricas en ácidos grasos Omega-3 y con mayores tiempos de inducción que el del aceite de chía puro.
- Los aceites puros y sus mezclas fueron sometidos a un ensayo de almacenamiento bajo condiciones de oxidación acelerada. Hacia el final del ensayo, las mezclas C/N fueron las menos estables, mostrando valores de índice de peróxido por encima de los estándares del Codex para aceites prensados en frío (15 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite). No obstante, para las mezclas C/A, C/SV y C/ST estos valores se encontraron por debajo de 3 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite.
- Se calculó la cantidad teórica de cucharadas soperas de *oil blend* que un adulto sano debería consumir, para cumplir con la ingesta diaria recomendada por organismos internacionales. En este sentido, se debe resaltar el consumo teórico de aquellos aceites que no son ricos en ácido  $\alpha$ -Linolénico: en el caso de almendra y sésamo (virgen o tostado), se deberían tomar alrededor de 146 y 35 cucharadas de aceite, respectivamente. Esta cantidad se reduce a sólo una cucharada diaria para los *blends* C/A, C/SV y C/ST en todas las proporciones analizadas.
- Las mezclas C/SV y C/ST reunieron todas las cualidades buscadas: ricas en Omega-3, con buena estabilidad frente al deterioro oxidativo y con baja percepción, a nivel sensorial, del aceite de chía.

#### **PARTE II - Microencapsulación de aceite de chía mediante coacervación compleja y secado por atomización**

- Se estudió el proceso de coacervación compleja entre el aislado proteico de soja (APS) y la goma arábica (GA), con el objeto de desarrollar emulsiones adecuadas para el posterior secado por atomización. Se llevó a cabo un diseño experimental de tipo factorial para

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

---

analizar el efecto de tres factores experimentales (concentración total de biopolímeros, relación APS/GA y fuerza iónica) sobre el rendimiento de coacervación. Para no comprometer la eficiencia energética del proceso de secado, ni el bombeo adecuado de la alimentación al secador, se seleccionó una concentración total de biopolímeros (APS + GA) de 12 % p/v, a pesar de que este valor no permitió obtener los máximos rendimientos de coacervación. Por otra parte, se seleccionaron las relaciones proteína/polisacárido (1/1 y 2/1 APS/GA) y la fuerza iónica (0 M NaCl) que arrojaron los valores de rendimiento de coacervación más altos.

- Los efectos individuales (etapa del proceso de preparación, relación APS/GA, presencia de aceite) y cruzados resultaron significativos sobre distintas propiedades de los sistemas dispersos preparados a partir de la coacervación compleja entre APS y GA:  $\zeta$ -Potencial, propiedades reológicas dependientes del tiempo y de viscoelasticidad.
- La presencia del aceite también afectó las características de los polvos obtenidos mediante secado por atomización, lo cual se vio fundamentalmente reflejado en el valor de monocapa del modelo Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), los coeficientes de difusión efectivos y las propiedades de flujo.
- Entre las relaciones APS/GA seleccionadas para la preparación de sistemas dispersos, la relación 1/1 p/p permitió obtener sistemas con la mejor recuperación estructural frente a esfuerzos de cizalla, así como microencapsulados con la mayor estabilidad oxidativa.
- Una vez definida la formulación de la emulsión O/W, se llevó a cabo un diseño de experimentos en dos secadores por atomización co-corrientes, con diferente relación de aspecto: un secador de cámara alta (SCA), equipado con un atomizador de boquilla de fluido doble y un dispersor de aire de techo (secador Mini Spray Dryer Büchi- B290), y un secador de cámara corta (SCC), con un atomizador rotativo y un dispersor de aire central con álabes en ángulo (secador Niro Mobile Minor). Se estudió el efecto de la temperatura de ingreso del aire de secado y del caudal volumétrico de la alimentación sobre: propiedades de salida del aire de secado, rendimiento de sólidos, propiedades físico-químicas de los polvos, tiempo estimado de evaporación de gotas y tiempo de exposición adicional de partículas secas dentro de la cámara de los secadores.
- El tiempo teórico de evaporación de gotas se estimó mediante un modelo fenomenológico simple, considerando despreciable la velocidad relativa entre el *spray* y el aire, así como la evaporación de humedad únicamente durante el período de velocidad constante. Por su parte, el tiempo de residencia de las partículas dentro de la cámara se consideró igual al tiempo promedio de residencia del aire.
- Los polvos provenientes del secador Niro Mobile Minor presentaron altos contenidos de

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

---

humedad y actividad acuosa, como consecuencia de un aire más frío y húmedo a la salida. Se caracterizaron por la presencia de partículas grandes y más amarillas, una distribución de tamaño heterogénea, y mayores índices de agregación de gotas en emulsiones reconstituidas, en comparación con los polvos obtenidos en el equipo Büchi- B290. Asimismo, exhibieron una menor estabilidad oxidativa no sólo frente a las microcápsulas del otro equipo, sino también respecto al aceite de chía puro.

- Las áreas locales de flujo contra-corriente entre el *spray* y el aire, creadas alrededor del dispersor central en el equipo Niro Mobile Minor, son responsables del contacto de producto con el aire caliente hacia la zona del atomizador. Esto último, sumado al tiempo de residencia prolongado dentro de la cámara, son factores que pueden explicar la pobre estabilidad oxidativa de los polvos preparados con este secador.
- Se realizó un estudio de optimización de múltiples respuestas, con el secador a escala laboratorio que produjo polvos con la mejor estabilidad oxidativa (Büchi- B290). La condición de proceso que permitió maximizar la calidad físico-química, al mismo tiempo que minimizó la temperatura y humedad relativa del aire a la salida, así como el tiempo de exposición adicional de las partículas dentro de la cámara, fue de 160 °C x 2.8 mL/min.
- En el producto microencapsulado óptimo, el aceite de chía fue efectivamente protegido, como lo demuestran varios resultados, entre ellos: los tiempos de inducción, el contenido de ácido  $\alpha$ -Linolénico después del secado por atomización y de procesos de digestión *in vitro*, y la estabilidad térmica (en condiciones de atmósfera inerte y no inerte), siendo todas estas propiedades comparadas con las del aceite de chía sin encapsular.
- El perfil de ácidos grasos del producto microencapsulado óptimo no sufrió cambios significativos luego de su incorporación a una matriz alimentaria modelo a base de gelatina, y de la digestión simulada de esta matriz. No obstante, atributos como la firmeza y gomosidad de estos productos sí se vieron significativamente afectados por la inclusión de los polvos.
- En el presente trabajo de tesis, las microcápsulas con aceite de chía preparadas mediante secado por atomización exhibieron mejores propiedades físico-químicas y estabilidad oxidativa que aquellas obtenidas a través de liofilización, a lo largo de un ensayo de almacenamiento durante tres meses en góndola. Particularmente, la segunda tecnología de deshidratación mencionada produjo polvos con: aspecto amarillento, gran porosidad, apariencia microscópica irregular y escamosa, amplia distribución de tamaños y un alto contenido de aceite superficial.
- Durante el ensayo de almacenamiento prolongado, también se evaluó el comportamiento de microcápsulas preparadas con *oil blends* (chía/sésamo virgen 80/20 y 20/80 v/v, y

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

---

chía/germen de trigo 80/20 v/v) y con aceite de chía-TBHQ. Luego de tres meses, el contenido de peróxidos de la mezcla chía/germen de trigo se vio notablemente incrementado (superior a 100 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite). Sin embargo, el resto de los tratamientos estudiados desarrolló un contenido inferior a 8 meq. O<sub>2</sub>/kg aceite.

- Luego de encontrar un óptimo global a escala laboratorio, evaluar la potencial aplicación de los productos obtenidos en una matriz alimentaria modelo, y de estudiar su comportamiento en góndola, se llevó a cabo el escalado del proceso de secado por atomización utilizando un equipo Niro Production Minor. Para ello, se re-validó el diseño creado en el equipo Büchi- B290 y se estudió el efecto de las temperaturas de entrada y salida del aire de secado sobre: variables relacionadas al proceso de secado (caudal de alimentación, rendimiento de sólidos, eficiencia térmica) y propiedades físico-químicas y morfológicas de los polvos obtenidos.
- Se realizó una optimización global para el proceso de secado, de manera similar al análisis con el equipo Büchi- B290. La condición de proceso (Temperatura de entrada x Temperatura de salida) que permitió obtener productos con la mejor calidad físico-química, al mismo tiempo que maximizó el caudal de alimentación, el rendimiento de sólidos y la eficiencia térmica, y minimizó el tiempo de exposición adicional de las partículas en la cámara, fue de 160 °C x 90 °C.
- Es importante resaltar que, a través del uso de un secador a mayor escala, no solamente se incrementaron los caudales de alimentación, rendimientos de sólidos y eficiencias térmicas en comparación con el equipo Büchi- B290. Mediante la estrategia de mantenimiento de las temperaturas del aire de secado, tanto a su ingreso (130 y 160 °C) como a su salida (entre 70 y 90 °C) en ambas escalas de operación, se obtuvieron productos con actividad acuosa y contenido de humedad similares. El color y la calidad química del aceite encapsulado tampoco se vieron notablemente afectados luego del aumento de escala. Sin embargo, de acuerdo a lo esperado para una mayor escala de operación, los tamaños de partícula (y por ende la eficiencia de encapsulación) fueron significativamente mayores en comparación con las observaciones a escala laboratorio. Por último, las partículas exhibieron una morfología más esférica y mejores propiedades de fluidez.

### **PARTE III - Modelado matemático del proceso de secado por atomización para la microencapsulación de aceite de chía**

- Se analizó la capacidad de dos modelos, basados en balances de masa, energía y cantidad de movimiento, para predecir variables de proceso o propiedades de producto importantes para las operaciones de secado por atomización a escala laboratorio y piloto. Ambas aproximaciones incluyeron modelos de sorción, ajustados a partir de los datos experimentales correspondientes a las microcápsulas preparadas en capítulos anteriores. El primer modelo, basado en balances de masa y energía globales, consideró a la cámara de los secadores como una “caja negra” y asumió el contenido de humedad final de las partículas igual a aquel alcanzado en el equilibrio. Por otro lado, la segunda aproximación consistió en un modelo unidimensional en estado estacionario, tomando pequeños incrementos espaciales a lo largo del eje vertical de los equipos. A esta última aproximación, se incorporaron dos modelos: uno de cinética de secado basado en el período de velocidad decreciente, y otro modelo de encogimiento ideal para actualizar el tamaño de gota/partícula a lo largo del secado.
- A partir del primer modelo, se lograron predicciones aceptables de variables de proceso, como la temperatura del aire a su salida y el caudal volumétrico de alimentación. No obstante, el contenido de humedad final de las partículas predicho presentó errores superiores al 10 %, a diferencia de las estimaciones realizadas con el modelo 2. A pesar de la relativa dificultad para su resolución numérica, la implementación del segundo modelo se vio justificada debido a las significativas mejoras en la predicción del contenido de humedad final para los productos obtenidos en ambos secadores (el desvío medio relativo entre los valores predichos y observados no superó el 10 %). Asimismo, la precisión lograda en la estimación del contenido de humedad parece indicar que la suposición realizada en el Capítulo IV (Parte II) para el cálculo del tiempo de evaporación de gotas, basado sólo en el período de velocidad constante, no resultaría del todo adecuada.
- Se observó, bajo las condiciones óptimas de secado en ambos equipos, que el modelo de encogimiento ideal no permitió estimar diámetros de partícula final similares a los registrados experimentalmente. A futuro, una posible mejora a introducir en los supuestos es el secado de gotas, pertenecientes a distintas fracciones de la distribución de tamaño del *spray* generado por los atomizadores.

### PERSPECTIVAS FUTURAS

En función de los resultados obtenidos, se propone profundizar sobre distintos aspectos de la preservación de aceite de chía a través de la mezcla de aceites o de la microencapsulación. Paralelamente, el grupo de trabajo continúa abordando dos líneas de investigación. Por un lado, la incorporación de aceite de chía vehiculizado como ingrediente estable en distintos productos, de forma tal que el alto tenor de ácidos grasos Omega-3 sea preservado a lo largo de las etapas de preparación, transporte, almacenamiento y manipulación de alimentos. Por otro lado, la evaluación y refinación de modelos matemáticos que permitan no sólo predecir la calidad del producto microencapsulado obtenido, sino también el dimensionamiento de nuevas cámaras de secado y atomizadores.

En lo que respecta al desarrollo de mezclas de aceites, se precisa fundamentalmente de la ejecución de ensayos de almacenamiento prolongado para establecer la vida útil real. Se propone la evaluación de condiciones estáticas (que se encuentran normalmente en mercados minoristas) y dinámicas (donde el volumen del espacio de cabeza aumenta a medida que transcurre el tiempo, como en el hogar de un consumidor).

En cuanto a la microencapsulación del aceite, se plantean nuevos escenarios: desde el estudio de nuevos materiales de pared, agregado de antioxidantes naturales en sistemas dispersos y microencapsulados, hasta mejoras en el proceso convencional de coacervación compleja seguido de secado por atomización. Puntualmente, el grupo de investigación ya ha comenzado a analizar algunos de los escenarios mencionados. En primer lugar, otras fuentes de proteínas distintas a las de soja (aislado proteico de suero lácteo) y sus combinaciones con polisacáridos, como agentes encapsulantes para el aceite de chía. En segundo lugar, la eficacia de extractos de sésamo y tegumento de maní para ralentizar la oxidación en emulsiones O/W modelo con aceite de chía. Tercero, otros procesos de microencapsulación, como la impregnación supercrítica asistida por CO<sub>2</sub>. Por último, en relación a las posibles mejoras en el proceso de coacervación compleja, se propone analizar la coacervación *in situ* entre el aislado proteico de soja y goma arábica durante el secado por atomización.

La preservación del contenido de Omega-3 en el aceite encapsulado, luego de la incorporación en una matriz modelo a base de gelatina y de la digestión simulada de esta matriz, justifica la continuación de esta línea de trabajo. El grupo de investigación ha iniciado esta tarea, a través de ayudantías de investigación y proyectos finales de carrera de grado. Primero, se completará la formulación de un producto terminado azucarado (postre) a base de gelatina, rico en ácidos grasos Omega-3, y destinado a niños en edad escolar. Segundo, se estudiará la estabilidad físico-química del producto particulado (no reconstituido) a lo largo del tiempo de almacenamiento, hasta el momento de la preparación del postre. Tercero, se analizarán las propiedades sensoriales

## **CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS**

---

y de textura de los postres. Cuarto, se evaluará la bioaccesibilidad del aceite encapsulado e incorporado a estos alimentos, a través de las distintas etapas de una digestión simulada.

Finalmente, en relación a los modelos matemáticos aplicados al secado por atomización, se plantean varias modificaciones. Primero, simular el secado de gotas de diferente diámetro inicial, dentro de la distribución de tamaños en el *spray* generado por las boquillas de fluido doble y atomizadores rotativos. Segundo, evaluar la incorporación de distintos tipos de modelos de encogimiento de gotas, no sólo los de encogimiento ideal. Tercero, acoplar modelos de deterioro oxidativo a los de transporte de masa, energía y momento. Tales modelos de deterioro serán construidos con los parámetros cinéticos calculados a partir de las curvas de DSC en atmósfera no inerte. Cuarto, considerar otros fenómenos que pueden ocurrir durante el secado, como las colisiones entre gotas, formación de aglomerados o adherencia a las paredes de los equipos. Quinto, evaluar modelos a escala más fina, implementados en otro paquete de software de análisis y resolución por elementos finitos, como COMSOL Multiphysics.



# **DIFUSIÓN DE RESULTADOS**

### DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Parte de los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis Doctoral y trabajos colaborativos con otros investigadores del grupo, dieron lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones en reuniones científicas.

#### Trabajos publicados en revistas internacionales con referato

Bordón, M.G., Meriles, S.P., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. 2019. Enhancement of composition and oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) seed oil by blending with specialty oils. *Journal of Food Science*. DOI 10.1111/1750-3841.14580

González, A., Bordón, M.G., Bustos, M., Cordova Salazar, K., Ribotta, P., Martínez, M.L. 2020. Study of the incorporation of native and microencapsulated chia seed oil on pasta properties. *International Journal of Food Science and Technology*. DOI: 10.1111/ijfs.14623

Gañán, N., Bordón, M.G., Ribotta, P.D., González, A. 2020. Study of chia oil microencapsulation in soy protein microparticles using supercritical CO<sub>2</sub>-assisted impregnation. *Journal of CO<sub>2</sub> utilization*. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.101221

Bordón, M.G., Barrera, G.N., Penci, M.C., Bori, A., Caballero, V., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. 2020. Microencapsulation of Chia Seed Oil (*Salvia hispanica* L.) in Spray and Freeze-Dried Whey Protein Concentrate/Soy Protein Isolate/Gum Arabic (WPC/SPI/GA) Matrices. *Proceedings*. MDPI. doi:10.3390/proceedings2020053022

Bordón, M.G., Alasino, N.P.X., Defain Tesoriero, V., Camacho, N., Penci, M.C., Martínez, M.L., Ribotta, P.D. 2020. Spray-Air Contact in Tall and Short-Type Spray Dryers Affects Important Physicochemical Properties of Microencapsulated Chia Seed Oil. *Proceedings*. MDPI. doi:10.3390/proceedings2020053019

Bordón, M.G., Bodoira, R.M., Cittadini, M.C., Marín, M.A., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. 2020. Influence of the fluidized-bed roasting conditions of white sesame seeds on the physico-chemical properties and sensory acceptability of the cold-pressed oils. *Journal of Food Processing and Preservation*. Aceptado para su publicación el día 12/11/2020. DOI: 10.1111/jfpp.15079

Bordón, M.G., Alasino, N.P.X., Martínez, V., Gauna Peter, R., Iturralde, R., Ribotta, P.D., Martínez,

M.L. Influence of the spray drying operating conditions on the estimated drying kinetics of emulsion single droplets and the properties of microencapsulated chia oil. Powder Technology. DOI: 10.1016/powtec.2021.01.030

### **En revisión**

Bordón, M.G., Alasino, N.P.X., Camacho, N., Yonaha, V., Defain Tesoriero, M.V., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. Spray-air contact and operating conditions in tall and short-form co-current spray dryers affect relevant physico-chemical properties of microencapsulated chia oil (*Salvia hispanica* L.). Food and Bioproducts Processing. En revisión desde el día 27/02/2021.

### **Presentaciones en reuniones científicas**

#### **Congresos internacionales**

ANÁLISIS DEL EFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS SEMILLAS DE SÉSAMO SOBRE LA CALIDAD FÍSICOQUÍMICA Y LA ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE EXTRAÍDO.

Bordón, MG., Barrionuevo, D., Ribotta PD., Martínez, ML. 2° Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos. 2016. Punta del Este, Uruguay.

ESTABILIDAD OXIDATIVA DE BLENDS DE ACEITE DE CHÍA.

Bordón, M.G.; Barrionuevo, D.; Marín, M. A.; Ribotta, P.D.; Martínez, M.L. 2016. VI Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Noviembre de 2016. Córdoba, Argentina.

ESTABILIDAD OXIDATIVA DE BLENDS DE ACEITE DE CHÍA CON ACEITES VEGETALES NO TRADICIONALES.

Bordón, M.G., Penci, M. C., Marín, M., Ribotta, P., Martínez, M. 2017. III Conferencia Internacional de la Red Chia-Link. Octubre de 2017. Mendoza, Argentina.

EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ACEITE DE CHIA (*SALVIA HISPANICA* L.) MICROENCAPSULADO EN PASTAS SECAS.

Córdoba K; Bordón MG ; Bustos M; Quiroga FM ; Ribotta P.D; González A ; Martínez ML. 2018. VII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Córdoba, Argentina. Octubre de 2018.

MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITE DE CHÍA (*SALVIA HISPANICA* L.) EN COACERVADOS COMPLEJOS DE PROTEÍNA DE SOJA-GOMA ARÁBIGA SECADOS POR ATOMIZACIÓN.

Bordón, MG; Martínez, V; Defain Tesoriero, MV ; Iturralde, R; Gauna, R; Lelli, D; Ruiz Díaz, R;

Camacho, N; Ribotta, PD; Martínez, ML. 2018. VII Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Octubre de 2018. Córdoba, Argentina.

CHIA OIL MICROENCAPSULATION IN SOY PROTEIN ISOLATE-GUM ARABIC COMPLEX COACERVATES: FORMULATION AND SPRAY DRYING.

Bordón, M.G.; Paredes, A.J.; Camacho, N.; Penci, M.C.;González, A.; Ribotta, P.D.; Martínez, M.L. 2018. I Foro en Ciencia y Tecnología de Alimentos, I Conferencia Internacional La Valse-Food, IV Conferencia Internacional Chía-Link. Noviembre de 2018. Mérida, Yucatán, México.

CHIA OIL MICROENCAPSULATION AS A TECHNOLOGICAL ALTERNATIVE TO INCREASE ITS OXIDATIVE STABILITY.

Bordón, M.G.; Paredes, A.; Camacho, N.; Defain Tesoriero, M.V.; Ruiz Díaz, R.; Lelli, D.; González, A.; Penci, C.; Ribotta, P.D.; Martínez, M.L. 2019. 13th International Food Data Conference. Octubre de 2019, Lisboa, Portugal.

### ***Congresos y jornadas nacionales***

CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE BLENDS DE ACEITE DE CHÍA.

Bordón, M., Penci, M. Marín, M., Ribotta, P., Martínez, M. 2017. IX Congreso Argentino de Ingeniería Química. Agosto de 2017. Bahía Blanca, Argentina.

COACERVADOS COMPLEJOS DE AISLADO PROTEICO DE SOJA-GOMA ARÁBIGA COMO VEHÍCULOS PARA LA ENCAPSULACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS OMEGA-3.

Bordón, M.G., Paredes, A.J., Penci, M.C., González, A., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. 2018. RITeQ 2018. Villa Carlos Paz, Argentina.

# ***APÉNDICES***

---

**APÉNDICE**

En esta sección se encuentran algunas características técnicas de los equipos de secado por atomización empleados, así como cartas psicrométricas utilizadas para la determinación de propiedades del aire.

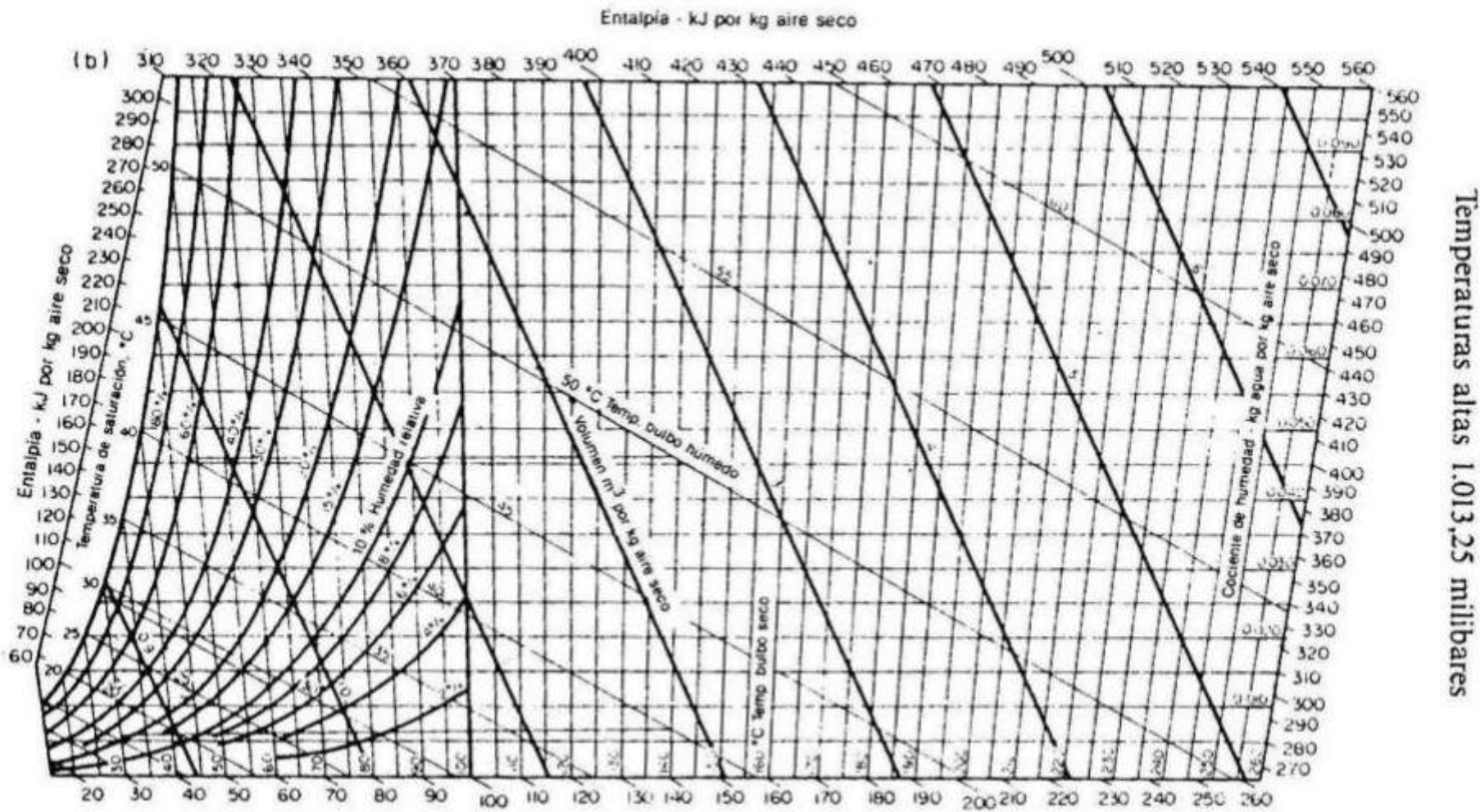
**Tabla A.1.** Algunas características técnicas de los secadores Mini Spray Dryer Büchi B-290 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Suiza), Niro Mobile Minor y Niro Production Minor TM (GEA Niro, Søborg, Dinamarca) (adaptada de Arpagaus y y Schwartzbach, 2008; GEA Spray drying; Manual de usuario del Mini Spray Dryer Büchi B-290, 2016).

<b>Característica técnica</b>	<b>Mini Spray Dryer Büchi B-290</b>	<b>Niro Mobile Minor</b>	<b>Niro Production Minor TM</b>
<i>Capacidad de evaporación de agua teórica</i>	1 kg/h	1.5 – 7.5 kg/h	Hasta 35 kg/h, dependiendo de las Temperaturas de ingreso/temperaturas de salida del aire escogidas
<i>Flujo de aire de secado teórico</i>	Máximo 40 kg/h	75 kg/h a 350 °C	360 kg/h a 200 °C
<i>Temperatura máxima de ingreso de aire</i>	220 °C	350 °C	450 °C
<i>Tipo de atomizador</i>	Boquilla de dos fluidos (diámetro estándar de 0.7 mm)	Rueda giratoria (0.05 m de diámetro $d$ , con 24 paletas rectas $n^\circ$ de 0.0055 m de altura, $h$ )	Rueda giratoria (0.1 m de diámetro $d$ , con 24 paletas rectas $n^\circ$ de 0.0055 m de altura, $h$ )
<i>Condiciones de atomización</i>	Aire, $5 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^5$ Pa (200-800 L/h, 200-2300 L/h teniendo en cuenta la caída de presión)	Aire, máxima presión de atomización de 6 bar	Entre 10000-30000 rpm
<i>Tiempo de residencia</i>	1.0 – 1.5 s	15-25 s	11 s
<i>Dimensiones de la cámara (Altura/Diámetro)</i>	0.55 m / 0.11 m	1.40 m / 0.85 m base cónica de 60°	1.78 m / 1.20 m base cónica de 60°





APÉNDICES



B

Temperaturas altas 1.013,25 milibares

Figura A1. Carta psicrométrica del aire a 1 atm. (A) hasta 50 °C y (B) hasta 260 °C.

## ***BIBLIOGRAFÍA***

---

**BIBLIOGRAFÍA**

**A**

- Abdulkarim, S. M., Myat, M. W., & Ghazali, H. M. (2010). Sensory and physicochemical qualities of palm olein and sesame seed oil blends during frying of banana chips. *Journal of Agricultural Science*, 2, 18-29.
- Ach, D., Briançon, S., Broze, G., Puel, F., Rivoire, A., Galvan, J-M., & Chevalier, Y. (2015). Formation of microcapsules by complex coacervation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93 (2), 183-192.
- Aladedunye, F., & Przybylski, R. (2013). Frying stability of high oleic sunflower oils as affected by composition of tocopherol isomers and linoleic acid content. *Food Chemistry*, 141, 2373-2380.
- Al-Khattawi, A., Bayly, A., Phillips, A., & Wilson, D. (2018). The design and scale-up of spray dried particle delivery systems. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 15, 47-63.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61, 297-307.
- Alcântara, M.A., Alcântara de Lima, A.E., Mattos Braga, A.L., Valeriano Tonon, R., Galdeano, M.C., da Costa Mattos, M., *et al.* (2019). Influence of the emulsion homogenization method on the stability of chia oil microencapsulated by spray drying. *Powder Technology*, 354, 877-885.
- Allen, K.E. (2015). Metal chelators as antioxidants for food preservation. En F. Shahidi (Ed.). *Handbook of antioxidants for food preservation*. Reino Unido, Woodhead Publishing, Elsevier, (p. 79-95).
- Alvarenga Botrel, D., de Barros Fernandes, R.G., Vilela Borges, S., & Yoshida, M.I. (2014). Influence of wall matrix systems on the properties of spray-dried microparticles containing fish oil. *Food Research International*, 62, 344-352.
- Amato, M., Caruso, M. C., Guzzo, F., Galgano, F., Commisso, M., Bochicchio, R., & Favati, F. (2015). Nutritional quality of seeds and leaf metabolites of Chia (*Salvia hispanica* L.) from Southern Italy. *European Food Research and Technology*, 241(5), 615–625.
- Anandharamakrishnan, C., & Ishwarya S., P. (2015). Spray drying techniques for food ingredient encapsulation (first ed.). IFT Press, Wiley Blackwell, John Wiley & Sons, Ltd., Reino Unido (Capítulo 4).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Antolovich, M., Prenzler, P. D., Patsalides, E., McDonald, S., & Robards, K. (2002). Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*, *127*(1), 183–198. doi.org/10.1039/b009171p
- Anvari, M., & Chung, D. (2016). Dynamic rheological and structural characterization of fish Gelatin-gum arabic coacervate gels cross-linked by tannic acid. *Food Hydrocolloids*, *60*, 516-524.
- AOAC. (1990). Official methods of analysis, 15° Ed. AOAC International, Gaithersburg, EUA, 1067 p.
- AOCS. (1998). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. AOCS Press, Champaign, EUA.
- AOCS. (2009). In: *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (5<sup>th</sup> edition). Champaign, IL, EUA: AOCS Press.
- Arpagaus, C., & Schwartzbach, H. (2008). Büchi AG. Scale-up from bench-top research to laboratory production. Information Bulletin 52/2008. Descargado desde Büchi website, [www.buchi.com](http://www.buchi.com), (último acceso 19 Mayo 2020).
- Arthur, E., Tuller, M., Moldrup, P., & de Jonge, L.W. (2016). Evaluation of the theoretical and empirical water vapor sorption isotherm models for soils. *Water Resources Research*, *52*, 190-205.
- Assadpour, E., & Jafari, S.-M. (2017). Spray drying of folic acid within nano-emulsions. Optimization by Taguchi approach. *Drying Technology*, *35*, 1152–1160.
- Autino, H. (2009). Preparación de semillas oleaginosas. En J.M. Block y D. Barrera Arellano (Ed.) *Temas Selectos en Aceites y Grasas*, Ed. Blücher, San Pablo, Brasil, (p. 31-95).
- Ayerza, R., & Coates, W. (2004). Composition of chia (*Salvia hispanica* L.) grown in six tropical and subtropical ecosystems of South America. *Tropical Science*, *44*(3), 131-135.
- Ayerza, R., & Coates, W. (2005). Chia. Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs (1° Ed.). The University of Arizona Press, Tucson, EUA, p. 197.
- Azadmard-Damirchi, S., Savage, G. P., & Dutta, P. C. (2005). Sterol fractions in hazelnut and virgin olive oils and 4, 4-dimethylsterols as possible markers for detection of adulteration of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *82*, 717-725.

## B

- Báez-González, J.G.(2010). 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 Doctoral en Ciencias (Ingeniería Química).

## BIBLIOGRAFÍA

---

Universidad Autónoma Metropolitana Itzapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México.

- Bai, X., Li, C., Yu, L., Jiang, Y., Wang, M.,..., & Liu, D. (2019). Development and characterization of soybean oil microcapsules employing kafirin and sodium caseinate as wall materials. *LWT-Food Science and Technology*, *111*, 235–241.
- Bakhtiary, D. (2014). Sensory qualities of sesame oil, palm olein and the blend of them during frying of potato chips. *Technical Journal of Engineering and Applied Sciences*, *4*, 48-52.
- Bakry, A.M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M.Y.,..., & Liang, L. (2015). Microencapsulation of oils: A comprehensive reviews of benefits, techniques, and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *15(1)*, 143-182.
- Baldinger, A., Clerdent, L., Rantanen, J., Yang, M., & Grohganz, H. (2012). Quality by design approach in the optimization of the spray-drying process. *Pharmaceutical Development and Technology*, *17(4)*, 389-397.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., & Yan, H. (2005). Food powders: Physical properties, processing and functionality. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Barrera, G.N. (2013). Efecto del almidón dañado sobre las propiedades de las masas panarias y la calidad de los panificados. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Barros Fernandes, R.G., Vilela Borges, S., & Alvarenga Botrel, D. (2014). Gum arabic/starch/maltodextrin/inulin as wall materials on the microencapsulation of rosemary essential oil. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 524-532.
- Beers, K.J. (2007). Numerical methods for chemical engineering. Applications in MATLAB. Cambridge, Reino Unido, Cambridge University Press.
- Berton-Carabin, C.C., Ropers, M.-H., & Genot, C. (2014). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Involvement of the interfacial layer. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *13 (5)*, 945-977.
- Bertuzzi, M.A., Castro Vidaurre, E.F., Armada, M., & Gottifredi, J.C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, *80*, 972–978.
- Bhandari, B.R., & Adhikari, B.P. (2008). Water activity in food processing and preservation, En: X.D. Chen, A.S. Mujumdar (Eds.), *Drying Technologies in Food Processing*. West Sussex, Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd.(p. 55-86).
- Bhandari, B.R., Patel, K.C., & Chen, X.D. (2008). Spray drying of food materials- process and

## BIBLIOGRAFÍA

---

- product characteristics. En: X.D. Chen, A.S. Mujumdar (eds.), *Drying Technologies in Food Processing*. West Sussex, Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd.(p. 113-157).
- Bhatnagar, A., Hemavathy, J., & Krishna, A. (2015). Development of a rapid method for determination of lignans content in sesame oil. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 521–527.
- Bhatnagar, A., Prasanth Kuma, P., Hemavathy, J., & Gopala Krishna, A. (2009). Fatty acid composition, oxidative stability, and radical scavenging activity of vegetable oil blends with coconut oil. . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 991–999.
- Bhattacharya, K. (2006). Specialty oils and their applications in food. En F.D. Gunstone (Ed.). *Modifying lipids for use in food* (p. 539-566), Cambridge, England: CRC Press.
- Bhushan, B., Mani, I., Kar, A., & Datta, A. (2017). Optimization of jackfruit seed starch-soya protein isolate ratio and process variables for flaxseed oil encapsulation. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 87(12), 1657–1663.
- Birchal, V.S., & Passos, M.L. (2005). Modeling and simulation of milk emulsion drying in spray dryers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22 (2), 293-302.
- Blekas, G., Tsimidou, M., & Boskou, D. (1995). Contribution of  $\alpha$ -tocopherol to olive oil stability. *Food Chemistry*, 52, 289–94.
- Bockisch, M. (1998). Extraction of vegetable oils. En *Fats and oils handbook*. AOCS Press, Champaign, EUA.
- Bodhmag, A. (2006). Correlation between physical properties and flowability indicators for fine powders. Thesis. Master of Science. Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- Bodoira, R.M. (2014). Estabilidad y conservación de aceite de chía (*Salvia hispanica* L.) obtenido por prensado en frío. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Universidad Nacional de Córdoba.
- Bodoira, R., Penci, M., Ribotta, P., & Martínez, M. (2017). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. *LWT – Food Science and Technology*, 75, 107-113.
- Bordón, M.G., Meriles, S.P., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. (2019). Enhancement of composition and oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) seed oil by blending with specialty oils. *Journal of Food Science*, 84(5), 1035-1044.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- Bordón, M.G., Alasino, N.P.X., Defain Tesoriero, V., Camacho, N., Penci, M.C., Martínez, M.L., Ribotta, P.D. (2020a). Spray-Air Contact in Tall and Short-Type Spray Dryers Affects Important Physicochemical Properties of Microencapsulated Chia Seed Oil. *Proceedings*. MDPI. doi:10.3390/proceedings2020053019
- Bordón, M.G., Bodoira, R.M., Cittadini, M.C., Marín, M.A., Ribotta, P.D., Martínez, M.L. (2020b). Influence of the fluidized-bed roasting conditions of white sesame seeds on the physico-chemical properties and sensory acceptability of the cold-pressed oils. *Journal of Food Processing and Preservation*. DOI: 10.1111/jfpp.15079
- Bourne, M. (2002). *Food Texture and Viscosity*. 2nd edition. Academic Press, NY, EUA.
- Bowen, R. A. R. & Clandini, M. T. (2005). Maternal dietary 22:6 n<sub>3</sub> is more effective than 18:3 n<sub>3</sub> in increasing content in phospholipids of cells from neonatal rat brain. *British Journal of Nutrition*, 93, 601-611.
- Brandolini, A., & Hidalgo, A. (2012). Wheat germ: not only a by-product. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 63, 71-74.
- Brewer, M. S. (2011). Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10(4), 221–247. doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x
- Buckton, G., & Beezer, A.E. (1992). The relationship between particle size and solubility. *International Journal of Pharmaceutics*, 82, 7-10.
- Bungenberg de Jong, H.G. (1949). Crystallization-coacervation-flocculation. En: H.G. Kruyt (ed.), *Colloid Science*. Elsevier, Amsterdam, (p. 232-528).
- Burgos-Díaz, C., Wandersleben, T., Marqués, A.M., & Rubilar, M. (2016). Multilayer emulsions stabilized by vegetable proteins and polysaccharides. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 25, 51-57.

## C

- Cabiscol, E., Tamarit, J., & Ros, J. (2000). Oxidative stress in bacteria and protein damage by reactive oxygen species. *International Microbiology*, 3, 3-8.
- Cal, K., & Sollohub, K. (2010). Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 99, 575-586.
- Caruso, M.C., Favati, F., Di Cairano, M., Galgano, F., Labella, R., Scarpa, T., & Condelli, N. (2018). Shelf-life evaluation and nutraceutical properties of chia seeds from a recent long-day

## BIBLIOGRAFÍA

---

- flowering genotype cultivated in Mediterranean area. *LWT – Food Science and Technology*, 87, 400-405.
- Castro-Cabado, M., Parra-Ruiz, F.J., Casado, A.L., & San Román, J. (2016). Thermal cross-linking of maltodextrin and citric acid. Methodology to control the polycondensation reaction under processing conditions. *Polymer Composites*, 24 (8), 643-653.
- Chaiyasit, W., Elias, R. J., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2007). Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, 299–317.
- Chan, L.W., Lim, L.T., & Heng, P.W.S. (2000). Microencapsulation of oils using sodium alginate. *Journal of Microencapsulation*, 17, 757– 766.
- Chandra, M.V., & Shamasundar, B.A. (2015). Texture profile analysis and functional properties of gelatin from the skin of three species of fresh water fish. *International Journal of Food Properties*, 18 (3), 572-584.
- Chandrashekar, P., Lokesh, B. R., & Gopala Krishna, A. G. (2010). Hypolipidemic effect of blends of coconut oil with soybean oil or sunflower oil in experimental rats. *Food Chemistry*, 123, 728-733.
- Chasquibol, N.A., del Aguila, C., Yácono, J.C., Guinda, Á., Moreda, W.,..., & Pérez-Camino, M.C. (2014). Characterization of glyceridic and unsaponifiable compounds of sachá inchi (*Plukenetia huayllabambana* L.) oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 41, 10162-10169.
- Chegini, G., HamidiSepehr, A., Dizaji, M.F., & Mirnezami, S.V. (2014). Study of physical and chemical properties of spray drying whey powder. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 3(32), DOI 10.1007/s40093-014-0062-2
- Chen, C. W., Chong, C. L., Ghazali, H. M., & Lai, O. M. (2007). Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry*, 100, 178-191.
- Cheng, X., Wang, X., Cao, Z., Yao, W., Wang, J., & Tang, R. (2017). Folic acid-modified soy protein nanoparticles for enhanced targeting and inhibitory. *Materials Science and Engineering: C*, 71, 298–307.
- Choe, E., & Min, D. B. (2005). Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Concise Reviews/Hypotheses in Food Science*, 70(9), 142-159.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, 169–186. doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x



## BIBLIOGRAFÍA

---

- Choe, E., & Min, D. (2007). Chemistry of deep fat frying oils. *Journal of Food Science*, 72, 77-86.
- Choudhary, M., Grover, K., & Kaur, G. (2015). Development of rice bran oil blends for quality improvement. *Food Chemistry*, 173, 770-777.
- Chronakis, I.S. (1998). On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38:7, 599-637.
- Cillard, J., Cillard, P., & Cormier, M. (1980). Effect of experimental factors on the prooxidant behavior of  $\alpha$ -tocopherol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 57, 255–61.
- Civille, G.V., Lapsley, K., Huang, G., Yada, S., & Seltsam, J. (2010). Development of an almond lexicon to assess the sensory properties of almond varieties. *Journal of Sensory Studies*, 25, 146-162.
- Coates, W., & Ayerza, R. (Jr) (1996). Production Potential of Chia in Northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products*, 5, 229 – 233.
- Codex Alimentarius. (1999). Codex standard for edible fats and oils not covered by individual standards, Codex Stan 19.
- Codex Alimentarius. (2001). *Fats, oils and related products* (2° Ed.). Roma, Italia: FAO/WHO Food Standards Programme.
- Código Alimentario Argentino. Capítulo VII: Alimentos grasos y aceites comestibles. Artículo 523bis - (Res 2012, 19.10.84) y Capítulo XVII: Alimentos de régimen o dietéticos. Artículo 1381 bis (Resolución Conjunta SPReI N° 76/2009 y SAGPyA N° 391/2009).
- Código Alimentario Argentino. (2008). Secretaría de Políticas, Regulación e Institutos y Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. [www.anmat.gov.ar/codigoa/Capitulo\\_XI.pdf](http://www.anmat.gov.ar/codigoa/Capitulo_XI.pdf) (acceso 25 Septiembre 2020).
- Comisión de las Comunidades Europeas. (2009). Commission Decision of 13 October 2009 authorizing the placing on the market of Chia seed (*Salvia hispanica*) as novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of European Union*, L294, 14–15.
- Comisión de las Comunidades Europeas. (2013). Diario Oficial de la Unión Europea L 21/34.
- Comisión de las Comunidades Europeas. (2014). Commission Implementing Decision of 8 December 2014 authorizing the placing on the market of chia oil (*Salvia hispanica*) as a novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council, notified under document C(2014) 9209. *Official Journal of European Union*,

L353, 15–16.

Copado, C.N., Diehl, B.W.K, Ixtaina, V.Y., & Tomás, M.C. (2017). Application of Maillard reaction products on chia seed oil microcapsules with different core/wall ratios. *LWT-Food Science and Technology*, *86*, 408-417.

Copado, C.N., Diehl, B.W.K, Ixtaina, V.Y., & Tomás, M.C. (2019). Improvement of the oxidative stability of spray-dried microencapsulated chia seed oil using Maillard reaction products (MRPs). *European Journal of Lipid Science and Technology*, *121*, 1800516. DOI: 10.1002/ejlt.201800516

Costa de Conto, L., Ferreira Grosso, C.R., & Guaraldo Gonçalves, L.A. (2013). Chemometry as applied to the production of omega-3 microcapsules by complex coacervation with soy protein isolate and gum arabic. *LWT-Food Science and Technology*, *53*, 218-224.

Cotabarren, I., Bertín, D., Razuc, M., Ramírez-Rigo, V., & Piña, J. (2018). Modelling of the spray drying process for particle design. *Chemical Engineering Research and Design*, *132*, 1091-1104.

Cuvelier, M. E., Bondet, V., & Berset, C. (2000). Behavior of phenolic antioxidants in a partitioned medium: Structure-activity relationship. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *77*, 819–824.

## D

Dai, L., Sun, C., Li, R., Mao, L., Liu, F., & Gao, Y. (2017). Structural characterization, formation mechanism and stability of curcumin in zein-lecithin composite nanoparticles fabricated by antisolvent co-precipitation. *Food Chemistry*, *237*, 1163–1171.

Da Silva Marineli, R., Aguiar Moraes, E., Alves Lenquiste, S., Teixeira Godoy, A., Nogueira Eberlin, M., & Marostica, M. R. (2014). Chemical characterization and antioxidant potential of Chilean chia seeds and oil (*Salvia hispanica* L.). *Food Science and Technology*, *59*, 1304-1310.

Dar, A. A., & Arumugam, N. (2013). Lignans of sesame: Purification methods, biological activities and biosynthesis – A review. *Bioorganic Chemistry*, *50*, 1–10.

Datta, A.K., & Sablani, S.S. (2006). Mathematical modeling techniques in food and bioprocess: An overview. En: Sablani, S.S., Shafiur Rahman, M., Datta, A.K., Mujumdar, A.S. (Eds.), *Handbook of food and bioprocess modeling techniques*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, EUA, (p. 1-14).

## BIBLIOGRAFÍA

---

- de Deckere, E.A.M., Korver, O., Verschuren, P.M., & Katan, M.B. (1998). Health aspects of fish and n-3 polyunsaturated fatty acids from plant and marine origin. *European Journal of Clinical Nutrition*, 52, 749-753.
- Delgado-Andrade, C., Rufián-Henares, J., & Morales, F. (2005). Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(20), 7832–7836.
- Desobgo, Z.S.C., Stafford, R.A., & Metcalfe, D.J.A. (2015). Dimethyl sulfide stripping behavior during wort boiling using response surface methodology. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 1, 84 –89.
- Di Battista, C.A. (2016). Microencapsulación de fitoesteroles mediante secado por atomización. Tesis de Doctor en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur.
- Di Battista, C.A., Costenla, D., Ramírez-Rigo, V., & Piña, J.(2015). The use of gum arabic, maltodextrin and surfactants in the microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Powder Technology*, 286, 193-201.
- Di Battista, C.A., Costenla, D., Ramírez-Rigo, V., & Piña, J. (2017). Process analysis and global optimization for the microencapsulation of phytosterols by spray drying. *Powder Technology*, 321, 55-65.
- Di Giorgio, L., Salgado, P.R., & Mauri, A.M.(2019). Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying. *Food Hydrocolloids*, 87, 891-901.
- Dickinson, E. (2008). Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions. *Soft Matter*, 4, 932-942.
- Dimitrios, B. (2006). Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(9), 505–512. doi.org/10.1016/j.tifs.2006.04.004
- Dobry, D.E., Setell, D.M., Baumann, J.M., Ray, R.J., Graham, L.J., & Beyerinck, R.A. (2009). A model-based methodology for spray-drying process development. *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 4(3), 133–142.
- Dong, D., & Cui, B. (2019). Comparison of rheological properties of different protein/gum arabic complex coacervates. *Journal of Food Process Engineering*, e13196. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13196>
- Dong, D., & Hua, Y. (2018). Emulsifying and interfacial properties of different protein/ gum arabic complexes: effect of pH. *Food Hydrocolloids*, 74, 289-295.
- Dong, D., Hua, Y., Chen, Y., Kong, X., Zhang, C., & Wang, Q. (2013). Charge compensation, phase

diagram, and protein aggregation in soy protein- gum arabic complex formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 3934-3940.

Dong, D., Li, X., Hua, Y., Chen, Y., Kong, X., Zhang, C., & Wang, Q. (2015a). Mutual titration of soy proteins and gum arabic and the complexing behavior studied by isothermal titration calorimetry, turbidity and ternary phase boundaries. *Food Hydrocolloids*, 46, 28-36.

Dong, D., Qi, Z., Hua, Y., Chen, Y., Kong, X., & Zhang, C. (2015b). Microencapsulation of flaxseed oil by soya proteins- gum arabic complex coacervation. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 1785-1791.

Drapala, K.M., Mulvihill, D.M., & O'Mahony, J.A. (2018). A review of the analytical approaches used for studying the structure, interactions and stability of emulsions in nutritional beverage systems. *Food Structure*, 16, 27-42.

Drusch, S., & Schwarz, K. (2006). Microencapsulation properties of two different types of *n*-octenyl succinate-derivatised starch. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 222, 155-164.

Drusch, S., Serfert, Y., & Schwarz, K. (2006). Microencapsulation of fish oil with *n*-octenylsuccinate-derivatised starch: Flow properties and oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 501-512.

Dubey, B., Case, W., & Windhab, E.J. (2016). Processing of functional capsule powder particles based on multiple emulsions using a prilling process. En: Fritsching, U. (Ed.), *Process-Spray. Functional particles produced in spray processes*. Springer, Switzerland, (p. 941-986).

## E

Ebnesajjad, S. (2008). *Adhesives Technology Handbook* (3<sup>o</sup> Ed.), William Andrew, Norwich, NY, EUA.

Edrisi Sormoli, M., & Langrish, T.A.G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice. *LWT-Food Science and Technology*, 62(1, parte 2), 875-882.

Edrisi Sormoli, M., & Langrish, T.A.G. (2016). The use of a plug-flow model for scaling-up of spray drying bioactive orange peel extracts. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 37, 27-36.

Eghbal, N., & Choudhary, R. (2018). Complex coacervation: encapsulation and controlled release of active agents in food systems. *LWT- Food Science and Technology*, 90, 254-264.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Eghbaliferiz, S., & Iranshahi, M. (2016). Prooxidant activity of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and carotenoids: updated review of mechanisms and catalyzing metals. *Phytotherapy Research*, DOI: 10.1002/ptr.5643
- El Harfi, M., Nabloussi, A., Rizki, H., Latrache, H., Ennahli, S., & Hanine, H. (2015). Biochemical assessment of moroccan sesame (*Sesamum indicum*) genotypes. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, 2(5), 1005-1015.
- Elleuch, M., Besbes, S., Roiseux, O., Blecker, C., & Attia, H. (2007). Quality characteristics of sesame seeds and by-products. *Food Chemistry*, 103, 641-650.
- Embuscado, M. E. (2015). Herbs and spices as antioxidants for food preservation. En F. Shahidi (Ed.). *Handbook of antioxidants for food preservation*. Reino Unido, Woodhead Publishing, Elsevier, (p. 251-263).
- Emery, E., Oliver, J., Pugsley, T., Sharma, J., & Zhou, J. (2009). Flowability of moist pharmaceutical powders. *Powder Technology*, 189, 409-415.
- Encina, C., Vergara, C., Giménez, B., Oyarzún-Ampuero, F., & Robert, P. (2016). Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil. *Trends in Food Science & Technology*, 56, 46–60.
- Eratte, D., Dowling, K., Barrow, C. J., & Adhikari, B. (2018). Recent advances in the microencapsulation of omega -3 oil and probiotic bacteria through complex coacervation: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 121 -131.
- Escalona-García, L.A., Pedroza-Islas, R., Natividad, R., Rodríguez-Huezo, M.E., Carrillo-Navas, H., & Pérez-Alonso, C. (2016). Oxidation kinetics and thermodynamic analysis of chia oil microencapsulated in a whey protein concentrate-polysaccharide matrix. *Journal of Food Engineering*, 175, 93-103.
- Espinosa-Andrews, H., Báez-González, J.G., Cruz-Sosa, F., & Vernon-Carter, E.J. (2007). Gum arabic-chitosan complex coacervation. *Biomacromolecules*, 8, 1313-1318.
- Espinosa-Andrews, H., Enríquez-Ramírez, K.E., García-Márquez, E., Ramírez-Santiago, C., Lobato-Calleros, C., & Vernon-Carter, J. (2013). Interrelationship between zeta potential and viscoelastic properties in coacervate complexes. *Carbohydrate Polymers*, 95, 161-166.
- Evans, M., Ratcliffe, I. & Williams, P. A. (2013). Emulsion stabilisation using polysaccharide-protein complexes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 18(4), 272–282.

## F

- Fakourelis, N., Lee, E.C., & Min, D.B. (1987). Effects of chlorophyll and  $\beta$ -carotene on the oxidation

## BIBLIOGRAFÍA

---

- stability of olive oil. *Journal of Food Science*, 52, 234–6.
- Fang, Y., Selomulya, C., & Chen, X.D. (2008). On measurement of food powder reconstitution properties. *Drying Technology*, 26, 3-14.
- Farag, R., El-Agamy, M., & Abd El Hakeem, B. (2010). Effects of mixing canola and palm oils with sunflower oil on the formation of trans fatty acids during frying. *Food and Nutrition Sciences*, 1, 24-29.
- Fasina, O.O., Craig-Schmidt, M., Colley, Z., & Hallman, H. (2008). Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. *LWT – Food Science and Technology*, 41, 1501/1505.
- Fernández-López, J., Viuda-Martos, M., & Pérez-Alvarez, J.A. (2021). Quinoa and chia products as ingredients for healthier processed meat products: technological strategies for their application and effects on the final product. *Current Opinion in Food Science*, (40), 26-32.
- Finney, J., Buffo, R., & Reineccius, G.A. (2002). Effects of type of atomization and processing temperatures on the physical properties and stability of spray-dried flavors. *Journal of Food Science*, 67(3), 1108-1114.
- Fioramonti, S.A., Martínez, M.J., Pilosof, A.M.R., Rubiolo, A.C., & Santiago, L.G. (2015). Multilayer emulsions as a strategy for linseed oil microencapsulation: effect of pH and alginate concentration. *Food Hydrocolloids*, 43, 8-17.
- Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science B*, 4(5), 323–328.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2010). Report of an expert consultation. FAO Food and Nutrition Paper. Fats and fatty acids in human nutrition. <http://www.fao.org/3/i1953e/i1953e00.pdf> (último acceso 28 Octubre 2020).
- Food and Drug Administration (FDA). Title 21. Food and Drugs. Chapter I. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Subchapter B. FOOD FOR HUMAN CONSUMPTION. Part 184. DIRECT FOOD SUBSTANCES AFFIRMED AS GENERALLY RECOGNIZED AS SAFE. Subpart B. Listing of Specific Substances Affirmed as GRAS. Section 184.1472. Menhaden oil. [www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=184](http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=184)(último acceso 26 Septiembre 2020).
- Frankel, E.N. (2005). Hydroperoxide formation. En Barnes & Associates (Eds.). *Lipid oxidation*, Bridgwater, England: The Oily Press, (p. 25-46).

## BIBLIOGRAFÍA

---

Friedrich, C., & Heymann, L. (1988). Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 32 (3), 235-241.

Fuentes-Ortega, T., Martínez-Vargas, S. L., Cortés-Camargo, S., Guadarrama-Lezama, A. Y., Gallardo-Rivera, R.,..., & Pérez-Alonso, C. (2017). Effects of the process variables of microencapsulation sesame oil (*Sesamum indica* L.) by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(2), 477–490.

Fukuda, Y., Nagata, M., Osawa, T., & Namiki, M. (1986). Sesame chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame seed oil and the effect of using the oil for frying. *Agricultural and Biological Chemistry*, 50, 857-862.

## G

Gabor, F., Wirth, M., Jurkovich, B., Haberl, I., Theyer, G.,..., & Hamilton, G. (1997). Lectin-mediated bioadhesion: Proteolytic stability and binding characteristics of wheat germ agglutinin and *Solanum tuberosum* lectin on Caco-2, HT-29 and human colonocytes. *Journal of Controlled Release*, 49, 27–37.

Gabriele, D., de Cindio, B., & D'Antona, P. (2001). A weak gel model for foods. *Rheologica Acta*, 40 (2), 120-127.

Gallardo, G., Guida, L., Martinez, V., López, M. C., Bernhardt, D.,..., & Hermida, L.G. (2013). Microencapsulation of linseed oil by spray drying for functional food application. *Food Research International*, 52(2), 473–482.

Gañán, N., Bordón, M.G., Ribotta, P.D., & González, A. (2020). Study of chia oil microencapsulation in soy protein microparticles using supercritical CO<sub>2</sub>-assisted impregnation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 40, 101221. <http://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101221>

Garbin Cardoso, L., Bordignon, I.J. Jr., da Silva, R.V., Mossmann, J., Oliveira Reinehr, C.,..., & Colla, L.M. (2020). Processed cheese with inulin and microencapsulated chia oil (*Salvia hispanica*). *Food Bioscience*, 37, 100731. [doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100731](https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100731)

GEA spray drying. Small-scale solutions for R&D and production. [www.gea.com/en/binaries/spray-drying-small-scale-pilot-plants-gea\\_tcm11-34874.pdf](http://www.gea.com/en/binaries/spray-drying-small-scale-pilot-plants-gea_tcm11-34874.pdf) (último acceso 28 Septiembre 2020).

Genskow, L.R. (1994). Dryer scale-up methodology for the process industry. *Drying Technology: An International Journal*, 12(1-2), 47-58.

Geranpour, M., Emam-Djomeh, Z., & Asadi, G. (2019). Investigating the effects of spray drying



## BIBLIOGRAFÍA

---

- conditions on the microencapsulation efficiency of pumpkin seed oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 13947. doi.org/10.1111/jfpp.13947.
- Geranpour, M., Assadpour, E., & Jafari, S.M. (2020). Recent advances in the spray drying encapsulation of essential fatty acids and functional oils. *Trends in Food Science & Technology*, 102, 71-90.
- Gerster, M.A. (1998). Conversion of ALA to EPA and DHA. *Journal of Vitamin Nutrition Research*, 68, 159-173.
- Gharsallaoui, A., Yamauchi, K., Chambin, O., Cases, E., & Saurel, R. (2010). Effect of high methoxyl pectin on pea protein in aqueous solution and at oil/water interface. *Carbohydrate Polymers*, 80, 817-827.
- Gianfrancesco, A., Turchiuli, C., Dumoulin, E., & Palzer, S. (2009). Prediction of powder stickiness along spray drying process in relation to agglomeration. *Particulate Science and Technology*, 27, 415-427.
- Gianfrancesco, A., Turchiuli, C., Flick, D., & Dumoulin, E. (2010). CFD modeling and simulation of maltodextrin solutions spray drying to control stickiness. *Food and Bioprocess Technology*, 3, 946-955.
- Gili, R.D., Torrez Irigoyen, M., Penci, M.C., Giner, S.A., & Ribotta, P.D. (2017). Physical characterization and fluidization design parameters of wheat germ. *Journal of Food Engineering*, 212, 29-37.
- Gili, R.D. (2018). Estabilización de germen de trigo mediante lecho fluidizado. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- González, A., Bordón, M.G., Bustos, M.C., Córdova Salazar, K.L., Ribotta, P.D., & Martínez, M.L. (2020). Study of the incorporation of native and microencapsulated chia seed oil on pasta properties. *International Journal of Food Science and Technology*. doi.org/10.1111/ijfs.14623
- González, A., Gastelú, G., Barrera, G.N., Álvarez Igarzabal, C.I., & Ribotta, P.D. (2019). Preparación and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products. *Food Hydrocolloids*, 89, 758-764.
- González, A., Martínez, M., León, A.E., & Ribotta, P.D. (2018). Effects on bread and oil quality after functionalization with microencapsulated chia oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98 (13), 4903-4910.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- González, A., Martínez, M.L., Paredes, A.J., León, A.E., & Ribotta, P.D. (2016). Study of the preparation process and variation of wall components in chia (*Salvia hispanica* L.) oil microencapsulation. *Powder Technology*, 301, 868-875.
- Gouin, S. (2004). Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15(7), 330 -347.
- Goula, A. M., & Adamopoulos, K. G. (2012). A new technique for spray-dried encapsulation of lycopene. *Drying Technology*, 30, 641–652.
- Guimarães-Inácio, A., Lopes Francisco, C.R., Maeda Rojas, V., de Souza Leone, R., Valderrama, P., Bona, E., et al. (2018). Evaluation of the oxidative stability of chia oil-loaded microparticles by thermal, spectroscopic and chemometric methods. *LWT- Food Science and Technology*, 87, 498-506.
- Guiotto, E., Ixtaina, V., Nolasco, S., & Tomás, M. (2014). Effect on storage conditions and antioxidants on the oxidative stability of sunflower-chia oil blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, doi 10.1007/s11746-014-2410-9.
- Gunstone, F.D. (2002). *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. Oxford, Reino Unido, Ed. Blackwell Publishing, CRC Press.
- Gunstone, F.D. (2008). *Oils and fats in the food industry*. Oxford, Reino Unido, Ed. Blackwell Publishing, CRC Press.
- ## H
- Hanus, M.J., & Langrish, T.A.G. (2007). Re-entrainment of wall deposits from a laboratory-scale spray dryer. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2, 90-107.
- Hasanvand, E., & Rafe, A. (2018). Rheological and structural properties of rice bran protein-flaxseed (*Linum usitissimum* L.) gum complex coacervates. *Food Hydrocolloids*, 83, 296-307.
- Hashempour-Baltork, F., Torbati, M., Azadmard-Damirchi, S., & Savage, G.P. (2016). Vegetable oil blending: A review of physicochemical, nutritional and health effects. *Trends in Food Science & Technology*, 57, 52-58.
- Hernandez, E.M. (2016). Specialty oils: Functional and nutraceutical properties. En: T.A.B. Sanders (Ed.). *Functional dietary lipids. Food formulation, consumer issues and innovation for health*, Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing, Elsevier, (p. 69-101)
- Heck, R.T., Lorenzo, J.M., Alves Dos Santos, B., Cichoski, A.J., Ragagnin de Menezes, C.,..., &

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Bastianello Campagno, P.C. (2021). Microencapsulation of healthier oils: an efficient strategy to improve the lipid profile of meat products. *Current Opinion in Food Science*, 40, 6-12.
- Heck, R.T.; Lucas, B.N.; Paiva Dos Santos, D.J.; Basso Pinton, M.;...; & Bastianello Campagnol, P.C.(2017). Oxidative stability of burgers containing chia oil microparticles enriched with rosemary by green-extraction techniques. *Meat Science*, 146, 147-153.
- Hinojosa, C.A., Gonzalez-Juarbe, N., Rahman, Md. M., Fernandes, G., Orihuela, C.J., & Restrepo, M.I. (2020). Omega-3 fatty acids in contrast to omega-6 protect against pneumococcal pneumonia. *Microbial Pathogenesis*, 141, 103979. doi.org/10.1016.j.micpath.2020.103979
- Ho, K. K. H. Y., Schroën, K., San Martín-González, M. F., & Berton-Carabin, C. C. (2017). Physicochemical stability of lycopene-loaded emulsions stabilized by plant or dairy proteins. *Food Structure*, 12, 34–42.
- Holgado Arroyo, F. (2011). Comportamiento oxidativo de aceites microencapsulados: Influencia de las condiciones de preparación en sistemas modelos y estudios específicos en alimentos. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Hu, M. (2016). Oxidative stability and shelf life of low-moisture foods. En M. Hu, & C. Jacobsen (Ed.), *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. San Diego, AOCS Press, (p. 313-371).
- Huang, L.X., & Mujumdar, A.S. (2007). Simulation of an industrial spray dryer and prediction of off-design performance. *Drying Technology*, 25, 703-714.
- Huang, S. W., Hopia, A., Schwarz, K., Frankel, E. N., & German, J. B. (1996). Antioxidant activity of  $\alpha$ -tocopherol and Trolox in different lipid substrates: Bulk oils vs oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 444–452.
- Huang, S. W., & Frankel, E. N. (1997). Antioxidant activity of tea catechins in different lipid systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 3033–3038.
- Huang, G-Q., Sun, Y-T., Xiao, J-X., & Yang, J. (2012). Complex coacervation of soybean protein isolate and chitosan. *Food Chemistry*, 135, 534-539.
- Huang, L.X., Passos, M.L., Kumar, K., & Mujumdar, A.S. (2005). A Three-Dimensional Simulation of a Spray Dryer Fitted with a Rotary Atomizer. *Drying Technology*, 23:9-11, 1859-1873.

I

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Iannone, A., Rota, C., Bergamini, S., Tomasi, A., & Canfield, L.M. (1998). Antioxidant activity of carotenoids: An electron-spin resonance study on  $\beta$ -carotene and lutein interaction with free radicals generated in a chemical system. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 12(5), 299-304.
- Imran, M., Nadeem, M., Manzoor, M.F., Javed, A., Ali, Z., Nadeem Akhtar, M.,..., & Husein, Y. (2016). Fatty acids characterization, oxidative perspectives and consumer acceptability of oil extracted from pre-treated chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Lipids in Health and Disease*, 15:162, doi 10.1186/s12944-016-0329-x
- Instituto Nacional de Alimentos. (2003). Análisis fisicoquímico de semillas de chía. Buenos Aires, p. 1.
- International Society for the Study of Fatty Acids and Lipids (ISSFAL). (2004). Report of the Subcommittee on Recommendations for the intake of polyunsaturated fatty acids in healthy adults. <https://www.issfal.org/pufa-recommendations> (último acceso 16 Octubre 2020).
- Ixtaina, V.Y. (2010). Caracterización de la semilla y el aceite de chía (*Salvia hispanica* L.) obtenido mediante distintos procesos. Aplicación en tecnología de alimentos. Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.
- Ixtaina, V.Y., Martinez, M., Spotorno, V., Mateo, C.M., Maestri, D.M., Diehl, B.W.K., Nolasco, S.M. & Tomás, M.C. (2011). Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 166-174.
- Ixtaina, V. Y., Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2012). Oxidative Stability of Chia (*Salvia hispanica* L.) Seed Oil: Effect of Antioxidants and Storage Conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(6), 1077–1090.
- Ixtaina, V.Y., Julio, L.M., Wagner, J.R., Nolasco, S.M., & Tomás, M.C. (2015). Physicochemical characterization and stability of chia oil microencapsulated with sodium caseinate and lactose by spray-drying. *Powder Technology*, 271, 26-34.

## J

- Jacobsen, C., Nielsen, N.S., Horn, A.F., & Sørensen, A.D.M. (2013). Food enrichment with omega-3 fatty acids. Elsevier. Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing Limited.
- Jafari, S. M., He, Y., & Bhandari, B. (2007). Role of powder particle size on the encapsulation efficiency of oils during spray drying. *Drying Technology*, 25(6), 1081–1089.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y.H., & Bhandari, B. (2008a). Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*, 22(7), 1191–1202.
- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y.H., & Bhandari, B. (2008b). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*, 26, 816-835.
- Jafari, S. M., Masoudi, S., & Bahrami, A. (2019). A Taguchi approach production of spray-dried whey powder enriched with nanoencapsulated vitamin D3. *Drying Technology*, 37, 2059–2071.
- Jan, K. C., Huang, M. Y., Chang, C. J., & Liu, T. C. (2016). Hypolipidemic effect of blended oil in hamster: Biochemical analysis and gene expression profiling. *Journal of Food and Nutrition Research*, 4, 26-32.
- Jang, H., & Park, K. (2020). Omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids and metabolic syndrome: A systematic review and meta-analysis. *Clinical Nutrition*, 39 (3), 765-773.
- Jenkins, J.A., Breiteneder, H., & Mills, E. (2007). Evolutionary distance from human homologs reflects allergenicity of animal food proteins. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 120(6), 1399-1405.
- Ji, J., Liu, Y., Shi, L., Wang, N., & Wang, X. (2019). Effect of roasting treatment on the chemical composition of sesame oil. *LWT – Food Science and Technology*, 101, 191-200.
- Johnson, L.A. (2002). Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. En: C.C. Akoh, D.B. Min (Eds.). *Food lipids*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, Marcel Dekker Inc., (Capítulo 8).
- Jones, R.R.; Steffe, J.F.; & Harte, J.B. (2003). Sensory firmness scale based on gelatin gels. *Journal of Texture Studies*, 33, 543–558.
- Julio, L.M. (2017). Aplicación de subproductos de chía (*Salvia hispanica* L.) en emulsiones alimentarias funcionales. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.
- Julio, L.M., Copado, C.N., Diehl, B.W.K., Ixtaina, V.Y., & Tomás, M.C. (2018). Chia bilayer emulsions with modified sunflower lecithins and chitosan as delivery systems of omega-3 fatty acids. *LWT- Food Science and Technology*, 89, 581-590.
- Julio, L.M., Ruiz-Ruiz, J.C., Tomás, M.C., & Segura-Campos, M.R.(2019a). Chia (*Salvia hispanica*) protein fractions: characterization and emulsifying properties. *Journal of Food Measurement and Characterization*, doi.org/10.1007/s11694-019-00254-w
- Julio, L.M., Copado, C.N., Crespo, R., Diehl, B.W.K., Ixtaina, V.Y., & Tomás, M.C. (2019b). Design of microparticles of chia seed oil by using the electrostatic *layer-by-layer* deposition

technique. *Powder Technology*, 345, 750-757.

Jun-Xia, X., Hai-Yan, Y., & Jian, Y. (2011). Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/ gum arabic. *Food Chemistry*, 125, 1267-1272.

## K

Karadeniz, M., Sahin, S., & Sumnu, G. (2018). Enhancement of storage stability of wheat germ oil by encapsulation. *Industrial Crops & Products*, 114, 14-18.

Kaushik, P., Dowling, K., Barrow, C.J., & Adhikari, B. (2015). Complex coacervation between flaxseed protein isolate and flaxseed gum. *Food Research International*, 72, 91-97.

Keey, R.B. (1992). Drying of loose and particulate materiales. New York, EUA, Hemisphere Pub. Corp.

Kemp, I.C. (2017). Drying of pharmaceuticals in theory and practice. *Drying Technology*, 35, 918-924.

Kemp, I.C., Hartwig, T., Herdman, R., Hamilton, P., Bisten, A., & Bermingham, S. (2016). Spray drying with a two-fluid nozzle to produce fine particles: atomization, scale-up and modeling. *Drying Technology*, 34 (10), 1243-1252.

Kim, I.-H. Kim, C.-J. You, J.-M. Lee, K.-W. Kim, C.-T. Chung, S.-H., & Tae, B.-S. (2002). Effect of roasting temperature and time on the chemical composition of rice germ oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79, 413-418.

Kindleysides, S., Quek, S.-Y., & Miller, M.R. (2012). Inhibition of fish oil oxidation and the radical scavenging activity of New Zealand seaweed extracts. *Food Chemistry*, 133, 1624-1631.

Klinkesorn, U., Sophanodora, P., Chinachoti, P., Decker, E.A., & McClements, D.J. (2006). Characterization of spray-dried tuna oil emulsified in two-layered interfacial membranes prepared using electrostatic layer-by-layer deposition. *Food Research International*, 6, 107-114.

Kochhar, S.P. (2002). Sesame, rice-bran and flaxseed oils. En F.D. Gunstone, (Ed.) *Vegetable oils in food technology*; Oxford, Reino Unido, Blackwell Publishing, CRC Press, (p. 297-326).

Kong, X., Jia, C., Zhang, C., Hua, Y., & Chen, Y. (2017). Characteristics of soy protein isolate/ guma arabic- stabilized oil-in-water emulsions: influence of different preparelaciónn routes and pH. *RSC Advances*, 7, 31875-31885.

## BIBLIOGRAFÍA

---

Krishnaiah, D., Sarbatly, R., & Nithyanandam, R. (2012). Microencapsulation of *Morinda citrifolia* L. by spray-drying. *Chemical Engineering Research and Design*, *90*, 622-632.

Kurozawa, L.E., Gomes Morassi, A., Vanzo, A.A., Park, K.J., & Dupas Hubinger, M. (2009). Influence of spray drying conditions on physicochemical properties of chicken meat powder. *Drying technology: An international journal*, *27*(11), 1248-1257.

### L

Labuza, T. P., & Dugan, L. R. (1971). Kinetics of lipid oxidation in Foods. *C R C Critical Reviews in Food Technology*, *2*(3), 355-405. doi: 10.1080/10408397109527127.

Lange, K.W. (2020). Omega-3 fatty acids and mental health. *Journal of Global Health*. <https://doi.org/10.1016/j.glohj.2020.01.004>

Langrish, T.A.G. (2009). Multi-scale mathematical modelling of spray dryers. *Journal of Food Engineering*, *93*, 218-228.

Langrish, T.A.G., & Kockel, T.K. (2001). The assessment of a characteristic drying curve for milk powder for use in computational fluid dynamic modeling. *Chemical Engineering Journal*, *84*, 69-74.

Langrish, T.A.G., Williams, J., & Fletcher, D.F. (2004). Simulation of the effects of inlet swirl on gas flow patterns in a pilot-scale spray dryer. *Chemical Engineering Research and Design*, *82*, 821-833.

Lavanya, M.N., Kathiravan, T., Moses J.A., & Anandharamakrishnan, C. (2019). Influence of spray-drying conditions on microencapsulation of fish oil and chia oil. *Drying Technology*. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1553181>

Lee, E.C., & Min, D.B. (1988). Quenching mechanism of beta-carotene on the chlorophyll-sensitized photooxidation of soybean oil. *Journal of Food Science*, *53*, 1894–1895.

Lemetter, C.Y.G., Meeuse, F.M., & Zuidam, N.J. (2009). Control of the morphology and size of complex coacervate microcapsules during scale-up. *AIChE Journal*, *55* (6), 1487-1496.

Lewicki, P. P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, *32*, 553-557.

Li, H., Fan, Y., Li, J., Tang, L., Hu, J., & Deng, Z. (2013). Evaluating and predicting the oxidative stability of vegetable oils with different fatty acid compositions. *Journal of Food Science*, *78* (4), 633-641, doi: 10.1111/1750-3841.12089.

- Li, X.H., Kumar, K., & Mujumdar, A.S. (2006). A comparative study of a spray dryer with rotary disc atomizer and pressure nozzle using computational fluid dynamic simulations. *Chemical Engineering and Processing*, 45, 461-470.
- Li, Y., Ma, W-J., Qi, B-K., Rokayya, S., Li, D., Wang, J.,..., & Jiang, L-Z. (2014). Blending of soybean oil with selected vegetable oils: impact on oxidative stability and radical scavenging activity. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 15, 2583-2589.
- Li, C., Wang, J., Shi, J., Huang, X., Peng, Q., & Xue, F. (2015). Encapsulation of tomato oleoresin using soy protein isolate-gum aracia conjugates as emulsifier and coating materials. *Food Hydrocolloids*, 45, 301–308.
- Li, X., & Zbiciński, I. (2005). A sensitivity study on CFD modeling of cocurrent spray-drying process. *Drying Technology*, 23, 1681-1691.
- Li, H., Zhu, K., Zhou, H., & Peng, W. (2012). Effect of high hydrostatic pressure treatment on allergenicity and structural properties of soybean protein isolate for infant formula. *Food Chemistry*, 132(2), 808-814.
- Lisboa, H.M., Duarte, M.E., & Cavalcanti-Mata, M.E. (2018). Modeling of food drying processes in industrial spray dryers. *Food and Bioproducts Processing*, 107, 49- 60.
- Litwinienko, G., & Kasprzycka-Guttman, T. (1998). A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil. *Thermochimica Acta*, 319 (1–2), 185–191.
- Liu, J., Shim, Y. Y., Wang, Y., & Reaney, M.J.T. (2015). Intermolecular interaction and complex coacervation between bovine serum albumin and gum from whole flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). *Food Hydrocolloids*, 49, 95-103.
- Liu, P., Xu, H., Zhao, Y., & Yang, Y. (2017). Rheological properties of soy protein isolate solution for fibers and films. *Food Hydrocolloids*, 64, 149-156.
- Lorenzo, G., Checmarev, G., Zaritzky, N., & Califano, A. (2011). Linear viscoelastic assessment of cold gel-like emulsions stabilized with bovine gelatin. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 457-464.

## M

- Ma, T., Zhao, H., Wang, J., & Sun, B. (2019). Effect of processing condition on the morphology and oxidative stability of lipid microcapsules during complex coacervation. *Food Hydrocolloids*, 87, 637-643.
- Ma, X., Yan, T., Hou, F., Chen, W., Miao, S., & Liu, D. (2019). Formation of soy protein isolate



## BIBLIOGRAFÍA

---

- (APS)-citrus pectin (CP) electrostatic complexes under a high-intensity ultrasonic field: Linking the enhanced emulsifying properties to physicochemical and structural properties. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 59, 104748. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104748>
- Maeda Rojas, V.; da Costa Baptista Marconi, L.F.; Gimarães-Inácio, A.; Leimann, F.V.;...; & Hess Gonçalves, O.(2019). Formulation of mayonnaises containing PUFAs by the addition of microencapsulated chia seeds, pumpkin seeds and baru oils. *Food Chemistry*, 274, 220-227.
- Maidannyk, V., McSweeney, D.J., Hogan, S.A., Miao, S., Montgomery, S., Auty, M.A.E., & McCarthy, N.A.(2020). Water sorption and hydrelaciónn in spray-dried milk protein powders: Selected physicochemical properties. *Food Chemistry*, 304, 125418. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125418>
- Mansour, M., Salah, M., & Xu, X. (2020). Effect of microencapsulation using soy protein isolate and gum arabic as wall material on red raspberry anthocyanin stability, characterization, and simulated gastrointestinal coniditions. *Ultrasonics-Sonochemistry*, [doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104927](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104927)
- Marinova, E.M., & Yanishlieva, N.V. (1992). Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 313–318.
- Martínez, L.A. (2009). Dimensionamiento y simulación de un secador por aspersion de nivel piloto. Tesis de Maestro en Ciencias de Bioprocesos. Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. México.
- Martínez, M.L. (2010). Extracción y caracterización del aceite de nuez (*Juglans regia* L.): Influencia del cultivar y de factores tecnológicos sobre su composición y estabilidad oxidativa. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Martínez, M., Marín, M., Salgado Faller, C., Revol, J., Penci, M., & Ribotta, P. (2012). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: study of processing parameters. *LWT – Food Science and Technology*, 47 (1), 78 – 82.
- Martínez, M., & Maestri, D. (2008). Oil chemical variation in walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Argentina. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 1183 – 1189.
- Martínez, M.L., Curti, M.I., Rocchia, P., Llabot, J.M., Penci, M.C., Bodoira, R.M., & Ribotta, P.D. (2015). Oxidative stability of walnut (*Juglans regia* L.) and chia (*Salvia hispanica* L.) oils microencapsulated by spray drying. *Powder Technology*, 270 (A), 271-277.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- Martínez, M., & Maestri, D. (2015). Aceites no tradicionales. En *Aceites vegetales no tradicionales: Guía para la producción y evaluación de la calidad*, (1° Ed.); Córdoba, Argentina: Encuentro Grupo Editor.
- Martínez, M.L., & Maestri, D.M. (2016). A perspective on production and quality of argentinian nut oils. En Kristbergsson, K., Oliveira, J. (Ed.). *Traditional Foods. General and consumer aspects*. New York, EUA, Springer (p. 387-398).
- Martínez, M., Barrionuevo, G., Nepote, V., Grosso, N., & Maestri, D. (2011). Sensory characterization and oxidative stability of walnut oil. *International Journal of Food Science & Technology*, 46, 1276-1281.
- Martínez, M., Bordón, M., Lallana, R., Ribotta, P., & Maestri, D. (2017b). Optimization of sesame oil extraction by screw-pressing at low temperature. *Food and Bioprocess Technology*, 10 (6), 1113-1121.
- Martínez, M., Labuckas, D., Lamarque, A., & Maestri, D. (2010). Walnut (*Juglans regia* L.): Genetic resources, chemistry, by-products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 1959-1967.
- Martínez, M., Mattea, M., & Maestri, D. (2008). Pressing and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *Journal of Food Engineering*, 88, 399 – 404.
- Martínez, M., Penci, M., Marín, M., Ribotta, P., & Maestri, D. (2013). Screw press extraction of almond (*Prunus dulcis* (Miller) D.A. Webb): Oil recovery and oxidative stability. *Journal of Food Engineering*, 119, 40 – 45.
- Martínez, M.L., Bordón, M.G., Bodoira, R.M., Penci, M.C., Ribotta, P.D., & Maestri, D.M. (2017a). Walnut and almond oil screw-press extraction at industrial scale: Effects of process parameters on oil yield and quality. *Grasas y Aceites*, 68 (4), doi: <http://dx.doi.org/10.3989/gya.0554171>
- Masters, K. (1979). *Spray drying handbook* (3° Ed.). Halsted Press, John Wiley & Sons Inc., U.S.
- Masters, K. (1994). Scale-up of spray dryers. *Drying Technology: An International Journal*, 12(1-2), 235-257.
- Maszewska, M., Florowska, A., Dłużewska, E., Wroniak, M., Marciniak-Lukasiak, K., & Żbikowska, A. (2018). Oxidative stability of selected vegetable oils. *Molecules*, 23, doi:10.3390/molecules23071746
- McClements, D.J. (2000). Comments on viscosity enhancement and depletion flocculation by polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 14, 173-177.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- McClements, D.J. (2015). Nanoparticle- and microparticle- based delivery systems. Encapsulation, protection and release of active compounds. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, U.S.
- McClements, D.J.(2016). Food emulsions: principles, practices, and techniques, 3° Ed., Ed. CRC Press, New York, EUA.
- Meilgaard, M., Civille, G., & Carr, T. (1991). *Sensory evaluation techniques*, (2° Ed.). Boca Raton, FL, EUA: CRC Press Inc, (p. 81-82).
- Meriles, S. (2020). Efecto del tratamiento térmico del germen de trigo sobre sus propiedades físicas y químicas. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Mikulcová V, Bordes R, Minařík A, & Kašpárková V. (2018). Pickering oil-in-water emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals-Effect of the pH. *Food Hydrocolloids*, 80, 60-67. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.01.034
- Min, D.B., & Boff, J.M. (2002). Lipid oxidation of edible oil. En: Akoh, C.C., Min, D.B. (Eds.). *Food lipids*. New York, Marcel Dekker, (p 335–363).
- Minguez-Mosquera, M.I., Rejano, L., Gandul, B., Sánchez, A., & Garrido, J. (1991). Colorpigment correlation in virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 68, 332- 336.
- Mini Spray Dryer B-290 Operation Manual. (2016). BÜCHI Labortechnik AG. [www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/150405/B-290\\_OM\\_en\\_I.pdf](http://www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/150405/B-290_OM_en_I.pdf) (último acceso 28 Septiembre 2020).
- Mohdaly, A.A.A, Sarhan, M.A., Mahmoud, A., Ramadan, M.F., & Smetanska, I. (2010). Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection. *Food Chemistry*, 123 (4), 1019-1026.
- Moreau, R.A., & Kamal-Eldin, A. (2009). Gourmet and Health-Promoting Specialty Oils. En Moreau, R.A., Kamal-Eldin, A. (Ed.), AOCS Press, Champaign, EUA, p. 587.
- Moschakis, T., Murray, B.S., & Biliaderis, C.G. (2010). Modifications in stability and structure of whey protein-coated o/w emulsions by interacting chitosan and gum arabic mixed dispersions. *Food Hydrocolloids*, 24, 8-17.
- Murali, S., Kar, A., Patel, A. S., Kumar, J., Mohapatra, D., & Dash, S. K. (2016). Encapsulation of rice bran oil in tapioca starch-soya protein isolate complex using spray drying. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 86(8), 984–991.
- Muñoz, L.A., Cobos, A., Diaz, O., & Aguilera, J.M. (2013). Chia seed (*Salvia hispanica*): An ancient

## BIBLIOGRAFÍA

---

grain and a new functional food. *Food Reviews International*, DOI 10.1080/87559129.2013.818014.

Munoz-Ibanez, M., Azagoh, C., Dubey, B.N., Dumoulin, E., & Turchiuli, C. (2015). Changes in oil-in-water emulsion size distribution during the atomization step in spray-drying encapsulation. *Journal of Food Engineering*, 167 (B), 122-132.

Muñoz-Tébar, N.; De la Vara, J.A.; Ortiz de Elguea-Culebras, G.; Cano, E.L.;...; Berruga, M.I. (2019), Enrichment of sheep cheese with chia (*Salvia hispanica* L.) oil as a source of omega-3. *LWT-Food Science and Technology*, 108, 407-415.

Murrieta-Pazos, I., Gaiani, C., Galet, L., Cuq., B., Desobry, S., & Scher. J. (2011). Comparative study of particle structure evolution during water sorption: Skim and whole milk powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87, 1/10.

## N

Naghshineh, M., Ariffin, A., Ghazali, H., Mirhosseini, H., & Mohammad, A. (2010). Effect of saturated/unsaturated fatty acid relación on physicochemical properties of palm olein-olive oil blend. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87, 255-262.

Nakilcioğlu-Taş, E., & Ötleş, S. (2019). Physical characterization of Arabica ground coffee with different roasting degrees. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 91 (2), e20180191. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201920180191>

Nayak, A.K., Das, B., & Maji, R. (2012). Calcium alginate/gum arabic beads containing glibenclamide: Development and *in vitro* characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51, 1070-1078.

Nesterenko, A., Alric, I., Silvestre, F. & Durrieu, V. (2013). Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. *Industrial Crops and Products*, 42, 469–479.

Ninan, G.; Zynudheen, A.A.; & Joseph, J. (2011). Physico-chemical and texture properties of gelatin and water gel desserts prepared from the skin of freshwater carps. *Fishery Technology*, 48, 67–74.

Noello, C., Carvalho, A.G.S., Silva, V.M., & Hubinger, M.D. (2016). Spray dried micro[particles of chia oil using emulsion stabilized by whey protein concentrate and pectin by electrostatic deposition. *Food Research International*, 89, 549-557.

## O

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Oakley, D. E. (1994). Scale-up of spray dryers with the aid of computational fluid dynamics. *Drying Technology*, 12(1–2), 217–233.
- Oakley, D. E. (2004). Spray dryer modeling in theory and practice. *Drying Technology*, 22(6), 1371–1402.
- O'Dwyer, S.P., O'Beirne, D., Ni Eidhin, D., & O'Kennedy, B.T. (2012). Effects of green tea extract and  $\alpha$ -tocopherol on the lipid oxidation rate of Omega-3 oils, incorporated into table spreads, prepared using multiple emulsion technology. *Journal of Food Science*, 77(12), 58-65.
- Oehlke, K., Heins, A., Stöckmann, H., & Schwarz, K. (2010). Impact of emulsifier microenvironments on acid-base equilibrium and activity of antioxidants. *Food Chemistry*, 118, 48-55.
- Oliveira, R., Rodríguez, M.F., & Bernardo-Gil, M.A. (2002). Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 79, 225-230.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2008). Interim summary of conclusions & dietary recommendations on total fat & fatty acids. En *The joint FAO/WHO expert consultation on fats & fatty acids in human nutrition*. Génova, Italia.
- O'Sullivan, J. J., Norwood, E-A., O' Mahony, J.A., & Kelly, A.L. (2019). Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: a review. *Journal of Food Engineering*, 243, 57-69.
- Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2(3), 301–324.

## P

- Panfili, G., Cinquanta, L., Fratianni, A., & Cubadda, R. (2003). Extraction of wheat germ oil by supercritical CO<sub>2</sub>: oil and defatted cake characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, 157-161.
- Papaseit, T.J. (1986). The color of extra virgin olive oil. A characteristic of quality. *Grasas y Aceites*, 37, 204-206.
- Papoutsis, K., Golding, J.B., Vuong, Q., Pristijono, P., Stathopoulos, C.E.,..., & Bowyer, M. (2018). Encapsulation of citrus by-product extracts by spray-drying and freeze-drying using combinations of maltodextrin with soybean protein and  $\iota$ -Carageenan. *Foods*, 7, 115,

doi:10.3390/foods7070115

- Patel, K., & Chen, X.D. (2005). Prediction of spray-dried product quality using two simple drying kinetics models. *Journal of Food Process Engineering*, 28, 567-594.
- Patel, K., Chen, X.D., Jeantet, R., & Schuck, P. (2010). One-dimensional simulation of co-current, dairy spray drying systems- pros and cons. *Dairy Science & Technology*, 90, 181-210.
- Patel, S., Scott, N., Patel, K., Mohylyuk, V., McAuley, W.J., & Liu, F. (2020). Easy to swallow “instant” jelly formulations for sustained release gliclazide delivery. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 109, 2474-2484.
- Pedroza-Islas, R., Macías-Bravo, S., & Vernon-Carter, E.J. (2002). Oil thermo-oxidative stability and surface oil determination of biopolymer microcapsules. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1, 37-44.
- Perry, R.H., Green, D.W., & Malony, J.O. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook. (7° Ed.). McGraw-Hill, EUA, p. 2-166.
- Pharmacopeia. (2000). National formulary (USP 24 NF 19). MD, US: Rockville.
- Pigni, N.B., Aranibar, C., Lucini Mas, A., Aguirre, A., Borneo, R.,..., & Baroni, M.V. (2020). Chemical profile and bioaccessibility of polyphenols from wheat pasta supplemented with partially-deoiled chia flour. *LWT-Food Science and Technology*, 124, 109134.
- Plemmons, L.E. & Resurreccion, A.V.A. (1998). A warm-up sample improves reliability of responses in descriptive analysis. *Journal of Sensory Studies*, 13, 359–376.
- Pokorný, J. (2007). Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(6), 629–642. doi.org/10.1002/ejlt.200700064
- Poozesh, S., & Bilgili, E. (2019). Scale-up of pharmaceutical spray drying using scale-up rules: a review. *International Journal of Pharmaceutics*, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.03-047>
- Poudyal, H., Panchal, S., Waanders, J., Ward, L., & Brown, L. (2012). Lipid redistribution by  $\alpha$ -linolenic acid-rich chia seed inhibits stearoyl-CoA desaturase-1 and induces cardiac and hepatic protection in diet-induced obese rats. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 23, 153-162.
- Prescha, A., Grajzer, M., Dedyk, M., & Grajeta, H. (2014). The antioxidant activity and oxidative stability of cold-pressed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 1291-1301.

Priya, B., Viswanathan, R., & Vairamani, M. (2013). Response surface optimisation of process variables for microencapsulation of garlic (*Allium sativum* L.) oleoresin by spray drying. *Biosystems Engineering*, 114(3), 205-213.

### Q

Quintana, J. M. (2003). Microestructura, estabilidad y propiedades reológicas de emulsiones alimentarias estabilizadas con hidrocoloides. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.

Quirijns, E.J., van Boxtel, A.J.B., van Loon, W.K.P., & van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1805-1814.

Quispe-Condori, S., Saldaña, M.D.A., & Temelli, F. (2011). Microencapsulation of flax oil with zein using spray and freeze drying. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 1880-1887.

### R

Raffin, R.P., Guterres, S.S., Pohlmann, A.R., & Ré, M.I. (2006). Powder characteristics of pantoprazole delivery systems produced in different spray-dryer scales. *Drying Technology: An International Journal*, 24(3), 339-348.

Rajam, R., Karthik, P., Parthasarathi, S., Joseph, G.S., & Anandharamakrishnan, C. (2012). Effect of whey protein-alginate wall systems on survival of microencapsulated *Lactobacillus plantarum* in simulated gastrointestinal conditions. *Journal of Functional Foods*, 4, 891-898.

Ramadán, M. F. (2013). Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics. *Industrial Crops and Products*, 43, 65-72.

Rangkadilok, N., Pholphana, N., Mahidol, C., Wongyai, W., Saengsooksree, K., Nookabkaew, S., & Satayavivad, J. (2010). Variation of sesamin, sesamol and tocopherols in sesame (*Sesamum indicum* L.) seeds and oil products in Thailand. *Food Chemistry*, 122, 724-730.

Ranz, W.E., & Marshall, W.R. (1952). Evaporation from drops. *Chemical Engineering Progress*, 148 (4), 141-146 .

Rascón, M. P., Beristain, C. I., Garcia, H. S., & Salgado, M. A. (2011). Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 549–557.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Ravi, R., Prakash, M., & Bhat, K. K. (2005). Sensory odour profiling and physical characteristics of edible oil blends during frying. *Food Research International*, 38, 59-68.
- Ré, M. I. (1998). Microencapsulation by Spray Drying. *Drying Technology: An International Journal*, 16(6), 1195–1236.
- Reineccius, G.A. (2001). Multiple-core encapsulation- The spray drying of food ingredients. En: P. Vilstrup (Ed.). *Microencapsulation of Food Ingredients*. Surrey, Leatherhead Publishing. (p. 151-185).
- Reyes-Caudillo E, Tecante A, & Valdivia-López M. (2008). Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Food Chemistry*, 107, 656–663.
- Rodríguez Vallejo, J.(1992). Historia de la agricultura y de la fitopatología, con referencia especial a México. Colegio de Post-graduados en Ciencias Agrícolas, Ciudad de México, México.
- Rodríguez-Patino, J.M., & Pilosof, A.M.R. (2011). Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids*, 25, 1925-1937.
- Rodríguez, E.S., Julio, L.M., Henning, C., Diehl, B.W.K., Tomás, M.C., & Ixtaina, V.Y. (2019). Effect of natural antioxidant on the physicochemical properties and stability of freeze-dried microencapsulated chia seed oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99 (4), 1682/1690.
- Roiaini, M., Ardiannie, T., & Norhayati, H. (2015). Physicochemical properties of canola oil, olive oil and palm olein blends. *International Food Research Journal*, 22, 1227-1233.
- Rosland Abel, S.E., Yusof, Y.A., Chin, N.L., Chang, L.S., Ghazali, H.M.,..., & Ishak, I. (2020). The effect of particle size on the physical properties of Arabic gum powder. *Journal of Food Process Engineering*, e13368. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13368>
- Rostami M., Farzaneh V., Boujmehrani A., Mohammadi M., & Bakhshabadi H. (2014). Optimizing the extraction process of sesame seed's oil using response surface method on the industrial scale. *Industrial Crops and Products*, 58, 160–165.
- Rowe, R. C., Sheskey, P. J. & Owen, S. C. (2006). Handbook of Pharmaceutical Excipients (5° Ed.). London, Pharmaceutical Press.
- Rubilar, M., Morales, E., Contreras, K., Ceballos, C., Acevedo, F.,..., & Shene, C. (2012). Development of a soup powder enriched with microencapsulated linseed oil as a source of omega-3 fatty acids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, 423-433.



**S**

- Sahagún, B. (1579). Historia general de las cosas de Nueva España (Codex Florentino). Eds. AM Garibay, 1989. Editorial Porrúa, DF, México.
- Sander, A., & Penović, T. (2014). Droplet size distribution obtained by atomization with two-fluid nozzles in a spray dryer. *Chemical Engineering & Technology*, 37, (12), 1-13.
- Sanguansri, L., & Augustin, M.A. (2007). Microencapsulation and delivery of omega-3 Fatty Acids. En Shi, J. (Ed.). *Functional food ingredients and nutraceuticals. Processing Technologies*. Boca Raton, FL, EUA. CRC Press, Taylor & Francis Group. (p. 297-320).
- Sarabandi, K., Gharehbeglou, P., & Jafari, S. M. (2020). Spray-drying encapsulation of protein hydrolysates and bioactive peptides: Opportunities and challenges. *Drying Technology*, 38, 1–19.
- Scalise, J. (2014). Caracterización y diagnóstico de la cadena de valor de la chía en la Argentina. Unidad para el Cambio rural (UCAR) - Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación Argentina. Buenos Aires. *Informe*.
- Schlangen, L.J.M, Koopal., L.K., Cohen Stuart, M.A., & Lyklema, J. (1994). Wettability: thermodynamic relationships between vapour adsorption and wetting. *Colloids and Surfaces A . Physicochemical and Engineering Aspects*, 89, 157-167.
- Schmitt, C., Aberkane, L., & Sanchez C. (2009). Protein- polysachharide complexes and coacervates. In: G.O. Phillips and P.A. Williams (ed)., *Handbook of Hydrocolloids* (p. 420-476). Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition.
- Schmitt, C., Sanchez, C., Desobry-Banon, S., & Hardy, J. (1998). Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes, A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38, 689-753.
- Schmitt, C., Sanchez, C., Lamprecht, A., Renard, D., Lehr, C.M., de Kruif, C.G., & Hardy, J. (2001). Study of  $\beta$ -lactoglobulin/ acacia gum complex coacervation by diffusing-wave spectroscopy and confocal scanning laser microscopy. *Colloids and Surfaces B*, 20, 267-280.
- Schmitt, C., Aberkane, L., & Sanchez C. (2009). Protein- polysachharide complexes and coacervates. En: G.O. Phillips and P.A. Williams (Ed)., *Handbook of Hydrocolloids*. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. (p. 420-476).
- Schmitt, C., & Turgeon, S.L. (2011). Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 167(1-2), 63-70
- Schmitz-Schug, I. (2014). Doctoral Thesis. Improving the nutritional quality of dairy powders-



## BIBLIOGRAFÍA

---

- analyzing and modeling lysine loss during spray drying as influenced by drying kinetics, thermal stress, physical state and molecular mobility. Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie. Verlag Dr. Hut, Munich, Germany.
- Schmitz-Schug, I., Foerst, P., & Kulozik, U. (2013). Impact of the spray drying conditions and residence time distribution on lysine loss in spray dried infant formula. *Dairy Science & Technology*, 93, 443-462.
- Schuck, P., Dolivet, A., Méjean, S., & Jeantet, R. (2008). Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. *Dairy Science & Technology*, 88, 45-52.
- Schultz, S., Wagner, G., Urban, K., & Ulrich, J. (2004). High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. *Chemical Engineering & Technology*, 27 (4), 361-368.
- Serjouie, S., Tan, C. P., Mirhosseini, H., & Che Man, Y. B. (2010). Effect of vegetablebased oil blends on physicochemical properties of oils during deep fat-frying. *American Journal of Food Technology*, 5, 310-323.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2005). Antioxidants: Regulatory status. En F. Shahidi (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat product*. New York, John Wiley & Sons, Inc, (p. 491-512).
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2011). Revisiting the polar paradox theory: a critical review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 3499-3504.
- Shamaei, S., Kharaghani, A., Seiiedlou, S., Aghbashlo, M., Sondej, F., & Tsotsas, E. (2016). Drying behavior and locking point of single droplets containing functional oil. *Advanced Powder Technology*, DOI: 27. 10.1016/j.appt.2016.06.006
- Shamaei, S., Seiiedlou, S., Aghbashlo, M., & Valizadeh, H. (2017). Mathematical modeling of drying behavior of single emulsion droplets containing functional oil. *Food and Bioproducts Processing*, 101, 100-109.
- Shampine, L.F., & Gear, C.W. (1979). A user's view of solving stiff ordinary differential equations. *SIAM Review*, 21(1), 1-17.
- Sheppard, K.W., & Cheatham, C.L. (2018). Omega-6/omega-3 fatty acid intake of children and older adults in the U.S.: dietary intake in comparison to current dietary recommendations and the Healthy Eating Index. *Lipids in Health and Disease*, 17:43, 1-12.
- Shi, M.-J., Wang, F., Jiang, H., Qian, W.-W., Xie, Y.-Y., ..., & Zhou, T. (2020). Effect of enzymatic degraded polysaccharides from *Enteromorpha prolifera* on the physical and oxidative stability of fish oil-in-water emulsions. *Food Chemistry*, 322, 126774.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126774>

- Shiela, P., Sreerama, Y., & Gopala Krishna, A. (2004). Storage stability evaluation of some packed vegetable oil blend. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *81*, 1125. doi.org/10.1007/s11746-004-1029-x
- Shingisov, A.U., & Alibekov, R.S. (2016). Analysis of the moisture evaporation process during vacuum freeze-drying of koumiss and shubat. *Heat Mass Transfer*, DOI 10.1007/s00231-016-1920-4
- Shishir, M.R.I., Xie, L., Sun, C., Zheng, X., & Chen, W. (2018). Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science & Technology*, *78*, 34-60.
- Siemons, I., Politiek, R.G.A., Boom, R.M., van der Sman, R.G.M., & Schutyser, M.A.I. (2020). Dextrose equivalence of maltodextrins determines particle morphology development during single sessile droplet drying. *Food Research International*, *131*, 108988. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.108988>
- Silva, E.K., Fernandes, R., Borges, S.V., Botrel, D.A., & Queiroz, F. (2014). Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: kinetics, thermodynamics and storage conditions. *Journal of Food Engineering*, *140*, 39-45.
- Simopoulos, A.P. (2004). Omega-6/omega-3 essential fatty acid ratio and chronic diseases. *Food Reviews International*, *20*, 77-90.
- Simopoulos, A.P., Leaf, A., & Salem, N. Jr. (1999). Workshop Report. Workshop on the Essentiality of and Recommended Dietary Intakes for Omega-6 and Omega-3 Fatty Acids. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, *8* (4), 300-301.
- Song, X., Zhou, C., Fu, F., Zhilin, C., & Qinling, W. (2013). Effect of high-pressure homogenization on particle size and film properties of soy protein isolate. *Industrial Crops and Products*, *43*, 538-544.
- STATGRAPHICS® Centurion XVI. (2009). STATGRAPHICS® Centurion XVI User Manual, Statpoint Technologies, Warrenton, VA, EUA.
- Suja, K., Jayalekshmy, A., & Arumughan, C. (2004). Free radical scavenging behavior of antioxidant compounds of sesame (*Sesamum indicum* L.) in DPPH system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *52*, 912–915.
- Sunil, L., Reddy, P. V., Krishna, A. G. G., & Urooj, A. (2015). Retention of natural antioxidants of blends of groundnut and sunflower oils with minor oils during storage and frying. *Journal of*

*Food Science and Technology*, 52, 849-857.

Svensson, B.G, Nilsson, A.R.N., Hansson, M., Rappe, C., Akesson, B. & Staffan Skerfving, M.D. (1991). Exposure to dioxins and dibenzofurans through the consumption of fish. *The New England Journal of Medicine*, 324, 8-12.

Syll, O., Khalloufi, S., & Schuck, P. (2013). Dispersibility and morphology of spray-dried soy powders depending on the spraying system. *Dairy Science & Technology*, 93, 431-442.

## **T**

Taneja, A., Ye, A., Jones, J.R., Archer, R., & Singh, H. (2013). Behavior of oil droplets during spray drying of milk-protein-stabilised oil-in-water emulsions. *International Dairy Journal*, 28, 15-23.

Tang, C-H., Chen, Z., Li, L., & Yang, X-Q. (2006). Effects of transglutaminase treatment on the thermal properties of soy protein isolates. *Food Research International*, 39, 704-711.

Tang, Y., Scher, H. B., & Jeoh, T. (2018). UC Case 2017-959-1.

Tang, Y., Scher, H.B., & Jeoh, T. (2020). Industrially scalable complex coacervation process to microencapsulate food ingredients. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 59, 102257. doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102257

Tavares, L., & Zapata Noreña, C.P. (2019). Encapsulation of garlic acid extract using complex coacervation with whey protein isolate and chitosan as wall materials followed by spray drying. *Food Hydrocolloids*, 89, 360-369.

Thybo, P., Hovgaard, L., Sæderup Lindeløv, J., Brask, A., & Andersen, S.K. (2008). Scaling up the spray drying process from pilot to production scale using an atomized droplet size criterion. *Pharmaceutical Research*, 25(7), 1610-1620.

Thybo, P., & Hovgaard, L. (2008). Droplet size measurements for spray dryer scale-up. *Pharmaceutical Development and Technology*, 13, 93-104.

Timilsena, Y. P., Adhikari, R., Barrow, C.J., & Adhikari, B. (2016a). Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein- chia seed gum complex coacervates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 347-357.

Timilsena, Y. P., Adhikari, R., Barrow, C.J., & Adhikari, B. (2017). Digestion behaviour of chia seed oil encapsulated in chia seed protein-gum complex coacervates. *Food Hydrocolloids*, 66, 71-81.

Timilsena, Y. P., Wang, B., Adhikari, R., & Adhikari, B. (2016b). Preparation and characterization of

## BIBLIOGRAFÍA

---

- chia seed protein isolate- chia seed gum complex coacervates. *Food Hydrocolloids*, 52, 554-563.
- Timilsena, Y. P., Akanbi, T.O., Khalid, N., Adhikari, B., & Barrow, C.J. (2019). Complex coacervation: Principles, mechanisms and applications in microencapsulation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 1276-1286.
- Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., & Hubinger, M.D. (2011). Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44(1), 282-289.
- Toro-Sierra, J., Schumann, J., & Kulozik, U. (2013). Impact of spray-drying conditions on the particle size of microencapsulated whey protein fractions. *Dairy Science & Technology*, 93, 487-503.
- Torres, M., Martínez, M., Pierantozzi, P., Albanese, M., Nasjleti, A., & Maestri, D. (2011). Contribution of compositional parameters to the oxidative stability of olive and walnut oil blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, DOI 10.1007/s11746-010-1735-2.
- Trebatická, J., Hradečná, Z., Surovcová, A., Kratenčíková, B., Gushina, I.,..., & Ďuračková, Z. (2020). Omega-3 fatty-acids modulate symptoms of depressive disorder, serum levels of omega-3 fatty acids and omega-6/omega-3 ratio in children. A randomized, double-blind and controlled trial. *Psychiatry Research*, 287, 112911. doi.org/10.1016/j.psychres.2020.112911
- Truong, V., Bhandari, B.R., & Howes, T. (2005). Optimization of co-current spray drying process of sugar-rich foods. Part I- Moisture and glass transition temperature profile during drying. *Journal of Food Engineering*, 71, 55-65.
- Trumbo, P., Schlicker, S., Yates, A.A., & Poos, M. (2002). Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. *Journal of the American Dietetic Association*, 102 (11), 1621-1630.
- Tsao, R. (2015). Synergistic interactions between antioxidants used in food preservation. En F. Shahidi (Ed.). *Handbook of antioxidants for food preservation*. Reino Unido, Woodhead Publishing, Elsevier, (p. 335-344).
- Turgeon, S.L., Beaulieu, M., Schmitt, C., & Sanchez, C. (2003). Protein-polysaccharide interactions: phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8, 401-414.

## U

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Ulkowski, M., Musialik, M., & 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.
- Urban, KG. Wagner D. Schaffner D. Roglin, & Ulrich J. (2006). Rotor-stator and disc systems for emulsification processes. *Chemical Engineering Technology*, 29(1): 24–31.
- Us-Medina, U., Julio, L.M., Segura-Campos, M.R., Ixtaina, V.Y., & Tomás, M.C. (2018). Development and characterization of spray-dried chia oil microcapsules using by-products from chia as wall material. *Powder Technology*, 334, 1-8.

## V

- Valenzuela, A, Sanhueza, J. & Garrido, A. (1999). Ácidos Grasos Poliinsaturados de Cadena Larga n-3: cuándo y por qué es necesaria la suplementación con estos ácidos grasos. *Grasas y Aceites*, 35, 294-299.
- Veis, A., & Aranyi, C. (1960). Phase separation in polyelectrolyte systems. I. Complex coacervates of gelatin. *The Journal of Physical Chemistry*, 64, 1203-1210.
- Velasco, J., Dobarganes, C., & Márquez-Ruiz, G. (2003). Variables affecting lipid oxidation in dried microencapsulated oils. *Grasas y aceites*, 54, 304-314.
- Vetter, J. (2000). Plant cyanogenic glycosides. *Toxicon*, 38, 11-36.
- Vu, T. P., He, L., McClements, D.J., & Decker, E.A. (2020). Effects of water activity, sugars and proteins on lipid oxidative stability of low moisture model crackers. *Food Research International*, 130, 108844. doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108844

## W

- Walton, D. E., & Mumford, C.J. (1999). The morphology of spray-dried particles – The effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles. *Chemical Engineering Research and Design*, 77(A5), 442–460.
- Walzel, P. (2012). Spraying and atomizing of liquids. En: Wiley-VCH (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, (p.79-98).
- Wan, Y., Li, H., Fu, G., Chen, X., Chen, F., & Xie, M. (2015). The relationship of antioxidant components and antioxidant activity of sesame seed oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 2571-2578.
- Wang, Y., Che, L., Selomulya, C., & Chen, X.D. (2014). Droplet drying behavior of docosahexaenoic acid (DHA)-containing emulsion. *Chemical Engineering Science*, 106, 181-189.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Wang, S. N., Sui, X. N., Wang, Z. J., Qi, B. K., Jiang, L. Z.,..., & Wei, X. (2016a). Improvement in thermal stability of soybean oil by blending with camellia oil during deep fat frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 524-531.
- Wang, Y., Liu, W., Chen, X.D., & Selomulya, C. (2016b). Micro-encapsulation and stabilization of DHA containing fish oil in protein-based emulsion through mono-disperse droplet spray dryer. *Journal of Food Engineering*, 175, 74-84.
- Wang, S., Zhu, F., & Kakuda, Y. (2018). Sacha inchi (*Plukenetia violubilis* L.): Nutritional composition, biological activity, and uses. *Food Chemistry*, 265, 316-328.
- Weinbreck, F., de Vries, R., Schrooyen, P., & de Kruif, C.G. (2003). Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 4, 293-303.
- Wu, W-H. (2007). The contents of lignans in commercial sesame oils of Taiwan and their changes during heating. *Food Chemistry*, 104 (1), 341-344.

## Y

- Yan, M. (2016). Microencapsulation with coacervation. En: Munmaya Mishra (Ed.), *Handbook of encapsulation and controlled release*. CRC Press, Taylor & Francis Group, U.S. (p. 235-245).
- Yoshida, H., & Takagi, S. (1997). Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 75, 19-26.
- Yu, X., Schmidt, A.R., Bello-Perez, L.A., & Schmidt, S.J. (2008). Determination of the bulk moisture diffusion coefficient for corn starch using an automated water sorption instrument. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 50-58.
- Yuan, Y., Kong, Z. Y., Sun, Y. E., Zeng, Q. Z., & Yang, X. Q. (2017). Complex coacervation of soy protein with chitosan: Constructing antioxidant microcapsule for algal oil delivery. *LWT-Food Science and Technology*, 75, 171–179.

## Z

- Zamora, R., & Hidalgo, F.J. (2005). Coordinate contribution of lipid oxidation and Maillard reaction to the non-enzymatic food browning. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(1), 49-59.
- Zbicinski, I., & Li, X. (2006). Conditions for accurate CFD modelling of spray drying process.

## BIBLIOGRAFÍA

---

*Drying Technology*, 24, 1109–1114.

Zettel, V., & Hitzmann, B. (2018). Applications of chia (*Salvia hispanica* L.) in food products. *Trends in Food Science & Technology*, 80, 43-50. 10.1016/j.tifs.2018.07.011

Zhong, Y., & Shahidi, F. (2015). Methods for the assessment of antioxidant activity in foods. En F. Shahidi (Ed.). *Handbook of antioxidants for food preservation*. Reino Unido, Woodhead Publishing, Elsevier, (p. 287-322).

Zlokarnik, M. (2003a). Introduction. Scale-up in chemical engineering. KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (p. 1–2).

Zlokarnik, M. (2003b). Selected examples of the dimensional-analytical treatment of processes in the field of thermal unit operations. Scale-up in chemical engineering. KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (p. 149–175).

Zou, Y., Gao, Y., He, H., & Yang, T. (2018). Effect of roasting on physico-chemical properties, antioxidant capacity, and oxidative stability of wheat germ oil. *LWT-Food Science and Technology*, 90, 246-253.

