



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos

“Caracterización de almidón de yuca fosfatado por medio de extrusión termoplástica para su uso en la encapsulación de D-Limoneno”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:
L.N. Claudia Garcia Robles Gutiérrez
Dirigido por:
Dr. Fernando Martínez Bustos

SINODALES

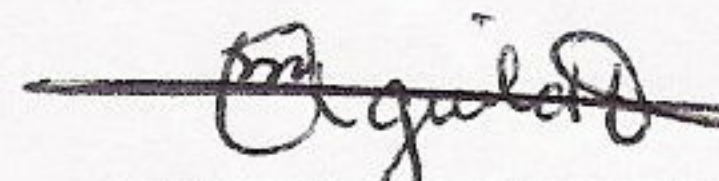
Fernando Martínez Bustos
Presidente

Pedro A. Vázquez Landaverde
Co-director

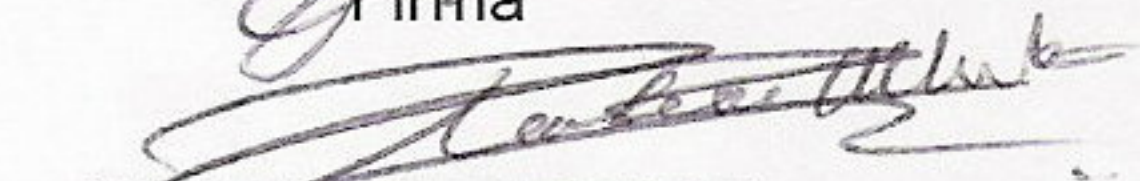
Eduardo Castaño Tostado
Vocal

Silvia Amaya Llano
Suplente

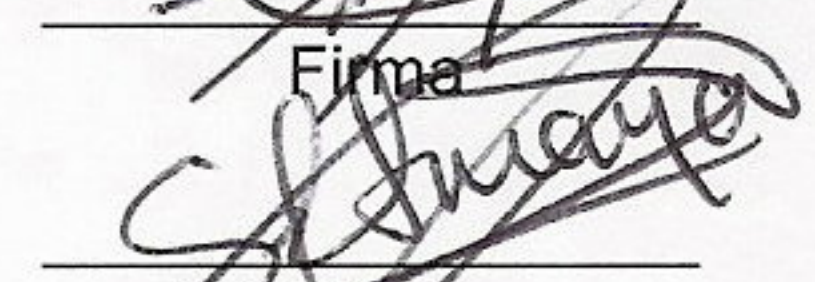
Beneranda Murúa Pagola
Suplente

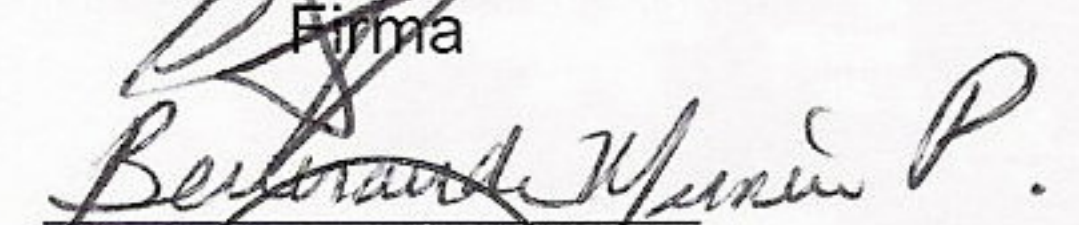

Q.B. Magali Aguilar Ortiz
Directora de la Facultad

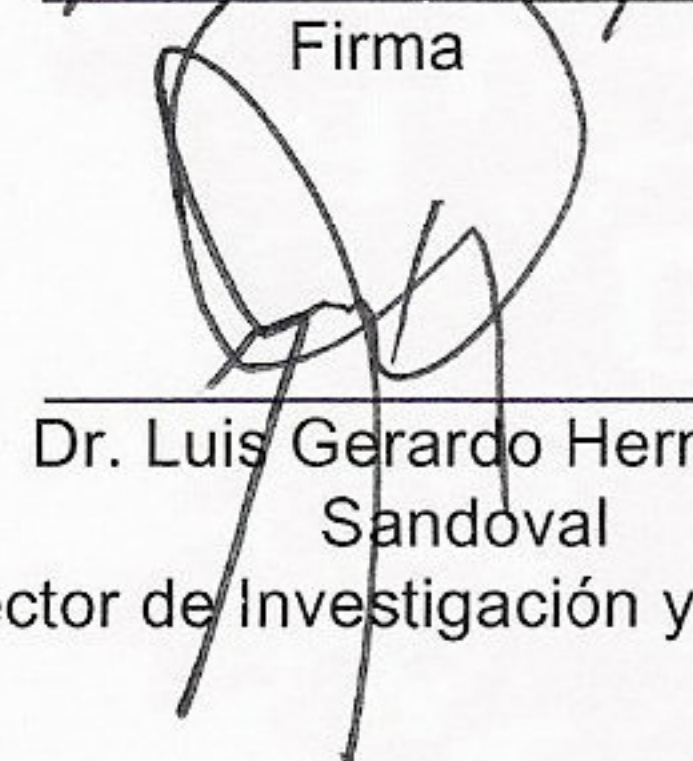

Firma


Firma


Firma


Firma


Firma


Dr. Luis Gerardo Hernández
Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre de 2009
México

RESUMEN

El uso de los almidones nativos en el procesamiento de los alimentos está limitado principalmente por su tendencia a retrogradar y presentar sinéresis, o bien por la inestabilidad de su viscosidad durante el procesamiento. Debido a esto se han desarrollado procesos de modificación física y química de los almidones nativos; estos estudios han contribuido ampliando y mejorando la gama de sus propiedades funcionales, permitiendo desarrollar nuevos productos, encontrar aplicaciones y cubrir los requerimientos industriales, dentro del procesamiento de alimentos. Los almidones modificados son utilizados frecuentemente en la industria de los sabores como materiales encapsulantes o acarreadores en el proceso de secado por aspersion. Los sabores están compuestos por volátiles que fácilmente se evaporan y degradan durante su almacenamiento. La encapsulación de éstos permite una mayor retención y protección de reacciones inducidas por la luz y de la oxidación.

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar el almidón de yuca hidrolizado, fosfatado por el proceso de extrusión termoplástica para la encapsulación de d-Limoneno mediante el secado por aspersion; se utilizó como control la goma arábica debido a que es considerada como el agente encapsulante por excelencia. El almidón fue modificado de acuerdo al diseño experimental de tamizaje que implicó el uso de diferentes agentes fosfatantes (TPS y TMS y sus mezclas), así como diferentes temperaturas de extrusión y tres distintos porcentajes de contenido de NaOH (0.025, 0.050 y 0.075%). Se caracterizó a los almidones modificados: grado de sustitución, densidad aparente, índice de expansión, índice de solubilidad en agua e índice de absorción en agua. De los 21 tratamientos se seleccionaron solamente tres tratamientos que se consideró tenían mayor importancia y fueron encapsulados utilizando como relleno el d-Limoneno y se caracterizaron las cápsulas obtenidas. Los resultados muestran que la mejor retención obtenida de dichos almidones modificados fue de 52.65% lo cual coincide con reportes previos de otros autores. Se puede concluir que el almidón de yuca fosfatado por el proceso de extrusión, tiene un alto potencial para ser usado en la encapsulación de sabores mediante el secado por aspersion debido a la buena retención de aceite que presentó.

Palabras clave: (Extrusión, microencapsulación, secado por aspersion)

SUMMARY

The use of native starches in the processing of foods is chiefly limited by their tendency towards degradation and the presence of syneresis, or because of the instability of their viscosity during the processing. As a result, physical and chemical modification processes of native starches have been developed.

These studies have made a contribution by widening and improving the range of the functional properties of the starches, making possible the development of new products, finding applications and covering industrial requirements during food processing. Modified starches are frequently used in the flavor industry as encapsulating materials or carriers in the process of spray drying. Flavors are volatile compounds that evaporate easily and degrade during storage. Their encapsulation allows for greater retention and protection against reactions caused by light or oxidation. The objective of this work was to characterize hydrolyzed cassava starch, phosphorylated by the process of thermoplastic extrusion process for the encapsulation of D-limonene by spray drying. Arabic gum was used as a control. The starch was modified according to the experimental sifting design that included the use of different phosphorylating agents (STP, STMP and their mixtures), as well as different extrusion temperatures and three different NaOH content percentages (0.025, 0.050, 0.075%). The modified starches were characterized: substitution degree, apparent density, expansion index, solubility in water index and absorption in water index. Of the 21 treatments, only three treatments were selected as they were considered to have the greatest importance. These were encapsulated using D-limonene as a filler; the capsules obtained were characterized. Results show that the greatest retention obtained from these modified starches was 52.65% which coincides with previous reports by other authors. In conclusion, cassava starch phosphorylated by the extrusion process shows great potential for being used in flavor encapsulation by means of spray drying because of their good retention.

(Key-words: extrusion, microencapsulation, spray drying).

ÍNDICE

| | Página |
|---|---------------|
| RESUMEN | i |
| SUMMARY | ii |
| ÍNDICE | iii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | v |
| ÍNDICE DE TABLAS | vii |
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| II. REVISIÓN DE LITERATURA | 4 |
| 2.1. Microencapsulación | 4 |
| 2.1.1. Historia de la microencapsulación | 7 |
| 2.1.2. Proceso de microencapsulación | 8 |
| 2.1.3. Secado por aspersión | 9 |
| 2.1.4. Materiales de pared | 11 |
| 2.2. Goma Arábica | 11 |
| 2.3. Almidón | 13 |
| 2.3.1. Cambios estructurales del almidón por tratamientos hidrotérmicos | 14 |
| 2.3.1.1. Gelatinización | 14 |
| 2.3.1.2. Gelación | 16 |
| 2.3.1.3. Retrogradación | 17 |
| 2.3.2. Tipos de almidón | 18 |
| 2.3.2.1. Almidón nativo | 18 |
| 2.3.2.2. Almidones modificados | 19 |
| 2.3.2.2.1. Tipos de modificaciones de almidón | 20 |
| 2.3.2.2.1.1. Modificaciones por sustitución | 20 |
| a) Almidones succinatos | 20 |
| b) almidones fosfatados | 21 |
| c) almidones acetilados | 22 |
| 2.3.2.2.1.2. Modificaciones por conversión | 23 |
| a) conversión por hidrólisis ácida | 23 |
| b) Conversión por oxidación | 23 |
| c) Almidón modificado comercial | 24 |
| 2.3.2.2.1.3. Modificación química de almidón usando el proceso de extrusión termoplástica | 25 |
| 2.3.2.4. Almidón de yuca | 27 |
| 2.3.3. Liberación del ingrediente activo | 27 |
| III. JUSTIFICACIÓN | 29 |
| IV. OBJETIVOS | 30 |
| 4.1. Objetivos generales | 30 |
| 4.2. Objetivos particulares | 30 |
| V. MATERIALES Y MÉTODOS | 31 |
| 5.1. Materia prima | 31 |
| 5.1.1. Caracterización físico-química del almidón nativo | 31 |

| | |
|--|----|
| 5.1.1.1. Determinación del contenido de humedad | 31 |
| 5.1.1.2. Determinación del contenido de cenizas | 31 |
| 5.1.1.3. Determinación del contenido de proteína | 32 |
| 5.2. Modificación de almidón | 32 |
| 5.2.1. Hidrólisis ácida | 32 |
| 5.2.2. Conversión por extrusión | 32 |
| 5.2.3. Fosfatación por extrusión | 32 |
| 5.3. Caracterización de los almidones modificados | 33 |
| 5.3.1. Índice de expansión | 33 |
| 5.3.2. Densidad aparente | 33 |
| 5.3.3. Índice de Solubilidad en agua (ISA) e índice de absorción de agua (IAA) | 34 |
| 5.3.4. Determinación del porcentaje de fósforo y grado de sustitución | 34 |
| 5.4. Microencapsulación | 36 |
| 5.4.1. Caracterización de las microcápsulas | 37 |
| 5.4.1.1. Actividad de agua | 37 |
| 5.4.1.2. Determinación de Humedad | 37 |
| 5.4.1.3. Determinación de Aceite Total | 37 |
| 5.4.1.4. Microscopía óptica | 37 |
| 5.4.1.5. Microscopía electrónica de barrido | 37 |
| 5.4.1.6. Estudio de estabilidad | 38 |
| 5.4.1.7. Diseño experimental | 39 |
| 5.5. Análisis estadístico | 39 |
| VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES | 40 |
| 6.1. Resultados de los análisis de los almidones | 40 |
| 6.1.1. Análisis proximal del almidón nativo | 40 |
| 6.1.2. Modificaciones en los almidones después del tratamiento de extrusión termoplástica. | 40 |
| 6.1.3. Índice de expansión y densidad aparente | 41 |
| 6.1.4. Índice de absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA) | 44 |
| 6.1.5. Grado de Sustitución y Porcentaje de Fósforo | 47 |
| 6.2. Análisis de las microcápsulas | 49 |
| 6.2.1. Actividad acuosa y humedad | 50 |
| 6.2.2. Retención de aceite total | 52 |
| 6.2.3. Determinación de la distribución del tamaño de partícula | 53 |
| 6.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido | 57 |
| 6.2.5. Estudio de estabilidad | 60 |
| VII. CONCLUSIONES | 64 |
| VIII. BIBLIOGRAFÍAS | 65 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|---------------|
| 1. Ilustración de microcápsulas conteniendo diversos tipos de fase interna. | 5 |
| 2. Diagrama esquemático de diversos tipos de microcápsulas con múltiple relleno. | 6 |
| 3. Esquema de un secador por atomización | 10 |
| 4. Fragmento de estructura molecular de la goma arábica. | 13 |
| 5. Estructuras moleculares de Amilosa (a) y Amilopectina (b) | 14 |
| 6. Cambios que se presentan durante la gelatinización y gelación. | 18 |
| 7. Partes de un extrusor. | 26 |
| 8. Valores de índice de absorción en agua (IAA). | 46 |
| 9. Valores de índice de solubilidad en agua (ISA). | 47 |
| 10. Interacción temperatura de extrusión-porcentaje de NaOH. | 49 |
| 11. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 1. | 55 |
| 12. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 2. | 55 |
| 13. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 3. | 56 |
| 14. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula con Capsul. | 56 |
| 15. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula con goma arábica. | 57 |
| 16. Microfotografías de las cápsulas del tratamiento 1. | 58 |
| 17. Microfotografías de las cápsulas del tratamiento 2. | 59 |
| 18. Microfotografías de las cápsulas del tratamiento 3 | 59 |

| | |
|--|----|
| 19. Microfotografías de las cápsulas del tratamiento Capsul®. | 59 |
| 20. Microfotografías de las cápsulas del tratamiento con goma arábica. | 60 |
| 21. Porcentaje de retención de d-limoneno en goma Arábica. | 62 |
| 22. Porcentaje de retención de óxidos d-Limoneno en goma Arábica. | 62 |
| 23. Porcentaje de retención de d-limoneno en el tratamiento realizado con almidón de yuca fosfatado. | 63 |
| 24. Porcentaje de retención de óxidos de d-limoneno en el tratamiento realizado con almidón de yuca fosfatado. | 63 |

INDICE DE TABLAS

| Tabla | Página |
|---|---------------|
| 1. Diseño experimental de tamizaje. | 39 |
| 2. Análisis proximal del almidón nativo de yuca. | 40 |
| 3. Valores P de los factores fosfatante, temperatura de extrusión, % de NaOH y sus interacciones sobre las diferentes variables de respuesta. | 41 |
| 4. Índice de expansión y densidad aparente de los almidones modificados. | 44 |
| 5. Grado de sustitución y porcentaje de Fósforo. | 48 |
| 6. Valores P del factor tratamiento sobre la humedad, actividad acuosa y % de retención de aceite de las microcápsulas. | 50 |
| 7. Humedad y actividad acuosa de las microcápsulas. | 51 |
| 8. Porcentaje de retención de aceite total de las microcápsulas. | 53 |

I. INTRODUCCIÓN

En los países industrializados, el almidón es obtenido principalmente de cereales como el maíz, trigo, arroz o tubérculos como la papa. En México, la producción de cereales no es suficiente para el consumo humano, alimentación animal y uso industrial, por lo que se importan millones de toneladas de estos granos. Ante esta situación, es necesario buscar otros recursos no tradicionales ricos en almidón como posibles materias primas sustituyendo los cereales como fuente de almidón. La yuca, representa una alternativa para su cultivo y dada su composición química puede ser considerada como un recurso potencial para la obtención de almidón.

El uso de los almidones nativos en el procesamiento de los alimentos está limitado principalmente por su tendencia a retrogradar y presentar sinéresis, o bien por la inestabilidad de su viscosidad durante el procesamiento, debido a esto se han desarrollado procesos de modificación física y química de los almidones nativos, estos estudios han contribuido ampliando y mejorando la gama de sus propiedades funcionales, permitiendo desarrollar nuevos productos, encontrar nuevas aplicaciones y cubrir los requerimientos de la industria, dentro del procesamiento de alimentos (Light, 1990).

En la actualidad, los almidones modificados tienen gran demanda debido a los innumerables usos que se les pueden dar no sólo en la industria de los alimentos, sino en otras áreas, aunque es precisamente en la industria de los alimentos, donde cobra una mayor importancia debido a sus propiedades funcionales que hacen del almidón un aditivo o ingrediente de bajo costo, que además se encuentra en abundancia en la naturaleza (Alvarado y col., 2004).

En su forma nativa o modificado, imparte propiedades como agente encapsulante, agente estabilizante, sustituto de grasa, retenedor de humedad, texturizante, agente gelificante, espesante y adhesivo, ofreciendo un alto potencial en el desarrollo de nuevos productos (Richardson y col., 2000).

Los sabores son otro ingrediente empleado en gran medida en la industria alimentaria; éstos consisten en decenas a centenas de compuestos orgánicos aromáticos volátiles, algunos detectables en rangos de partes por billón. Algunos

aceites esenciales son saborizantes de gran importancia en la industria alimentaria, sin embargo, pueden presentar componentes volátiles altamente sensibles a la oxidación por efecto de la temperatura, luz y presencia de oxígeno. Su volatilidad y oxidación se pueden reducir mediante la encapsulación, técnica que previene reacciones indeseables con otros componentes del alimento aún cuando éste se almacene por un periodo prolongado (Brazel, 1999).

Particularmente en la industria de alimentos la microencapsulación viene siendo aplicada con mucho éxito en la protección de sustancias sensibles a la temperatura, como son acidulantes, saborizantes, colorantes, enzimas, microorganismos, sales minerales, lípidos, vitaminas y aminoácidos entre otros (Jackson y Lee, 1991).

El principal propósito de encapsular un compuesto es atrapar a los componentes sensibles y lábiles dentro de un material sólido llamado pared, de manera que aumenta la protección contra las condiciones del medio, reduce la evaporación, protege de la acción de la luz, promueve la fácil manipulación y controla la liberación durante el momento de su aplicación (Baranauskiené, 2007).

La utilización de microcápsulas abarca una amplia gama de áreas de aplicación: la eliminación controlada de sabores, colores, aromas, perfumes, drogas, fertilizantes, etc. No obstante, en el desarrollo en las técnicas de encapsulación, existe mucha demanda para el control y liberación de ingredientes en alimentos, fármacos y microorganismos; es por ello que deben desarrollarse nuevas aplicaciones y es conveniente que los avances en el estudio de la encapsulación continúen. Una de las limitaciones en las técnicas de encapsulación son los altos costos de producción y la falta de disponibilidad de materiales que puedan ser utilizados.

Es importante mencionar que tanto los agentes encapsulantes adecuados como los compuestos activos provocan un impacto importante en la economía mundial, es así que la encapsulación ha surgido para dar respuesta a la vida de anaquel, reducción de espacios y costos de los productos (sabores, colorantes y aceites esenciales, entre otros).

La versatilidad de la aplicación de la encapsulación en los colorantes, sabores y aceites esenciales dependen del proceso en el cual se encapsulan así como del agente encapsulante.

Este proceso ha ido incrementándose en la industria de los alimentos debido a la protección de los materiales encapsulados de factores como calor y humedad, permitiendo mantener su estabilidad y viabilidad, la encapsulación puede mejorar el sabor y la estabilidad de medicamentos aditivos (saborizantes, colorantes, aceites esenciales), además las microcápsulas han sido también barreras contra malos olores y sabores; las microcápsulas ayudan a que los materiales frágiles resistan las condiciones de procesamiento y empaque mejorando sabor, aroma, estabilidad, valor nutritivo y apariencia de sus productos.

En la encapsulación de sabores, se reduce su volatilidad o previene reacciones indeseables con otros componentes del alimento aún cuando se almacene por un periodo prolongado, se recomienda utilizar materiales solubles en agua como almidones y dextrinas.

El objetivo de este trabajo fue producir y desarrollar nuevas alternativas de materiales encapsulantes derivados del almidón, mediante su hidrólisis y modificación química (fosfatación), utilizando el proceso de extrusión termoplástica en la etapa de la preparación del almidón, el secador por aspersion para la producción de las microcápsulas debido a que es el método más utilizado para la encapsulación de sabores, y la trampa de Clevenger para la medición del porcentaje de retención del aceite, técnica llamada "hidrodestilación", en la que se coloca una trampa al final del refrigerante, la cual va separando el aceite del agua condensada, con lo cual se mejora y se facilita el aislamiento del aceite esencial.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Microencapsulación.

La microencapsulación es una forma especial de empacar, separar y almacenar un material en escala microscópica para su liberación posterior bajo condiciones controladas. Las partículas minúsculas o gotitas de casi cualquier material (fase interna) pueden ser encapsuladas dentro de una pared y aisladas de atmósferas dañinas (Pedroza, 2002).

El material que es cubierto se refiere como fase interna y el material que recubre es llamado pared y generalmente no reacciona con el material a encapsular (Balassa y Brody, 1968). La liberación del material encapsulado puede llevarse a cabo por diversos mecanismos, que pueden ser: disolución normal en agua, esfuerzos de cizalla, temperatura, reacciones químicas y enzimáticas o cambios en la presión osmótica.

El término de encapsulación incluye microcápsulas, micropartículas, nanocápsulas y sustancias activas atrapadas. Las cápsulas presentan una variedad amplia de estructuras, como las de geometría esférica con una fase interna continua rodeada por una pared también continua (estructura de partícula simple), mientras que otras pueden tener una geometría irregular y pueden tener fase interna distribuída en una matriz del material de pared (estructuras agregadas), el intervalo de tamaño al que pertenecen, va desde 0,2 hasta 5000 μm (Nakakawa, 1981).

En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de microcápsulas conteniendo diversos tipos de fase interna. En la figura 2 se observa un esquema de microcápsulas con múltiple relleno (Balassa y Fanger, 1971).

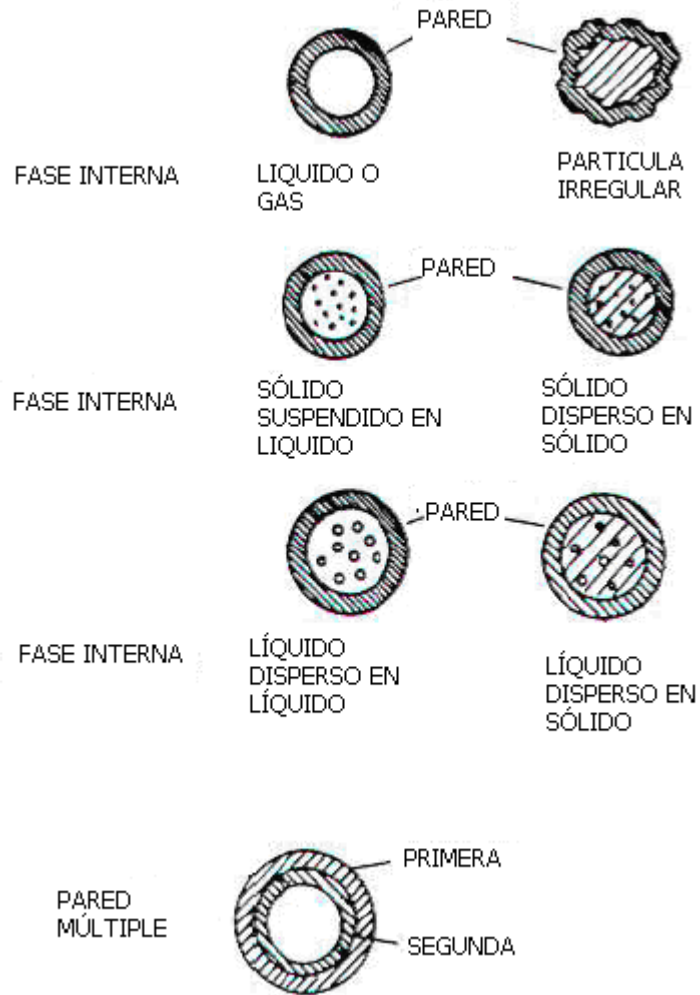


Figura 1. Ilustración de microcápsulas conteniendo diversos tipos de fase interna. (Balassa y Fanger, 1971).

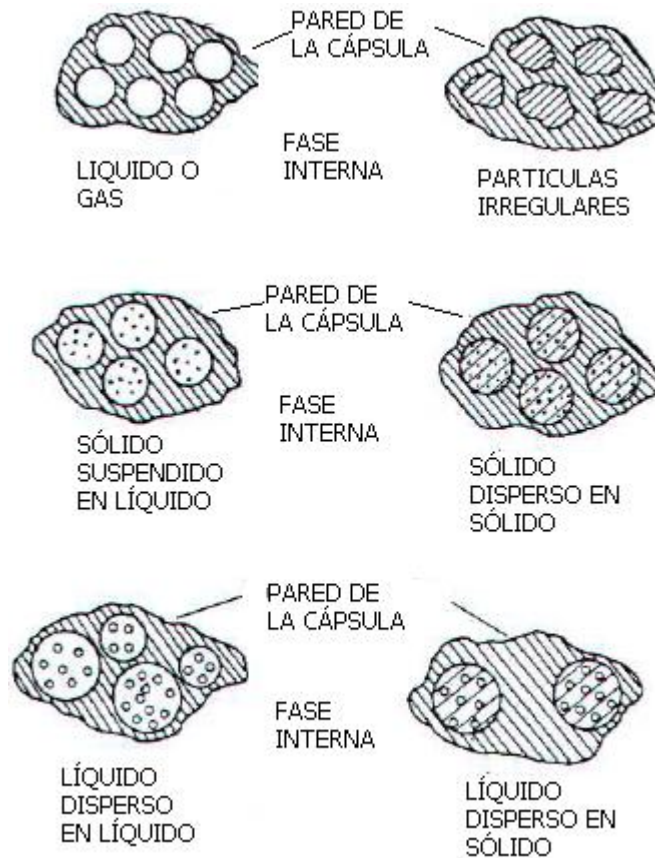


Figura 2. Diagrama esquemático de diversos tipos de microcápsulas con múltiple relleno (Balassa y Fanger, 1971).

El proceso de encapsulación busca la formación de cápsulas con el objetivo de impedir su pérdida, para protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes en el alimento o para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz u oxígeno.

Las microcápsulas han sido barreras contra malos olores y sabores. Las microcápsulas ayudan a que los materiales frágiles resistan las condiciones de procesamiento y empaque mejorando sabor, aroma, estabilidad, valor nutritivo y apariencia de los productos.

La encapsulación puede facilitar la mezcla de ingredientes en un sistema alimenticio (Shahidi y Han, 1993), y de acuerdo con Arshady (1993) mejora la textura (productor cárnico) y evita las interacciones indeseables (separación de ingredientes incompatibles). Esta tecnología tiene vastas aplicaciones en las áreas: farmacológica,

agentes agroquímicos (herbicidas e insecticidas, aditivos alimenticios, material de impresión (papel), adhesivos, células vivas con actividad biológica, industria de cosméticos y perfumes, y en menor escala en industrias de aceites con finalidades lubricantes (Reineccius, 1989).

2.1.1. Historia de la microencapsulación.

El concepto de microcápsula surge de la idealización del modelo celular, en el cual, la membrana que envuelve y protege el citoplasma y los demás componentes ejerce al mismo tiempo otras funciones, como controlar la entrada y salida del material de la célula. De modo semejante, una microcápsula consiste en una fina camada de polímero que actúa como película protectora aislando una sustancia activa (gotas líquidas o sólidas) y evitando los efectos de su exposición inadecuada.

Esa membrana se desintegra con un estímulo específico, liberando la sustancia en el lugar y momento ideales. El material activo también puede estar incluso en una matriz sólida de polímero, formando en este caso una microesfera (Ré, 2000). Según Wendel y Celik (1998), la fabricación de microcápsulas implica el revestimiento de partículas o gotas líquidas con un polímero biodegradable, siendo que el proceso comienza con la preparación de tres fases, el sistema inmisible conteniendo un vehículo líquido, el núcleo conteniendo el relleno y el material de revestimiento o polímero.

Los primeros registros de tentativas de aplicación de la microencapsulación data de los años 30s, en Dayton, Ohio. En 1940 Barret Green realizó su primer trabajo para conseguir un papel copia que no utilizara papel carbono, y en 1942, preparó esferas de gelatina sólida que incluían una fase oleosa en la gelatina coacervada (Vandegaer 1973). Sin embargo, el primer producto con material microencapsulado disponible en el mercado surgió en 1954; la empresa norteamericana National Cash Register fue la pionera en comercializar un papel copia sin carbono, que revolucionaría la industria de formularios. Ese papel recibía una fina capa de microcápsulas (partículas menores que 20mm) conteniendo una tinta sin color, la cual era recubierta con un reactivo incoloro. La presión de la punta del lápiz sobre la superficie del papel rompía las microcápsulas liberando la tinta incolora que, al entrar en contacto con el reactivo se

tornaba colorida produciendo en otra hoja una copia idéntica a la que estaba siendo escrita en el primer papel (Ré, 2000).

En 1950, Southwest Research Institute (San Antonio, Texas) realizó investigaciones con esta tecnología y Dale E. Wuster optó por trabajar con el proceso de atomización del material encapsulante sobre las partículas que eran suspendidas en una columna de aire para recubrir píldoras de uso farmacéutico (gelatina para cápsulas de ingestión oral) (Shahidi y Han, 1993).

Dziedzic, (1988) relata que en la década de los 40s National Research Corp (Boston, Mass) realizó extensas investigaciones de microencapsulación, obteniendo patentes sobre el recubrimiento de compuestos con metales mediante un proceso al vacío. Estas investigaciones servirían de base para iniciar en 1955 trabajos de microencapsulación de partículas abrasivas utilizando agentes humectantes.

2.1.2. Procesos de microencapsulación.

Diversos métodos han sido propuestos para la producción de microcápsulas. En general, estos métodos pueden ser divididos en tres grupos:

(1) Procesos físicos: secado por aspersión, extrusión y recubrimiento por aspersión.

(2) Procesos fisicoquímicos: coacervación simple o compleja y atrapamiento en liposomas.

(3) Procesos químicos: polimerización interfacial e inclusión molecular.

La selección del proceso de encapsulación para una aplicación considera el tamaño medio de la partícula requerida y las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y la sustancia a encapsular, las aplicaciones para el material microencapsulado, el mecanismo de liberación deseado y el costo. En el caso de sabores y aromas, varios métodos han sido desarrollados para encapsularlos y utilizarlos en la industria de alimentos; el secado por aspersión es el que más se utiliza (Popplewell y col., 1995).

2.1.3. Secado por aspersión.

Este método es el más ampliamente usado para encapsular ingredientes alimenticios y es el más económico (Risch, 1995; Ré, 1998).

En el proceso de secado por aspersión, el material de alimentación que es un líquido, se atomiza dentro de una gran cámara, en la cual se introduce aire caliente u otro gas, el líquido es rápidamente evaporado, dejando partículas sólidas que deben ser separadas del aire (Geankopolis, 1999).

Por definición, corresponde a la transformación de un fluido en un material sólido, atomizándolo en forma de gotas minúsculas en un medio de secado en caliente. La distribución del tamaño de las partículas obtenidas por este método es en general menor a 100 μm , aunque hay que destacar que ello depende de las condiciones del proceso. El proceso consiste de la preparación de la emulsión o suspensión del material a encapsular en una solución de encapsulante, la atomización y la deshidratación de las partículas atomizadas. La adecuada selección del atomizador y el agente encapsulante, son factores críticos. Una de las grandes ventajas de este proceso, además de su simplicidad, es que es apropiado para materiales sensibles al calor, ya que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto, de 5 a 30 s (Deasy, 1983).

Los encapsulantes o materiales formadores de pared más utilizados para este método han sido: Carbohidratos (almidón y derivados, maltodextrinas, jarabes de maíz, ciclodextrinas, carboximetilcelulosa y derivados); gomas (arábica, mezquite, alginato de sodio); lípidos (ceras, parafinas, grasas) y proteínas (gelatina, proteína de soya, caseinatos, suero de leche, zeína). Desde luego que el tipo de material encapsulante tendrá influencia en la estabilidad de la emulsión antes de secar, en el tamaño de partícula, en las propiedades de flujo y mecánicas, así como en la vida útil del material deshidratado (Ré, 1998).

Los materiales de pared para encapsulación mediante secado por aspersión deben tener una alta solubilidad en agua, poseer una baja viscosidad y alta concentración, ser emulsificantes efectivos y tener la capacidad de formar películas. La aplicación de las cápsulas desarrolladas por el método de secado por aspersión ha tenido un desarrollo que ha ido desde la manufactura del papel copia sin papel carbón,

hasta insecticidas, encapsulación de sabores y aceites esenciales en la industria alimentaria.

Las principales ventajas del secado por aspersión son: las propiedades y calidad del producto son controladas eficientemente; alimentos sensibles a temperatura, como productos biológicos y farmacéuticos pueden secarse a presión atmosférica y a bajas temperaturas; grandes producciones en operación continua con equipamiento relativamente simple; producción de partículas relativamente uniformes y esféricas con aproximadamente la misma proporción de compuestos volátiles del producto inicial; la eficiencia es comparable a otros tipos de secadores directos y el proceso es de bajo costo. Las desventajas son: falta de flexibilidad de la unidad atomizadora, restricción para la elección de material de pared; el contenido de humedad en la alimentación puede ser grande comparado con la mayor parte de los otros tipos de secadores; todas las impurezas de la alimentación quedan retenidas en el producto (Filková y Mujumdar, 1995).

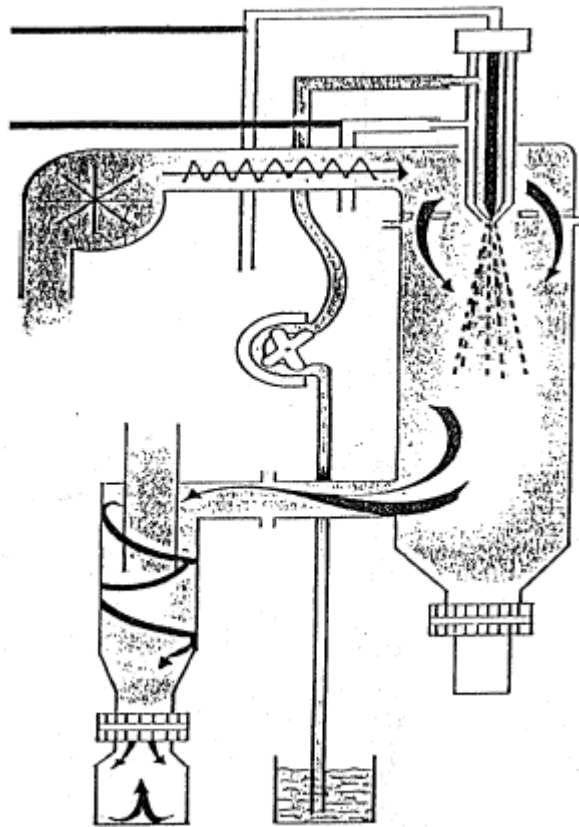


Figura 3. Esquema de un secador por aspersión.

2.1.4. Material de pared.

Una encapsulación eficiente es particularmente dependiente del desempeño del agente encapsulante que debe presentar las siguientes funciones: proteger al componente activo de la oxidación, de la luz, humedad y del contacto con otras sustancias en almacenamiento, prolongar los tiempos de vida de anaquel, prevenir la pérdida de los componentes volátiles encapsulados, obtener un producto final con libre flujo, de fácil manejo y que se incorpore en los alimentos secos (King y col., 1976). Es necesario que el agente encapsulante tenga propiedades emulsificantes, que forme fácilmente la película envolvente, que tenga baja viscosidad en altas concentraciones de sólidos, que presente baja higroscopicidad, sea económico, de sabor agradable y de fácil obtención. Un único material encapsulante no engloba todas estas propiedades, por eso en la práctica se utilizan combinaciones de materiales encapsulantes y/o modificadores. Generalmente se usan como agentes encapsulantes hidrocoloides, gelatinas, gomas vegetales, almidones y proteínas (Shahidi y Han, 1993).

Bakan (1978) observó que escoger el material de pared es el paso inicial en el proceso de la encapsulación y que la composición de este depende primeramente del producto a ser encapsulado y de las características deseadas en el producto final.

Rosenberg y col. (1985) observaron que para conseguir el beneficio de los ingredientes encapsulados es necesario que se escoja correctamente el material de pared y la técnica de encapsulación para el recubrimiento de un determinado material, siendo importante el entendimiento de cómo el material está organizado y protegido por las microcápsulas, los efectos de las condiciones ambientales en la estructura y comportamiento del sistema microencapsulado.

2.2. Goma arábiga.

La goma arábiga es la goma más conocida desde la antigüedad (2.650 a.C). Era utilizada como vendaje en momificación y recientemente como adhesivo en los sellos postales. Es originaria de África (Osman y col., 1993).

Es un hidrocoloide obtenido del exudado de varias especies de árboles de acacia, su estructura química consiste de ácido D-glucurónico, L-ramnosa, D-galactosa y L-arabinosa con una fracción de proteína que es la responsable de las propiedades

emulsificantes de la goma, debido a su extremada solubilidad en agua. La goma tiene una propiedad muy importante y única entre los hidrocoloides naturales la cual puede producir soluciones hasta con un 50% (p/v) donde forma masas gelatinosas similares a las de un gel fuerte de almidón, para ser utilizada como encapsulante de esencias mediante secado por aspersión (Shahidi y Han, 1993).

Esta goma ha sido considerada el patrón de excelencia como material encapsulante de agentes de sabor (Reineccius, 1995). Texturización, formación de películas, emulsificación y propiedades ligantes son algunas de las características de la goma acacia. En confitería, es usada como agente texturizante en productos de gomas y pastillas. También es usado en conjunto con almidones o gelatinas para modificar la textura final del producto (Thevenet, 1978). Esta goma presenta baja viscosidad en soluciones acuosas, formando emulsiones muy estables (Shahidi y Han, 1993). El contenido de proteína de la goma acacia está relacionado con su propiedad emulsificante y varía de 0.09 a 7.5% de acuerdo con Singh Sidhu y Bawa (1998).

En productos con alto contenido de azúcar y baja humedad evita la cristalización de azúcar y ayuda a distribuir homogéneamente la grasa, impidiendo que ésta emigre a la superficie y forme una capa de grasa que pudiera oxidarse fácilmente (Anderson, 1981).

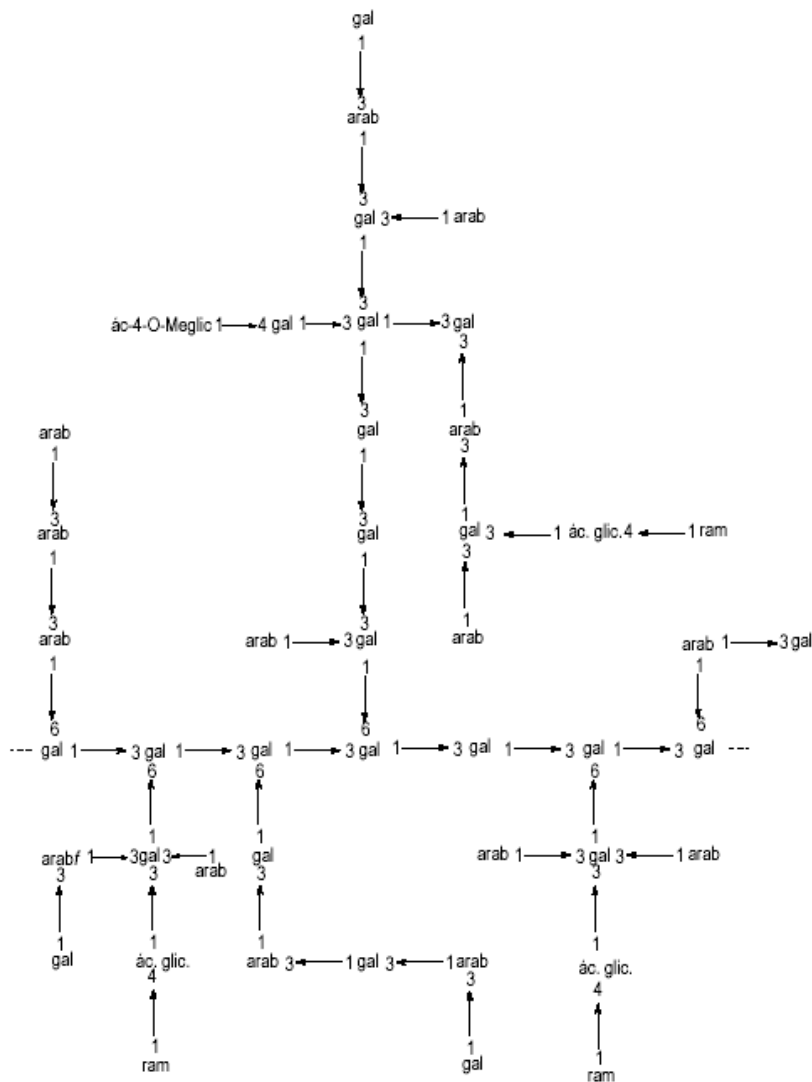


Figura 4. Fragmento de estructura molecular de la goma arábiga.

2.3. Almidón.

El almidón es una mezcla de dos polímeros, amilosa y amilopectina, cuya proporción relativa en cualquier almidón, así como el peso molecular específico y el tamaño de los gránulos, determinan sus propiedades fisicoquímicas y su potencialidad de aprovechamiento en ciertos procesos industriales (Torres y col., 2005). El almidón está compuesto esencialmente de D-glucosa, aunque puede contener otros constituyentes en bajos niveles como los lípidos de 0.5 a 1%, bajos niveles de minerales como fósforo y nitrógeno e inclusive trazas de proteínas, dependiendo de la

fuerza botánica usada para su extracción. En los cereales la mayoría del fósforo está en forma de fosfolípidos.

La amilosa es un polímero considerado esencialmente lineal, mientras que la amilopectina es un polímero altamente ramificado (Hoseney, 1998). Ambos polímeros presentan diferencias en sus propiedades estructurales y funcionales.

La mayoría de los almidones están compuestos de aproximadamente 25% de amilosa y 75% de amilopectina, sin embargo, en almidones modificados genéticamente la proporción de amilopectina puede alcanzar hasta 99% con bajo contenido de amilosa (denominados cerosos) o contenidos entre 50 y 70% de amilosa (almidones altos en amilosa) (Conde, 2003).

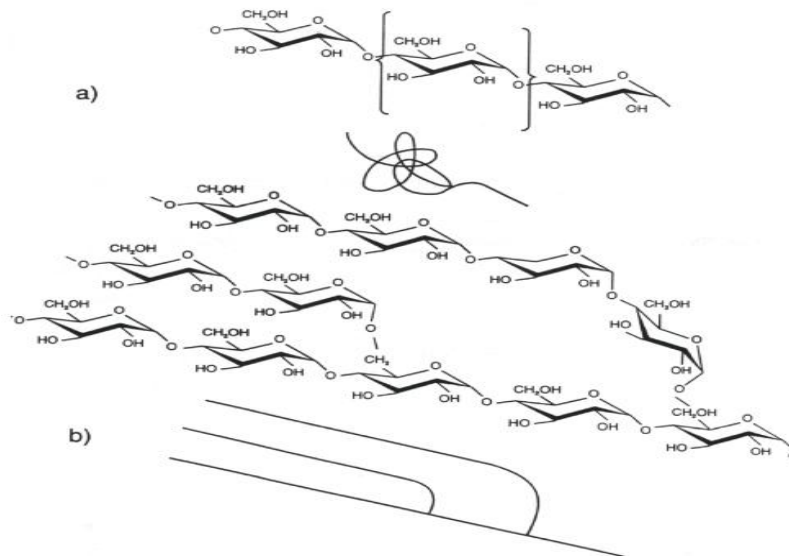


Figura 5. Estructuras moleculares de Amilosa (a) y Amilopectina (b).

2.3.1. Cambios estructurales del almidón por tratamientos hidrotérmicos.

2.3.1.1. Gelatinización.

Los gránulos del almidón son insolubles en agua fría, los cambios que experimenta el almidón se inician al aplicar calor a una suspensión, los cuales son responsables de la funcionalidad única de este polímero en muchos alimentos.

Cuando al almidón se le agrega agua a temperatura ambiente, ésta penetra libremente, pudiendo retener el gránulo cerca del 30% de su peso seco, el gránulo

hincha ligeramente y su volumen se incrementa cerca del 5%. El cambio del volumen y la absorción de agua son reversibles y el calor del sistema está por debajo de la temperatura de gelatinización por lo que no sufrirá cambios. Sin embargo, al ser calentado a temperatura más alta resultan cambios irreversibles (Hoseney, 1998).

El calentamiento de los gránulos del almidón en presencia de agua conduce a una serie de transformaciones irreversibles una vez que se alcanza la temperatura de gelatinización, como son hinchamiento granular (de 3 a 10 veces su propio peso, fusión de cristales, pérdida de birrefringencia, solubilización del mismo debido al colapso del orden molecular dentro del gránulo del almidón y un fuerte incremento en la viscosidad; este fenómeno es conocido como gelatinización (Lai y Kokini, 1991; Akalu y col., 1998).

La temperatura a la cual el almidón empieza a sufrir estos cambios es referida como la temperatura de gelatinización. Esta temperatura varía de acuerdo con la fuente del almidón y su tamaño de partícula. El calentamiento del almidón en agua causa una ruptura de los puentes de hidrógeno entre las cadenas del polímero por tanto debilita al gránulo.

Se cree que el hinchamiento inicial toma lugar en las regiones amorfas del gránulo donde los puentes de hidrógeno son menos numerosos y el polímero es más susceptible a ser disuelto. A medida que la estructura comienza a disolverse, el gránulo se embebe con agua y se hincha. La amilosa se difunde hacia el agua y la amilopectina permanece dentro del gránulo para finalmente perder su estructura. Las estructuras moleculares de los constituyentes del almidón contribuyen al incremento de la viscosidad en el medio (Biliaderis, 1991; Akalu y col., 1998).

El incremento de la viscosidad en las primeras etapas del calentamiento se debe principalmente a la liberación de la amilosa. En las últimas etapas, el incremento continuo de la viscosidad se debe a interacciones del material extragranular y al hinchamiento de los gránulos, haciendo al almidón funcional como ingrediente alimentario. La viscosidad de la pasta alcanza un nivel máximo cuando el mayor porcentaje de gránulos hinchados está presente, lo cual se refiere como pico de viscosidad o viscosidad máxima, además de encontrarse algunos gránulos altamente hinchados, dañados y fragmentados debido a la agitación continua (Thomas y Atwell, 1999).

Al someter una suspensión de almidón a un ciclo de temperatura (mayor de 90°C) y a esfuerzo mecánico constantes, los gránulos se desintegran. Las moléculas de amilosa generalmente lixivian dentro de la solución y sufren un alineamiento, ocasionando gran disminución en la viscosidad (Beta y col., 2001). Este fenómeno a menudo es conocido como viscosidad mínima, el cual está gobernado principalmente por la ruptura de los gránulos y el alineamiento de la amilosa.

2.3.1.2. Gelación.

Ambos polímeros, amilosa y amilopectina pueden formar un gel, aunque la gelación de la amilosa se lleva a cabo mucho más rápido que la de la amilopectina, la gelación de la amilosa implica una fuerte tendencia a reasociarse a través de la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas adyacentes, formando redes por la asociación entre las cadenas de la misma.

Ambos polímeros a partir del almidón gelatinizado se reasocian e incrementan la rigidez entre y dentro de los gránulos hinchados. La amilosa usualmente gelifica fuera del gránulo inmediatamente después de la gelatinización. La amilopectina generalmente permanece dentro del gránulo hinchado, donde lentamente recristaliza. Los geles de almidón se sitúan en la categoría de geles compuestos, donde los gránulos hinchados ricos en amilopectina están embebidos en una red de amilosa (Biliaderis, 1991).

En diversos almidones, la textura y la viscosidad de la pasta resultante cambian cuando es enfriada. La pasta o el gel se forman en función del contenido de amilosa; en general, a mayor contenido de amilosa, mayor firmeza del gel. Un gel firme es, a menudo, el resultado de reasociaciones no covalentes de moléculas de amilosa después del calentamiento. De forma general, la amilopectina es la responsable de la absorción de agua, y por tanto, del hinchamiento del gránulo del almidón, mientras que la amilosa actúa solamente como un diluyente provocando que se produzca la retrogradación una vez que es liberada al medio acuoso y que éste es enfriado (Thomas y Atwell, 1999).

2.3.1.3. Retrogradación.

Los polímeros de almidón solubilizados y algunos fragmentos granulares insolubles tienen la tendencia a reasociarse después del calentamiento. Esta reasociación es referida como retrogradación, la cual ocurre cuando las cadenas de amilosa comienzan a reasociarse en una estructura ordenada. En esta fase inicial, dos o más cadenas de amilosa pueden formar un simple punto de unión el cual puede desarrollarse posteriormente en regiones más extensivamente ordenadas. Finalmente, bajo condiciones favorables, aparece un orden cristalino (Thomas y Atwell, 1999).

La retrogradación se manifiesta por la formación de precipitados o geles y afecta a la textura, aceptabilidad y digestibilidad de los alimentos que contienen almidón. Con el tiempo, el gel llega a ser gomoso y tiene una tendencia a liberar agua. Esta liberación de agua es referida como sinéresis. Como se ha mostrado, la retrogradación consiste en dos procesos: a) gelación de las moléculas de amilosa exudadas del gránulo durante la gelatinización y b) recristalización de la amilopectina (Biliaderis, 1991).

Los gránulos de almidón nativo, en los alimentos crudos, son menos digeribles, con relación a los almidones gelatinizados que son más fáciles de digerir. A medida que el gel enfría, experimenta transformaciones que conducen a una estructura parcialmente cristalina, lo que resulta en la formación de un almidón retrogradado que inclusive puede ser afectado por factores como temperatura de gelatinización, agitación o pH. El almidón retrogradado así como el almidón nativo son poco digeribles (García y col., 1999).

La gelatinización del almidón es un proceso obligado como un pre-tratamiento para convertir el almidón nativo a diferentes productos procesados como maltodextrinas, glucosa y alcohol (Biliaderis, 1991). Muchos factores han contribuido para nuevas aplicaciones en el desarrollo de nuevos productos a base de almidón, debido a los cambios funcionales que presenta durante el procesamiento de alimentos (Conde, 2003).

Una forma de procesar alimentos es a través de extrusión termoplástica, la cual afecta al gránulo de almidón; dependiendo del contenido de humedad, los almidones

pueden experimentar gelatinización, fusión y fragmentación dependiendo de las condiciones a las que se sometan (Lai y Kokini, 1991).

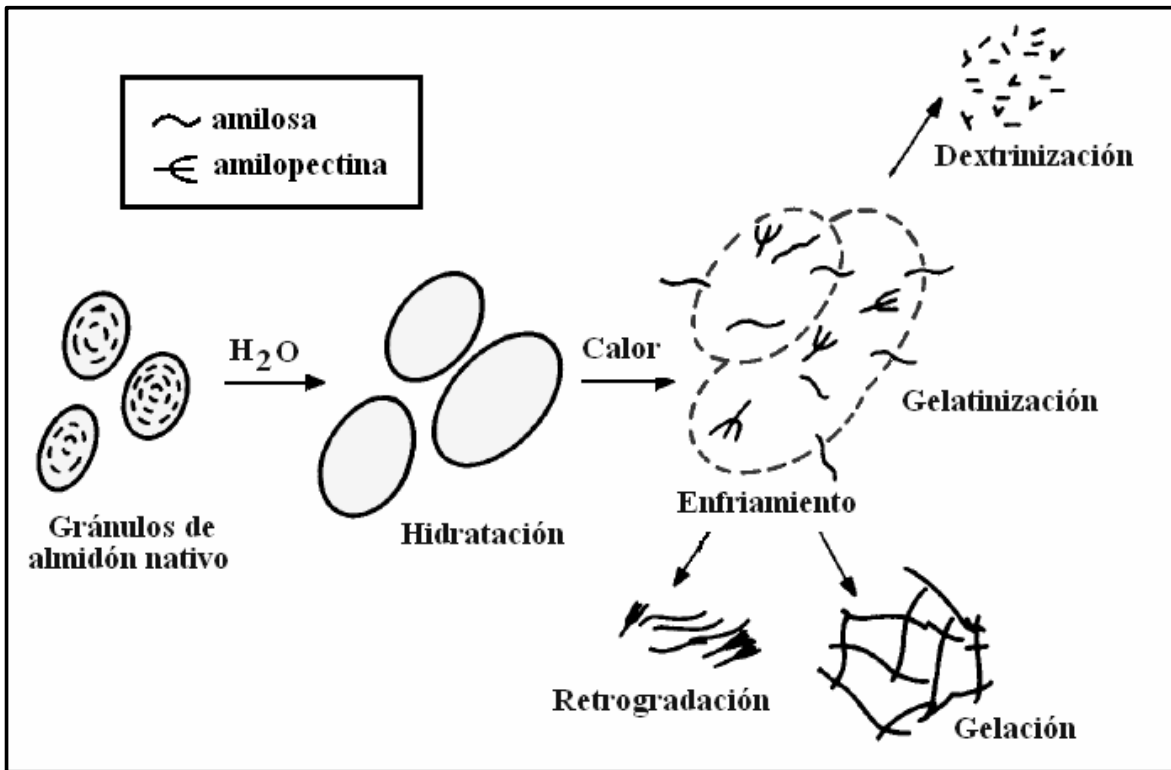


Figura 6. Cambios que se presentan durante la gelatinización y gelación.

2.3.2. Tipos de almidón.

La mayoría de las actividades de investigación y desarrollo de la industria de almidón han sido enfocados hacia la modificación de los almidones para minimizar las propiedades indeseables y optimizar las deseables de acuerdo al área comercial particular al cual es dirigido.

2.3.2.1. Almidón nativo.

Los almidones nativos de diferentes fuentes vegetales presentan propiedades únicas que en gran medida son utilizadas por los procesadores de alimentos para necesidades específicas. Sin embargo, los almidones nativos presentan ciertas limitaciones funcionales en el amplio rango de aplicaciones de la industria alimentaria

ya que éstas requieren que los almidones sean capaces de tolerar una amplia gama de técnicas de procesamiento, distribución, almacenamiento y condiciones finales del producto (Thomas y Atwell, 1999).

En los procesos industriales donde éste funciona como aditivo o materia prima, pueden usarse en su forma nativa, es decir, sin haber mediado algún tratamiento de estabilización o modificaciones previas (Aparicio, 2003). Los almidones nativos representan para la industria un elemento abundante, económico y de fácil obtención ya que son espesantes aceptables para alimentos preparados en una sola etapa de cocimiento y consumo. Sin embargo, los almidones nativos tradicionales han limitado su uso en el sector alimentario debido a que pierden integridad durante su procesamiento (Light, 1990).

Cuando se calientan mezclas acuosas de almidones nativos, los gránulos se hinchan rápidamente causando con ello una rápida elevación de la viscosidad y el gránulo se rompe causando que la viscosidad disminuya (Light, 1990). Además, al enfriar dispersiones previamente cocinadas, se vuelven pastas de consistencia débil, cohesivas o bien, geles que a menudo experimentan retrogradación. Los almidones nativos presentan picos estrechos de viscosidad y tienen baja tolerancia a los procesos, además, en el caso de almidones para uso alimenticio producen texturas indeseables (BeMiller, 1993). En muchos casos, el almidón nativo podría dar un producto económico aunque de calidad pobre.

2.3.2.2. Almidones Modificados.

El almidón nativo requiere ser modificado para desarrollar características funcionales deseables, tales como solubilidad, textura, adherencia, dispersión, y tolerancia al calor (Kim y col., 1999). Una desventaja del uso de los productos derivados de almidón para sustituir la goma Arábica en ciertas aplicaciones, es que éstos son menos estables durante el almacenamiento. Estos derivados de almidón exhiben una vida de anaquel más corta y deficiente estabilidad al congelamiento-descongelamiento con relación a la goma Arábica debido al fenómeno de retrogradación. La retrogradación ha sido parcialmente superada en ciertas aplicaciones derivatizando químicamente el almidón, haciendo reaccionar el almidón con un agente químico para

introducir sustituyentes con grupos como hidroxipropilo, fosfatos o acetatos, tendientes a estabilizar la molécula del almidón durante el almacenamiento, evitando la asociación entre moléculas, o porciones de la misma molécula, de tal modo que se reduce la tendencia del almidón a perder su capacidad de hidratación.

El almidón se empleó durante mucho tiempo como encapsulante, no obstante uno de los problemas para su uso fue su susceptibilidad a oscurecimiento por reacciones de Maillard durante el procedimiento de encapsulación, dando como resultado sabores inaceptables, aromas y colores indeseables. El uso de oxidación y otras técnicas de modificación de almidones ha resuelto estos problemas (Thomas y Atwell, 1999).

2.3.2.2.1. Tipos de modificación del almidón.

De acuerdo con Light (1990), los almidones se modifican por vía química, física o por hibridación. Las modificaciones químicas incluyen procesos como la conversión, las ligaciones cruzadas, la estabilización (sustitución) y la adición de grupos lipofílicos, los productos con estas modificaciones son usados principalmente en la encapsulación o estabilización de emulsiones.

2.3.2.2.1.1. Modificaciones por sustitución.

Para minimizar o prevenir la retrogradación de almidón, el polímero es sustituido o estabilizado introduciendo grupos monofuncionales químicos que impiden una reasociación de las moléculas de amilosa, produciendo ésteres de almidón. La sustitución disminuye la temperatura de gelatinización y estabiliza el almidón previniendo la retrogradación. Los almidones sustituidos son particularmente útiles en alimentos refrigerados o congelados.

a. Almidones Succinatados. La modificación del almidón mediante ácidos dicarboxílicos anhídridos a ésteres de almidón, conteniendo grupos hidrofílicos e hidrofóbicos mejora las propiedades de emulsificación y también pueden ser usados eficientemente para encapsulación después de ser hidrolizados mediante extrusión (Murúa-Pagola y col., 2007). Los almidones OSA confieren al almidón propiedades

emulsificantes debido a la adición de una dualidad funcional de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (Tesch y col., 2002). Con la incorporación de grupos hidrofóbicos en una molécula de almidón normalmente hidrofílica, el almidón modificado adquiere propiedades de superficie activa las cuales son útiles para estabilizar emulsiones de aceite/agua. A diferencia de los surfactantes típicos, los ésteres del almidón succinatado forman películas fuertes en la interface de aceite/agua, proporcionando a la emulsión resistencia a la reaglomeración. Las emulsiones preparadas con almidones OSA han encontrado amplias aplicaciones como agentes encapsulantes sin conferir sabor, ya que presentan una buena retención de volátiles de diferentes sustancias como aceites, perfumes, sabores, fragancias y vitaminas en formulaciones secadas por aspersión (Varavinit y col., 2001). La FDA ha aprobado el tratamiento del almidón con un máximo de anhídrido n-octenil-succínico del 3%. Esto corresponde a un grado de sustitución de 0.02. Ha sido reportado (Reineccius, 2006) que el almidón modificado obtenido mediante este tratamiento es superior a la goma Arábica en propiedades de emulsificación y en la retención de sabores volátiles durante el secado por aspersión. Los almidones modificados OSA son extensivamente usados en el secado por aspersión, sin embargo presentan costos elevados. Una primera generación de estos almidones fue preparada asperjando el anhídrido sobre el almidón, para después esterificarlo y dextrinizar el gránulo de almidón en una cámara caliente (Porzio, 2004). El almidón dextrinizado resultante de esta modificación presentó una excelente capacidad emulsificante y buenas propiedades de solubilidad-viscosidad en solución, aunque adquirió un color oscuro e impartía un sabor remaneciente.

b. Almidones Fosfatados. Los almidones fosfatados monoésteres son derivados aniónicos que producen dispersiones con altas viscosidades, claras y más estables con relación a los almidones no modificados. Durante la fosfatación del almidón la introducción de los grupos negativamente cargados del fosfato reduce asociaciones de intercambio y facilita la hidratación del almidón. El almidón es fosfatado generalmente mediante calentamiento en la presencia de agentes químicos tales como tripolifosfato de sodio (TFS) y trimetafosfato de sodio (TMS).

El almidón fosfatado resulta en una pasta clara con solubilidad incrementada, capacidad de hinchamiento y estabilidad al congelamiento-descongelamiento (Lim y Seib 1993, Solarek 1989). Ha sido reportado por Sitohy y col. (2000) que un almidón fosfatado con un bajo grado de sustitución fue altamente soluble en agua, lo cual se puede atribuir a la mutua repulsión entre la carga negativa de los grupos fosfatos en la molécula de almidón, lo que puede reducir las fuerzas de atracción intermoleculares.

La FDA regula el fósforo incorporado al almidón de acuerdo con el agente fosfatante usado. Para el almidón modificado con tripolifosfato de sodio se ha establecido para el fósforo un límite de 0.4% (Code of Federal Regulation 1991). En los últimos años la fosfatación de almidón por extrusión ha tenido importantes progresos. Se han reportado varias aplicaciones de almidón fosfatado por extrusión en alimentos diferentes a la encapsulación (San Martín-Martínez, 2004). Murúa-Pagola y col. (2007) reportaron el uso de almidón de maíz ceroso fosfatado por extrusión como agente encapsulante de sabores.

c. Almidones Acetilados. La acetilación de almidón es una modificación química conocida por más de un siglo (De Graaf y col., 1998), en la que parte de los grupos hidroxilos del monómero de glucosa son esterificados con un grupo etano. Su uso se basa en sus propiedades para formar películas, su adhesividad, su uso como estabilizante y texturizante aunque no se ha reportado su uso como agente encapsulante. Existen varios métodos para la preparación convencional de almidones acetilados que comprenden el tratamiento del almidón granular con ácido acético o anhídrido acético, con o sin la presencia de un catalizador como ácido acético, piridina, ácido sulfúrico, o una solución acuosa alcalina. (Phillips y col., 1999). Los almidones acetilados pueden tener bajos o altos grados de sustitución (GS). El GS es determinado por el número de grupos hidroxilo que se encuentran libres en las unidades de glucosa de la amilosa o la amilopectina. Hui y col. (2008) prepararon almidones acetilados de maíz con diferentes grados de sustitución usando anhídrido acético variando las temperaturas de reacción.

2.3.2.2.1.2. Modificaciones por conversión.

Los métodos de conversión más comunes en la industria incluyen la hidrólisis ácida, oxidación, piroconversión y conversión enzimática. Las propiedades de los almidones convertidos pueden variar ampliamente dependiendo del tipo de almidón base utilizado y del proceso de conversión (Thomas y Atwell, 1999).

a. Conversión por hidrólisis ácida. Este tipo de modificación se realiza normalmente con suspensiones de almidón entre el 36 y el 40% de sólidos, calentándolas a temperaturas entre los 40 y los 60°C (inferiores a las temperaturas de gelatinización del almidón), adicionando ácido mineral (clorhídrico, sulfúrico, etc.) y agitando por períodos de tiempo de más de una hora. Cuando la viscosidad o el grado de conversión deseados se alcanzan, el ácido es neutralizado y el almidón es recuperado por filtrado o por centrifugación, lavado y secado (Wurzburg, 1986). Durante el proceso, el ácido hidroliza los enlaces glucosídicos, acortando las cadenas que componen la estructura del almidón. Las regiones amorfas son las más accesibles para que el ácido penetre e hidrolice las cadenas más accesibles de amilopectina. El proceso de conversión produce un almidón con polímeros de peso molecular reducido y menor viscosidad, aumentando el índice de solubilidad en agua del almidón empleado. Es práctica común usar almidones que han sido convertidos para aplicaciones que utilizan altos contenidos de almidón, tales como caramelos y recubrimientos en alimentos (Wurzburg, 1986).

b. Conversión por oxidación. Los almidones en alimentos pueden ser modificados por agentes oxidantes bajo condiciones controladas. Dependiendo de la cantidad y tipo de reactivo utilizado, esta modificación es clasificada como blanqueamiento u oxidación. Para llevarla a cabo, se utiliza hiperclorito de sodio y otros agentes.

Los almidones comerciales oxidados retienen su morfología granular original y son insolubles en agua fría. Estos almidones se caracterizan por un color más blanco con respecto al almidón nativo, una claridad de pasta mayor y una baja viscosidad que es estable durante el almacenamiento. Algunos de los enlaces glucosídicos en

alimentos oxidados se hidrolizan durante la oxidación y son introducidos bajos niveles de grupos carboxílicos o carbonílicos. El nivel relativo de estos grupos depende de las condiciones de reacción. Se ha observado que los grupos carboxílicos son responsables particularmente de la estabilidad en la viscosidad de la pasta.

Los almidones oxidados están siendo reemplazados por otras alternativas “libres de cloro”, particularmente en la industria del papel. En la industria alimentaria son ampliamente usados en empanizados de una gran variedad de alimentos como pollo y pescado, y en emulsiones de carnes y vegetales. Este tipo de almidones presentan buena adhesión al alimento y una textura crujiente después de freír (Thomas y Atwell, 1999).

Se ha reportado el uso de almidón oxidado como un sustituto de goma arábica para encapsulación de sabores. Los almidones oxidados fueron preparados con almidón de maíz y almidón ceroso de amaranto bajo condiciones apropiadas para el desarrollo óptimo de formación de películas.

Estos almidones modificados fueron comparados con goma arábica y con un sustituto de ésta goma para encapsular vainillina y los resultados obtenidos sugieren el uso de almidones oxidados como sustitutos de goma arábica para encapsulación de sabores. Estos almidones muestran ventajas al no ser higroscópicos además de que presentan una eficiencia de encapsulación similar (Chattopadhyaya y col., 1998).

c. Almidón modificado comercial. Algunos de los encapsulantes que se comercializan a nivel comercial, son CAPSUL (derivado de maíz ceroso), CAPSULTA (encapsulante puro de yuca), HI-CAP ®100 (derivado de maíz ceroso, usado para encapsular sabores, vitaminas y especias con carga de aceite hasta de 40%). Otros son N-LOK (a base de maíz ceroso) y HYLON VII (almidón con alto contenido de amilosa).

Entre los más utilizados en el proceso de microencapsulación, se encuentran las dextrinas y las maltodextrinas. Las dextrinas son formadas por calentamiento de almidón en presencia de ácidos o bases, y comparadas con almidones no modificados, mejoran las características de solubilidad y viscosidad. Las dextrinas derivadas de la oxidación de almidón fueron de los primeros agentes encapsulantes utilizados con éxito (Evans y Herbst, 1964).

Las maltodextrinas se obtienen al utilizar ácido o enzimas para hidrolizar el almidón en oligómeros solubles que son después derivatizados (Porzio, 2004); son acarreadores que tienen poco sabor, económicas, altamente solubles y pueden mejorar la vida de almacenamiento de aceites esenciales de cítricos. No poseen propiedades emulsificantes, aunque pueden ser usadas conjuntamente con almidón modificado o goma arábiga como un compuesto de dilución para reducir costos y optimizar la encapsulación (Yañez y col., 2002).

2.3.2.2.1.3. Modificación Química de Almidón usando el proceso de extrusión termoplástica.

El uso de extrusores como reactores para la modificación de biopolímeros con ácidos, álcalis, y enzimas ha sido exitoso (Brown y col. 1988). Mediante la selección de las variables de proceso es posible obtener diversos grados de conversión, derivatización y viscosidad con bajos niveles de contenido de agua. El empleo de enzimas conjuntamente con extrusión (licuefacción termomecánica, enzimática) agiliza el proceso y lo hace más selectivo dependiendo del tipo y grado de modificación que se desee obtener. Las condiciones de extrusión pueden convertir el almidón granular y semicristalino en un material dextrinizado y con baja viscosidad. El desarrollo de extrusores de doble tornillo ha superado las limitaciones de los extrusores de tornillo simple, entre las que se incluyen un mejor control de flujo del material procesado, menor deslizamiento del producto dentro del extrusor, mejor control de las variables de proceso y del tiempo de residencia, transferencia térmica superior, mejor mezclado, mayor flexibilidad, menores costos de paro y arranque, escalable y permite el procesamiento de polímeros con alta viscosidad y bajos contenidos de humedad (Gordon, 2000).

La alta eficiencia y las altas velocidades de las reacciones de modificación realizadas en el extrusor de doble tornillo, comparado a los procesos en sistema de lotes, son particularmente significativas. Sin embargo, la investigación relacionada con la modificación del almidón usando la extrusión reactiva con extrusores de doble tornillo está en sus inicios, principalmente en el entendimiento de los mecanismos que inducen

diversas modificaciones en los polímeros y la manera más eficiente de controlar estos procesos (Brown y Orlando, 1988).

Seker y col. (2003) reportaron que el fósforo fue ligado al almidón durante la extrusión en menos de 2min mientras que el tiempo usando el método convencional por lotes fue 400 veces más lento (Graf De y col., 1995), y también a diferencia del proceso de extrusión también requiere secado de la dispersión de almidón y mantenerlo a altas temperaturas durante 2h. La mezcla de ácido adípico y anhídrido acético generalmente es usada para formar adipatos di-almidón. El ácido adípico reacciona con el almidón y produce principalmente almidones con ligaciones cruzadas así como mono-derivados (Wurzburg, 1986; Mali y Grossman, 2001).

Murúa-Pagola y col. (2007) desarrollaron almidones acetilados y succinatados preparados en suspensión e hidrolizados por extrusión, utilizando un extrusor de tornillo simple. Los almidones modificados exhibieron baja viscosidad y alta solubilidad en agua.

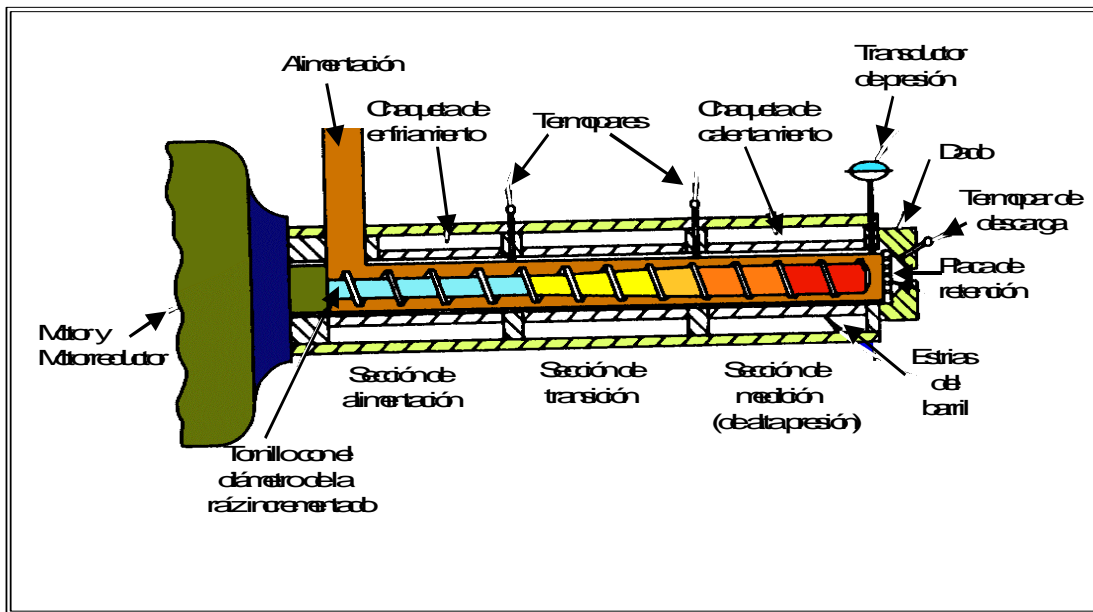


Figura 7. Partes de un extrusor.

2.3.2.4. Almidón de yuca.

El almidón es uno de los principales componentes de la yuca y de otras raíces y tubérculos, se encuentra almacenado en gránulos y se extrae utilizando un proceso de disolución en agua y filtrado con mantas. Su composición química es básicamente de amilosa y amilopectina, dos carbohidratos de estructura diferente, que son los que le dan las propiedades funcionales al almidón. Ambos se encuentran en proporciones diferentes dependiendo de donde se obtenga el almidón y de otras variables.

El almidón de yuca también se conoce como Tapioca y es utilizado en la industria alimentaria como ligante de agua, coadyuvante de emulsificantes, fuente de carbohidratos, espesante y agente texturizante. Es un polvo fino de color blanco, con aproximadamente un 13% de humedad como máximo y un pH cercano a 6. El almidón natural necesita de la aplicación de calor para que se hidrate. El grado de hidratación depende del pH, temperatura y tiempo. Cuando se hidrata y se dispersa en agua caliente se forma un compuesto de color claro que tiene un sabor suave; cuando se enfría puede formar un gel débil. Si se calienta por tiempo prolongado y en condiciones ácidas, el almidón pierde sus habilidades espesantes.

Por sus propiedades se puede utilizar en la industria alimentaria para alimentos extrudidos y en rellenos de pastel. También se utiliza como espesante en alimentos naturales y alimentos que no son sometidos a procesos rigurosos. También se utiliza en alimentos para bebés.

El almidón de yuca se puede usar para sustituir parcialmente el almidón de maíz y de papa en algunos procesos como en la obtención de jarabes de glucosa y en todos los tipos de almidones modificados (Herrera, J., 1992).

2.3.3. Liberación del ingrediente activo.

Una de las mas importantes propiedades de la microencapsulación es la liberación gradual del material activo a tasas controladas (Versic, 1988). La liberación de un material de relleno de una microcápsula puede ocurrir de diferentes formas. No existe un tipo de curva de liberación que satisfaga todas las necesidades. Además de eso, los datos de liberación reales tienden a desviarse de las curvas de liberación idealizadas. La liberación puede ocurrir de diferentes formas, pudiéndose representar

cuatro modelos teóricos de liberación; el primero considera la existencia de un mecanismo de “disparo” que inicia la liberación siendo que generalmente este disparo se da por la presencia de una fuerza externa de factores como luz, calor, pH y degradaciones químicas de la cápsula; el segundo mecanismo asume que la pared de la cápsula actúa como reservorio, suponiendo que la tasa de liberación es constante; el tercer modelo presupone una migración a través de la pared, pero considera un efecto adicional de liberación ocasionado por pequeños rompimientos en la estructura de la cápsula; el cuarto modelo considera la pared como una membrana semipermeable, selectiva a diferentes masas moleculares (Thies, 1995).

Entre los varios mecanismos de liberación se incluye el proceso de fractura, donde la cobertura puede ser fracturada por fuerzas externas como presión o cizallamiento; por fuerzas internas a través de la difusión donde un gradiente de concentración hace que ocurra una transferencia de masa de un medio más concentrado a uno menos concentrado a través de biodegradación que consiste en la liberación enzimática del material activo, siendo muy utilizada en la degradación de coberturas de lípidos (Yazaw y col., 1974).

La comparación entre los materiales obtenidos por diferentes procesos de encapsulación es realizada por diversos métodos analíticos, siendo la prueba de disolución uno de los más usados, porque presenta una comparación cuantitativa de las solubilidades de diferentes materiales (Wendel Celik, 1998). Para un buen desempeño de los encapsulados la liberación de 60 a 70% del relleno debe ocurrir dentro de un rango de 15 minutos (Meyers, 1995).

III. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día en la industria alimentaria, en particular la que se dedica al desarrollo de aditivos se ha empleado la ventaja que tienen los almidones para ser modificados de forma específica y conferirle propiedades funcionales para obtener una mejor apariencia, estabilidad, sabor y textura del producto final, además de su bajo costo comparado con el de otros encapsulantes comerciales. Sin embargo, los métodos convencionales de modificación de almidón requieren reactivos en exceso que pueden causar contaminación ambiental. La tecnología de extrusión es un proceso que emplea altas temperaturas en cortos tiempos sin la generación de efluentes y que proporciona múltiples ventajas en la modificación de almidones para su uso como material encapsulante.

Por otro lado, el creciente empleo de sabores en la industria de alimentos junto con la inestabilidad característica de sus compuestos volátiles, tornó necesario el desarrollo de nuevas técnicas para reducir dicha inestabilidad y prolongar la vida útil de estos compuestos sensibles. De acuerdo a estas necesidades, la microencapsulación pasó a ser la alternativa más viable para afrontar dichos problemas.

IV. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Preparación y caracterización de almidón de yuca fosfatado por extrusión termoplástica para su uso como agente encapsulante de D-limoneno.

4.2. Objetivos particulares.

1. Modificar el almidón de yuca mediante hidrólisis, fosfatación y adición de NaOH por extrusión termoplástica utilizando como agentes fosfatantes: metafosfato de sodio, tripolifosfato de sodio y una mezcla de ambos de acuerdo al diseño experimental.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los almidones modificados.
3. Seleccionar los almidones modificados con mejor potencial para encapsular de acuerdo a la caracterización fisicoquímica de los almidones seleccionados.
4. Preparación de microcápsulas de D-limoneno mediante el método de secado por aspersion, utilizando almidones modificados seleccionados obtenidos. Se prepararan cápsulas con Capsul® y Goma arábica como referencia.
5. Caracterizar las microcápsulas obtenidas.
6. Estudiar la estabilidad de la fase interna encapsulada de D-limoneno con almidón fosfatado y goma Arábica durante el almacenamiento (56 días) a una humedad relativa de 32%, así como el estudio de formación de los productos de oxidación en las microcápsulas, utilizando la técnica de extracción headspace y análisis por cromatografía de gases y detección de espectrometría de masas.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Materia prima.

Para los experimentos se utilizó almidón de yuca marca Alquimia Mexicana, S. de R.L. donada por Cinvestav unidad Querétaro, como materia prima para llevar a cabo las modificaciones químicas de fosfatación con tripolifosfato de sodio (TPS) de grado reactivo marca Sigma-Aldrich Inc., St. Louis MO., USA. Se utilizó como testigo la goma Arábica y el almidón modificado Capsul marca Synth. Como fase interna se utilizó D-limoneno (95% de pureza, adquirido de Cargill Citrus LTDA, Brasil).

5.1.1. Caracterización físico-química del almidón nativo.

5.1.1.1. Determinación del contenido de humedad.

El contenido de humedad fue determinado por el método gravimétrico sugerido por la AOAC (1997), que consiste en pesar 5g de muestra y colocarlos en una estufa por un período de 4 horas o hasta que la masa de la muestra no registre variación. La determinación fue realizada por triplicado.

5.1.1.2. Determinación del contenido de cenizas.

La determinación del contenido de cenizas fue realizada de acuerdo con la técnica de la AOAC (1997). Para tal determinación se pesaron 3g de almidón en cápsulas de porcelana (previamente pesadas en balanza analítica) y llevadas a una mufla donde permanecieron a 550°C por un período de 2 horas (hasta la completa incineración de la muestra). A continuación, las cápsulas conteniendo la muestra fueron colocadas en un desecador con sílica donde permanecieron hasta llegar a temperatura ambiente, para posteriormente ser pesadas nuevamente en balanza analítica. La determinación fue realizada por triplicado.

5.1.1.3. Determinación del contenido de proteínas.

Se determinó por el método de Kjeldahl de acuerdo con la AOAC (1997), por triplicado.

5.2. Modificación de Almidón.

5.2.1. Hidrólisis Ácida.

Como primera etapa de la modificación de los almidones de yuca para su empleo como agentes encapsulantes, se llevó a cabo una hidrólisis ácida del almidón nativo. El almidón fue hidrolizado en una suspensión al 40% de sólidos con ácido clorhídrico (HCl) a una concentración del 3.4% con respecto a los sólidos de almidón. La hidrólisis se realizó a una temperatura de 50°C, manteniéndose en agitación constante durante 6 h. Se ajustó el pH a 5.0 con una solución de NaOH (10%) y la suspensión fue centrifugada (6000 rpm, 10 min, centrífuga refrigerada Hermle Labortechnik, Germany).

Posteriormente, el sedimento se recuperó y la pasta de almidón fue secada en una estufa a 45°C durante 24 h. El almidón fue molido en un molino de martillos (Pulvex México, modelo 2000) y tamizado en una malla número 60 con abertura de 250 µm.

5.2.2. Modificación química del almidón por extrusión.

El almidón de yuca hidrolizado se acondicionó a un porcentaje de humedad y fue guardado a 4°C durante 12 h en bolsas de polietileno para su posterior fosfatación por extrusión como se describe más adelante.

5.2.3. Fosfatación por extrusión.

La fosfatación se llevó al cabo por extrusión termoplástica en un extrusor de laboratorio de tornillo simple, diseñado y manufacturado por Cinvestav-IPN, con Tripolifosfato de Sodio, Trimetafosfato de Sodio y mezclas (99% TPS y 1% TMS) de acuerdo a la metodología descrita por Chang y Lii (1992) con algunas modificaciones, utilizando 4.18% de agente fosfatante. El almidón hidrolizado se acondicionó al 16% de humedad asperjando directamente una solución de Tripolifosfato de Sodio, Metafosfato

de Sodio o sus mezclas (de acuerdo al diseño experimental), en conjunto se agregó el porcentaje correspondiente de NaOH (0.025, 0.050 y 0.075%), de acuerdo con el método de Nabeshima y col. (2000).

Las temperaturas del barril fueron 60-70°C y 100°C para la zona de alimentación y de transición respectivamente, la temperatura de salida varió de acuerdo con el diseño experimental. Se utilizó una velocidad de tornillo de 80 rpm, una velocidad de alimentación de 30 rpm, relación de compresión del tornillo de 3:1 y un dado con un diámetro de salida de 4.0 mm. Las muestras extrudidas fueron pulverizadas en un molino de martillos (Pulvex México, modelo 200) y cribadas usando una malla de 250 µm.

5.3. Caracterización de los almidones modificados.

5.3.1. Índice de expansión (IE)

El índice de expansión de los productos extrudidos se determinó de acuerdo al método propuesto por Jin y col. (1994), dividiendo el diámetro promedio del producto extrudido entre el diámetro interior del dado de salida del extrusor, para lo cual se utilizó un vernier digital (Mitutoyo Corp., modelo CD-6 C5). Se realizaron 10 determinaciones por tratamiento y se reportó el valor promedio.

5.3.2. Densidad aparente (DA)

La densidad aparente se determinó en los productos extrudidos de acuerdo a lo reportado por Gujska y Khan (1990). Se pesaron piezas de aproximadamente 5 cm, previamente deshidratadas (45°C por 24 horas). Se midieron el diámetro y la longitud de los extrudidos de 10 piezas. El volumen aparente (V) fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$V = \left(\frac{\pi \cdot d^2 \cdot l}{4} \right)$$

Donde, d = diámetro promedio del producto extrudido (mm), l = longitud del producto extrudido (mm). La densidad aparente (g/cm^3) se calculó dividiendo el peso (g) de la pieza entre su volumen aparente (cm^3).

5.3.3. Índice de solubilidad en agua (ISA) e índice de absorción de agua (IAA).

Se realizaron mediante el método de Anderson y col. (1969). Se realizaron 3 repeticiones para cada análisis y los valores se reportaron como un promedio. Se pesaron exactamente 2.5 gramos de muestra en un tubo de centrifuga de 50ml y se adicionaron 30ml de agua destilada con una pipeta. Los tubos se mantuvieron a una temperatura de 30°C y en agitación constante durante 30 minutos. Las muestras se centrifugaron a 6000 rpm durante diez minutos. Se registró el peso del residuo sólido y el sobrenadante se evaporó en un crisol de aluminio es una estufa con temperatura de 110°C. El peso del residuo en el crisol se registró como residuo de evaporación. Los cálculos se realizaron mediante las siguientes fórmulas:

Residuo de evaporación= muestra húmeda – muestra seca.

IAA= peso del residuo de centrifugación / (peso de la muestra – peso del residuo de evaporación)

ISA= (g de muestra seca/ g de las muestras * 100)

5.3.4. Determinación del porcentaje de Fósforo y Grado de Sustitución.

Se realizó de acuerdo con el método de Smith y Caruso (1964). Se prepararon los siguientes reactivos: solución de acetato de zinc al 10%, solución de vanadato de amonio al 0.25%, solución de molibdato de amonio al 5% y solución de ácido nítrico al 29% y una solución estándar de fósforo con 0.1 mg de fósforo por mililitro.

Se realizó una curva de calibración con alícuotas de 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0 ml y se pipetearon en matraces volumétricos de 100 ml y para la preparación del blanco se agregaron 25ml de agua destilada a otro matraz volumétrico. A cada matraz se le agregaron los siguientes reactivos en el orden indicado agitando después de cada adición: 10ml de ácido nítrico al 29%, 10ml de vanadato de amonio al 0.25% y 10ml de molibdato de amonio al 5%. Todas las soluciones se aforaron con

agua destilada agitando vigorosamente y se dejaron en reposo durante 10 minutos antes de su lectura en el espectrofotómetro.

Una muestra representativa (no más de 20 gramos, molida y pasada por malla 60 con abertura de 250 μ m) que no contenía más de 40 mg de fósforo, se pesó exactamente en un crisol grande. Se agregaron 10 ml de acetato de zinc al 10% y se distribuyeron uniformemente en toda la muestra agregando agua. La muestra se evaporó hasta sequedad en un baño María para evitar derramamiento, y se calentó después en un plato caliente hasta carbonizar. Se colocaron posteriormente en una mufla para llevar a ignición a 550°C durante 2 horas.

Se permitió que el crisol se enfriara hasta temperatura ambiente y el residuo de ignición se humedeció adicionando cuidadosamente 3 ml de ácido nítrico al 29%. La muestra se evaporó hasta sequedad en baño de vapor y deshidrató completamente calentando sobre un plato caliente. El crisol se introdujo nuevamente en la mufla a 550°C por 30 minutos.

Después de alcanzar la temperatura ambiente, las paredes del crisol se lavaron con 10 ml de ácido nítrico al 29% y se adicionaron 15 ml de agua. El crisol se cubrió con un vidrio de reloj; la solución residual se calentó en baño María hasta comenzar a hervir y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución se filtró cuantitativamente en papel Whatman no. 1 en un matraz volumétrico de 100 ml. La transferencia del residuo se complementó adicionando 10 ml de agua al crisol en repetidas veces y filtrando. La solución en el matraz se aforó y mezcló vigorosamente.

Una alícuota seleccionada se pipeteó en un matraz volumétrico de 100 ml. En otro matraz volumétrico se preparó un blanco con 25 ml de agua destilada. Los siguientes reactivos se adicionaron en el orden indicado a ambos matraces mezclando después de cada adición: 10 ml de ácido nítrico al 29%, 10 ml de vanadato de amonio al 0.25%, y 10 ml de solución de molibdato de amonio al 5%. Ambas soluciones se diluyeron hasta aforar con agua y se mezclaron vigorosamente, dejando reposar durante 20 minutos hasta su lectura en el espectrofotómetro. Usando el blanco con los reactivos en una celda de 1 cm como referencia cero de absorbancia, se determinó la absorbancia de la solución de la muestra a 460 nm.

La concentración de fósforo (mg/100 ml) de la solución de la muestra se obtuvo de la ecuación de la curva de calibración.

$$\% \text{ fósforo} = \frac{(P)(\text{volumen de dilución})(100)}{(\text{volumen de la alícuota})(\text{peso en gramos de la muestra})(1000)}$$

Donde:

Volumen de dilución = 100 si no se altera este volumen al diluir la muestra filtrada.

P = contenido de fósforo (mg/100 ml) obtenido de curva de calibración.

Volumen de alícuota = 20

Para obtener el grado de sustitución se aplicó la siguiente fórmula de Pascall:

$$D.S. = 162 P / 3100 - 102 P$$

Donde:

P = % de fósforo.

5.4. Microencapsulación.

Se realizó de acuerdo al método descrito por Bertolini y col. (2001) con algunas modificaciones. Las microcápsulas preparadas con los almidones hidrolizados se obtuvieron mediante el proceso de secado por aspersion en un secador Lab Plant Spray Dryer SD 05(L.P. Technology LTD Leeds England). Se prepararon emulsiones con 30% de sólidos (p/p) del material de pared y una proporción del 20% (p/p) de aceite esencial de naranja con respecto a los sólidos de almidón modificado. Las mezclas fueron homogeneizadas con un Ultraturrax IKA T-18 Basic a 14000 rpm durante cinco minutos. La emulsión se mantuvo en agitación constante durante el secado. Las condiciones de secado fueron las siguientes: temperatura del aire de entrada de 180°C y temperatura del aire de salida de 110°C +/- 5°C.

5.4.1. Caracterización de Microcápsulas.

5.4.1.1. Actividad de Agua.

La determinación de actividad de agua fue realizada en un equipo medidor de actividad de agua Aqualab en triplicado, por lectura directa a 25°C. el equipo fue previamente calibrado con soluciones de clorato de litio (A.a. 0,11) y Carbonato de Potasio (A.a. 0,44).

5.4.1.2. Determinación de Humedad.

El contenido de humedad de las microcápsulas fue determinado por diferencia de peso en las muestras antes y después del secado en estufa a 100°C en presencia de sílica gel.

5.4.1.3. Determinación de Aceite Total.

El aceite total en las microcápsulas fue determinado utilizando una trampa de Clevenger. La muestra en polvo (5 g) fue disuelta en 100 mL de agua. La suspensión fue destilada durante 2 horas. El volúmen de aceite recolectado en el brazo de la trampa fue convertido a porcentaje multiplicado por la densidad del aceite.

5.4.1.4. Microscopia óptica.

Fue realizada en un microscópio óptico marca Jeneval Carl Zeiss con una objetiva de aumento de 40 veces, siempre con optovar de aumento de 1.25. Las muestras fueron fijadas en un portaobjetos empleando aceite de silicón como agente dispersante, para no dañar la estructura de las partículas.

5.4.1.5. Microscopía eletrónica de barrido.

La muestra fue colocada directamente en cinta metálica adhesiva de doble cara en un cilindro metálico de 10 mm de diámetro y 1.0 mm de altura. El recubrimiento de la muestra fue realizado a través de un evaporador Polaron SC 7620, que contenía un target de oro donde se trabajó con una corriente de 40 mA por 75 s, lo que generó una película de oro de aproximadamente 19nm de espesura (Kim y Morr, 1996).

El análisis fue realizado en un microscópio electrónico de barrido marca LEO 440 con condiciones de operación de aceleración de voltaje de 15KV, el aumento observado varió de 2000 hasta 5000 veces.

5.4.1.6. Estudio de estabilidad.

Se llevó el estudio de estabilidad del D-limoneno encapsulado durante el almacenamiento de las microcápsulas seleccionadas obtenidas con goma arábica, almidón de yuca fosfatado y almidón de yuca fosfatado-succinatado. Las muestras fueron colocadas en frascos de vidrio con una humedad relativa del 32% con Cloruro de Magnesio. A intervalos fijos de tiempo, (0, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56 días) los frascos fueron retirados del desecador para extraer y medir la cantidad residual de D-limoneno y los compuestos de oxidación. El polvo almacenado se dispersó en 3 gramos de agua en viales especiales para el equipo. Se realizó un Split 50-1, incubación de 15 minutos a 45°C. La técnica utilizada fue extracción headspace y análisis por cromatografía de gases y detección de espectrometría de masas.

5.4.1.7. Diseño experimental.

Se realizó un diseño exploratorio o de tamizaje. Se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Diseño experimental de tamizaje.

| Número de tratamiento | Agente Fosfatante | Temperatura de extrusión °C | Porcentaje de NaOH agregado |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | TMS/TPS ¹ | 170 | 0.025 |
| 2 | TPS ² | 170 | 0.025 |
| 3 | TMS ³ | 170 | 0.050 |
| 4 | TPS | 150 | 0.050 |
| 5 | TMS | 150 | 0.075 |
| 6 | TMS | 130 | 0.050 |
| 7 | TPS | 150 | 0.075 |
| 8 | TMS | 130 | 0.025 |
| 9 | TMS | 130 | 0.075 |
| 10 | TMS/TPS | 130 | 0.075 |
| 11 | TMS/TPS | 130 | 0.025 |
| 12 | TMS/TPS | 150 | 0.050 |
| 13 | TMS/TPS | 150 | 0.075 |
| 14 | TPS | 150 | 0.025 |
| 15 | TMS/TPS | 170 | 0.050 |
| 16 | TPS | 170 | 0.075 |
| 17 | TMS | 170 | 0.075 |
| 18 | TPS | 130 | 0.050 |
| 19 | TPS | 130 | 0.025 |
| 20 | TMS | 130 | 0.025 |
| 21 | TMS | 130 | 0.050 |

TMS/TPS¹: Mezcla de Trimetafosfato de sodio con Tripolifosfato de sodio.

TPS²: Tripolifosfato de Sodio.

TMS³: Trimetafosfato de Sodio.

5.5. Análisis estadístico.

Los datos experimentales se analizaron usando el paquete estadístico JMP 5.1 haciéndose un análisis de comparación de medias ANOVA por el método de Tukey.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. Resultados de los análisis de los almidones.

6.1.1. Análisis proximal del almidón nativo.

La Tabla 2 muestra los valores obtenidos del análisis físico-químico del almidón de yuca. Estos resultados están acordes con la información reportada en la literatura, que mencionan que la humedad del almidón de yuca se encuentra en un rango que varía entre 5.0 y 13.74% (Sangeetha, 2006); en el contenido de grasa algunos autores reportan que el rango se encuentra entre 0.30 a 0.35% (Huang, 2001), mientras que el resultado que se obtuvo coincide por lo reportado por Gallegos y Cruz (1996) que es un valor ligeramente más alto, al igual que sucedió con el resultado obtenido para las cenizas. La proteína presente en el almidón de yuca es similar a lo reportado en investigaciones anteriores donde reportan cifras de 0.6% (Rodriguez, 2000).

Tabla 2. Análisis proximal del almidón nativo de yuca (valores por triplicado)

| Análisis proximal (%) | |
|------------------------------|------------|
| Humedad | 7 |
| Cenizas totales | 0.4 |
| Proteína | 0.7 |
| Grasa | 0.5 |

6.1.2. Modificaciones en los almidones después del tratamiento de extrusión termoplástica.

En la Tabla 3 se muestran los valores p obtenidos del análisis de varianza aplicado a los datos de cada variable respuesta. Se puede observar que después del tratamiento de extrusión termoplástica la temperatura de extrusión tuvo un efecto significativo sobre el índice de expansión (IE), la densidad aparente (DA), el índice de absorción en agua (IAA); el grado de sustitución (GS) y, por lo tanto, el porcentaje de fósforo (%P). Como se esperaba, el tipo de fosfatante tuvo efecto

significativo sobre el GS y el %P. El % de NaOH tuvo efecto significativo sobre estas mismas variables.

Tabla 3. Valores P de los factores fosfatante, temperatura de extrusión, % de NaOH y sus interacciones sobre las diferentes variables de respuesta.

| Factores | IE | DA | IAA | ISA | GS | %P |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fosfatante | 0.0805 | 0.6388 | 0.2890 | 0.9079 | <.0001 | <.0001 |
| Temp. Extrusión | <.0001 | <.0001 | 0.0454 | 0.4261 | <.0001 | <.0001 |
| % NaOH | 0.3456 | 0.0262 | 0.6491 | 0.7665 | <.0001 | <.0001 |
| Fosfatante*Temp. extrusión | 0.0054 | 0.0800 | 0.2213 | 0.5822 | 0.1190 | 0.0939 |
| Fosfatante*% NaOH | 0.2516 | 0.2033 | 0.9593 | 0.5977 | 0.1001 | 0.1025 |
| Temp. extrusión*% NaOH | 0.2255 | 0.0978 | 0.8479 | 0.0071 | <.0001 | <.0001 |

De las interacciones evaluadas, la de temperatura de extrusión*%NaOH fue la única significativa; observándose efectos sobre el GS y el %P (Tabla 3). Para describir el efecto que tienen estos factores sobre todas las variables evaluadas y la interacción temperatura de extrusión*%NaOH sobre el GS y el %P se realizaron pruebas de comparación de medias (Tukey $p \leq 0.05$); cuyos resultados se describen a continuación.

6.1.3. Índice de Expansión y Densidad Aparente.

Como se muestra en la Tabla 4, los extrudidos del almidón fosfatado, presentaron un bajo índice de expansión debido probablemente a que el agua presente en el almidón (16%) se ligó a la matriz polimérica y actuó como plastificante, dando como consecuencia un material liso, más cristalino y menos expandido.

El índice de expansión es un parámetro que puede influir en la textura y palatabilidad en el desarrollo de productos extrudidos. Es generalmente afectado por la severidad del proceso de extrusión, debido a parámetros tales como temperatura del barril, velocidad de tornillo, diámetro del orificio de salida, y humedad de la muestra (Anderson y col., 1969; Mercier y Feillet, 1975) así como la presencia de otros compuestos como las proteínas y los lípidos (Anderson y col., 1969; Faubion y Hosney, 1982; Colonna y col., 1984).

La expansión es un fenómeno complejo que ocurre usualmente a alta temperatura y bajos contenidos de humedad, donde sucede una transformación de

polímeros durante el proceso de extrusión; el principal plastificante durante este proceso es el contenido de agua, ya que promueve la deformación a la salida de la matriz y así expandir o mantener la matriz a la que se liga como estado semicristalino (Moraru y Kokini, 2003).

San Martín-Martínez y col. (2004) fosfataron almidón de trigo por extrusión para la producción de un yogurt, y realizaron un diseño experimental utilizando diferentes temperaturas de extrusión (99.5, 120, 150, 180 y 200 °C), con contenidos de agua de 16 al 18%, teniendo como mayor contenido de STP 4.18%. Los parámetros de dichos autores fueron de suma importancia para la elección de las variables utilizadas en el presente estudio. El mayor índice de expansión lo obtuvieron cuando utilizaron bajas temperaturas de extrusión (100-115°C) altos contenidos de STP (mayor a 3%) y bajo contenido de agua (16%). La expansión disminuyó conforme la temperatura de extrusión aumentaba (200°C), y este efecto se pronunció cuando aumentaba el contenido de STP y el contenido de agua (20%). Las muestras extrudidas a mayores porcentajes de agua (mayor de 19%) mostraron los más bajos índices de expansión comparados con las muestras extrudidas a menores contenidos de agua (de 16 a 18%). La disminución en los valores por las altas temperaturas se debe posiblemente a una mayor y mejor fragmentación del almidón. El almidón fragmentado no puede resistir la expansión repentina de vapor de agua lo que conduce a un colapso de la estructura del producto emanando desde la salida del extrusor. Es por esta razón que a mayores contenidos de agua, los índices de expansión disminuyen aún más, debido a la enorme presión de vapor que es ejercida a la salida del extrudido (Gómez y Aguilera, 1984 y Owusu-Ansah y col., 1984). Un incremento en el contenido de STP y la temperatura de extrusión resulta en valores bajos de expansión, posiblemente debido a la formación de estructuras débiles que no permiten mantener una estructura expandida.

Zilli (2005) reportó valores de 1.08 a 3.54 para almidón de maíz fosfatado por extrusión termoplástica a 16 % de humedad, y valores de 1.08 a 2.62 para malanga bajo las mismas condiciones.

Ha sido reportado que el empleo de altas temperaturas de extrusión, conduce a la obtención de valores reducidos de índice de expansión, como resultado de una extensa fragmentación de los gránulos de almidón, los cuales colapsan y no expanden

(Gómez y Aguilera, 1984; Martínez-Bustos y col., 1998; San Martín-Martínez y col., 2004). Chinnaswamy y Hanna (1988), estudiaron el índice de expansión de extrudidos elaborados a bajos contenidos de humedad (12 a 16%), estos autores encontraron los máximos valores de expansión en productos extrudidos de almidón de maíz, cuando se sometieron a altas temperaturas de extrusión (110 a 200°C).

Se encontraron diferencias significativas en la densidad aparente de los extrudidos modificados con respecto a la temperatura únicamente, esto quiere decir que la densidad aparente e índice de expansión son independientes del agente esterificante que se utilice (Tabla 4). Estas diferencias se deben al proceso de extrusión, ya que el material al ser sometido a un cizallamiento continuo con las paredes del cañón y del tornillo sinfín, causan fricción, y a medida que va acercándose hacia el final de la matriz, se genera alta o baja presión dependiendo de la temperatura y diámetro de la matriz de salida y del contenido de humedad que presente el material, que en forma global producirán una alta o nula expansión, afectando la densidad. Por otra parte la naturaleza química del grupo esterificante pudo contribuir a estas diferencias.

Por su parte, Zilli (2005) reportó valores de DA de 0.2 a 1.4 g/cm³ para almidones de malanga fosfatados por extrusión y de 0.2 a 1.5 g/cm³ para almidones fosfatados de maíz normal.

Diversos autores (Chinnaswamy y Hanna, 1988; Martínez y col., 1998; Zasypskin y Lee, 1998; Zazueta y col., 2001; Blanche y Sun, 2004; Thymi y col., 2005) han reportando una asociación de la expansión con la densidad de los productos, concluyendo que al incrementarse la temperatura de extrusión y/o disminuir el contenido de humedad se obtienen productos con alta expansión y baja densidad, por lo tanto una reducción en la densidad es un indicador del incremento en la expansión. La plastificación del material, causada por la caída abrupta de presión a la salida de la matriz durante la extrusión debido a altas temperaturas, favorece el crecimiento de la burbuja ocasionando que se produzca la expansión, debido a una rápida evaporación que provoca se forme una estructura firme por el enfriamiento del material y por las diferencias de presión y temperaturas entre la salida del dado y el medio externo, lo cual provoca que disminuya la densidad (Brummer y col., 2002). Un material con mayor densidad está más compactado y presenta un mayor peso, mientras que un índice de

expansión mayor, implica la presencia de un peso menor en la misma unidad de volumen.

Tabla 4. Índice de expansión y densidad aparente de los almidones modificados.

| Temperatura °C | Índice de expansión | Densidad aparente |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| 130 | 2.74 ^a ± 0.19 | 0.19 ^c ± 0.02 |
| 150 | 1.86 ^b ± 0.20 | 0.41 ^b ± 0.09 |
| 170 | 1.18 ^c ± 0.07 | 0.97 ^a ± 0.12 |

Niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes (Tukey $p < 0.05$).

6.1.4. Índice de absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA).

Se ha reportado que las propiedades de absorción y solubilidad en agua de materiales elaborados a partir de almidón son de suma importancia, sobre todo si estos se pretenden utilizar como ingrediente, ya que cuando los productos elaborados a partir de almidón absorben agua suelen ocurrir cambios significativos en sus propiedades mecánicas (Guan y Hanna, 2004).

Se obtuvieron valores del IAA de 2 a 4.16 (Figura 8) para los almidones modificados, y de 4.2 para el almidón nativo.

Zilli (2005) encontró índices de absorción de agua de 5.18 a 9.32 para almidones de maíz fosfatados por extrusión; y valores de 4.59 a 6.84 para almidones fosfatados de malanga, con tratamientos extrudidos a 100, 150 y 200°C con 16 % de humedad.

Minoru y col. (2002), reportaron índices de absorción de agua de 2.72 a 7.68 en materiales extrudidos de mezclas de almidón de yuca y gluten de trigo con diversas proporciones, usando una relación de compresión del tornillo de 3:1, con temperaturas en la zona de alimentación de 80°C, zona de transición 100°C, y de alta presión 100, 130 y 160°C.

El ISA es una medida de cómo el proceso de extrusión afecta la estructura del almidón, es decir, de la dextrinización que pudiera haber ocurrido. Se expresa como un

porcentaje de los sólidos secos originales, es la cantidad de materia seca recuperada después de evaporar el sobrenadante de la determinación de absorción de agua, por lo que es un valor inverso del valor del IAA.

Se obtuvieron valores de ISA de 45.7 a 57 (Figura 9) y de 5.4 para el almidón nativo. El uso de contenidos de STP altos (mayores o iguales a 3.5%) y de altas temperaturas de extrusión (entre 150 y 200° C) dan lugar a valores altos de índice de solubilidad en agua. Las condiciones de extrusión drásticas causan una extensiva dextrinización del almidón, resultando en un incremento en la formación de productos solubles en agua. El contenido de agua en el almidón también tiene un efecto sobre este índice porque un incremento de agua en las muestras (de 16% a 20%) conlleva a una reducción de los valores de índice de solubilidad en agua (San Martín-Martínez, 2004).

Los almidones nativos presentaron los menores valores en el ISA. El menor ISA de los almidones nativos, podría deberse a que no fueron modificados químicamente y tampoco extrudidos, por lo que su estructura permaneció intacta.

Zilli (2005) reporta valores del ISA de 10 a 34 para tratamientos de 100, 150 y 200°C, y 16% de humedad a extrudidos de almidones fosfatados de malanga; y de 12 a 23 para los almidones fosfatados de maíz bajo las mismas condiciones, mientras que Minoru y col. (2002), reportaron valores del ISA de 18.19 a 70.2 en materiales extrudidos de mezclas de almidón de yuca con glúten de trigo a diversas proporciones, encontrando que a mayor concentración de glúten se presentaban menores IAA, atribuyendo esto a la presencia de diferentes complejos almidón-proteína.

Una temperatura alta de extrusión y bajo contenido de humedad resultan en la obtención de valores altos de solubilidad en almidones fosfatados producidos por extrusión (San Martín-Martínez et al., 2004).

Las severas condiciones utilizadas durante el proceso de extrusión provocan una extensa dextrinización del almidón, formando productos más solubles en agua. El ISA aumenta conforme disminuye el peso molecular de los compuestos presentes (Smith, 1992).

Se puede decir que al realizar las modificaciones, se incrementó la solubilidad de los almidones. No se encontró diferencia significativa entre ninguno de los tratamientos tanto en ISA como en IAA.

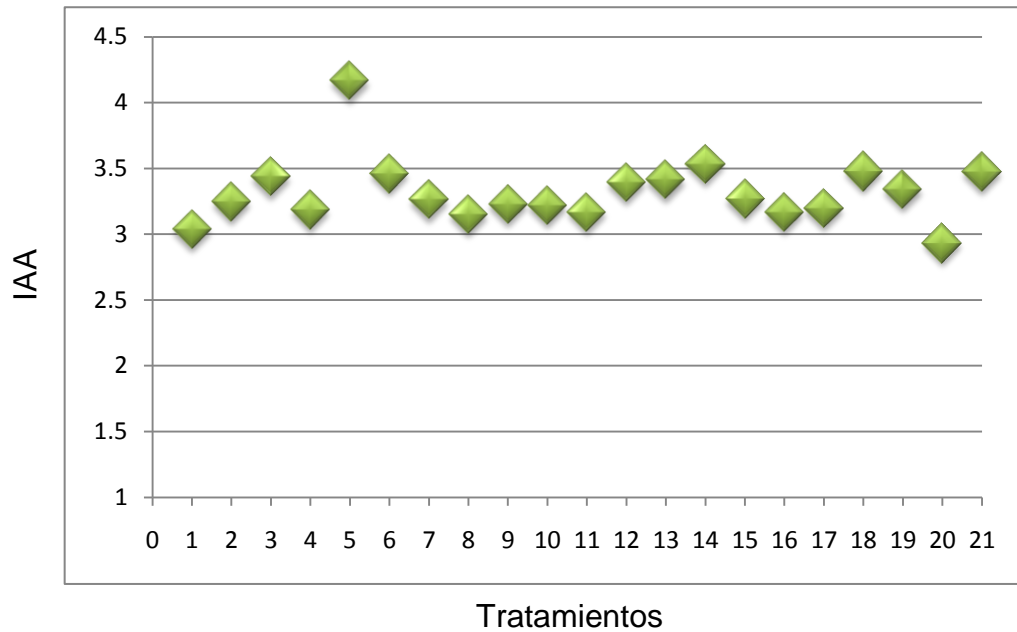


Figura 8. Valores de índice de absorción de agua (IAA) de los almidones modificados.

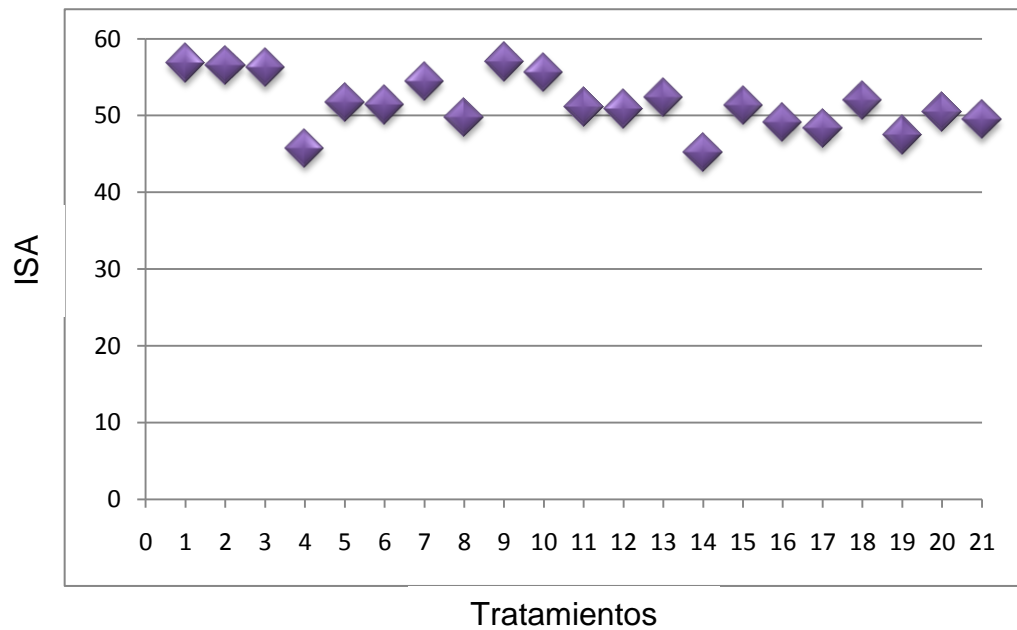


Figura 9. Valores de índice de solubilidad en agua (ISA) de los almidones modificados.

6.1.5. Grado de Sustitución y Porcentaje de Fósforo.

El agente fosfatante, temperatura de extrusión y porcentaje de NaOH tuvieron un efecto significativo sobre el grado de sustitución (GS) y el porcentaje de fósforo. En la Tabla 5 se puede observar que el grado de sustitución, y por ende, el porcentaje de fósforo, son estadísticamente diferentes dependiendo del tipo de fosfatante utilizado, obteniendo el mayor valor cuando se usó el TPS. No se obtuvo diferencia significativa entre el TMS y la mezcla de ambos fosfatantes en el porcentaje de fósforo.

Se puede observar también que el GS es diferente estadísticamente dependiendo de la temperatura de extrusión, viéndose aumentado a medida que aumentó la temperatura de extrusión. Con respecto al contenido de NaOH, se observa que el GS fue mayor en el grado intermedio (0.050%), no encontrándose alguna diferencia con los puntos extremos.

Como se muestra en la Figura 10, la interacción de temperatura de extrusión- porcentaje de NaOH fue significativa, ya que a 130 y 150°C, conforme aumentó el porcentaje de NaOH añadido incrementó el GS para finalmente disminuir cuando se añadió 0.075% de NaOH. Sin embargo, este comportamiento no fue observado cuando se trató de la temperatura mayor (170°C).

Por otro lado, Kim y col. (1999), encontraron 0.376% de fósforo en almidón de arroz, usando 4% de TPS a 180°C.

Chang y Lii (1992) reportaron valores máximos de GS de 0.040 (0.75% de fósforo) para almidón de yuca, empleando 4% de TPS, extrudidos con 15% de humedad y 200°C de temperatura de extrusión, valores que concuerdan con los obtenidos en este estudio. Los contenidos y grados de sustitución de fósforo se encuentran dentro del rango de los reportado por Salay y Ciacco (1990), que encontraron valores de GS en almidón de yuca variando desde 0.022 a 0.053, usando 4.5% de TPS a temperaturas de extrusión de 130 a 200 °C y contenido de humedad de 16.4%.

Sitohy y col. (2000) establecieron que, de una manera general, el proceso de fosfatación realza las propiedades físicoquímicas de los almidones modificados comparados con el almidón nativo.

Tabla 5. Grado de sustitución y porcentaje de Fósforo.

| Factores | Niveles | Grado de Sustitución | Porcentaje de fósforo |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Agente fosfatante | TPS² | 0.04^a ± 0.002 | 0.63^a ± 0.04 |
| | TMS/TPS¹ | 0.03^b ± 0.004 | 0.60^b ± 0.07 |
| | TMS³ | 0.03^b ± 0.003 | 0.59^b ± 0.06 |
| Temperatura de Extrusión (°C) | 170 | 0.036^a ± 0.001 | 0.66^a ± 0.02 |
| | 150 | 0.032^b ± 0.002 | 0.59^b ± 0.03 |
| | 130 | 0.030^c ± 0.003 | 0.56^c ± 0.05 |
| Porcentaje de NaOH añadido | 0.050 | 0.034^a ± 0.002 | 0.64^a ± 0.04 |
| | 0.075 | 0.031^b ± 0.004 | 0.59^b ± 0.08 |
| | 0.025 | 0.031^b ± 0.002 | 0.59^b ± 0.04 |

TMS/TPS¹ : Mezcla de Trimetafosfato de sodio con Tripolifosfato de sodio. TPS² : Tripolifosfato de Sodio. TMS³: Trimetafosfato de Sodio.

Las medias de los niveles, dentro de un mismo factor, no conectados por la misma letra son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

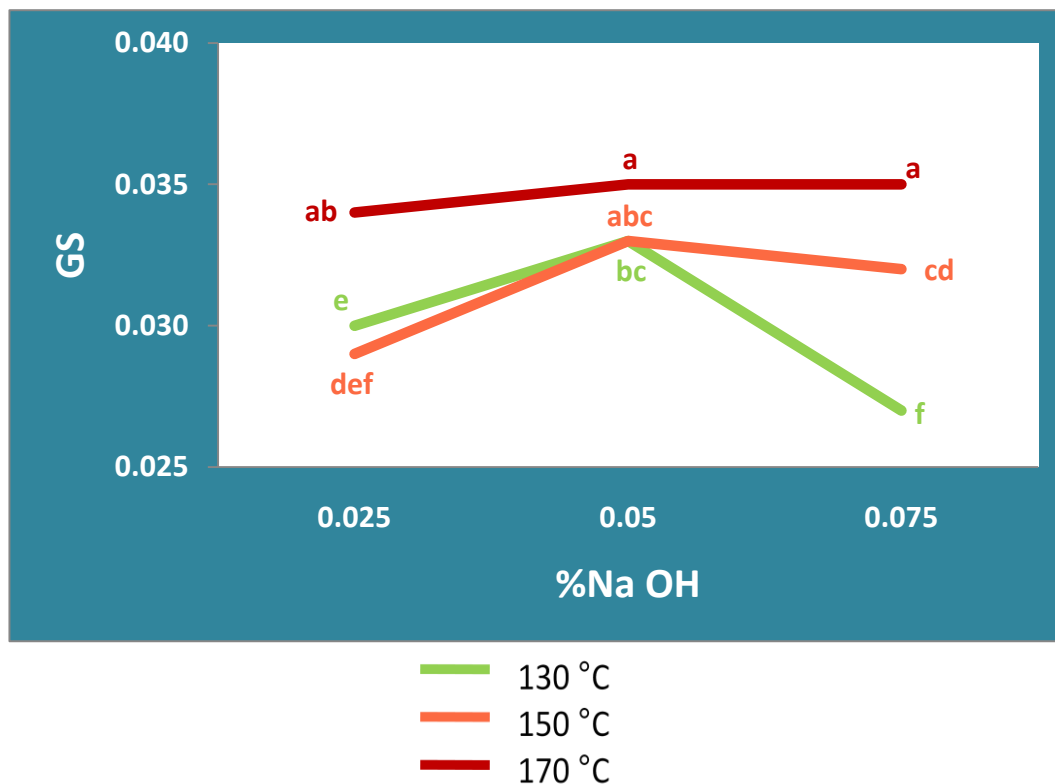


Figura 10. Interacción temperatura de extrusión - porcentaje de NaOH.

6.2. Análisis de las microcápsulas.

De los 21 tratamientos del diseño experimental, se eligieron 3 de acuerdo a los resultados mostrados eligiendo los puntos extremos (el mayor, el menor e uno intermedio) de acuerdo al GS obtenido en cada uno de ellos. A continuación se nombran los tratamientos elegidos:

- Tratamiento 4: TPS, 150°C, 0.050% de NaOH (GS 0.034).
- Tratamiento 9: TMS, 130°C, 0.075% de NaOH (GS 0.025).
- Tratamiento 16: TPS, 170°C, 0.075% de NaOH (GS 0.037).

Para simplificar su manejo se mencionarán a lo largo del presente trabajo como tratamientos 1, 2 y 3 respectivamente.

En la Tabla 6 se muestran los valores p obtenidos del análisis de varianza realizado a los datos de cada variable de respuesta evaluada en las microcápsulas. Se puede observar que después de la encapsulación el tratamiento de extrusión de los

almidones tuvo un efecto significativo sobre la actividad acuosa (A_w) y el porcentaje de retención de aceite en la microcápsula. Es importante señalar que se utilizaron como controles dos encapsulantes empleados comercialmente que fueron goma arábica y cápsul®.

Tabla 6. Valores P del factor tratamiento sobre la humedad, actividad acuosa y % de retención de aceite de las microcápsulas.

| Factor | Humedad | Actividad Acuosa | Retención total de aceite (%) | Tamaño de partícula |
|--------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| Tratamiento | 0.1518 | <.0001 | <.0001 | <.0001 |

Para describir el efecto que tuvo el tratamiento de extrusión sobre las variables evaluadas se realizaron pruebas de comparación de medias (Tukey $p \leq 0.05$); cuyos resultados se describen a continuación.

6.2.1. Humedad y Actividad Acuosa.

En la Tabla 7 se puede observar que no se encontraron diferencias significativas sobre la humedad entre los tratamientos y controles.

No obstante, se obtuvo el mayor nivel de actividad acuosa (A_w) con el tratamiento 1, existiendo diferencias significativas entre éste con respecto a los demás tratamientos y controles (Capsul y goma arábica). El efecto de la A_w en la liberación del sabor encapsulado está asociado con los cambios estructurales de la pared. A niveles altos de A_w , la matriz comienza a plastificarse, dando como resultado en el incremento de la liberación por posible movilidad del sabor. Whorton y Reineccius (1995) sugirieron que mientras la estructura individual de la cápsula se mantenga intacta, la retención de volátiles se mantiene alta, una vez que la estructura de la cápsula es dañada por el incremento de agua, la tasa de liberación incrementa, y esto posiblemente puede ser el resultado de la mayor movilidad del sabor.

Beristain y col (2003) encapsularon goma de mezquite, reportando que es similar a la goma arábica. Ésta goma de mesquite, a una actividad acuosa de 0.743

mostró cambios estructurales visuales y la ganancia de agua causó cambios en sus propiedades de flujo como resultado de la aglomeración. A una Aw de 0.821, la ruptura estructural de las cápsulas inició y la destrucción completa ocurrió a 0.972. A este nivel de humedad, se alcanzó la cantidad suficiente de agua como para disolver la cápsula. Se encontró una mayor retención de aceite a una Aw de 0.743, aunque en el rango de 0.743 a 0.972 causó una disolución progresiva en la pared del polímero y la retención del aceite cayó pronunciadamente. En ésta actividad de agua (0.972) se reportó la pérdida total de volátiles y la estructura fue completamente destruida.

Por otro lado, Baranauskiené y col. (2007) encapsularon aceite esencial de menta con diferentes almidones modificados por spray drying para medir su retención durante la encapsulación y almacenamiento y concluyeron que la pérdida de volátiles del aceite de menta durante el almacenamiento fue mayor a niveles altos de Aw. Entre los almidones modificados utilizó el Capsul, obteniendo una aw de 0.35, lo que coincide con el presente estudio.

El efecto de la actividad de agua en la liberación del sabor encapsulado está asociado con los cambios estructurales de la pared. A niveles altos de Aw, la matriz comienza a plastificarse, dando como resultado en el incremento de la liberación por posible mayor movilidad del sabor.

Tabla 7. Humedad y actividad acuosa de las microcápsulas.

| Tratamiento | Humedad | Actividad Acuosa |
|--------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | 1.51 ^a ± 0.32 | 0.39 ^b ± 0.01 |
| 2 | 1.65 ^a ± 0.11 | 0.28 ^d ± 0.006 |
| 3 | 1.22 ^a ± 0.09 | 0.30 ^c ± 0.0 |
| Capsul | 1.96 ^a ± 0.46 | 0.31 ^c ± 0.01 |
| Goma arábica | 1.73 ^a ± 0.44 | 0.41 ^a ± 0.006 |

Niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes (p<0.05).

6.2.2. Retención de aceite total.

Se evaluó la retención de D-limoneno en las cápsulas de cada uno de los tratamientos. Como se observa en la Tabla 8, el porcentaje de retención total de aceite no mostró diferencias significativas entre los tres tratamientos, obteniéndose porcentajes similares. Sin embargo, fue menor en todos los tratamientos con respecto de los controles (Capsul y goma arábica). Los valores de retención de aceite de Capsul y la goma arábica fueron similares.

Porcentajes variando de 10 a 30% (relleno-cobertura) fueron utilizados por Rosenberg y col. (1988) observando que las cápsulas se mantuvieron uniformes en cuanto a continuidad de pared, aparentemente sin aparición de irregularidades. De acuerdo con Reineccius (1989) en sistemas encapsulados conteniendo agentes de sabores, principalmente aceites esenciales, es usual trabajar con 20% de relleno-cobertura, los altos porcentajes de relleno acarrearán pérdidas inaceptables durante el proceso de secado por atomización. De acuerdo con este autor, retenciones de un 1/3 a 1/2 de la cantidad de sabor adicionada y retenida en las microcápsulas durante el secado cuando un porcentaje de 25 relleno-cobertura es utilizado.

Bertolini y col. (2001) encapsularon diversos monoterpenos, entre ellos el limoneno, usando goma arábica como pared, los porcentajes de concentración de relleno fueron de 10, 20 y 30% con respecto al material de pared. Con respecto a la retención de los monoterpenos en las microcápsulas, observaron que la mejor retención durante el proceso de secado por aspersion se observó cuando se utilizó el 10% de relleno comparado con el 20 y 30%. La recuperación, específicamente del limoneno varió de 91 a 75%, refiriéndose del 10 al 30% de relleno respectivamente, con desviaciones estándar de 0.3 a 3.3%. Esta recuperación del 91% obtenida cuando se utilizó 10% de material de relleno, fue similar a publicaciones previas, las cuales se encuentran en un rango de 81.8 y 86% (Risch y col. 1988 y Anker y col. 1988). Éstos autores utilizaron el método de Clevenger para la cuantificación total al igual que en el presente estudio.

Finney y col. (2002) encapsularon aceite esencial de naranja utilizando como material de pared N-LOK con 2 diferentes tipos de atomizador y diferentes temperaturas de procesamiento de secado por aspersion (220°C y 100°C de entrada y de salida, y 170° y 80°C) mostrando que ninguno de éstos dos factores tiene una influencia

importante en la retención total del aceite. Ellos utilizaron la misma técnica de Clevenger para la obtención de éstos resultados, obteniendo un porcentaje de aceite total Del 97 al 99% de este almidón modificado. Este efecto también coincide con estudios reportados anteriormente (Anker y Reineccius, 1988). De hecho, otros parámetros son considerablemente más importantes para la determinación de la retención del sabor. Altas temperaturas de salida se ha encontrado que son benéficas para la retención de sabores solubles en agua. Kim y Morr (1996) reportaron que la goma Arábica fue capaz de retener el 78.8% de aceite de naranja encapsulado. Murúa y col. (2008) reportaron una retención total de D-limoneno de 55.7% utilizando almidones fosfatados. Las propiedades superiores de retención de la goma arábica pueden ser explicadas por sus propiedades emulsificantes y por su tendencia a formar películas.

Murúa Pagola y col. (2008) obtuvo para almidón de maíz fosfatado una retención de aproximadamente 56%, cercana a la presentada por el almidón comercial N-LOK (67.18%), aunque estas dos muestras obtenidas mostraron ser significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Tabla 8. Porcentaje de retención de aceite total de las microcápsulas.

| <i>Tratamiento</i> | <i>Porcentaje de retención de aceite</i> |
|---------------------|--|
| 1 | 47.61^b ± 4.85 |
| 2 | 51.81^b ± 2.42 |
| 3 | 52.65^b ± 2.11 |
| Capsul | 75.62^a ± 0.00 |
| Goma arábica | 81.22^a ± 4.85 |

Niveles no conectados por la misma letra son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

6.2.3. Determinación de distribución del tamaño de partícula.

No se presentaron diferencias significativas (Tukey) entre los tratamientos Tx1, Tx2 y Tx3, obteniendo un tamaño que iba de 22.1 a 24 μm con respecto a la modificación-extrusión. El tamaño de partícula de los tratamientos Tx1 y Tx3 (24 y 22.7

μm) fue mayor respecto del control capsul ($20.4 \mu\text{m}$), pero menor respecto de la goma arábica ($31.4 \mu\text{m}$), quien obtuvo el mayor tamaño con respecto a los tratamientos 1, 2 y 3 con almidón modificado-extrudido y el control capsul.

Wareing (1997) encapsuló goma Arábica y obtuvo valor medio de $25 \mu\text{m}$ y Bertolini y col. (2001) reportaron haber obtenido tamaños de partícula que variaban entre 15.7 a $23.2 \mu\text{m}$.

La presencia de partículas de menor tamaño puede ser atribuída a las partículas que no consiguieron encapsular. La presencia de partículas de mayor tamaño puede ser atribuída a un posible inicio de proceso de aglomeración, donde ocurre la formación de puentes de ligación irreversibles entre las partículas y consecuentemente formando partículas de mayor tamaño. Este comportamiento se puede observar para todos los tratamientos de microcápsulas con bastante similitud entre las curvas. El fenómeno visto en las curvas de distribución de tamaño de partícula no compromete la calidad final obtenida en el proceso de microencapsulación, una vez que para todos los materiales de pared probadas se verificó la aparición de posibles partículas no encapsuladas.

La distribución de tamaño de partículas de goma arábica, coincide con la media de $25\mu\text{m}$, encontrado por Wareing (1997), el cual cita la microencapsulación obtenida a partir de una matriz de goma arábica conteniendo 20% de sólidos totales y 7% de un aceite en relación a los sólidos totales.

Las cápsulas obtenidas por Bertolini y col (2001) de goma arábica, con diferentes porcentajes de monoterpenos, presentaron morfologías externas muy similares, con una superficie externa redondeada conteniendo cavidades (Rosenberg, 1988). La superficie externa de las cápsulas aparentemente no presentaron porosidades, aspecto que indica una buena protección al material de relleno. Los tamaños de partícula que presentaron sus encapsulados variaron entre 15.7 a $23.2\mu\text{m}$ para los diferentes materiales de relleno, con un ligero aumento de tamaño de las partículas que presentaron una menor concentración de relleno. Esto coincide con estudios previos publicados (Thies, 1995).

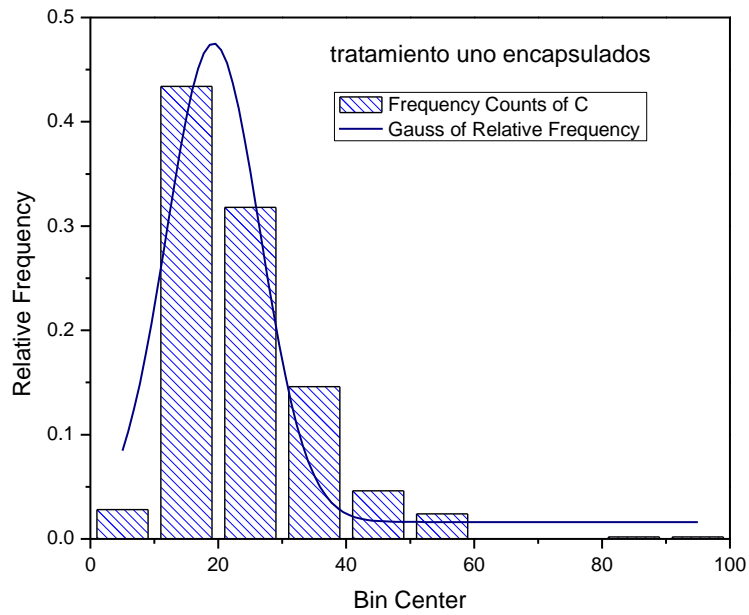


Figura 11. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 1.

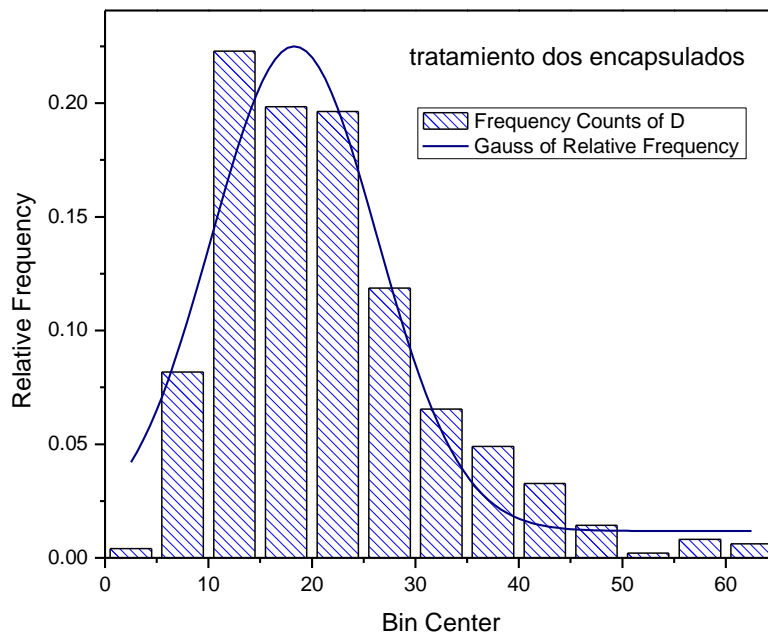


Figura 12. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 2.

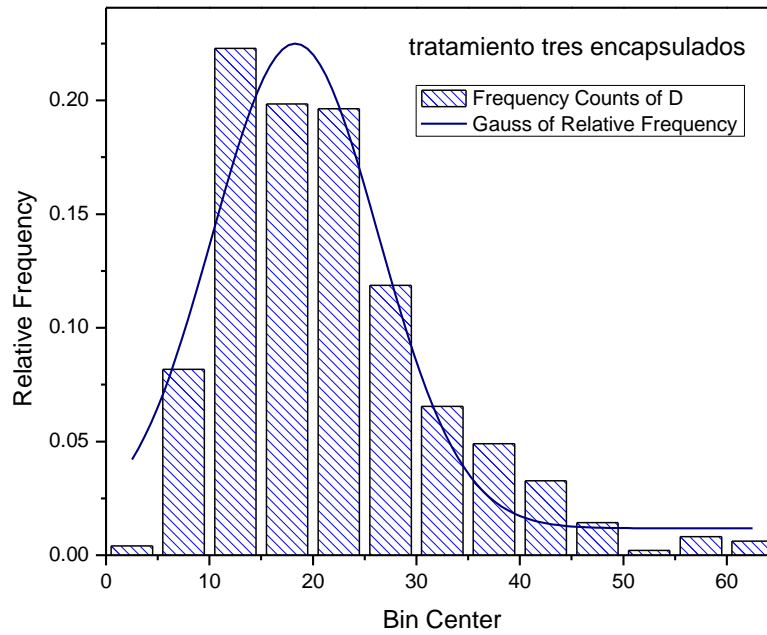


Figura 13. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del tratamiento 3.

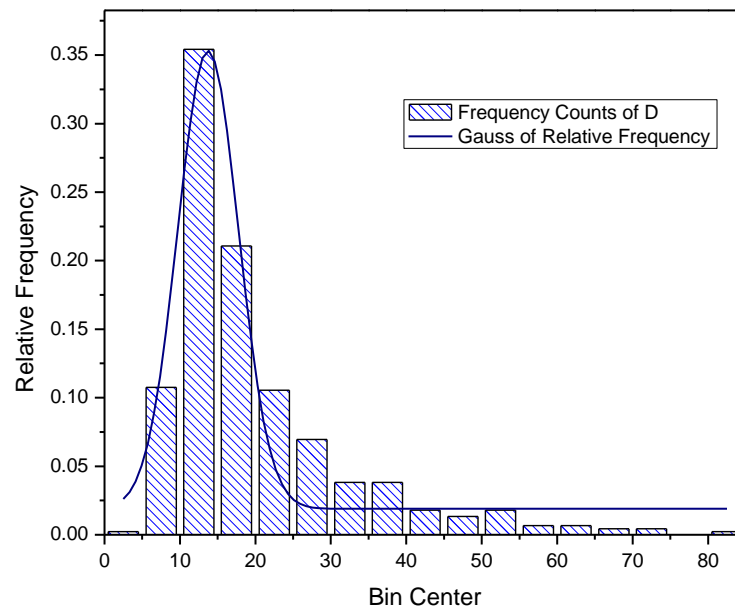


Figura 14. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula con Capsul.

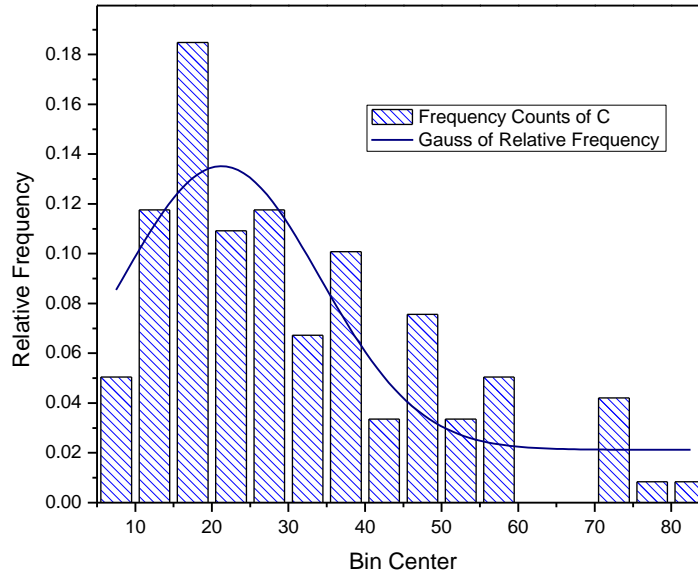


Figura 15. Histograma que muestra la distribución del tamaño de cápsula del con goma Arábica.

6.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.

Las imágenes obtenidas por MEB del material microencapsulado, muestran predominantemente superficies rugosas, esto se debe a la técnica utilizada ya que provoca la contracción de las partículas durante el secado rápido (Figuras 16-19). Específicamente con las imágenes de la goma Arábica, se puede observar la formación de paredes continuas, redondeadas y sin fisuras lo que es de suma importancia para garantizar la buena protección y retención del aceite (Figura 20).

También se puede observar una tendencia a la formación de aglomerados; pequeñas partículas se posicionan en la superficie de partículas mayores, lo que de acuerdo con Bakan (1973) y Bhandari (1992), es característica de la goma arábica. Estos autores observaron que la formación de aglomerados puede contener el material de relleno en sus intersticios, lo que implicaría su retención. Colombo y Gerber (1991), mencionaron que la formación de aglomerados es un factor importante en los encapsulados porque confiere mayor protección al relleno. En todos los encapsulados del presente estudio, se observa la formación de estos aglomerados.

Esto también coincide con Buffo y col (2002) quienes encapsularon aceite esencial de naranja mediante secado por aspersión y por el proceso de spray seguido de aglomeración por lecho fluidizado, utilizando como pared goma de Acacia comercial y almidones modificados comerciales. Ellos observaron que los productos presentaron una vida mayormente prolongada cuando presentaban aglomeraciones, efecto que atribuyeron al contenido alto de humedad seguido de la aglomeración. Observaron también que los encapsulados únicamente por secado por aspersión presentaron mayores porcentajes de aceite total que los aglomerados por lecho fluidizado (53 y 36% respectivamente). Contrario a los aglomerados que presentaron mayor porcentaje de humedad y mayor tamaño de partícula. Esto se explica porque los aglomerados se disuelven más rápido en líquidos que en los productos originales procesados solo por el secado por aspersión. Esto acontece porque el líquido penetra más fácilmente en el sistema poroso del polvo y por lo tanto, las partículas están preparadas para sumergirse en la superficie líquida y ser mayormente solubles sin necesidad de ser agitadas.

La retención del sabor no se ve afectada por este factor siempre y cuando la aglomeración no promueva el colapso de la estructura.

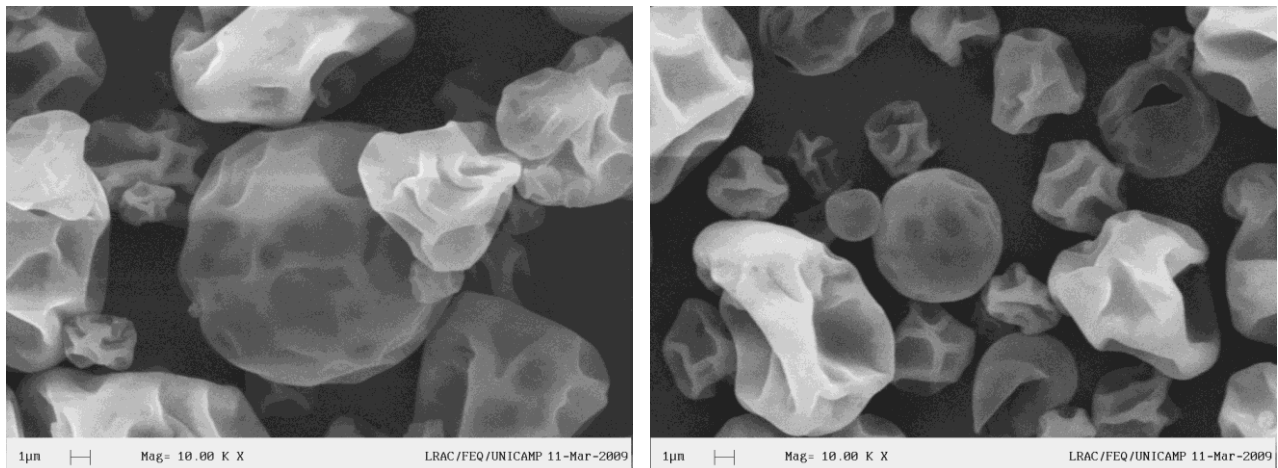


Figura 16. Microfotografías que muestran las cápsulas del tratamiento 1.

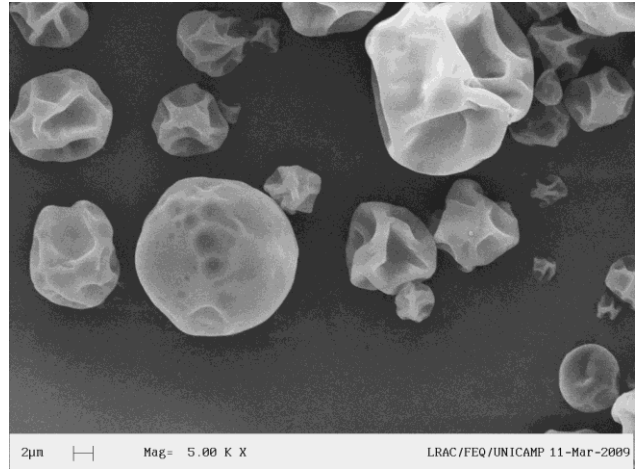
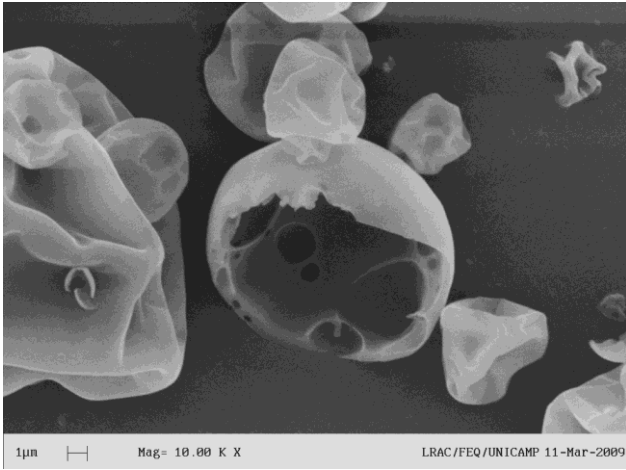


Figura 17. Microfotografía que muestra las cápsulas del tratamiento 2.

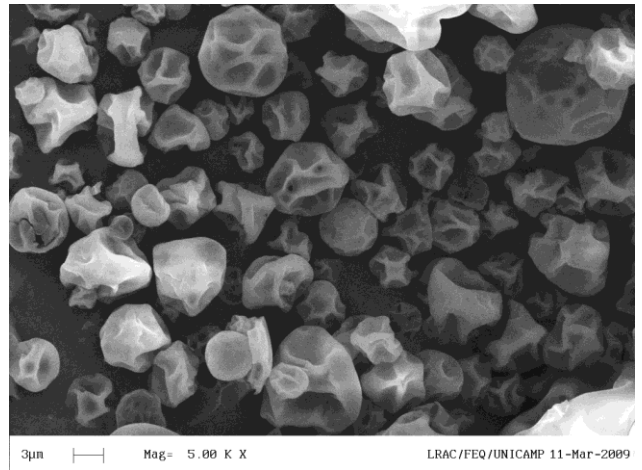
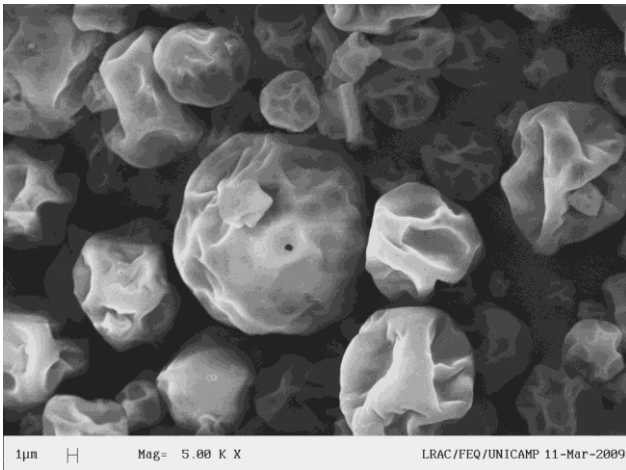


Figura 18. Microfotografías que muestran las cápsulas del tratamiento 3.

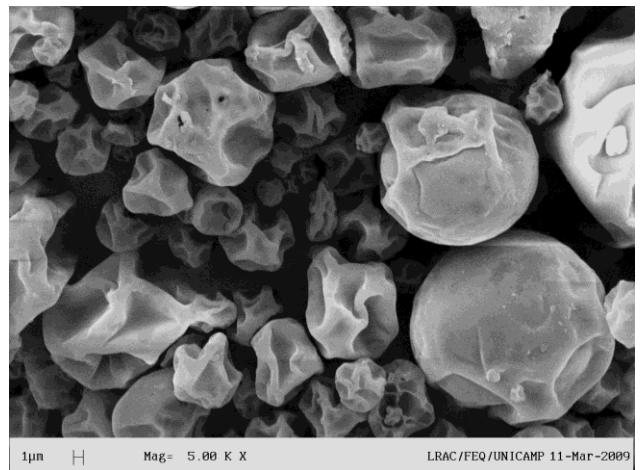
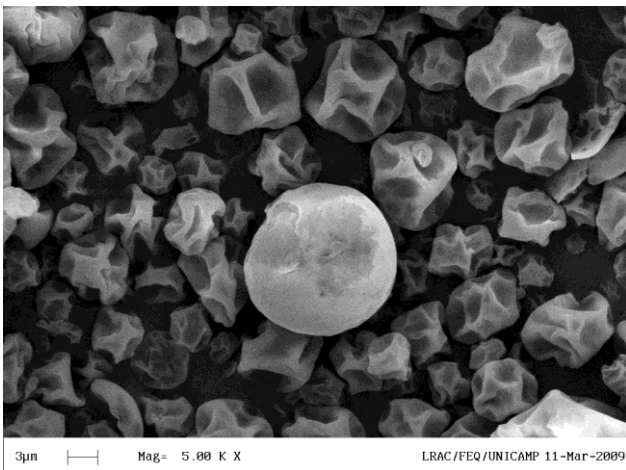


Figura 19. Microfotografías que muestran las cápsulas del tratamiento de Capsul®.

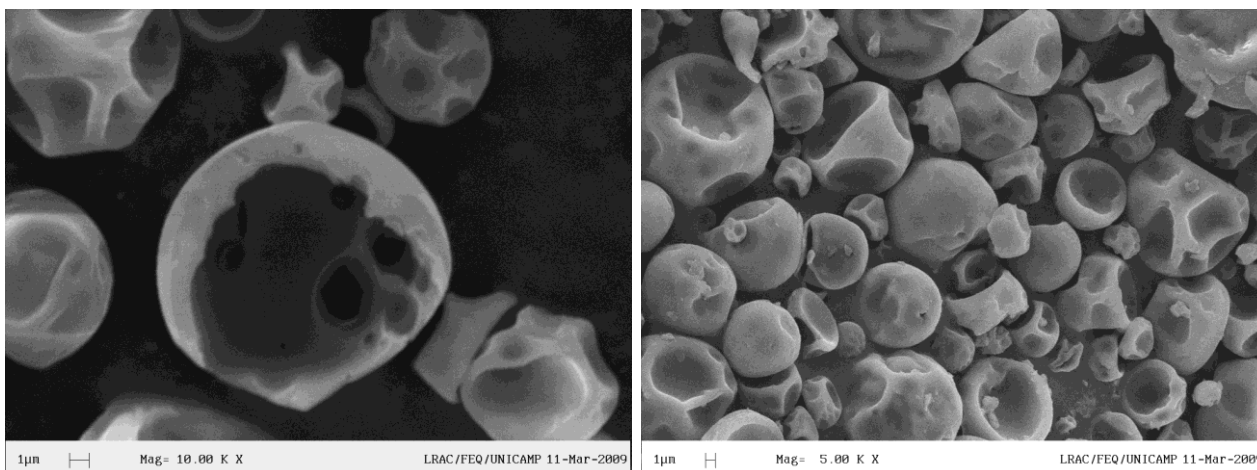


Figura 20. Microfotografías que muestran las cápsulas del tratamiento con goma Arábica.

6.2.5. Estudio de estabilidad.

Uno de los mayores intereses de la encapsulación, es la vida de anaquel, muchos sabores, especialmente los aceites cítricos, son muy propensos a la oxidación y desarrollan rápidamente lo que se conoce como “off-flavors” durante el almacenamiento.

Como ya se mencionó anteriormente, la goma arábica ha sido el material de pared tradicionalmente usado durante el spray drying de sabores. La goma arábica ha mostrado proveer una protección intermedia a los encapsulados de aceites cítricos, obteniéndose una vida de anaquel de 40 días aproximadamente a una humedad relativa de 37°C.

El comportamiento del D-limoneno en la goma arábica (Figura 21) se muestra relativamente estable hasta el día 35, aproximadamente cumpliendo el rango que marca literatura previa (Reineccius y col., 1989) quienes mencionan la vida de anaquel de D-limoneno en la goma arábica de 40 días; decae hasta 71% en la semana 6 (42 días) alcanzando el nivel de porcentaje del 53 en la última semana. Esto coincide con la aparición de los óxidos cis y trans de D-limoneno, quienes se muestran en la semana 4 (día 28), justamente cuando empieza a decaer el porcentaje de D-limoneno (Figura 22). Este comportamiento de los óxidos de D-limoneno de mostrarse justamente cuando la retención de D-limoneno empieza a disminuir, se presenta en todas las muestras. En el almidón de yuca fosfatado, el porcentaje de retención decae a partir de la primera

semana (día 7) y continúa así hasta llegar a 26% en el día 56 (Figura 23). Los óxidos se muestran en el día 21 (Figura 24). La explicación de por qué la curva disminuye en los óxidos se debe a que éstos también se volatilizaron. Los valores mostrados coinciden con lo estudiado por Murúa y col. (2008), quienes estudiaron la estabilidad de las cápsulas de almidón de maíz fosfatado durante 28 días.

Rosenberg y col (1990) determinaron una alta retención de compuestos esteres volátiles a 64% de HR, la cual disminuyó pronunciadamente a 75%, y la pérdida total de los volátiles se obtuvo a una HR de 97%. El efecto fue atribuido a los cambios estructurales de la matriz, a 64% de HR no ocurrieron cambios drásticos en ésta, sólo un hinchazón en las cápsulas; mientras que a una HR de 75-92% causó una disolución progresiva de la pared del polímero.

Soottitantawat y col. (2004) investigaron el efecto de diferentes HR en la liberación de D-limoneno y observaron que a mayores HR había mayor liberación. Ellos sugirieron que la liberación del D-limoneno está relacionada con la aw y que resulta principalmente por la difusión de los volátiles de las matrices. Concluyeron que la tasa de liberación y de oxidación del encapsulado de D-limoneno por spray drying incrementa cuando incrementa la actividad acuosa.

El efecto de la aw en la estabilidad a la oxidación de los encapsulados también ha sido estudiada. Anker y Reineccius y Beristain y col. (2001) mostraron que la tasa de oxidación generalmente disminuye con un aumento en la actividad acuosa en los rangos de 0.001-0.536 y 0.108-0.628, respectivamente. También mencionaron que la liberación y la oxidación de los sabores encapsulados se han relacionado con el colapso y la cristalización.

La evaporación de los volátiles durante el secado por aspersion está asociado con la interacción de las gotas que han sido secadas con aire caliente y con el proceso de la formación de ésta gota (atomización). Numerosos estudios han intentado explicar el mecanismo de la retención de los volátiles, y se ha reconocido que los parámetros del proceso así como la naturaleza del sabor y el material de pared son factores determinantes. Goubet y col. (1998) estudiaron la retención de volátiles en carbohidratos y enfatizaron la importancia del peso molecular, la presencia de diferentes grupos químicos, la polaridad y su volatilidad relativa.

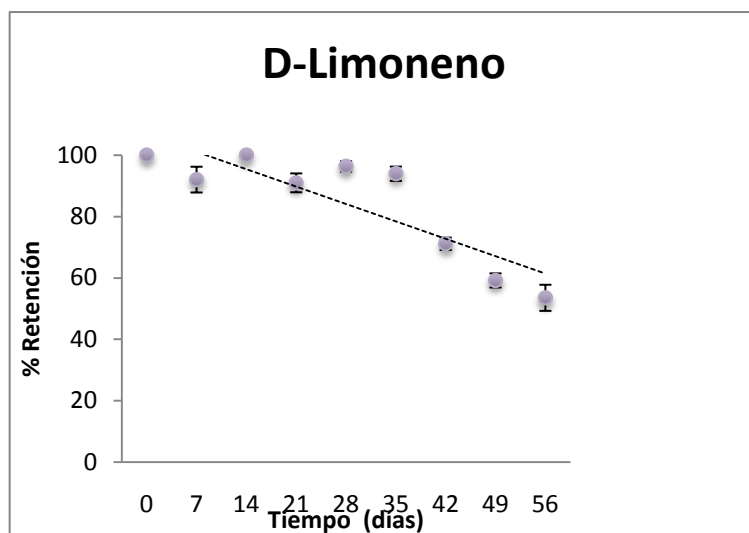


Figura 21. Porcentaje de retención de D-limoneno en goma Arábica.

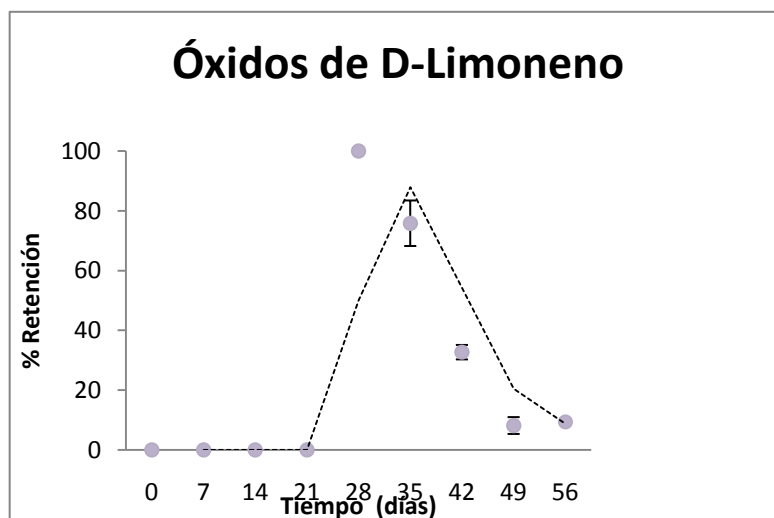


Figura 22. Porcentaje de retención de óxidos de D-limoneno en goma Arábica.

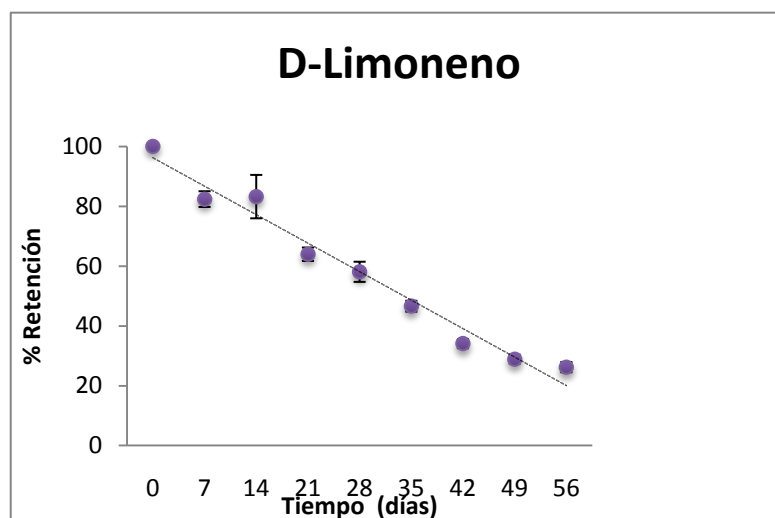


Figura 23. Porcentaje de retención de D-limoneno en el tratamiento realizado con almidón de yuca fosfatado.

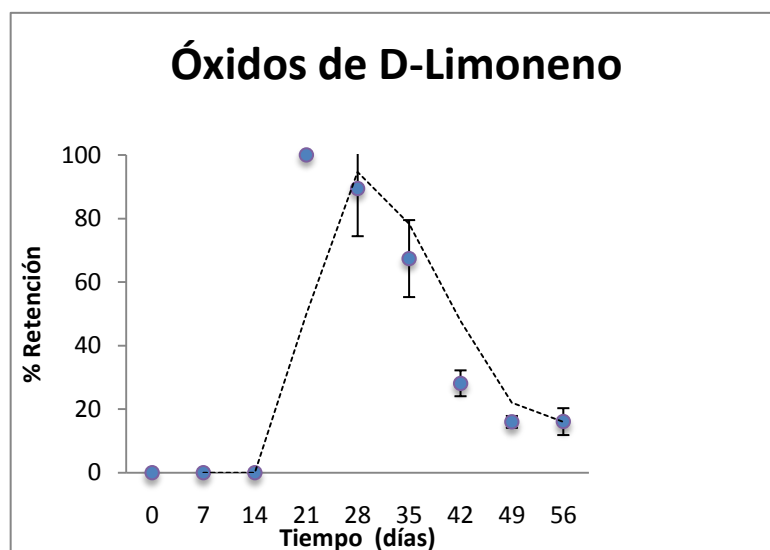


Figura 24. Porcentaje de retención de óxidos de D-limoneno en el tratamiento realizado con almidón de yuca fosfatado.

VII. CONCLUSIONES

Se desarrolló un proceso alternativo para la obtención de almidón de yuca modificado para su utilización como agente encapsulante.

Los almidones fosfatados de almidón de yuca ofrecen un gran potencial para su uso como agentes encapsulantes.

Las modificaciones realizadas a los almidones utilizando la tecnología de extrusión, permitieron su utilización como agentes encapsulantes.

De acuerdo a la caracterización de los almidones modificados, se concluyó que el proceso de extrusión fue eficiente en la fragmentación de los almidones produciendo materiales de pared con mejores características de viscosidad principalmente.

Aunque se obtuvieron microcápsulas con superficies rugosas y en forma de esferas irregulares, estas se encontraban libres de poros y grietas.

Los almidones fosfatados ofrecen un gran potencial para su uso como agentes encapsulantes ya que los grupos fosfato introducidos a los almidones mejoraron su capacidad emulsificante. Para mejorar su estabilidad se puede sugerir ser utilizados con otros materiales emulsificantes para la obtención de óptimos resultados.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Adachi, S., Imaoka, H., Maeda, H., and Maasuno, R. (2004).** Preparation of microcapsules of w/o/w emulsions containing a polysaccharide in the outer aqueous phase by spray-drying. *Europe Journal Lipid Science and Technology*. 106: 225-231.
- Anderson, R. A., Conway, H. F., Pfeifer, V. F., Griffin, Jr. (1969).** Gelatinization of corn grits by roll and extrusion-cooking. *Cereal Science Today*. 14: 4-12.
- Anker M, Reineccius GA. (1988).** Influence of spray dryer air temperature of the retention and shelf life of encapsulated orange oil. In: Risch SJ, Reineccius GA, editors. *Flavor Encapsulation*. Washington DC: American Chemical Society, pp 78-86.
- Anker, M.H., Reineccius, G.A. (1988).** Encapsulated orange oil: Influence of spray-dryer air temperatures on retention and shelf life. In *Flavor Encapsulation* Risch, Reineccius: ACS Symposium Series 370: American Chemical Society: Washington, D.C., 1988: pp 78-86.
- AOAC (2003).** Métodos de análisis de la asociación oficial de química analítica para determinar humedad, fibra, cenizas, grasa y proteína, chapter 32: 1, 2, 5 y 14, Washintong. U.S.A.
- Arshady, R.(1993).** Microcapsules for food. *Journal of Microencapsulation*, v. 10, n. 4, p. 413-435.
- Atmane M., Muriel J., Scher J. (2006).** Flavour encapsulation and control release- A review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21.
- Badui, D. S. (1996).** Química de los alimentos. Alambra Mexicana. México. Pp. 69-84, 125-209, 588-595.
- Bakan, J. (1973).** Microencapsulation of foods and related products. *Food Technology* November. Pp. 65-79.
- Bakan, J. (1978).** Microencapsulation. In: Peterson, M. S.; Johnston, R. *Encyclopedia of Food Science*, Westport: AVI, 499p.
- Balassa, I., Fanger, G. (1971).** Microencapsulation in the food industry. *CRC Critical Reviews in Food and Technology*, v. 2, n. 2, p. 245-265.

- Ballasa, L., Brody, J. (1968).** Microencapsulation. Food Engineering. November. pp. 88-91.
- Beatus, Y., Raziell, A., Rosenberg, M., Kopelman, I. J. (1985).** Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. *Lebensm-Wiss. Food Technology* 18. pp 28-34.
- BeMiller, J. N. (1993).** Starch-based gums. In: industrial gums, polysaccharides and their derivatives. Whistler R. L; BeMiller J. N. (eds.) Ed. Academic Press, New York. pp 579-598.
- Beristain, C. I. Vazquez, A. Garcia, H. S., Vernon-Carter, E. J. (1996).** Encapsulation of orange peel oil by cocrystallization. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 29, 645–647.
- Beristain, C., Azuara, E., Tamayo, T., Vernon-Carter, E. (2003).** (online: 2003) Effect of caking and stickiness on the retention of spray-dried encapsulated orange peel oil. *J Sci Food Agric* 83:1613–1616.
- Berset, C. (1998).** Color In: Extrusion Cooking. Mercier C. Linko P. and Harper J. M. Am. Assoc. Cereal Chem., Inc. St. Paul, M. N., USA. 371-385.
- Bertolini, A.C., Siani, A.C., Grosso, R.F. (2001).** Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray-drying. *J.Agric. Food Chem.* 49: 780-785
- Bertonili, A. C., Siani, A. C., Grosso, R.F. (2001).** Stability of monoterpenes encapsulated in gum Arabic by spray-drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 780-785.
- Bhandari, B. R., Dumoulin, E. D., Richard, H. M. J., Noleau, I. (1992).** Flavor encapsulation by spray drying: Application to citral and linalyl acetate. *J. Food Sci.* 57:217-221.
- Bhattacharya, M., Hanna, M. A. (1987).** Textural properties of extrusion cooked corn starch. *Lebensm Wiss. Technology.* 20: 195-201.
- Bhosole, R; Singhal, R. (2006).** Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivate of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate polymers.* 66, 521-527.
- Biliaderis, C. G. (1991).** The structure and interactions of starch with food constituents. *Journal of Physiology and Pharmacology.* 69 (1): 60-78.

- Biliaderis, C.G. (1998).** Structures and phase transitions of starch polymers. In: Walter, R.H. (Ed.). Polysaccharide Association Structures in Foods, Marcel Dekker, New York. Pp. 57-168.
- Black, M., Popplewell, L. M. and Porzio, M. A. (1998).** Controlled-release encapsulation compositions. U. S. patent 5, 756, 136.
- Blanche, S. Sun, X. (2004).** Physical characterization of starch extrudates as a function of melting transitions and extrusion conditions. *Advances in polymer technology.* 23 (4): 277-290.
- Brazel, C. S. (1999).** Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World* 44(6): 388-393.
- Brekelbaum, T. (1991).** Secado Natural de Yuca en la Costa Norte de Colombia. Colombia. IICA. OSPINA, B. 1984. Manual de Construcción y Operación de una planta de secado natural de yuca. Centro Internacional de Agricultura tropical. Colombia.
- Brummer, T., Meuser, F., Lengerich, B. V., Niemann C. (2002).** Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch/Stärke.* 54:1-8.
- Camire, M. E. (2000).** Chemical and nutritional changes in food during extrusion. In: Riaz, M. N. ed. *Extruders in Food Application.* Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc. pp. 127-148.
- Chang, Y. H., Lii, C. Y. (1992).** Preparation of starch phosphate by extrusion. *Journal of Food Science.* 57: 203-205.
- Chang, Y-H., Lii, C. Y. (1992).** Preparation of starch phosphate by extrusion. *J. Food Sci.* 57:203-205.
- Chattopadhyaya, S., Singhal R. S., Kulkarni, P. R. (1998).** Oxidized starch as gum Arabic substitute for encapsulation of flavours. *Carbohydrate Polymers.* 37(2): 143-144.
- Chinnaswamy, R. and Hanna, M. A. (1988).** Relationship between amylose content and extrusion - expansion properties of corn starches. *Cereal Chem.* 65(2):138 - 143.

- Cisneros, F. H., and Kokini, J. L. (2002).** A generalized theory linking barrel fill height and air bubble entrapment during extrusion of starch. *Journal of Food Engineering*. 51(2): 139-149.
- Code of Federal Regulation (1991).** Food Starch-Modified. In: *Food Additives Permitted in Food for Human Consumption*, 21CFR 172.892.U.S. Govt. Printing Office, Washington, D. C.
- Colombo, V. E., Gerber, F. (1991).** Structures and properties of stabilized vitamin and carotenoid dry powders. *Food Structure*, v. 10, p. 161-170,
- Colonna P., Doublier J. L., Melcion J. P., Monderedon F., Mercier, C. (1984).** Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modifications. *Cereal Chem.* 61:538-543.
- Conde, P. B. (2003).** The structure and texture starch-based foods. In: *Texture in Food* vol 1. ed. McKenna, M. B. CRC. pp. 86-108.
- de Graaf, R. A., Brroekwoelofs, A., Janssen, L.P.B.M. (1998).** The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion. *Starch/Stärke*. 50(5):198-205.
- Ding, Q. B., Ainsworth, P., Tucker, G., Marson, H. (2005).** The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. *Journal of Food Engineering*. 66: 283-289.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K. Rebers, P. A., Smith, F. F. (1956).** Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*. 28: 350.
- Dziezak, J.D.(1988).** Microencapsulation and Encapsulated Ingredients, *Food Technology*, April, p. 136-157.
- Filková, I., Mujumdar, A. S. (1995).** Industrial spray drying systems in *Handbook of Industrial Drying*. Arun S. Mujumdar. Marcel Dekker Inc. New York. 742 p.
- Finney, R. Buffo, Reineccius. (2002).** Effects of Type of Atomization and Processing Temperatures on the Physical Properties and Stability of Spray-Dried Flavors. *Journal of Food Science*. Vol. 67, Nr. 3.
- Fulger, C. V. and Popplewell, L. M. (1999).** Flavor encapsulation, U. S. patent 5, 958, 502.

- Gallegos, M. L., H. A. Cruz. (1996).** Evaluación de las Características Físicas y Composición Química de Cinco Variedades de Yuca (*Manihot esculenta* Crantz). Tesis Licenciatura. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Villahermosa, Tab.
- Geankopolis, Christie. (1999).** Procesos de transporte y operaciones unitarias. México, Continental. 583-584.
- Gibbs, B. F., Kermasha, F., Alli, I. and Mulligan, C. N. (1999).** Encapsulation in the food industry: A review. *Intl. Journal of Food Science. Nutr.* 50: 213-224.
- Gomez, m. H., Aguilera, J. M. (1984).** A physicochemical model for extrusion of corn starch. *J. Food Scie.* 49:40-49.
- Guan, J. and Hanna M.A. (2004).** Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch. *Biomacromolecules*, 5, 2329-2339.
- Gujska, E., Khan, K. (1991).** Effect of temperature on properties of extrudates from high starch fractions of navy, pinto bean meal (*Phaseolus vulgaris* L.). *J. Food Sci.* 55:466-469.
- Harper, J. M. (1990).** Extrusion of foods. In: *Biotechnology and food process engineering*. Schwartzber H. G. and Rao M. A. (eds) Ed. IFT. pp 295-308.
- Heacock, P. M., Hertzler, S. R. and Wolf, B. (2004).** The glycemic, insulinemic and breath hydrogen responses in humans to a food starch esterified by 1-octenyl succinic anhydride. *Nutritional reviews* 24. pp 581-592.
- Herrera, J. (1992).** Desarrollo de productos de Raíces y Tubérculos. Centro Internacional de la Papa, CIP. Perú.
- Hoseney, R.C. (1998).** Principles of Cereal Science and Technology. American Association of Cereal Chemists, Inc. 2nd Edition, U.S.A. Pp. 39 - 53.
- Huang, D. (2001).** Selecting an optimum starch for snack development. <http://www.foodinnovation.com/pdfs/Selecting%20Optimal%20Starch.pdf>.
- Jackson, I.; Lee, K. (1991).** Microencapsulation and the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, v. 4, n. 4, p. 289-297.
- Jin, Z., Hsieh, F. U Jiff. J.E. (1994).** Extrusion cooking of corn meal with soy fiber, salt, and sugar. *Cereal Chem.* 71:227-234.

- Kim, C., Kyonggi, d., Shin, F. F., Champagne, E. T., Diagle, K. (1999).** Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch/Stärke*. 51(8-9):20-286.
- Kim, Y. D., Morr, c. V. (1996).** Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: spray dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44:1314-1320.
- Kim, y. D., Morr, C. V.(1980).** Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray-dried orange oil emulsion particules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 44, p. 1314-1320.
- Kim, Y.D., Morr, C. V. (1996).** Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: spray dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44:1314-1320.
- King, W., Trubiano, P., Perry, P.(1976).** Modified starch-encapsulating agents offer superior emulsification, filming, and low surface oil. *Food Product Development*, December, p. 54-57.
- Kokini, J. L., Chang, C. N., Lai, L. S. (1992).** The role of rheological properties on extrudate expansion. In: Kokini, J. L., Ho, C., Karwe, M. V., eds. *Food Extrusion Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 631-652.
- Kuntz, L. (1997).** Making the Most Maltodextrins. Disponible en <http://www.foodproductdesign.com/archive/1997/0897DE.html>.
- Lai, L. S., Kokini, J. L. (1991).** Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (Review). *Biotechnology Progress*. 7:251-266.
- Lim, S., Seib, P. A. (1993).** Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem*. 70:137-144.
- Martínez-Bustos, F., Chang, Y.K., Bannwart, A.C., Rodríguez, M.E., Guedes, P.A., Gaiotti, E.R. (1998).** Effects of calcium hydroxide and processing conditions on corn meal extrudates. *Cereal Chem*. 75(6): 796 - 801.
- McNamee, B.F., O'riordan, E. O'Sullivan, M.(2001).** Effect of partial replacement of gum arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties. *Journal agriculture food chemical*. 49, 3385-3388.

- Mercier, C. and Feillet, P. (1975).** Modification of carbohydrate components by extrusion-cooking of cereal products. *Cereal Chemistry*, 52, 283-297.
- Meyers, M.(1995).** High performance encapsulation (HPE). Applications in meat processing technology. *Agro-Food Industry Hi-Tech*, v. 6, n. 5, p. 23-25, 1995.
- Minoru, H. J., Harumi, N. E., Spinelli, C.H., Guerra, D.A.R., Martínez, B. F. and Kil, C.Y. (2002).** Effect of processing conditions on some functional characteristics of extrusion-cooked cassava starch/wheat gluten blends. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 82: 924-930.
- Moraru, C. I. and Kokini, J. L. (2003).** Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods. *CRFSFS. Institute of Food Technologists*. 2:120 - 138.
- Nabeshima, E. and Grossmann, M. (2000).** Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. *Carbohydrate polymers* 45 (4): 347-353.
- Nakakawa, M.C. (1981).** Microencapsulación en cosméticos. Tesis (Maestría en microencapsulación). México. Universidad Nacional Autónoma de México, pp 4-13.
- Owusu-Ansah, J., Van de voort, F. R., Stanley, D W. (1984).** Textural and microstructural changes in corn starch as a function of extrusion variables. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 17, 65-70.
- Paschall, E.F. (1964).** Phosphatation with inorganic phosphate salts. *Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch*. Whistler, R. L. Ed. New York, Academic Press. Vol. IV. Pp. 294-296
- Pedroza, I. R. (2002).** Alimentos microencapsulados: particularidades de los procesos para la microencapsulación de alimentos para larvas de especies acuícolas. En: Cruz-Suárez, L. E., Ricque-Marie, D., Tapia-Sañazar, M., Gaxiola-Corés, M. G. Simoes, N. (Eds). *Avances en nutrición acuícola VI. Memorias del Simposium Internacional de Nutrición Acuícola*. Cancún, Quintana Roo, México.

- Phillips, D. L., Liu, H., Pan, D. y Corke, H. (1999).** General Application of Raman Spectroscopy for the Determination of Level of Acetylation in Modified Starches. *CerealChemistry*. 76(3): 439-443.
- Popplewell, L. M., Black, J. M., Norris, L. and Porzio, M. (1995).** Encapsulation system for flavors and colors. *Food Technology*. 49(5): 76-78, 80, 82.
- Porzio, M. (2004).** Flavor encapsulation: A convergence of science and art. *Food Technol.* 58:40-47. Properties of wheat flour. *Journal of Food Science and Technology*, v. 35, n. 2, p. 157-159.
- Ré, M. I.(2000).** Cápsulas inteligentes. *Ciência Hoje*, v. 27, n. 162, p. 24-29.
- Reineccius, G. A. (1988).** Spray drying of food flavours. In flavor Encapsulation. In: ACS Symposium Series 370. Risch, S. (Eds.). American Chemical Society. Washington, D.C. USA. 55-56.
- Reineccius, G. A. (1995).** Controlled release techniques in the food industry. In: Encapsulation and controlled release of food ingredients. ACS Symposium Series 590, 1995. American Chemical Society, Washington, DC.
- Reineccius, G. A.(1989).** Flavor encapsulation. *Food Review International*, St. Paul, v. 5, n. 2, p. 146-176.
- Risch, S.J. (1995).** Encapsulation: Overview of uses and techniques. En: Encapsulation and controlled released of food ingredient. Risch, S.J., Reineccius, G.A., Eds. ACS Sym Ser 590. Washington, D.C. American Chemical Society. Pp. 2-7.
- Risch, S.J., Reineccius, G.A.(1988).** Spray-Dried Orange oil: effect of emulsion size on flavor retention and shelf stability. In Flavor Encapsulation, Risch, Reineccius: ACS Symposium Series 370:American Chemical Society: Washington, D.C., 1988: pp 67-77.
- Rodríguez, W. (2000).** Revisión bibliográfica. Botánica, domesticación y fisiología del cultivo de ñame (*Dioscorea alata*), *Rev. Agronomía Mesoamericana*, ISSN: 1021-7444 (en línea), 11(2), http://www.mag.go.cr/rev_meso/v11n02_133.pdf. Acceso: 10 de junio (2007).

- Rosenberg, M., Kopelman, I. J., Talmon, Y. (1990).** Factors affecting retention in spray drying microencapsulation of volatile materials. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 1288-1294.
- Rosenberg, M., Talmon, Y., Kopelman, I. (1988).** The microstructure of spray-dried microcapsules. *Food Microstruct.* 7. 15-23.
- Rosenberg, M., Young, S. L. (1993).** Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat-structure evaluation. *Food Struct* 12:31-41.
- Rosenberg, M., Talmon, Y., Kopelman, I. J. (1985).** A scanning electron microscopy study of microencapsulation. *Journal of Food Science*, v. 50, p. 139-144.
- San Martín-Martínez, E., Aguilar-Méndez, M. A., Espinosa-Solares, T., Pless, R. C., Quintana, Z. D. (2004).** Starch phosphate produces by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. *Starch/Stärke.* 56:199-207
- Sangeetha, M.T.R. (2006).** Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches, *Food Hydrocolloids:* 20(5), 557–566.
- Seker, M., Sadikoglu, H., Ozdemir, M. Y Hanna, M. A. (2003).** Phosphorus binding to starch during extrusion in both single-and twin-screw extruders with and without a mixing element. *J. Food Eng.* 59:355-360.
- Shahidi, F., Han, X.Q. (1993).** Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 33, 501–547.
- Singh, Sidhu, J. P., Bawa, A .S. (1998).** Effect of gum acacia on rheological
- Sitohy, M.Z., Labib, S.M.; El-Saadany, S.S.; Ramadan, M.F. (2000).** Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. *Starch.* 52, 101-105.
- Smith, A. C. (1992).** Studies on physical structure of starch-based materials in extrusion cooking process. *Food Extrusion Science and Technology.* Ed. J. Kokini, C. T. Ho. pp. 573-618. New York: Marcel Dekker Inc.
- Smith, R. J., Caruso, J. L. (1964).** Determination of phosphorus and ash. In *Methods in Carbohydrate chemistry.* R. L. Whistler (ed). Academic Press, New York. 311.

- Smith, R.J., Caruso, J.L. (1964).** Determination of phosphorus and ash. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*. R. L. Whistler (ed). Academic Press, New York. Pp 311.
- Solarek, D. F. (1989).** Phosphorylated starches and miscellaneous inorganic esters. In: *Modified starches: Properties and Uses*. O.B. Wurzburg, M. S. Eds. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. U.S.A.
- Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, t., Ohgawara, M., Forssell, P.(2004).** Effect of water activity on the release characteristics and oxidative stability of d-limonene encapsulated by spray drying. *J. Agric. Food Chem*, 52, 1269-1276.
- Teixeira, M.I., Andrade, L.R., Farina, M., Rocha-Lea, M.H.M. (2004).** Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. *Materials Science and Engineering C*, 24, 653–658.
- Tesch, S. Gerhards, Ch., Schubert, H. (2002).** Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 54:167-174.
- Thevenet, F. (1978).** Acacia gums. In: *Encyclopedia of Food Science*.
- Thies, C. (1995).** *How to Make Microcapsules Lecture and Laboratory Manual*. St. Louis. Missouri.
- Thies, C.(1995).** Preparation of microcapsules by using centrifugal force, needles, nozzles and sprays. In *how to make microcapsules; combined lecture and laboratory manual*; Thies, C. Ed.; Thies Technology: St. Louis, MO. Chapter 3.
- Thomas, D. J., Atwell, W. A. (1999).** Special topics: Encapsulating agents, chapter 9 and Starch modification, chapter 4. in: *Starch*. American Association of Cereal Chemists. pp. 31-39, 84, 85.
- Thymi, S., Krokida, M. D., Pappa, A., Maroulis, Z. B. (2005).** Structural properties of extruded corn starch. *J. of Food Engin.*, 68(4): 519-526.
- Vandegaer, J. E.(1973).** *Microencapsulation*. Plenum Press, New York.
- Varavinit, S., Chaokasem, N., Shobsngob, S. (2001).** *Starch/starke* 53, 281-287.
- Versic, R. J.(1988).** Flavor encapsulation.an overview. In: *Flavor Encapsulation*. ACS Symposium Series 370, 1988.

- Wareing, M. V. (1997).** Exudate gums. In: IMESON, A. thickening and gelling agents for food 2nd ed. London, UK: Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall. 87-118.
- Wendel, S., Celik, M. (1998).** Uma visão geral sobre o uso da tecnologia de spray-drying. *Pharmaceutical Technology*, April, p. 31-45.
- Whorton, C., Reineccius, G.A. (1995).** Evaluation of mechanisms associated with the release of encapsulated flavor materials from maltodextrin matrices. In *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*; risch, S.J., /reineccius, G.A. eds; ACS Symposium Series 590, American Chemical Society: Washington DC, 1995, pp 143-160.
- Wurzburg, O. B. (1986).** Nutritional aspects and safety of modified food starches. *Nutrition Reviews*. 44 :74-79.
- Yañez, F. J. Salazar, M. J. A., Chaires, M. L., Jiménez, H. J. Márquez, R. M., Ramos, R. E. G. (2006).** Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. *Industria Alimentaria* 1:10-16.
- Yazaw, K., Arai, R., Kitajima, M., Kondo, A. (1974).** Method of producing oil and fat encapsulated amino acids, U. S. Patent 3.804.776.
- Zasytkin, D. Porzio, M. (2004).** Glass encapsulation of flavours with chemically modified starch blends. *J. Microencapsulation*. 21(4):385-397.
- Zasytkin, D. V., Lee, T. C. (1998).** Extrusion of soybean and wheat flour as affected by moisture content. *Journal of Food Science*. 63, 1058-1061.
- Zazueta, M.J.J., Martínez, B.F., Jacobo, V.N., Ordorica, F.C., Paredes, L.O. (2001).** Effect of the addition of calcium hydroxide on some characteristics of extruded products from blue maize (*Zea mays* L.) using response surface methodology. *J. Sci. Food Agric*. 81: 1379 - 1386.
- Zilli, H. O. (2005).** Obtención y caracterización de almidones fosfatados de malanga criolla y maíz y su utilización en yogurt. Universidad Veracruzana. Tesis de Maestría en Ciencias alimentarias. pp. 26, 27.