



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO TERMODINÁMICO Y TÉRMICO-
OXIDATIVO DE MICROCÁPSULAS DE ACEITE DE
CHÍA MICROENCAPSULADAS MEDIANTE SECADO
POR ASPERSIÓN”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

I. Q. LUIS ANTONIO ESCALONA GARCÍA

DIRIGIDO POR:

**DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL
DRA. RUTH PEDROZA ISLAS**



Toluca, México. Junio de 2016

ÍNDICE GENERAL

PARTE 1:	“PROTOCOLO DE TESIS”	1
RESUMEN		2
ABSTRACT		3
1. ANTECEDENTES		4
1.1 CHIA (<i>SALVIA HISPANICA</i> L.)		4
1.1.1	ÁCIDOS GRASOS ESENCIALES (AGE)	4
1.2 EMULSIONES		5
1.2.1	EMULSIONANTES	6
1.2.2	FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES	7
1.3 MICROENCAPSULACIÓN		7
1.3.1	SECADO POR ASPERSIÓN COMO TÉCNICA DE MICROENCAPSULACIÓN	8
1.3.2	MICROENCAPSULACIÓN DE ACEITES COMESTIBLES	9
1.4 ADSORCIÓN DE HUMEDAD EN ALIMENTOS		10
1.4.1	ACTIVIDAD DE AGUA	11
1.4.2	TRANSICIÓN VÍTREA	12
1.4.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	12
1.4.4	ENTROPÍA INTEGRAL	13
1.5 OXIDACIÓN DE ACEITES COMESTIBLES		13
1.5.1	FASE DE INICIACIÓN	14
1.5.2	FASE DE PROPAGACIÓN	14
1.5.3	FASE DE TERMINACIÓN	15
1.5.4	OXIDACIÓN DE ACEITES COMESTIBLES MICROENCAPSULADOS	15
2 JUSTIFICACIÓN		17
3 HIPÓTESIS		18
4 OBJETIVOS		19
4.1 OBJETIVO GENERAL		19
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS		19
5 METODOLOGÍA		20

5.1	MATERIALES	20
5.2	MÉTODOS	20
5.2.1	EXTRACCIÓN DE ACEITE DE CHÍA	20
5.2.2	FORMULACIÓN DE EMULSIONES ACEITE-EN-AGUA (O/W)	20
5.2.3	OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS A TRAVÉS DE SECADO POR ASPERSIÓN	21
5.2.4	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS	21
5.2.5	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS MICROCÁPSULAS	22
5.2.6	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA (T _g)	23
5.2.7	OXIDACIÓN DEL ACEITE DE CHÍA EN LAS MICROCÁPSULAS	23
5.2.8	MORFOLOGÍA DE LAS MICROCÁPSULAS	24
PARTE 2:	“DISCUSIÓN DE RESULTADOS”	25
PARTE 3:	“CONCLUSIONES”	63
PARTE 4:	“BIBLIOGRAFÍA”	65
PARTE 5:	“ANEXOS”	72
ANEXO 1.	PROPIEDADES DE ADSORCIÓN	73
ANEXO 2.	ENTALPÍA DIFERENCIAL	74
ANEXO 3.	COMPENSACIÓN ENTALPÍA-ENTROPÍA	75

PARTE 1:
“PROTOCOLO DE TESIS”

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue dividido en tres partes principales referentes al aceite de chía microencapsulado: i) establecer las condiciones de almacenamiento más estables (temperatura y actividad de agua) por medio de la entropía integral mínima; ii) a partir de las condiciones críticas de almacenamiento relacionar el estado físico de la matriz amorfa con la temperatura de transición vítrea (T_g); iii) determinar el grado de oxidación del aceite de chía sin encapsular y microencapsulado.

En principio se prepararon emulsiones simples aceite en agua (O/W) con el aceite de chía, el cual fue microencapsulado mediante secado por aspersion en una matriz biopolimérica de concentrado de proteína de suero de leche (WPC) y goma de mezquite (MG) en una relación 67:33 m/m. Las emulsiones preparadas contenían 30% de sólidos con una relación 1:3 de material interno a material de pared ($C_o:W_a$).

Posteriormente se determinaron las condiciones de almacenamiento críticas de las microcápsulas con ayuda de las isothermas de adsorción y de la temperatura de transición (T_g). Las condiciones críticas correspondieron a 0.682-0.820 de actividad de agua (a_w) y 11.78-19.00 de contenido de humedad. También se determinó la entropía integral, la cual tuvo un mínimo en el intervalo de a_w entre 0.625 y 0.718 para las temperaturas de estudio (25, 35 y 40 °C).

Por otro lado se determinó que la oxidación del aceite de chía siguió una cinética de orden cero tanto para el aceite microencapsulado como para el sin encapsular. Así mismo se observó que la oxidación en el aceite no encapsulado ocurría de 2 a 4 veces más rápido que el encapsulado dependiendo la temperatura, siendo mayor esta relación conforme aumentaba la temperatura de estudio.

ABSTRACT

The aim of this work was divided into three major parts relative to the microencapsulated chia oil: i) establish the most suitable storage conditions (water activity and temperature) by means of the minimum integral entropy; ii) relate the physical state of the amorphous matrix with the glass transition temperature through the critical storage conditions; and iii) determine the extent of the peroxidation of the chia oil microencapsulated and in bulk.

Chia oil was used to prepare oil-in-water emulsions (O/W) that contained 30% solids (TCS) and a 1:3 core to wall material ($C_o:W_a$) ratio. The microcapsules were obtained by spray drying using a biopolymeric matrix that contained a blend of whey protein concentrate (WPC) and mesquite gum (MG) in a 67:33 ratio.

Critical storage conditions (CSC) were obtained from the state diagram of the sorption isotherms and the glass transitions temperature. CSC corresponded to 0.682-0.820 of water activity and 11.78-19.00 of moisture content. The integral entropy was also determined, and a minimum value was observed between a_w of 0.625-0.718 for the temperatures of study (25, 35 and 40 °C).

On the other side, the chia oil oxidation was analyzed and it was found that followed a zero-order kinetic as for the bulk chia oil as for the microencapsulated oil. It was noted that the unprotected oil oxidized more readily (from 2 to 4 times faster) than the encapsulated chia oil, which additionally depended on the temperature. As temperature was increased, this oxidation ratio also increased.

1. ANTECEDENTES

1.1 CHIA (*Salvia hispanica* L.)

La chía (*Salvia hispanica* L.) es una planta endémica de México de ciclo de cultivo anual. Se tiene referencia que fue cultivada por las comunidades precolombinas e incluso utilizada como tributo de las tierras conquistadas por el imperio Azteca. Los estados de la República con la mayor proporción de siembra son Jalisco, Puebla y Sinaloa, que en 2013 sumaron un total de 18,115 hectáreas, con una producción de aproximadamente 8,430 toneladas y ventas que superaron los 478 millones de pesos [1].

Respecto a su composición, la semilla de chía contiene 18-30% de proteínas y 32-40% de aceite con un alto contenido de ácidos grasos insaturados. Un aspecto relevante es que se ubica como el aceite comestible con mayor contenido de ácidos grasos poliinsaturados (aproximadamente 83%) y uno de los más bajos en grasas saturadas, además de no contener colesterol [2]. Dentro de las grasas insaturadas más importantes de este aceite se encuentran los ácidos grasos linoléico y α -linolénico en una proporción en masa respecto al aceite del 17-26% y 50-57%, respectivamente [3], que son de los más importantes ácidos grasos esenciales (AGE). No obstante, estas composiciones pueden variar según la zona geográfica y condiciones ambientales.

1.1.1 Ácidos grasos esenciales (AGE)

La historia del descubrimiento de los ácidos grasos esenciales (AGE) se remonta a las investigaciones de un par de esposos a finales de la década de 1920 [4]. Se les conoce con el nombre de AGE porque el ser humano no es capaz de producirlos por sí solo, sino que es necesaria su ingesta a través de la dieta [5], de aquí su relevancia.

Los AGE son ácidos grasos poliinsaturados de cadena relativamente larga. Se les suele llamar Omega-3 (ω -3) u Omega-6 (ω -6) dependiendo el lugar en el que aparezca su primer doble enlace. Se sabe que son compuestos fundamentales para la salud humana en aspectos muy variados, como el crecimiento y desarrollo correctos del cuerpo, la regulación de la presión sanguínea, entre muchos otros, además de que son precursores de prostaglandinas [6].

Existen diferentes AGE, los cuales provienen principalmente de semillas, pescados o frutos; entre estos se pueden mencionar a los ácidos linoléico, docosapentanoico y araquidónico (que forman parte de la familia de los Omega-6); y a los ácidos α -linolénico, docosahexanoico y eicosa pentanoico (que pertenecen a los Omega-3)

A pesar de que los AGE poseen propiedades benéficas para el ser humano, presentan una inherente desventaja: estos son lábiles ante factores ambientales como la oxidación, la cual se ve favorecida por la temperatura y presencia de oxígeno en el aire [2], debido a su estructura insaturada. Para preservar las propiedades nutrimentales de este aceite se utilizará la tecnología de microencapsulación, que es una técnica de protección de compuestos susceptibles a deterioro, al proveer una barrera física entre el componente a proteger y el agente que provoca su deterioro.

1.2 EMULSIONES

Una emulsión consiste en dos líquidos inmiscibles (agua y aceite), donde uno se dispersa en el otro en forma de diminutas gotas [7]. Las emulsiones pueden clasificarse de acuerdo a la distribución de las fases. Las emulsiones de tipo aceite-en-agua (O/W) son aquellas en las que diminutas gotas de aceite están dispersas en la fase acuosa; como ejemplos pueden citarse a la mayonesa, cremas, leche. Las emulsiones de tipo agua-en-aceite (W/O) consisten en gotas de agua dispersas en la fase oleosa, como la mantequilla o la margarina. La sustancia que conforma las gotas dispersas se le denomina fase interna o dispersa, mientras que a la otra fase se le denomina fase externa o continua.

Para determinar la concentración de gotas en una emulsión se utiliza usualmente la fracción volumétrica de la fase dispersa (ϕ), que es igual al volumen de las gotas de la emulsión dividida entre el volumen total de la emulsión; esto es importante ya que ello influenciará la textura, sabor, estabilidad y costo de la emulsión. En la industria alimenticia el proceso de emulsificación se lleva a cabo utilizando homogeneizadores, que son equipos que sitúan a los líquidos en una constante agitación mecánica.

Aunque es posible formar una emulsión a partir únicamente del aceite y agua puros, muy posible y rápidamente se separarán en dos fases nuevamente, debido a que las gotas tienden a

juntarse y combinarse al chocar entre ellas, lo cual llevará eventualmente a la separación de fases. Lo anterior es debido a que las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables; no obstante, el añadir sustancias conocidas como emulsionantes durante la homogeneización puede coadyuvar a formular emulsiones cinéticamente estables.

1.2.1 Emulsionantes

Los emulsionantes son moléculas superficialmente activas que se adsorben a la superficie de las gotas recientemente formadas en la homogeneización, creando así una membrana que previene que las gotas se acerquen una de las otras lo suficiente como para que puedan agregarse. Los emulsionantes son compuestos anfifílicos que contienen grupos hidrofílicos y lipofílicos que se pueden acumular en un área interfacial. La cantidad de emulsionante en una emulsión es determinante ya que a muy bajas o altas cantidades, dependiendo del componente, puede llevar a una desestabilización [8]. Entre los diversos emulsionantes se encuentran los siguientes:

- *Proteínas*: Son compuestos superficialmente activos que presentan partes hidrofílicas e hidrofóbicas en sus cadenas polipeptídicas, lo que hace que puedan adsorberse en la interfase aceite-agua y recubrir las gotas de aceite durante la homogeneización. Además, son capaces de prevenir la agregación de las gotas debido a las cargas de los grupos $-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_3^+$ que generan repulsión electrostática. Como ejemplo se pueden mencionar las proteínas de suero de leche y de soya, caseinato de sodio [9].
- *Polisacáridos*: son moléculas altamente hidrofílicas. Aunque no son especialmente activas superficialmente y por ende buenos emulsionantes, estabilizan la emulsión al aumentar la viscosidad de la misma. Los almidones son un ejemplo de estos.
- *Fosfolípidos*: son moléculas anfifílicas presentes en las células de membranas animales, de plantas, y de especies microbianas. El fosfolípido principal es la lecitina. No obstante de ser superficialmente activos, no son buenos emulsionantes ya que forman capas interfaciales susceptibles de coalescer; a pesar de esto, se ha visto que ciertos tipos de lecitina son efectivos en la formación y estabilización de la emulsión, dependiendo de los fosfolípidos que contenga.

1.2.2 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones

Diferentes aspectos deben tomarse en cuenta al momento de formular una emulsión. Entre los más importantes es la elección del emulsionante, el cual debe tener las siguientes características [10]:

- *Actividad superficial*: debe adsorberse en la interfase agua-aceite
- *Cinética de adsorción*: debe adsorberse rápidamente a la superficie de las gotas durante la homogeneización con el fin de reducir la tensión superficial y evitar agregaciones de gotas.
- *Reducir la tensión interfacial*: esto facilita la ruptura de las gotas durante la homogeneización.
- *Estabilización*: debe proteger a las gotas a las que se encuentra adsorbido en momentos en las que exista un choque entre las mismas gotas, al generar interacciones repulsivas ya sea electrostática o estéricamente.

Existen diferentes mecanismos de desestabilización que finalmente rompen la emulsión, como lo son: la cremación, la floculación, y la coalescencia. La naturaleza del emulsionante tiene un impacto directo en dichos mecanismos. Primeramente, el tamaño de las gotas producidas durante la homogeneización influye en la tendencia a cremar la emulsión, con gotas más diminutas moviéndose más lentamente. De este modo, el emulsionante que produce gotas más pequeñas durante la homogeneización, proveerá mejor estabilidad debida a la separación gravitacional. Segundo, la capa de emulsionante afecta en las interacciones repulsivas o atractivas que son las que tienden a inhibir la agregación de gotas: los dos principales mecanismos de estabilización de un emulsionante son estéricos y electrostáticos. En comparación se prefiere el primero debido a que es menos sensible a ciertas condiciones ambientales como pH o fuerza iónica. No obstante, es de vital importancia que el emulsionante electo sea capaz de soportar los cambios en las condiciones durante la manufactura, transporte, almacenamiento y uso, para que la emulsión permanezca en condiciones óptimas [10].

1.3 MICROENCAPSULACIÓN

La microencapsulación es una técnica en la cual un componente es atrapado por un material o mezcla de materiales para formar cápsulas pequeñas. Al material en el interior del

recubrimiento se le denomina núcleo, material activo o interno, y puede estar compuesto de uno o más componentes; al material que envuelve al núcleo se le llama revestimiento, material de la pared, portador o agente encapsulante. La elección del material de pared dependerá de la naturaleza del material interno, del proceso de encapsulación, del costo de los materiales y de los requerimientos y objetivos del producto [11].

La importancia del proceso de microencapsulación radica en proveer una barrera física al núcleo, protegiéndolo así de factores exteriores [12]. Específicamente, en la industria alimenticia, las bondades de la microencapsulación son el reducir la reactividad del núcleo con factores ambientales, controlar la tasa de liberación del material interno hacia el exterior, facilitar su manejo, enmascarar el sabor del material del núcleo o diluir el núcleo en caso de que se necesite en muy pequeñas cantidades [13].

En este sentido, numerosos factores deben considerarse para obtener un sistema microencapsulado (matriz) estable que preserve las propiedades del núcleo. Por ejemplo: el tipo de material de pared, la proporción del material interno respecto al encapsulante, el método de encapsulación y las condiciones de almacenamiento de la matriz; todo en conjunto afectará la estabilidad oxidativa del material encapsulado [11]. De este modo, se han desarrollado diversas técnicas de microencapsulación; por mencionar algunas: coacervación, liofilización, secado por aspersion, extrusión.

1.3.1 Secado por aspersion como técnica de microencapsulación

Entre los diferentes métodos de microencapsulación existentes, el más común en la industria alimenticia es el secado por aspersion debido a diferentes razones como: bajo costo de operación, disponibilidad de equipo, compatibilidad con una amplia gama de materiales encapsulantes y materiales internos termolábiles, alta retención de volátiles y de agentes activos, y la posibilidad de adecuar el proceso en modo continuo para una producción a escala industrial. El tamaño típico de partícula obtenido mediante este método es de 20-150 μm [14].

El proceso de microencapsulación de un componente está constituido de manera general de tres etapas: (1) Dispersar el material activo en una solución del material encapsulante; (2) Atomizar la dispersión; (3) Deshidratar la dispersión [15]. En este último paso la

deshidratación ocurre a partir de la superficie de la partícula hacia el interior de la misma, por lo que existe un incremento en la concentración de solutos en la superficie de la partícula, seguida de una disminución en la temperatura de ésta debido a la evaporación. La viscosidad de esta capa con alta concentración de solutos incrementa rápidamente propiciado que la superficie de la partícula pase al estado vítreo para que finalmente se forme una partícula porosa seca antes de colisionar con otras partículas o con la pared del secador.

Diferentes características fisicoquímicas del producto seco obtenido (porosidad, tamaño de partícula, forma de la partícula, composición y otras) están directamente relacionadas con las variables de proceso, tales como: velocidad de alimentación del líquido, tipo de atomizador, temperatura y presión de entrada, por lo que es importante determinar la aplicación final que se le va a dar al producto microencapsulado.

Por otro lado, existe una amplia variedad de agentes encapsulantes que pueden ser polímeros de origen natural o sintético. Ya que en la mayoría de los procesos de secado por aspersion en la industria alimenticia se utilizan emulsiones acuosas, una de las propiedades más importantes del material de pared es que debe ser soluble en agua en cierto grado. Además, debe poseer adecuadas propiedades emulsionantes, de formación de película y protección del material activo, temperatura de transición vítrea y bajo costo. Dichas características las ostentan los biopolímeros como gomas naturales, proteínas y maltodextrinas. Empero, los materiales típicos de pared empleados en procesos de secado por aspersion son carbohidratos con bajo peso molecular como maltodextrina; proteínas como las de soya o de leche, gomas naturales como la Arábica y la de mezquite [13]. Amén de que estos biopolímeros poseen interesantes propiedades relacionadas al secado por aspersion, se ha visto que una mezcla de ellos produce un efecto sinérgico, proveyendo a la matriz gran capacidad emulsionante y de barrera contra la oxidación [16], así como alta eficiencia de encapsulación [17].

1.3.2 Microencapsulación de aceites comestibles

Múltiples trabajos se han enfocado en microencapsular diversos materiales activos (colorantes, vitaminas, aceites esenciales y comestibles) a través de secado por aspersion [13,18,19], utilizando diferentes materiales encapsulantes, con el fin de proteger el material del núcleo y cuantificar la eficiencia de encapsulación, a la vez de que se mantienen las propiedades funcionales de estos productos.

Rodea et al. [17] encapsularon aceite de chía en matrices de concentrado de proteína de suero de leche (WPC) y polisacárido (goma arábiga y goma de mezquite) con 30% de contenido de sólidos totales, obteniendo altas eficiencias de encapsulación y siendo las emulsiones estables a la coalescencia. Pérez-Alonso et al. [18] analizaron la estabilidad térmico-oxidativa de oleorresina de chile rojo microencapsulado en una matriz de mezcla de biopolímeros. Encontraron que la energía de activación del proceso de oxidación dependía de la actividad de agua contenida en las microcápsulas, de la composición del biopolímero encapsulante y de la razón de material activo respecto al de pared. Concluyeron que la estimación de la energía de activación del proceso de secado de una gota de biopolímero es un indicador cuantitativo para determinar la mejor mezcla para la microencapsulación por secado por aspersion de este material. Jiménez et al. [19] evaluaron el desempeño del concentrado de proteína de suero de leche (WPC), goma arábiga (GA) y una mezcla de WPC y maltodextrina DE-10 (MD) para la encapsulación de ácido linoleico conjugado, variando la actividad de agua. Sus resultados sugieren que la WPC proporciona mejor protección que la mezcla WPC-MD y GA ante la oxidación. Encontraron, además, que la actividad de agua tenía gran influencia ante la retención, oxidación, morfología y oxidación de hexanal.

1.4 ADSORCIÓN DE HUMEDAD EN ALIMENTOS

La mayoría de los alimentos son sistemas multifásicos en la que el agua es un componente primordial, de aquí que la actividad de agua (a_w) sea un parámetro termodinámico clave que influencia la estabilidad de sistemas alimenticios y microbianos. Estrictamente la actividad de agua depende de la fugacidad, aunque una muy buena aproximación puede establecerse al utilizar la presión de vapor en equilibrio del sistema de interés. El error asociado a este cálculo bajo condiciones normales es de menos del 0.1%. De aquí que la actividad de agua a cierta temperatura se defina como la relación de la presión parcial de vapor del sistema y la presión parcial de vapor del agua líquida pura a la misma temperatura.

Otro aspecto de importancia es la transición vítrea (T_g), que es un parámetro importante que afecta las propiedades de los alimentos sólidos y que está interrelacionada con la actividad de agua. Siendo que el agua es el principal solvente de alimentos sólidos, es el principal plastificante de los componentes alimenticios. Como plastificante y solvente, el agua puede

modificar drásticamente los fenómenos de difusión en alimentos. De aquí que sea perentorio realizar una distinción entre a_w y T_g . La actividad de agua es una propiedad de equilibrio del agua en los alimentos y otros sistemas, mientras que la transición vítrea es un proceso de transformación de sólidos no cristalinos a un estado tipo-líquido.

La transición vítrea es una clara propiedad de alimentos sólidos que es afectada por el grado de plastificación del agua. Aunque diferentes componentes alimenticios amorfos como carbohidratos y proteínas pueden ser plastificados por el agua, debe hacerse una distinción entre a_w y transición vítrea; la primera es una propiedad de las moléculas de agua; la segunda una propiedad de los componentes alimenticios amorfos. Ambas proveen información muy importante respecto a las propiedades fisicoquímicas de los alimentos. Por ejemplo, la a_w es una medición de la habilidad de crecimiento de varios microorganismos en un alimento en particular; mientras que la transición vítrea controla las propiedades tipo-líquido del alimento sólido y afecta la movilidad molecular dentro de éste [20].

1.4.1 Actividad de agua

La a_w está basada en un estado de equilibrio termodinámico del agua en un sistema en equilibrio. No obstante, muchos de los alimentos sólidos no se encuentran bajo estas condiciones de equilibrio a excepción de pocos como aquellos que son cristalinos o están en condiciones controladas, sino que presentan cambios durante su almacenamiento. Esto conlleva a que se observen cambios en diferentes propiedades del alimento dependientes del tiempo, por ejemplo, cambios en su microestructura o en la a_w durante el almacenamiento que pueden llevar a cambios químicos o bioquímicos.

Es por esto que la a_w es un parámetro relevante en la determinación de la estabilidad de un producto alimenticio. Un punto a considerar es el crecimiento microbiano o de bacterias en el alimento, el cual depende de este parámetro, pero además debe tomarse en cuenta que a ciertos valores de a_w puede encontrarse en la vecindad de la transición vítrea. Otra consideración son las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas del alimento, las cuales impactan en la actividad de agua. Aunque en muchas ocasiones se han realizado esfuerzos por correlacionar las velocidades de cambios químicos o estructurales con la a_w , se ha visto que la inclusión únicamente de la a_w es insuficiente puesto que no ha podido explicar las

variaciones en las velocidades de reacción, cambios estructurales y de flujo, o cambios en la difusión.

1.4.2 Transición Vítrea

La transición vítrea es una propiedad de sólidos no cristalinos que afecta las propiedades mecánicas y movilidad molecular del alimento sólido. Esta ocurre en un intervalo de temperatura en la que las moléculas sólo exhiben movimiento rotacional y vibracional. Cuando se calientan por encima de esta, las moléculas se vuelven móviles y ganan movilidad translacional. Por lo que la transición vítrea se relaciona con los cambios estructurales, cristalización y de reacciones controlados por difusión, en el alimento. Dicha transición puede ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo del contenido de agua; incluso, puede darse a temperatura ambiente según la a_w y contenido de humedad del sistema.

Puesto que el agua es el principal solvente y plastificante (suavizante) de alimentos sólidos, se ha visto que la interacción de moléculas de agua con componentes amorfos disminuye la temperatura de transición (T_g) al incrementar el contenido de humedad. Como resultado de la plastificación, el volumen libre y movilidad molecular de un material incrementan, por lo que la T_g se observa a menor temperatura al haber mayor contenido de humedad [21].

1.4.3 Isotermas de adsorción

El rol del agua en la estabilidad de productos alimenticios es interesante ya que contribuye a ambos tipos de deterioro, químicos y físicos, por su habilidad de disolver reactivos, movilizarlos y participar en dichas reacciones. Por esta razón es importante obtener una relación entre la cantidad de humedad adsorbida y la a_w del sistema. Dicha relación entre el contenido de humedad y a_w bajo condiciones isotérmicas se representa mediante un gráfico denominado isoterma de adsorción de humedad.

A partir de la transición vítrea y de las isotermas de adsorción se pueden establecer diagramas para describir el contenido de humedad y a_w críticos considerando a la T_g como la temperatura observada. En esto se asume que el incremento en la movilidad molecular por encima de la transición vítrea aumenta las transformaciones estructurales y mejora la difusión, que puede acelerar cambios deteriorativos. Al conjuntar ambos enfoques, se asegura la estabilidad física y química del alimento.

Para ajustar los datos experimentales tanto de adsorción de humedad como de transición vítrea, numerosos modelos han sido propuestos. De entre todos ellos, los que destacan son el modelo de GAB que permite ajustar la adsorción en un amplio intervalo de actividad de agua teniendo bajos errores de correlación y el modelo de Gordon-Taylor, el cual ha tenido gran aceptación debido a su sencillez y versatilidad en modelar la transición vítrea de un sinfín de sistemas.

1.4.4 Entropía integral

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, para un sistema que experimenta un cambio, la fuerza impulsora es la diferencia de energía libre de la sustancia que está sufriendo el cambio de estado. Si bien las diferentes propiedades termodinámicas tienen un significado para el sistema alimenticio en cuestión, la entropía integral en específico define la estabilidad del sistema ante cambios fisicoquímicos. De aquí, que el punto mínimo de la entropía integral sea la condición en la cual el sistema será más estable ante cambios deteriorativos como reacciones de oxidación, oscurecimiento y otras. Esto es consecuencia de que las moléculas de agua dentro del alimento se encuentran más ordenadas y es en donde existe la atracción más fuerte entre adsorbato y adsorbente, provocando que el agua esté menos disponible para participar en reacciones de deterioro.

Los valores de actividad de agua y contenido de humedad que corresponden a la mínima entropía integral dependen de la microestructura del alimento. Lo anterior es consecuencia de que durante el proceso de adsorción, mecanismos entálpicos referentes a fuerzas de naturaleza química entre el alimento y el agua, toman lugar. No obstante, a bajos niveles de humedad, mecanismos entálpicos prevalecen. Después del llenado de los microporos, las moléculas de agua interaccionan con más moléculas de agua y el llenado de los microporos comienza, en donde fuerzas capilares y superficiales controlan la difusión [22].

1.5 OXIDACIÓN DE ACEITES COMESTIBLES

Es conocido que la oxidación de ácidos grasos poliinsaturado (PUFA) es autocatalítica y se lleva a cabo en tres fases: (1) iniciación, (2) propagación, y (3) terminación, en las cuales los

hidroperóxidos juegan un papel sumamente importante, pues son éstos los primeros compuestos “estables” que se forman una vez iniciada la reacción de oxidación.

1.5.1 Fase de iniciación

Durante la fase de iniciación, cuando no existen inicialmente hidroperóxidos ni otro agente pro-oxidante, las velocidades de consumo de hidrógeno, desaparición del sustrato y formación de hidroperóxidos son muy lentas, y la reacción generalmente sigue la relación de consumo de un mol de oxígeno por mol de PUFA para producir un mol de hidroperóxido. Aunque es complicado conocer cómo se produce el primer hidroperóxido en la reacción de oxidación de los PUFAs, lo que se intuye es que trazas de iones metálicos pueden ser los responsables de comenzar este proceso; igualmente se sabe que las paredes de vidrio del recipiente de reacción pueden actuar como catalizadores en la misma forma que los metales de transición [23].

Otras posibles razones por las que puede iniciarse la oxidación de PUFAs incluyen:

- Luz ultravioleta: la cual, junto con la temperatura, aumentan la velocidad de ataque del oxígeno presente hacia el sustrato.
- La oxidación del ácido graso insaturado debido al peróxido de hidrógeno, producido por la descomposición del agua por catálisis en la superficie de algún metal.
- Por la combinación de sustratos insaturados con trazas de oxígeno singulete.

Una vez que es formado el primer hidroperóxido, éste acelera drásticamente la velocidad de iniciación como consecuencia de la constante de formación de radicales, producto de la descomposición de los hidroperóxidos. Es esta descomposición la causante de la forma lineal o exponencial que puede presentar la curva cinética de la oxidación [24].

1.5.2 Fase de propagación

Se debe a la abstracción de un átomo de hidrógeno de una posición alílica o bisalílica del ácido graso poliinsaturado (LH) por un radical peroxilo (ROO^*), para generar hidroperóxido (LOOH) y otro radical (L^*). La facilidad para abstraer el hidrógeno depende de la energía de disociación de los enlaces C-H del ácido graso, por lo que la presencia de dobles enlaces

debilita los enlaces C-H adyacentes haciendo que la remoción del átomo de hidrógeno en estos sea más fácil [24].

1.5.3 Fase de terminación

Los hidroperóxidos son compuestos relativamente estables en ciertas condiciones como baja temperatura, presencia de antioxidantes y ausencia de catalizadores. Como usualmente estas condiciones no están presentes, los hidroperóxidos son susceptibles a descomponerse. Una vez que el PUFA alcanza cierto contenido de hidroperóxidos, su descomposición se vuelve significativa y la velocidad de oxidación del ácido graso insaturado incrementa. Durante la fase de propagación, la velocidad de formación de hidroperóxidos es mayor que su descomposición pero al alcanzar cierto valor crítico la descomposición es más rápida que la formación de hidroperóxidos.

En esta última fase de autooxidación, una compleja mezcla de compuestos volátiles, no volátiles, dímeros, polímeros, y otros productos de oxidación secundaria son formados por diferentes reacciones de descomposición de hidroperóxidos. Los compuestos formados dependerán finalmente del sistema, ya sea tipo y concentración de PUFA, presencia de agentes oxidantes o antioxidantes y de las condiciones de reacción [24].

1.5.4 Oxidación de aceites comestibles microencapsulados

La microencapsulación de aceites se realiza para proteger los aceites sensibles, enmascarar o preservar aromas y sabores, y convertir los líquidos en sólidos de fácil manejo. El ejemplo más común se encuentra en las fórmulas infantiles lácteas.

La oxidación en este tipo de sistemas es de alta relevancia debido a la pérdida del valor nutricional que conlleva, junto con el desarrollo de olores y sabores inaceptables para el consumidor. Puesto que el proceso de oxidación conduce a la formación de múltiples compuestos, es difícil llevar a cabo la evaluación del grado de oxidación, más aún si el sustrato se encuentra microencapsulado, puesto que más factores relevantes derivados de la presencia de otros componentes y de la distribución del lípido en la matriz entran en juego. Así mismo, algunas de las variables que afectan la oxidación de aceites microencapsulados son: tipo y concentración de los componentes de la matriz, procedimiento de obtención de las

microcápsulas, presencia o adición de antioxidantes, interacción entre los componentes de la matriz e inherentemente las condiciones de almacenamiento como a_w y temperatura.

2 JUSTIFICACIÓN

Se sabe que la inclusión de ácidos grasos esenciales en la dieta es fundamental por los beneficios que aporta, ya que el ser humano no puede sintetizarlos. Una fuente rica en estos compuestos es el aceite de chía, que posee la mayor cantidad de ácido graso omega-3 entre los aceites comestibles. No obstante, su estructura insaturada lo hace susceptible a degradación por factores ambientales, especialmente la oxidación, por lo que es necesario realizar la microencapsulación de este aceite para protegerlo de dichos inconvenientes.

Debido a lo anterior, es perentorio realizar un análisis de la estabilidad oxidativa del aceite microencapsulado, por lo que en este trabajo se busca el obtener una relación de la estabilidad desde el punto de vista termodinámico con la estabilidad térmico-oxidativa a diferentes condiciones de temperatura, humedad y actividad de agua del aceite de chía microencapsulado mediante secado por aspersión.

3 HIPÓTESIS

La estabilidad térmica-oxidativa del aceite de chía microencapsulado mediante secado por aspersión está correlacionada directamente con la estabilidad termodinámica de las microcápsulas.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar y analizar la estabilidad termodinámica y térmico-oxidativa de microcápsulas de aceite de chía obtenidas a través de secado por aspersión.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extraer el aceite de chía.
- Formular emulsiones aceite en agua (O/W) empleando como material de pared una mezcla de WPC y goma de mezquite (67:33 m/m).
- Elaborar microcápsulas de aceite de chía mediante secado por aspersión.
- Obtener isothermas de adsorción de manera experimental.
- Establecer las condiciones de estabilidad a partir del cálculo de las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales del aceite de chía microencapsulado (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs).
- Determinar la temperatura de transición vítrea de las microcápsulas, así como su radio de poro y área superficial de adsorción.
- Determinar la cinética de oxidación del aceite microencapsulado a distintas temperaturas y actividades de agua.

5 METODOLOGÍA

5.1 MATERIALES

Para la extracción del aceite en estudio se utilizaron semillas de chía, que se obtuvieron de la región de Atlixco, Estado de Puebla.

Los agentes encapsulantes utilizados fueron: (1) Goma de mezquite (GM) (*Prosopis laevigata*), que fue recolectada del Estado de San Luis Potosí, México, en forma de lágrimas, que se purificó de acuerdo a Vernon-Carter et al. [25]; y (2) Concentrado de proteína de suero de leche (WPC), la cual fue adquirida en la compañía Hilmar Ingredients, Gilmar, CA, USA.

Los disolventes empleados fueron: (1) Agua destilada, proporcionada por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma del Estado de México; (2) Reactivos grado analítico, que se adquirieron de la compañía Sigma Aldrich S. A. de C. V., Toluca, México.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Extracción de aceite de chía

Se recurrió al método de prensado para la extracción del aceite. Se colocaron 300g de semillas de chía dentro de un émbolo de 40 cm de largo por 10 cm de diámetro, y este a su vez se puso en una prensa hidráulica Tamer (modelo PHT-20, Shangai, China). Se ejerció presión gradual sobre el pistón hasta alcanzar las 9 toneladas, a temperatura ambiente. El aceite extraído se recolectó en un vaso de precipitado, a continuación fue envasado en frascos de vidrio color ámbar y almacenado a 5 °C.

5.2.2 Formulación de emulsiones aceite-en-agua (O/W)

Se formuló una emulsión O/W empleando como agentes encapsulantes WPC y GM. El procedimiento consistió en dos etapas: (1) Se formuló la fase continua dispersando el biopolímero en agua; (2) La fase dispersa fue añadida gota a gota a la fase continua emulsionada en un homogeneizador Ultra-turrax T50 basic (IKA-WERKE Works Inc.,

Wilmington, NC, EUA), a una velocidad de 6400 rpm durante 10 min. La emulsión se mantuvo en un baño con hielo para mantener la temperatura por debajo de los 30 °C.

La preparación de la emulsión descrita anteriormente se formuló de acuerdo a la metodología descrita por Rodea-González et al. [17], tomando como base aquella en donde se obtuvo la mayor eficiencia de encapsulamiento. Siguiendo esto, la emulsión contuvo 30% de sólidos con una relación 1:3 de material activo a material de pared

5.2.3 Obtención de microcápsulas a través de secado por aspersión

Se alimentó la emulsión O/W descrita anteriormente a un flujo de 40 mL/min por medio de un dosificador a un secador por aspersión Nichols/Niro a nivel planta piloto (Turbo Spray PLA, Nueva York, EUA), a una temperatura de entrada del aire de 135 ± 5 °C, inyectando aire comprimido a 4 bar. La temperatura del aire a la salida del secador se ajustó a 80 ± 5 °C [18].

5.2.4 Isotermas de adsorción de las microcápsulas

Las isotermas de adsorción de agua en las microcápsulas se determinaron a 25, 35 y 40 °C, utilizando el método descrito por Lang et al. [26]. Se pesó 1.0 g de microcápsulas en una balanza analítica marca Ohaus (modelo AP210, Nueva Jersey, EUA). Las muestras se colocaron en desecadores de vidrio de 10 cm de diámetro, previamente acondicionados, que contenían diferentes soluciones salinas saturadas en el fondo en el intervalo de actividad acuosa (a_w) de 0.1 a 0.9 [27]. Posteriormente los desecadores se introdujeron en estufas de convección forzada (marca Felisa) y se mantuvieron a las temperaturas ya mencionadas. Las muestras fueron pesadas cada 5 días en una balanza electrónica Ohaus (modelo AP210, Nueva Jersey, EUA) y su a_w se obtuvo con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA).

Los datos experimentales se ajustaron de acuerdo al modelo Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), que es reconocido como el modelo más versátil para adsorción de alimentos [28]. Este modelo consta de tres parámetros y se expresa como [29]:

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde M es el contenido de humedad en el equilibrio [kg H₂O/100 kg sólidos secos], M_0 es el contenido de humedad de la monocapa [kg H₂O/100 kg s.s.], a_w es la actividad de agua, C (adimensional) es la constante de Guggenheim, R es la constante universal de los gases [kJ/mol K], T es la temperatura en la escala absoluta [K] y K (adimensional) es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido. Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB (M_0 , C , K) se determinaron mediante un análisis de regresión no-lineal.

La bondad del ajuste se evaluó utilizando el porcentaje de error (módulo de desviación relativo promedio, E) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad; mediante la siguiente ecuación [30]:

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

siendo M_i los valores experimentales del contenido de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.], M_{Ei} los valores de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.] estimados por el modelo de GAB y N el número de datos experimentales. Se supone un buen ajuste cuando $E < 5\%$ [31].

5.2.5 Propiedades termodinámicas de las microcápsulas

Las propiedades termodinámicas (entalpías y entropías diferenciales e integrales) de las microcápsulas se estimaron por el método de Clausius-Clapeyron, según lo reportado por Pérez-Alonso et al. [28]. Se considera como el punto máximo de estabilidad aquél en donde se encuentre la entropía mínima integral, el cual nos indicará las condiciones óptimas de almacenamiento de las microcápsulas.

5.2.6 Temperatura de transición vítrea (T_g)

Ya que las microcápsulas estaban acondicionadas a las distintas actividades de agua y temperaturas de las isothermas de adsorción, se procedió a determinar la temperatura de transición vítrea de cada una de ellas mediante calorimetría diferencial de barrido.

Se tomaron muestras entre 4 y 5 mg de microcápsulas acondicionadas a cada temperatura de estudio (25, 35 y 40 °C) y actividad de agua, y se colocaron en un calorímetro diferencial de barrido modulado TA Instruments modelo Q1000 (New Castle, DE, EUA), empleando una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min desde un temperatura de -20 °C hasta 100 °C. Se consideró como la temperatura de transición vítrea al punto medio obtenido del cambio de pendiente del termograma generado por el software del equipo. Hecho esto, se ajustaron los datos de transición vítrea al modelo de Gordon-Taylor [32]:

$$T_g = \frac{w_s T_{g_s} + k w_w T_{g_w}}{w_s + k w_w} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

donde:

w_s : Es la cantidad de agua respecto a la del sólido seco (g H₂O/g s.s.).

w_w : Es la fracción masa de agua (g agua/ g totales de producto).

T_g : Es la temperatura de transición vítrea (°C).

k : Es el parámetro de Gordon-Taylor.

T_{g_w} : Es la temperatura de transición vítrea del agua amorfa (-135°C).

T_{g_s} : Es la temperatura de transición vítrea de sólidos anhidros.

5.2.7 Oxidación del aceite de chía en las microcápsulas

Se determinaron las cinéticas de oxidación del aceite (concentración de hidroperóxidos que se formen) en tres etapas diferentes de la investigación: i) posterior a la extracción del aceite de la semilla de chía; ii) después de la formulación de la emulsión, y iii) después de obtener las microcápsulas mediante secado por aspersión; para esto último, se acondicionaron las microcápsulas a diferentes actividades de agua por arriba de la entropía mínima integral, por debajo de ésta, y a las condiciones de la entropía mínima integral, a las tres temperaturas de acondicionamiento (25, 35 y 40 °C). La extracción del aceite se realizó de acuerdo a lo propuesto por Partanen et al. [33]. 1.0 g de microcápsulas fueron pesadas y disueltas en 10

mL de agua destilada. Una porción de 400 μ L de microcápsula disueltas se mezcló con 1.5 mL de una solución de iso-octano/isopropanol (2:1 v/v), la cual se dispuso en un vórtex tres veces durante 10 s. De las fases separadas se tomó la de la parte superior para su posterior análisis. Las determinaciones de concentración de hidroperóxidos en el aceite y en las microcápsulas se realizaron empleando la metodología descrita por Shantha y Decker [34]. Una porción de 400 μ L del medio de extracción (o 0.2 g en el caso del aceite) se añadió a 9.6 mL de una mezcla de cloroformo/metanol (7:3 v/v). Para la formación de color se agregaron 50 μ L de una solución de tiocianato de amonio/cloruro de hierro (II). La muestra se dispuso en el vortex durante 4 s y se dejó reaccionar en la oscuridad por 5 min exactamente; la absorbancia se midió a 500 nm en un espectrofotómetro Genesis 10 UV (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA).

5.2.8 Morfología de las microcápsulas

Para investigar la microestructura de las microcápsulas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Jeol Co. Ltd., Tokio, Japón) modelo JSM-7600F con el modo GB-H a 1 kV de voltaje de aceleración para las microcápsulas sometidas a diferentes actividades de agua y temperaturas. Las muestras se dispusieron en porta-muestras usando cinta de carbón adhesiva por ambos lados. Se obtuvieron micrográficas a diferentes acercamientos. Las muestras fueron recubiertas con oro ya que el equipo de microscopía opera en condiciones de bajo vacío.

PARTE 2:

“DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

Oxidation kinetics and thermodynamic analysis of chia oil microencapsulated in a whey protein concentrate-polysaccharide matrix

*L.A. Escalona-García^a, R. Pedroza-Islas^b, R. Natividad^c, M.E. Rodríguez-Huezo^d,
H. Carrillo-Navas^e, C. Pérez-Alonso^{a*}*

^a *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, Col. Residencial Colón, Toluca, Estado de México, 50120, México.*

^b *Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma 880, Col. Lomas de Santa Fé, México, D. F., 01219, México.*

^c *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM, Carretera Toluca-Atlatomulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, Toluca, Estado de México, 50200, México*

^d *Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Av. Tecnológico s/n esq. Av. Central, Col. Valle de Anáhuac, Ecatepec, Estado de México, 55210, México*

^e *Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F., 09340, México*

*Corresponding author: Tel.: +52 722 2173890; Fax: +52 722 2175109.

E-mail: cpereza@uaemex.mx

Abstract

The oxidation kinetics of chia oil (CO) in bulk and microencapsulated by spray-drying in a biopolymer matrix of whey protein concentrate (WPC) with mesquite gum (MG) (67:33 w/w ratio) stored at 25, 35 and 40 °C at different water activities (a_w) was determined. Oxidation was described by a zero-order kinetic equation of the autocatalytic type in all cases. The oxidation of CO within microcapsules was slower than in bulk, independently of the storage temperature. The kinetics parameters, rate constant and activation energy, decreased as a_w increased. In the a_w range between 0.614 and 0.654 both kinetic parameters presented the lowest values, which corresponded to the minimum integral entropy ($\Delta S_{\text{int}})_T$ zone. The ($\Delta S_{\text{int}})_T$ zone is considered as the zone of maximum stability as less water is available to participate in degradation reactions, acting as plasticizer in the polymeric matrix and hindering oxygen diffusion through the pores, retarding the oxidation process.

Keywords: Chia oil, oxidation kinetics, spray drying, minimum integral entropy, glass transition temperature, water activity

1. Introduction

Chia (*Salvia hispanica* L.) is an ancient plant native of Mexico and Guatemala whose oil has received much attention for being a rich source of polyunsaturated fatty acids (PUFA), containing mainly α -linolenic and linoleic acids (Álvarez-Chávez et al., 2008; Muñoz et al., 2013; Ramírez-Jaramillo and Lozano-Contreras, 2015). Chia oil is used for diabetes, high blood pressure, and for generally reducing the risk of heart disease and stroke (cardiovascular disease), and serves as precursor for a vast number of signal molecules like prostaglandins (Chapkin, 2008; Kaur et al., 2014). Despite the nutritional value of chia oil, its high degree of unsaturation makes it prone to oxidation, which is carried out by a free radical process where three steps are involved: initiation, propagation, and termination (Kamal-Eldin et al., 2003). This lipid oxidation leads to the formation of off-flavours and degradation products that could be harmful to health, in addition to alteration of the oil sensory characteristics (Tonon et al., 2011). One alternative to preserve chia oil properties is to microencapsulate it by spray-drying, which is a widely used technique in the food industry for protecting sensitive compounds. Spray-drying offers several advantages over other techniques: for instance, equipment availability, production capacity and costs, and capacity for treating heat sensitive products (Estevinho et al., 2013). There are four main factors that might affect microencapsulated unsaturated lipids oxidation during manufacturing and storage: temperature, water activity (a_w), moisture content (M) and glass transition temperature (T_g).

An aspect of considerable interest is the effect of the water activity on the physical changes of the solid matrix entrapping the oils, which may affect the oil distribution and, consequently, the accessibility of oxygen to the oil. After drying, a highly viscous solid matrix in the glassy amorphous state is obtained; when moisture content or temperature increases, the solid changes from the glassy state to the rubbery amorphous state with a high molecular mobility. Temperature at the state change, called the glass transition temperature, depends on the solid matrix nature and decreases as moisture content increases (Roos et al., 1996). Because molecular mobility is increased by the plasticizing effect of water or by temperature, the so-called collapse may occur (Levine and Slade, 1990). These physical

changes are associated with partial release of encapsulated lipids, and the released oil may then be more exposed and undergo rapid oxidation.

Water activity and glass transition temperature are interrelated, and together provoke structural changes on the matrix of the microcapsule, eventually leading to its collapse, stickiness, and shrinkage, so both of them have bearing on the stability of a food system (Roos, 2007). Hence, state diagrams can be established to obtain critical storage conditions, where it is assumed that an increase in molecular mobility enhances structural transformations and diffusion that accelerate deteriorative changes.

The thermodynamics of water vapour sorption provide a reliable criterion for predicting the storage stability and shelf-life of spray-dried food products (Sánchez-Sáenz et al., 2011). Thermodynamic analysis of sorption needs the knowledge of isotherms behaviour as a function of temperature. The Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) equation is a localized multilayer sorption and condensed film model. The minimum integral entropy can be interpreted as the required moisture content for forming a monolayer, where the water activity at which a dry food product is most stable (Pérez-Alonso et al., 2006), and strong bondings occurs between the water (adsorbate) and the food (adsorbent) that corresponds to less water being available for chemical and spoilage reactions (Nunes and Rotstein, 1991).

In this context, many authors have studied the lipid oxidation of diverse oils from different botanical origin, but in depth studies of the oxidation of microencapsulated chia oil are lacking. Ixtaina et al. (2015) microencapsulated chia oil using lactose and sodium caseinate as wall materials. The authors found that microencapsulated chia oil oxidized more rapidly at 170 °C than 135 °C during spray-drying, and when higher homogenization pressure (600 bar compared with 400 bar) was applied during the emulsion preparation. They reported that smaller droplet size of the emulsion produced a larger contact area of the between the prooxidant compounds and lipid hydroperoxides during the drying process. Microencapsulated chia oil oxidized significantly less than bulk chia oil. Martínez et al. (2015) produced spray-dried chia oil microcapsules using 2:1 hydroxypropyl methylcellulose-to-maltodextrin DE-15, and core-to-wall ratios, finding that the peroxide value of the microencapsulated oil was higher than that of the bulk oil, without offering plausible explanation for these results.

The aim of this work was to: i) produce chia oil microcapsules by spray-drying using as wall material a whey protein concentrate-polysaccharide matrix blend; ii) determine the minimum integral entropy zone for establishing the most suitable microcapsules storage conditions (water activity and temperature) by; iii) to interrelate the physical state of the

amorphous matrix with the glass transition temperature at the critical storage conditions; and iv) determine the extent of the peroxidation of the microencapsulated chia oil in comparison to the bulk chia oil.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Chia (*Salvia hispanica* L.) seeds were obtained from local farmers of the Atlixco region, State of Puebla, Mexico. Whey protein concentrate (WPC; 80 % protein in dry basis (d.b.)) was acquired from Hilmar Ingredients (Hilmar, CA, USA). Powdered mesquite gum (MG) from *Prosopis laevigata* trees, was provided Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa (Dr. E. J. Vernon-Carter). MG is a highly branched complex heteropolyelectrolyte formed principally by L-arabinose and D-galactose, and minor proportions of 4-O-methyl-D-glucuronate, and L-rhamnose, in a 2:4:1:1 ratio, and a protein content of around 4.8 % d.b., which is responsible for the excellent emulsifying properties of MG (Román-Guerrero et al., 2009)

Bidistilled water was used in all experiments. All the chemical reagents used were purchased from Sigma Aldrich, S. A. de C. V. (Toluca, State of Mexico, Mexico).

2.2. Methods

2.2.1. Chia oil extraction and composition

CO extraction was accomplished by cold pressing following the procedure described by Rodea-González et al. (2012), with slight modifications. In short, 300 g of chia seeds were placed in the press chamber of a Tamer hydraulic press (model PHT-20, Shangai, China) and pressure was applied by means of a 40 cm long and 10cm diameter plunger that gradually exerted a pressure up to 9 tons at room temperature. Trace amounts of seed were removed from CO using a cloth filter, and filtered CO was stored in amber bottles at 5 °C in darkness until required.

A gas chromatograph (Agilent 6890, model G1530A, CA, USA) equipped with an auto

sampler (model 7683B), a flame ionization detector (FID) and a CP-Sil 88 column (100 m × 0.25 mm × 0.39 mm) was used for determining CO composition. Initial column temperature was 90 °C, and a heating ramp of 1.5 °C/min was used until 225 °C was achieved. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 0.7 mL/min. CO composition was as follows: 7.6 % oleic acid, 18.9 % linoleic acid, 58.2 % α -linolenic acid, and the balance to 100% was made up by minor compounds in concentrations lower than 3.2 %. This composition is similar to those reported by Álvarez-Chávez et al. (2008) and Rodea-González et al. (2012).

2.2.2. *Oil-in-water (O/W) emulsion formulation*

An aqueous solution (25% w/w) of WPC-MG in 2:1 ratio with 0.3 % w/w sodium azide for preventing the proliferation of microorganisms was prepared, and kept overnight in a shaking water bath at room temperature (~ 20 °C) to warrant a full hydration of the biopolymer molecules. The requisite amount of CO was added dropwise to the aqueous solution and homogenized with Ultra-Turrax T50 homogenizer (IKA®-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, USA) at 6400 rpm during 10 min. The emulsions were maintained in an iced water bath in order to keep the temperature below 30 °C. The prepared emulsion contained 30% total solids content (TSC) and a 1:3 core to wall material (C_o:W_a) ratio.

2.2.3. *Production of spray-dried microcapsules*

The emulsion was spray-dried in a Nichols/Niro spray-drier (Turbo Spray PLA, NY, USA) with a feed rate of 40 mL min⁻¹, using inlet and outlet air temperatures of 135 ± 5 °C and 80 ± 5 °C, respectively. The atomization pressure was set to 4 bars.

2.2.4. *Sorption isotherms*

The adsorption isotherms were determined by the gravimetric method described by Lang et al. (1981). Approximately 0.5 g samples of microcapsules were put into small glass desiccators of 10 cm diameter which contained saturated solutions of different salts that provided water activities (a_w) in the range of 0.105–0.765 (Labuza et al., 1985). Filter paper (Whatman No. 1) was placed above the saturated salt solutions in a perforated plate used as support for the microencapsulated powders and for allowing moisture transmission. Desiccators were put into forced convection ovens (Stable Temp model JZ-52402-78, Cole Parmer, Chicago, IL, USA) that were set at 25, 35 and 40 (± 0.1) °C, respectively. The samples were weighed with an Ohaus electronic balance (model AP210, Pine Brook, NJ,

USA) every five days until equilibrium was achieved. Equilibrium was assumed when the difference between two consecutive weightings was less than 1 mg/g of solids. The time to reach equilibrium varied from 20 to 25 days. The water activity was measured with an Aqualab water activity meter with temperature compensation (model series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA). The moisture content of the microcapsules was determined by weight difference after vacuum drying (Felisa model FE 100, Mexico City, Mexico) at 60 °C for 24 h, using magnesium perchlorate as a desiccant. The percentage difference in the equilibrium moisture contents between samples was, on the average, less than 1% of the mean of the values. The average values were used in the determination of the moisture adsorption isotherms. The results were adjusted to the GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer) model (Guadarrama-Lezama et al., 2014a):

$$M = \frac{M_0CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (1)$$

where M is the equilibrium moisture content (kg H₂O/100 kg dry solids), M_0 is the monolayer content (kg H₂O/100 kg dry solids), C and K are the model constants and a_w is the water activity. The parameters were estimated by fitting the model to the experimental data, using non-linear regression with OriginPro 8.0 Software (OriginLab Corp., Northampton, MA, USA). Goodness of fit was evaluated determining the mean relative deviation modulus (E) between experimental data and estimated values of moisture content, by means of Eq. 2:

$$E = \frac{100}{n} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (2)$$

where M_i is the moisture content at observation i , M_{Ei} is the moisture content estimated by the GAB model at that observation, and n is the number of experimental data. A good fit is considered when $E < 5\%$ (Chranioti et al., 2015).

2.2.5. Integral entropy (ΔS_{int})_T

The integral entropy was calculated as stated by Velázquez-Gutiérrez et al. (2015) who have provided an exhaustive description of the procedure and equations to be used for this purpose. The integral entropy associated with the sorption process was obtained from Eq. (3).

$$(\Delta S_{int})_T = S_s - S_l = \frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln a_w \quad (3)$$

where $S_s = S/N_l$ is the integral entropy of water adsorbed in the polymeric matrix; S_l is the partial molar entropy of adsorbed water at constant temperature and pressure (kJ/mol) and $(\Delta S_{int})_T$ is the integral entropy at constant temperature.

In order to obtain $(\Delta S_{int})_T$, the integral enthalpy was calculated from the Clausius-Clapeyron equation, at constant diffusion pressure or surface potential (Φ).

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right)_\Phi = \frac{H_s - H_l}{R} = \frac{(\Delta H_{int})_T}{R} \quad (4)$$

where H_s is integral molar enthalpy of water adsorbed of the mucilage (kJ/mol), H_l is the partial molar enthalpy of adsorbed water at constant temperature and pressure (kJ/mol), R is universal gas constant (8.314×10^{-3} kJ/mol K), and $(\Delta H_{int})_T$ is the integral enthalpy at a constant temperature (kJ/mol). A plot in the form $\ln a_w$ vs $1/T$, for a specific constant pressure of diffusion, $(\Delta H_{int})_T$ is determined from the slope $(-\Delta H_{int})_T / R$.

For the above, the diffusion pressure was determined using the following expression (Nunes and Rotstein, 1991):

$$\Phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (5)$$

$$\Phi = \alpha_1 T \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (6)$$

where μ_{ap} is the chemical potential of the pure adsorbent, μ_a is the chemical potential of the adsorbent in the condensed phase; W_{ap} is the molecular weight of the adsorbent; W_v is the molecular weight of water; and Φ/α_1 is a constant similar to a process at constant Φ .

Equation (6) was evaluated stepwise. For $a_w < 0.05$, the computed values of Φ at any temperature were determined assuming to follow the linear relationship of Henry's law:

$$M = k_w a_w \quad (7)$$

where k_w is the slope of Equation (6). When $a_w < 0.05$, the GAB model was used (Equation (1)). Hence, Equations (1) and (6) were substituted in Equation (4), to determine Φ/α_1 by the Runge-Kutta method with help of the MatLab 2013b Software (Math Works Inc., Natick, MA, USA).

2.2.6. Glass transition temperature (T_g)

The glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry (DSC). About 4 mg of microcapsules were placed in aluminium pans into a differential scanning calorimeter TA instruments (model Q1000 New Castle, DE, USA) and heated at 3 °C/min from -160 °C to 200 °C. An empty pan was used as a reference. The data was analyzed using Universal Analysis 2000 software, version 4.7a (TA Instruments, New Castle, USA). The glass transition temperature was taken as the midpoint of the baseline shift in the second scan obtained in DSC.

The Gordon-Taylor model (Equation (8)) was used to describe the plasticizing effect of water on the glass transition temperature (García et al., 2012).

$$T_g = \frac{w_s T_{g_s} + k w_w T_{g_w}}{w_s + k w_w} \quad (8)$$

where T_g , T_{g_s} and T_{g_w} (°C) are the glass transition of the microcapsules, the solid, and water, respectively; w_w is the water weight fraction (kg water/kg total), w_s is the solid weight fraction (kg solid/kg total), and k is the Gordon-Taylor parameter. Glass transition temperature of water was taken as -135 °C (Guadarrama-Lezama et al., 2014b).

2.2.7. Microcapsules morphology

A JSM-7600F model scanning electron microscope (Jeol Co. Ltd., Tokyo, Japan) with the GB-H mode at 1 kV accelerating voltage was used to investigate the microstructural properties of the microcapsules stored at the range of temperatures and water activities used for constructing the sorption isotherms. The samples were mounted on carbon sample holders using double-side sticky tape. Micrographs at different magnifications were presented. Samples were not metalized since the microscopy equipment operates under ultra-vacuum conditions (Guadarrama-Lezama et al., 2014b).

2.2.8. Oxidation of microencapsulated and bulk chia oil

For chia oil oxidation assessment, microcapsules and bulk chia oil were stored at 25, 35 and 40 °C and water activities ranging from 0.105 to 0.765. Lipid oxidation was evaluated through the peroxide value (PV) expressed as milliequivalents of active oxygen per kilogram of oil (mEq/kg oil). The oil in the microcapsules was extracted according to the method proposed by Partanen et al. (2008). Briefly, 1.0 g of microcapsules was weighted and dissolved in 10 mL of water. A 400 µL portion of the dissolved microcapsules was mixed with 1.5 mL of an iso-octane/isopropanol (2:1 v/v) solution, which then was vortexed three times for 10 s. The phases were separated and the upper phase was taken for further analysis.

The peroxide value corresponding to microencapsulated as well as bulk chia oil was determined spectrophotometrically according to Shantha and Decker (1994). A 400 µL portion of extraction medium (or 0.2 g in the case of bulk oil) was added to 9.6 mL of a chloroform/methanol (7:3 v/v) mixture. For colour formation, 50 µL of an ammonium thiocyanate/iron (II) chloride solution was added. The sample was vortexed for 4 s, reacted in the dark for exactly 5 min, and absorbance was measured at 500 nm in a Genesis 10 UV spectrometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Microcapsules and bulk chia oil samples were analyzed for 45 days.

2.2.9. Kinetic analysis of lipid oxidation

The data of lipid peroxidation of microencapsulated and bulk CO stored at water activities of 0.105 – 0.765 and 25, 35 and 40 °C were fitted to zero-, first-, and second-order kinetics model, using Equations (9), (10), and (11), respectively (Levenspiel, 1999; Charoen et al., 2015):

$$C_{HP} = -k_{HP}t + C_{HP_0} \quad (9)$$

$$\ln C_{HP} = \ln C_{HP_0} - k_{HP}t \quad (10)$$

$$1/C_{HP} = k_{HP}t + 1/C_{HP_0} \quad (11)$$

where C_{HP_0} is the initial peroxide value at day 0 once the samples were conditioned at the a_w and temperature required; C_{HP} is the peroxide value after t (time) at a given temperature; k_{HP}

is the hydroperoxide formation rate constant, which was obtained from the slope of a plot of lipid hydroperoxide *versus* time.

The effect of temperature on hydroperoxide formation was assessed using an Arrhenius relationship, which has demonstrated its applicability to describe the temperature dependence on the reaction rate (Labuza and Nelson, 1994; Fang et al., 2006; Pu et al., 2011). The apparent activation energy was obtained from Equation (12) (Fogler, 2008).

$$\ln k_{HP} = \left(-\frac{E_a}{RT} \right) + \ln A_{HP} \quad (12)$$

where k_{HP} is the apparent rate constant of hydroperoxide formation; E_a is the apparent activation energy; T is the absolute temperature (K); R is the universal gas constant (8.314 J/mol·K); and A_{HP} is the frequency factor.

2.2.10. Statistical analyses

Analyses were performed in triplicate for each sample for all the tests, and data is presented as means \pm standard deviation (SD). Data were analysed using a one way analysis of variance (ANOVA) and Turkey test for a statistical significance $P \leq 0.05$, using the SPSS Statistics 19.0 (IBM Corporation, NY, USA).

3. Results and discussion

3.1. Sorption isotherms

The experimental sorption data were fitted to GAB model and the model parameters M_0 , C and K determined by non-linear regression procedure (Table 1). The coefficient of determination, r^2 , was over 0.99 and the mean relative deviation modulus was lower than 5%, indicating good fit to this model. The moisture monolayer content (M_0) value is of particular interest since it represents the amount of water that is strongly bound to specific sites on the surface of the microcapsule, and it represents the optimal moisture content where dehydrated foods have maximum shelf life because deteriorative reactions are limited, with the exception, perhaps, of the lipid oxidation (Frankel, 2005). In this work, M_0 values decreased from 6.315 to 5.179 kg H₂O/100 kg d.s. as temperature increased. Similar results were obtained by Rascón et al. (2015) with paprika oleoresin microcapsules (6.502-6.391 kg

H₂O/100 kg d.s.), and Silva et al. (2014) with rosemary essential oil microcapsules (12.418-8.412 kg H₂O/100 kg d.s.). The decrease in M_0 is due to structural changes on the biopolymer matrix as result of temperature increase, which reduces the active sites on the surface of the microcapsule where water can be adsorbed. The value of C is related to the heat of moisture sorption. A strong water-matrix interaction is assumed at lower temperatures, with C increasing as temperature decreases. However, in this work, the opposite trend was observed, with C increasing as temperature increased, probably as a consequence of irreversible changes associated with relative high temperature (Diosady et al., 1996). The K parameter is associated with the correcting properties of the multilayer molecules with respect to bulk liquid. If $K = 1$, water in the multilayer has bulk liquid properties, in this work the values of K did not show a clear trend with temperature. Lewicki (1997) stated that the GAB model describes well sigmoidal-type isotherms when K values fall between 0.24 and 1. For the microcapsules, the K values at the three temperatures studied fell within this range. It can also be that both C and K parameters lack of physical meaning and they are just a result from the mathematical data fit to the model.

3.2. Minimum integral entropy

Figure 1 depicts the variation of integral entropy at 25, 35 and 40 °C as function of moisture content. This property describes the degree of order/disorder or randomness of motion of the water molecules. The microcapsules presented a decrease in integral entropy as moisture content increased, denoting a restriction in water molecules mobility because available sites become saturated (Velázquez-Gutiérrez et al., 2015). One point to highlight is its minimum value, which is considered as the maximum stability point since water molecules are more ordered within the matrix and strong adsorbate-adsorbent bonds occur, so that water is less available to participate in spoilage reactions (Nunes and Rotstein, 1991; Pérez-Alonso et al., 2006). From here, a slight but progressive increase in magnitude is observed, consequence of the formation of multilayers. It can be observed that the moisture content value corresponding to the minimum integral entropy was greater than that of the monolayer value obtained from GAB. Although there is a unique minimum entropy point, in this work values near the minimum integral entropy did not vary significantly in a defined range of moisture content, so it was then convenient to consider a minimum entropy zone instead of a single minimum point. The minimum integral entropy was found between 12.60 and 13.75, 11.49 and 12.64, 11.38 and 12.59 kg H₂O/100 kg d.s., corresponding to the a_w range of 0.625-0.672, 0.617-0.668 and 0.666-0.718, for 25, 35 and 40 °C, respectively. These

conditions can be considered as those of maximum stability for the microcapsules as the powders have increased shelf life. Similar behaviour was found in spray-dried rosemary essential oil microcapsules (Silva et al., 2014) using gum Arabic as wall material where the authors found the maximum stability conditions to be 8.447-14.715 kg H₂O/100 kg d.s., corresponding to temperatures from 15 to 45 °C. Bonilla et al. (2010) microencapsulated canola oil using different wall materials such as mesquite gum, whey protein concentrate and soybean protein isolate at a core to wall material ratio of 0.87:1 for the former two biopolymers and of 2:1 in for the latter biopolymer. They concluded that microcapsules produced with soybean protein isolate, mesquite gum and whey protein concentrate exhibited minimum integral entropy values of 10.59, 10.40 and 6.38 kg H₂O/100 kg d.s., respectively.

3.3. Glass transition temperature (T_g) and critical storage conditions (CSC)

Figure 2 shows that the T_g at a given water activity depended on the storage temperature and wall material of the microcapsules. The T_g of amorphous food matrices decreases with increasing moisture content owing to water plasticization effects. Sticky point, caking and collapse of microcapsules were associated with high moisture content and $a_w > 0.6$, due to changes of hydration and physical composition in biopolymeric matrix, leading to a modified glass transition temperature (Drusch et al., 2006). It has been shown that the addition of biopolymers as maltodextrins, proteins and gum Arabic leads to a considerable increase on T_g , confirming the efficiency of spray-drying and the improvement of the microcapsules characteristics and stability (Tonon et al., 2009; Jakubczyk et al., 2010; Ramoneda et al., 2011; Mosquera et al., 2012). The experimental data of glass transition temperatures of microcapsules equilibrated at different water activities in the range of 0.105-0.765 and temperatures (25, 35 and 40 °C) were adjusted to the Gordon-Taylor model. The estimated parameters, k and T_{g_s} of the anhydrous microcapsules for each fitting are presented in Table 2. The k values ranged from 1.43 to 1.97 when temperature increased from 25 to 40 °C; this parameter controls the degree of curvature of the glass transition temperature that depends on water content and can be related to the strength of the interaction between the system components (Gordon and Taylor, 1952), besides of being equivalent to the ratio of heat capacities changes at T_g of the pure components (Monkos, 2015). With respect to T_{g_s} parameter, it is referred as the transition temperature of the anhydrous solid. In this study, this value corresponded to the glass temperature transition of the biopolymers blend used to microencapsulate the oil. In this context, T_{g_s} varied from 68.58 °C to 80.19 °C as temperature

increased, which is in agreement with T_g values of pure WPC and MG (48-53 °C depending on moisture content, and 52.92 °C, respectively) (Chaires-Martínez et al., 2008; García et al., 2012). The statistical significance of T_g vs moisture content curves was analyzed. Coefficients of determination values were over 0.98 and E less than 5%, suggesting good fit to the model.

Depending on the storage temperature of the microcapsules, the glass transition will occur at critical values of moisture content and moisture activity, which is an important factor for the stability of the powder. So as to obtain critical storage conditions for the microcapsules, the combined data obtained from the GAB and Gordon-Taylor models were used (Figure 2). This plot is named as state diagram, since it shows the relationship between the microcapsule composition and its physical state as a function of temperature, which allows predicting the critical variables at which glass transition occurs, at a determined storage temperature of the powders (Roos, 1993). Thereby, if the food product is exposed to conditions above its T_g or critical a_w , the amorphous matrix is susceptible to collapse, stickiness and caking, resulting in quality loss. In this perspective, the critical storage conditions are summarized in Table 3. Powders stored at 25 °C were more stable since their critical values were greater than those at higher temperatures. Also, critical storage conditions (CSC) were higher than minimum integral entropy values, ensuring that by keeping the microcapsules below CSC (under minimum entropy conditions), no spoilage reactions or structural changes are likely to affect their stability. Different works have shown CSC similar to those assessed in this study. Frascareli et al. (2012) microencapsulated coffee oil using as wall materials maltodextrin, whey protein isolate, gum Arabic and biopolymer blends. CSC range from 0.620 – 0.938 of critical a_w and 0.12 – 0.22 kg H₂O/100 d.s. of critical moisture content; microcapsules produced with gum Arabic were the less physical stable ones. Rascón et al. (2015) encapsulated paprika oleoresin and determined CSC at 35 °C, which corresponded to 0.789 of critical a_w . Tonon et al. (2009) encapsulated açai juice by spray drying and determine the CSC at 25 °C using different carrier agents. Independently of the wall material, the glass transition temperature decreased with increased moisture content. The microcapsules produced with maltodextrin DE-10 and gum Arabic were the more stable ones from a physical point of view.

3.6. Microcapsules morphology

The morphology of the microcapsules stored at 35 °C and water activities ranging from 0.108 to 0.743 is shown in Figure 3. Regardless of a_w , the microcapsule sizes varied

from approximately > 1 to $30 \mu\text{m}$. The topology of the microcapsules stored below the minimum integral entropy zone ($a_w < 0.617$) showed spheroid shapes and multiple dimples on their surfaces (Figure 3a, 3b). Microcapsules stored within the minimum integral entropy zone ($a_w = 0.617$ - 0.688) and below the CSC ($a_w < 0.709$) kept their glassy state and displayed spheroid shape with little sharp surface undulations and surface integrity (Fig. 3c). Lastly, microcapsules stored at a_w higher than the CSC (Fig. 3d) displayed wall material dissolution, which led to extensive fusing of microcapsules, producing collapse and caking. Similar behaviour was observed at 25 and $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (data not shown). In comparison, Aberkane et al. (2014) obtained similar sizes when microencapsulating highly polyunsaturated oil by spray drying using pea pectin isolate and maltodextrin DE 28 as wall materials. Charoen et al. (2015) produced spray dried microcapsules of rice bran oil with maltodextrin DE 18 and whey protein isolate. Mean particle size of maltodextrin microcapsules was of $15.64 \mu\text{m}$ and of microcapsules formed with whey protein isolate was of $17.23 \mu\text{m}$. Particles were round shaped, displaying surfaces that were concave and shrivelled.

3.5. Oxidation of bulk and in microencapsulated CO

Figure 4 shows the effect of temperature (25 , 35 and $45 \text{ }^\circ\text{C}$), water activity and storage time (under dark conditions) on the bulk CO oxidation (given by peroxide values). As can be observed, the CO oxidation evolution at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ was rather different to that obtained at 35 and $40 \text{ }^\circ\text{C}$. At $25 \text{ }^\circ\text{C}$, an induction period of approximately 5 days is clearly distinguished. After this period of time, a marked increase in the peroxide value (PV) was observed and this can be ascribed to the propagation phase of hydroperoxides (Kamal-Eldin et al., 2003). In contrast, an initiation stage was not observed at 35 and $40 \text{ }^\circ\text{C}$, and this can be due to the acceleration of hydroperoxides formation by thermal means. Furthermore, unlike profiles produced at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, peroxide values profiles generated at 35 and $40 \text{ }^\circ\text{C}$, exhibited an additional stage than can be associated to the reaction termination. This stage started after approximately 20 days. Thus, it can be said that at room temperature ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) the propagation is the controlling step in the formation of hydroperoxides, and at accelerated shelf life temperatures ($\geq 35 \text{ }^\circ\text{C}$) the decomposition of hydroperoxil radicals is favoured. This is in accordance with reports for other oils by other authors (Kamal-Eldin et al., 2003; Martín-Polvillo et al., 2004; Velasco et al., 2006). On the other hand, regardless of storage temperature, the formation of hydroperoxides diminished as a_w increased. According to the *Codex Alimentarius* (1999), the maximum acceptable PV for human consumption of

vegetable oils extracted by pressing, as in the case of this work, is ≤ 15 mEq/kg oil. Therefore, bulk CO stored at 25 °C in the studied range of water activity has a shelf-life of $\sim 22 - 32$ days, while at 35 °C and 40 °C the shelf-lives were of ~ 12 and ~ 8 days, respectively.

Ixtaina et al. (2015) assessed the peroxide value of CO from Argentina extracted by pressing and stored at 20 °C and 33% of relative humidity, had a shelf-life of approximately 40 days considering a maximum PV ≤ 10 mEq/kg oil. Martínez et al. (2015) established the PV profile of CO from Argentina extracted by pressing and conditioned at 25 °C and $a_w = 0.40$. The shelf life of the CO studied was of ~ 90 days considering a maximum PV ≤ 15 mEq/kg oil. Also, Ixtaina et al. (2012) analyzed the CO oxidation at 20 °C, which reached a PV of 10 mEq/kg oil after 60 days of storage.

Figure 5 illustrates the effect of temperature, water activity and storage time under dark conditions on the evolution of hydroperoxides in microencapsulated CO. The oxidation profiles at 25 °C and 35 °C were different compared to the one produced at 40 °C. Profiles of formation of hydroperoxides at 25 and 35 °C had the same trend, where the initiation step can be distinguished during the first seven days. After that, the propagation step lasted until the end of the evaluation period (60 days). For microcapsules stored at 40 °C, the initiation step was not clearly observable, because the hydroperoxide formation was too fast and therefore the propagation step practically began from the start of the analysis and finished at day 30, followed by the termination step which lasted until day 60.

It is also worth noticing in figure 5 that, independently of storage temperature, water activity exerted an important effect on the hydroperoxide formation in the microencapsulated CO. PV decreased as a_w increased, except for the samples stored in the a_w range of 0.614 and 0.654, where the lowest hydroperoxide formation was observed. According to the *Codex Alimentarius* (1999) specifications, the shelf-life of microencapsulated CO in this work was ~ 45 days when stored at 25 °C, 22 – 45 days when stored at 35 °C, and 15 – 22 days at 40 °C, in the water activity range studied. These results vouch the effectiveness of the mesquite gum-whey protein concentrate biopolymer matrix, which significantly slowed-down the diffusion of prooxidants into the interior of the microcapsules. The hydroperoxide formation in vegetable oils in microencapsulated systems is a complex phenomenon and even more when temperature and water activity are taken into account, so the literature related to this is sparse. Some authors have analyzed the oxidation of microencapsulated polyunsaturated oils when temperature and water activity are taken into account. Ixtaina et al. (2015) microencapsulated by spray drying Argentinian CO using sodium caseinate and lactose as

wall materials. These microcapsules shelf-life of ~ 180 days with a PV \leq 10 mEq/kg oil when the emulsions were spray dried at 135 °C and 400 bar, and the microcapsules were stored at 20 °C and 33 % of relative humidity. Martínez et al. (2015) microencapsulated by spray drying Argentinian CO with hydroxypropyl methylcellulose and maltodextrin DE 15 as wall materials. Emulsions were dried at 163 °C and the microcapsules stored at 25 °C and $a_w = 0.40$, for 90 days. The microencapsulated CO had PV \leq 15 mEq/kg oil. Partanen et al. (2008) assessed the oxidation of microencapsulated flaxseed oil in whey protein isolate (WPI) matrix, stored in a_w between ~ 0 y 0.91 at 37 °C. The lowest peroxide value was found at 0.75 of a_w . Fang et al. (2005) microencapsulated linoleic acid with Arabic gum at $a_w = 0.12, 0.44,$ and 0.75, at 30, 50, and 70 °C. The authors found that microcapsules at a_w of 0.44 and 0.75 were in the rubbery state. This prevented the oil from being further oxidized unlike microcapsules in the glassy state stored at a_w of 0.12. Iwami et al. (2005) encapsulated a mixture of linoleic and palmitic acids (8.4:3.6 w/w) using gliadin as wall material at 40 °C, and a_w of 0.30, 0.55, and 0.85. They noticed that the microencapsulated oil oxidized to a lesser degree than the bulk oil due to the protection provided by the wall material independently of the a_w at which they were stored.

3.6. Oxidation kinetics of bulk and microencapsulated CO

An integral method was used for determining the reaction order of hydroperoxides formation by oxidation of bulk and microencapsulated CO. The experimental data (Figures 4 and 5) were fitted to equations 9, 10 and 11. Both systems followed zero-order kinetics ($r^2 \geq 0.950$). This means that the rate of hydroperoxides formation is not concentration dependent, and only depends on thermal effects and water activity. Peroxide values were plotted as function of storage time to obtain the apparent reaction rate constants of hydroperoxide formation for both bulk ($k_{HP,b}$) and microencapsulated ($k_{HP,m}$) CO. It is worth clarifying that data of the induction period were not taken into account for the determination of $k_{HP,b}$ and $k_{HP,m}$.

Tables 4 and 5 summarize the calculated kinetic parameters of the bulk and microencapsulated CO oxidation. As can be observed, the apparent reaction rate constant values increased as temperature increased at a specific water activity, while $k_{HP,b}$ and $k_{HP,m}$ diminished as a_w increased, independently of the storage temperature, except at water activities ≥ 0.734 . Reaction rate constants of bulk CO were about 2-2.5 times higher than those of the microencapsulated CO. confirming that the biopolymer matrix delayed

hydroperoxide formation, besides providing high encapsulation efficiency (Rodea-González et al., 2012). Reaction rate constant indicate higher oxygen diffusivity in bulk CO, whilst oxygen diffusion was retarded through the biopolymer matrix of the microencapsulated CO.

The apparent activation energies for bulk ($E_{a,b}$) and microencapsulated ($E_{a,m}$) CO diminished as a_w increased, except at water activities ≥ 0.734 , where the activation energy slightly increased. In all cases the activation energy values were smaller for the microencapsulated CO than for bulk CO. $k_{HP,b}$ values were of an order of magnitude greater than $k_{HP,m}$ at 35 and 40 °C. Actually, the calculated values of activation energy for the microencapsulated CO suggest that oxidation was an oxygen diffusion-controlled process. In order to validate this statement effectiveness factors (η) were calculated by means of equation (13) (Fogler, 2008):

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r_b} = \frac{k_{HP,m}}{k_{HP,b}} \quad (13)$$

where r_{obs} is the observed reaction rate of the microencapsulated CO and r_b is the oxidation rate of the bulk CO. In the former there is a diffusion barrier while the latter is calculated at bulk conditions.

By applying equation (13) it was found that effectiveness factor is temperature and water activity dependent and varies from 0.265 to 0.425. In concordance with the effectiveness factor concept, the first value definitely indicates a diffusion-controlled process and is associated to the lowest calculated activation energy. Actually, the lowest values of $k_{HP,m}$ and $E_{a,m}$ were obtained for the microencapsulated CO stored at water activities close to the minimum integral entropy zone (0.625-0.672 at 25 °C, 0.617-0.668 at 35 °C, and 0.666-0.718 at 40 °C), e.g. under conditions considered as belonging to the maximum stability zone. In this zone water is less available to participate in degradation reactions; furthermore water acts as plasticizer hindering the oxygen diffusion through the pores of the polymeric matrix that leads to less oxygen availability for carrying out the oxidation process. At the same time, at this minimum entropy zone the microcapsules were below their critical storage conditions (CSC) preserving their glassy state and maintaining a defined morphology as SEM images demonstrate (Figure 3c), while at $a_w \geq 0.734$ caking was evident, which might have contributed to oil migration outside the polymeric matrix. This is reflected in an increase in $k_{HP,m}$ and $E_{a,m}$ since oil was more exposed and therefore available to react with oxygen.

Moreover, at conditions below the CSC an increase in $k_{HP,m}$ and $E_{a,m}$ was also observed. This is because both the oxygen diffusion through the polymeric matrix and the oil migration outside it are favoured, so at low water activities conditions ($a_w \leq 0.536$), the microcapsules had the highest values of $k_{HP,m}$, $E_{a,m}$ and η .

Water activity affects the mobility and reactivity of chemical species within the system because the amount of water adsorbed is enough to affect the overall dielectric properties so that water behaves as a solvent (Labuza and Altunakar, 2007). In this manner, chemical species can dissolve, become mobile, and react. Depending on the a_w , the reaction rate constant could be greater due to the greater solubility and increased mobility but at some higher water activities the chemical species have completely dissolved and the reaction rate decreases as a_w increases because water dilutes the reagents (Labuza and Altunakar, 2007). Also, the presence of trace metals as copper or iron could increase the reaction rate.

From the above mentioned, it can be concluded that oxygen diffusion towards the inside of the microcapsule is the controlling step of the oxidation reaction at a_w close to the minimum entropy zone, while at others a_w the chemical reaction itself becomes competitive.

In this context, it is worth pointing out that there is sparse literature regarding the determination of the reaction order and kinetic parameters of the oxidation of vegetable oils microencapsulated with different polymeric matrices, stored different temperature and water activity conditions (Labuza and Dugan, 1971; Adachi et al., 2009; Torres-Giner et al., 2010; Pu and Sathivel, 2011). Charoen et al. (2015) microencapsulated rice bran oil using biopolymer blends as wall materials such as whey protein isolate (WPI)-maltodextrin DE 18, and modified starch-maltodextrin DE 18. Spray drying was performed at 180 °C. Lipid oxidation data for microcapsules stored at 25, 35, and 45 °C and relative humidities of 11-87 % best fitted zero- and first-order kinetics. Reaction rate constants for modified starch powders ranged from 0.1362 to 1.2680 mmol/kg oil-day, while for WPI powders varied from 0.0103/day to 0.0225/day. In all cases, the reaction rate constants increased with increasing temperature. The activation energies for powders stabilized with MS and WPI were 26.504 kJ/mol and 30.680 kJ/mol, respectively. Fang et al. (2006) microencapsulated linoleic acid with gum Arabic by spray drying. The powders were stored in the dark at 30, 50, and 70 °C, and relative humidities of 12, 44, and 75 %. The oxidation kinetics was modelled by an exponential equation that depends on the unoxidized fraction of the oil. They found that activation energy was 45 kJ/mol and the rate constants were in the approximate ranges

between 0.01/day and 5.0/day, where the lowest rate constant values corresponded to the lowest relative humidity.

4. Conclusions

Microencapsulated chia oil was oxidized slower than bulk chia oil independently of storage temperature. When the water activity was relatively low within the studied a_w range, the oxidation of bulk and microencapsulated chia oil proceeded faster. At water activities close to the minimum integral entropy zone, the oxidation process of microencapsulated chia oil was governed by oxygen diffusion, displaying the lowest kinetic parameter values (rate constant and activation energy) and effectiveness factor. The GAB equation was useful for modelling moisture sorption of chia oil microcapsules at all water activities studied. Minimum integral entropy zone was found at 11.38-13.75 kg H₂O/100 kg d.s., corresponding to a water activity of 0.617-0.718, while critical storage conditions were found at a water activity range of 0.682-0.820. In addition to visually observed caking, SEM revealed changes in the structure of the biopolymer matrix at $a_w \geq 0.734$, while microcapsules stored at $a_w \leq 0.654$ were able to retain their morphology without caking and stickiness occurring.

Results obtained in this work suggest that by relating minimum integral entropy, moisture sorption and glass transition temperature in conjunction, reliable predictions for establishing the best storage conditions leading to enhanced stability of microencapsulated chia oil against oxidation and extended shelf-life may be achieved.

References

- Aberkane, L., Roudaut, G., & Saurel, R. (2014). Encapsulation and oxidative stability of PUFA-rich oil microencapsulated by spray drying using pea protein and pectin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(5), 1505-1517.
- Adachi, S., Minten, S., & Kobayashi, T. (2009). Oxidation of lipid in bulk and dispersion systems. *Japan Journal of Food Engineering*, 10(1), 9-15.
- Álvarez-Chávez, L. M., Valdivia-López, M. A., Aburto-Juárez, M. L., & Tecante, A. (2008). Chemical characterization of the lipid fraction of mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.). *International Journal of Food Properties*, 11(3), 687-697.

Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C. I., & Vernon-Carter, E. J. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids*, 24(6-7), 633-640.

Chaires-Martínez, L., Salazar-Montoya, J. A., & Ramos-Ramírez, E. G. (2008). Physicochemical and functional characterization of the galactomannan obtained from mesquite seeds (*Prosopis pallida*). *Food Research International*, 227(6), 1669-1676.

Chapkin, R. S. (2008). Reappraisal of the essential fatty acids. In Chow, C. K. (Ed.), *Fatty acids in foods and their health implications* (pp. 675-691). Boca Raton, Florida.

Charoen, R., Jangchud, A., Jangchud, K., Harnsilawat, T., & McClements, D. J. (2015). The physical characterization and sorption isotherm of rice bran oil powders stabilized by food-grade biopolymers. *Drying Technology*, 33(4), 479-492.

Chranioti, C., Nikoloudaki, A., & Tzia, C. (2015). Saffron and beetroot extracts encapsulated in maltodextrin, gum Arabic, modified starch and chitosan: Incorporation in a chewing gum system. *Carbohydrate Polymers*, 127, 252-263.

Diosady, L. L., Rizvi, S. S. H., Cai, W., & Jagdeo, D. J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal of Food Science*, 61(1), 204-208.

Drusch, S., Serfert, Y., & Schwarz, K. (2006). Microencapsulation of fish oil with n-octenylsuccinate-derivatized starch: Flow properties and oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108 (6), 501-512.

Estevinho, B. N., Rocha, F., Santos, L., & Alves, A. (2013). Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications - A review. *Trend in Food Science & Technology*, 31(2), 138-155.

Fang, X., Shima, M., & Adachi, S. (2005). Effects of drying conditions on the oxidation of linoleic acid encapsulated with gum Arabic by spray drying. *Food Science and Technology Research*, 11(4), 380-384.

Fogler, H. S. (2006). *Elements of chemical reaction engineering* (4th ed., pp. 79-142). Upper Saddle River, NJ.

Frankel, E. N. (2005). *Lipid oxidation* (2nd ed., pp. 25-50). Sawston, Cambridge, UK.

Frascareli, E. C., Silva, V. M., Tonon, R. V., & Hubinger, M. D. (2012). Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(5), 1044-1054.

García, L., Cova, A., Sandoval, A. J., Müller, A. J., & Carrasquel, L. M. (2012). Glass transition temperatures of cassava starch–whey protein concentrate systems at low and intermediate water content. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1375-1382.

Gordon, M., & Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2(9), 493-500.

Guadarrama-Lezama, A. Y., Cruz-Olivares, J., Martínez-Vargas, S. L., Carrillo-Navas, H., Román-Guerrero, A., & Pérez-Alonso C. (2014a). Determination of the minimum integral entropy, water sorption and glass transition temperature to establishing critical storage conditions of beetroot microcapsules by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(2), 405-416.

Guadarrama-Lezama, A. Y., Jaramillo-Flores, E., Gutiérrez-López, G. F., Pérez-Alonso, C., Dorantes-Álvarez, L., & Alamilla-Beltrán, L. (2014b). Effects of storage temperature and water activity on the degradation of carotenoids in microencapsulated chili extract. *Drying Technology*, 32(12), 1435-1447

Iwami, K., Hattori, M., Yasumi, T., & Ibuki, F. (1988). Stability of gladin-encapsulated unsaturated fatty acids against autoxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36(1), 160-164.

Ixtaina, V. I., Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2012). Oxidative stability of chia (*Salvia hispanica* L.) seed oil: Effect of antioxidants and storage conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(6), 1077-1090

Ixtaina, V. I., Julio, L. M., Wagner, J. R., Nolasco, S. M., & Tomás, M. C. (2015). Physicochemical characterization and stability of chia oil microencapsulated with sodium caseinate and lactose by spray-drying. *Powder Technology*, 271, 26-34.

Jakubczyk, E., Ostrowska-Ligeza, E., & Gondek, E. (2010) Moisture sorption characteristics and glass transition temperature of apple puree powder. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(12), 2515-2523.

Kamal-Eldin, A., Mäkinen, M., & Lampi, A. M. (2003) The challenging contribution of hydroperoxides to the lipid oxidation mechanism. In Kamal-Eldin, A. (Ed.), *Lipid oxidation pathways* (pp. 1-36). Champaign, Illinois.

Kaur, N., Chugh, V., & Gupta, A. K. (2014). Essential fatty acids as functional components of food – a review. *Journal of Food Science and Technology*. 51(10), 2289-2303.

Labuza, T. P., & Dugan, L. R. (1971). Kinetics of lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Technology*, 2(3), 355-405.

Labuza, T. P., Kaanane, A., & Bostan, A (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50(2), 385-392.

Labuza, T. P, & Altunakar, B. (2007). Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana, A. J., Schmidt, S. J., & Labuza, T. P. (Ed.), *Water activity in foods: Fundamentals and applications* (pp. 109-154). Oxford, UK.

Lang, K. W., McCune, T. D., & Steinberg, M. P. (1981). A proximity equilibrium cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*, 46(3), 936-938.

- Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering* (3rd ed., pp. 38-82). New York.
- Levine, H., & Slade, L. (1990). Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural properties of doughs and baked products. In Faridi, H. & Faubi3n, J. M. (Eds.), *Dough rheology and baked product texture* (pp. 157-330). AVI, New York.
- Lewicki, P. P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32(6), 553-557.
- Mart3n-Polvillo, M., M3rquez-Ruiz, G., & Dobarganes, M. C. (2004). Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *Journal of the American oil Chemists' Society*, 81(6), 577-583.
- Mart3nez, M. L., Curti, m. I., Rocchia, P., Llabot, J. M., Penci, M. C., Bodoira, R. M., & Ribotta, P. D. (2015). Oxidative stability of walnut (*Juglans regia* L.) and chia (*Salvia hispanica* L.) oils microencapsulated by spray drying. *Powder Technology*, 270(Part A), 271-277.
- Monkos, K. (2015). Determination of the glass-transition temperature of proteins from a viscometric approach. *International Journal of Biological Macromolecules* , 74, 1-4.
- Mosquera, L. H., Morgana, G., & Mart3nez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and Arabic gum. *Food Research International*, 47(2), 202-206.
- Mu3oz, L. A., Cobos, A., D3az, O., & Aguilera, J. M. (2013). Chia seed (*Salvia hispanica*): An ancient grain and a new functional food. *Food Reviews International*, 29(4), 394-408.
- Nunes, R. V., & Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*, 9(1), 113-117
- Partanen, R., Raula, J., Sepp3nen, R., Buchert, J., Kauppinen, E., & Forssell, P. (2008). Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 56(14), 5717-5722.

Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 753-760.

Pu, J., & Sathivel, S. (2011). Kinetics of lipid oxidation and degradation of flaxseed oil containing crawfish (*Procambarus clarkia*) astaxanthin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(5), 595-601.

Ramírez-Jaramillo, G., & Lozano-Contreras, M. G. (2015). Potential of growing *Salvia hispanica* L., areas under rainfed conditions in Mexico. *Agricultural Science*, 6(9), 1048-1057.

Ramonedá, X. A., Ponce-Cevallos, P. A., Buera, M. P., & Elizalde, B. (2011). Degradation of β -carotene in amorphous polymer matrices. Effect of water sorption properties and physical state. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(14), 2587-2593.

Rascón, M. P., Bonilla, E., García, H. S., Salgado, M. A., González-Arno, M. T., & Beristain, C. I. (2015). Tg and aw as criteria for the oxidative stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin. *European Food Research and Technology* 241(2), 217-225.

Rodea-Gonález, D. A., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Rodríguez-Huezo, M. E., Vernon-Carter, E. J., & Pérez-Alonso, C. (2012). Spray-dried encapsulation of chia essential oil (*Salvia hispanica* L.) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. *Journal of Food Engineering*, 111(1), 102-109.

Román-Guerrero, A., Orozco-Villafuerte, J., Pérez-Orozco, J.P., Cruz-Sosa, F., Jiménez-Alvarado, R., & Vernon-Carter, E.J. (2009). Application and evaluation of mesquite gum and its fractions as interfacial film formers and emulsifiers of orange peel-oil. *Food Hydrocolloids*, 23, 708-713.

Roos, Y. H., (1993). Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16(6), 433-447.

Roos, Y. H., Karel, M. & Kokini, J. L. (1996). Glass transitions in low moisture and frozen foods: Effects on shelf life and quality. *Food Technology*, 50, 95-108.

Roos, Y. H. (2007). Water activity and glass transition. In Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana, A. J., Schmidt, S. J., & Labuza, T. P. (Eds.), *Water activity in foods: Fundamentals and applications* (pp. 29-45). Oxford, UK.

Sánchez-Sáenz, E. O., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Báez-González, J. G., & Rodríguez-Huezo, M. E. (2011). Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymer matrices. *Drying Technology*, 29(8), 863-872.

Shantha, N. C., & Decker, E. A. (1994). Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric method for determination of peroxide values of food lipids. *Food Composition and Additives*, 77(2), 421-424.

Silva, E. K., Fernandes, R., Borges, S. V., Botrel, D. A., & Queiroz, F. (2014). Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. *Journal of Food Engineering*, 140, 39-45.

Tonon, R. V., Baroni, A. F., Brabet, C., Giber, O., Pallet, D., & Hubinger, M. D. (2009). Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 94(3-4), 215-221.

Tonon, R. V., Grosso, C. R., & Hubinger, M. D. (2011). Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44(1), 282-289.

Torres-Giner, S., Martínez-Abad, A., Ocio M. J., & Lagaron, J. M. (2010). Stabilization of a nutraceutical omega-3 fatty acid by encapsulating ultrathin electrosprayed zein prolamine. *Journal of Food Science*, 75(1), N69-N79.

Velasco, J., Marmesat, S., Dobarganes, C., & Márquez-Ruiz, G. (2006). Heterogeneous aspects of lipid oxidation in dried microencapsulated oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(5), 1722-1729

Velázquez-Gutiérrez, S. K., Figueira, A. C., Rodríguez-Huezo, M. E., Román-Guerrero, A., Carrillo-Navas, H., & Pérez-Alonso, C. (2015). Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohydrate Polymers*, 121, 411-419.

TABLES

Table 1. Estimated parameters of GAB model.

Parameter	Temperature (°C)		
	25	35	40
M_0 (kg H ₂ O/100 kg d.s.)	6.315 ± 0.095 ^c	5.582 ± 0.167 ^b	5.179 ± 0.129 ^a
C	26.424 ± 0.661 ^a	35.299 ± 1.059 ^b	39.842 ± 0.876 ^c
K	0.819 ± 0.023 ^a	0.845 ± 0.017 ^a	0.826 ± 0.021 ^a
E	2.701	2.306	2.905
r^2	0.996	0.997	0.996

Values are means ± standard error, of three replicates. Superscripts with different letters in same line indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Table 2. Estimated parameters of Gordon-Taylor model.

Parameter	Temperature (°C)		
	25	35	40
T_{gs} (°C)	68.58 ± 1.71^a	76.59 ± 1.53^b	80.19 ± 1.76^b
K	1.43 ± 0.02^a	1.70 ± 0.03^b	1.97 ± 0.05^c
E	0.180	0.298	0.346
r^2	0.996	0.988	0.984

Values are means \pm standard error, of three replicates. Superscripts with different letters in same line indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Table 3. Critical storage conditions of chia oil microcapsules.

T (°C)	a_{wc}	M_c (kg H ₂ O/100 kg d.s.)
25	0.820 ± 0.021^b	19.00 ± 0.38^c
35	0.709 ± 0.013^a	13.81 ± 0.34^b
40	0.682 ± 0.015^a	11.78 ± 0.26^a

Values are means \pm standard error of three replicates. Superscripts with different letters in same column indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Table 4. Zero-order kinetic parameters of chia oil oxidation.

Temperature (°C)	a_w	Bulk chia oil		Microencapsulated chia oil	
		k_{HP} (mEq/kg oil·day)	r^2	k_{HP} (mEq/kg oil·day)	r^2
25	0.115	0.854 ± 0.020 ^d	0.996	0.342 ± 0.007 ^c	0.983
	0.329	0.789 ± 0.017 ^c	0.991	0.335 ± 0.008 ^{b,c}	0.971
	0.536	0.719 ± 0.011 ^b	0.981	0.322 ± 0.006 ^b	0.956
	0.654	0.617 ± 0.013 ^a	0.972	0.275 ± 0.004 ^a	0.950
	0.765	0.647 ± 0.015 ^a	0.975	0.281 ± 0.005 ^a	0.959
35	0.108	2.043 ± 0.045 ^e	0.986	0.593 ± 0.012 ^e	0.994
	0.318	1.840 ± 0.025 ^d	0.994	0.518 ± 0.008 ^d	0.995
	0.515	1.339 ± 0.033 ^c	0.993	0.383 ± 0.010 ^c	0.970
	0.628	1.093 ± 0.027 ^a	0.986	0.309 ± 0.009 ^a	0.950
	0.743	1.230 ± 0.018 ^b	0.995	0.340 ± 0.007 ^b	0.955
40	0.105	2.541 ± 0.046 ^e	0.993	0.846 ± 0.015 ^e	0.988
	0.313	2.274 ± 0.057 ^d	0.994	0.725 ± 0.017 ^d	0.992
	0.506	1.946 ± 0.039 ^c	0.993	0.558 ± 0.012 ^c	0.965
	0.614	1.528 ± 0.034 ^a	0.998	0.405 ± 0.013 ^a	0.971
	0.734	1.710 ± 0.026 ^b	0.985	0.480 ± 0.010 ^b	0.958

Values are means ± standard error, of three replicates. Superscripts with different letters in same column indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Table 5. Estimated activation energies (kJ/mol K).

a_w	Bulk chia oil	Microencapsulated chia oil
0.110 ± 0.050^a	58.02 ± 1.28^c	46.12 ± 1.05^d
0.321 ± 0.080^b	56.28 ± 1.41^c	38.91 ± 0.86^c
0.521 ± 0.015^c	50.87 ± 1.02^b	26.09 ± 0.62^b
$0.634 \pm 0.020^{c,d}$	46.46 ± 1.30^a	18.26 ± 0.51^a
0.750 ± 0.016^d	50.11 ± 1.15^b	25.73 ± 0.72^b

Values are means \pm standard error of three replicates. Superscripts with different letters in same column indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Integral entropy of microencapsulated chia oil

Figure 2. Variation of T_g (solid symbols) and equilibrium moisture content (open symbols) with water activity for microencapsulated chia oil. Solid lines and dashed lines correspond to GAB and Gordon-Taylor models fits, respectively.

Figure 3. Scanning electron microscopies of CO in microcapsules at 35 °C and different water activities: a) $a_w = 0.108$; b) $a_w = 0.318$; c) $a_w = 0.628$; and d) $a_w = 0.743$.

Figure 4. Lipid oxidation of CO in bulk at: a) 25 °C; b) 35 °C; and c) 40 °C.

Figure 5. Lipid oxidation of CO in microcapsules at: a) 25 °C; b) 35 °C; and c) 40 °C.

FIGURES

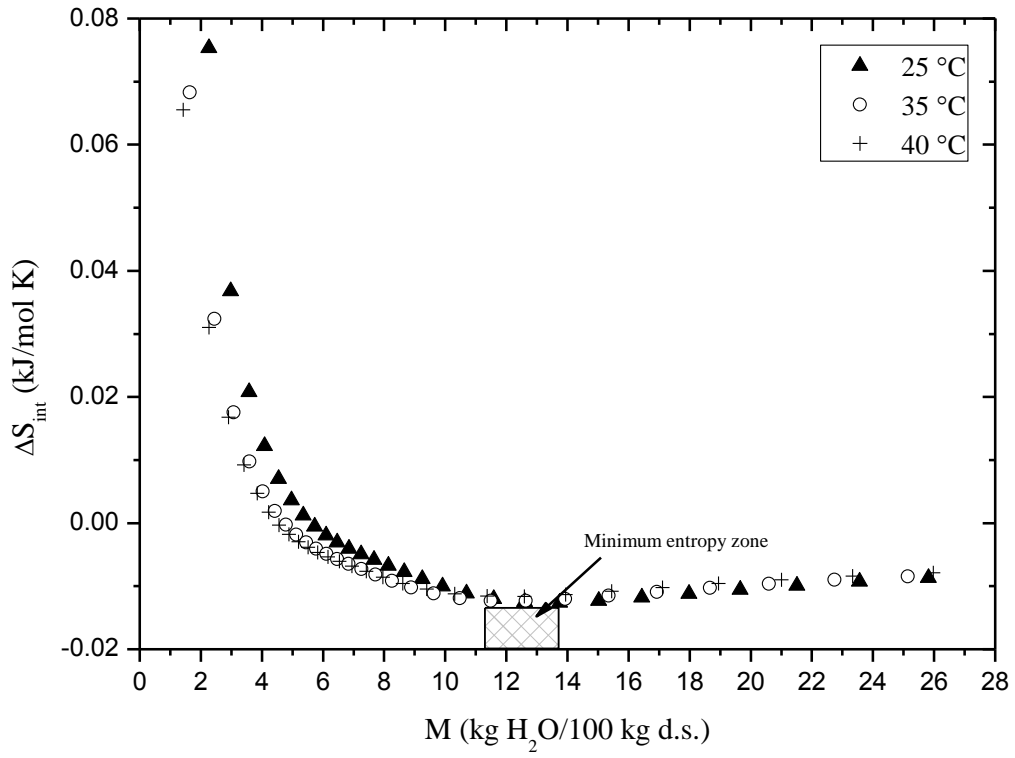


Figure 1.

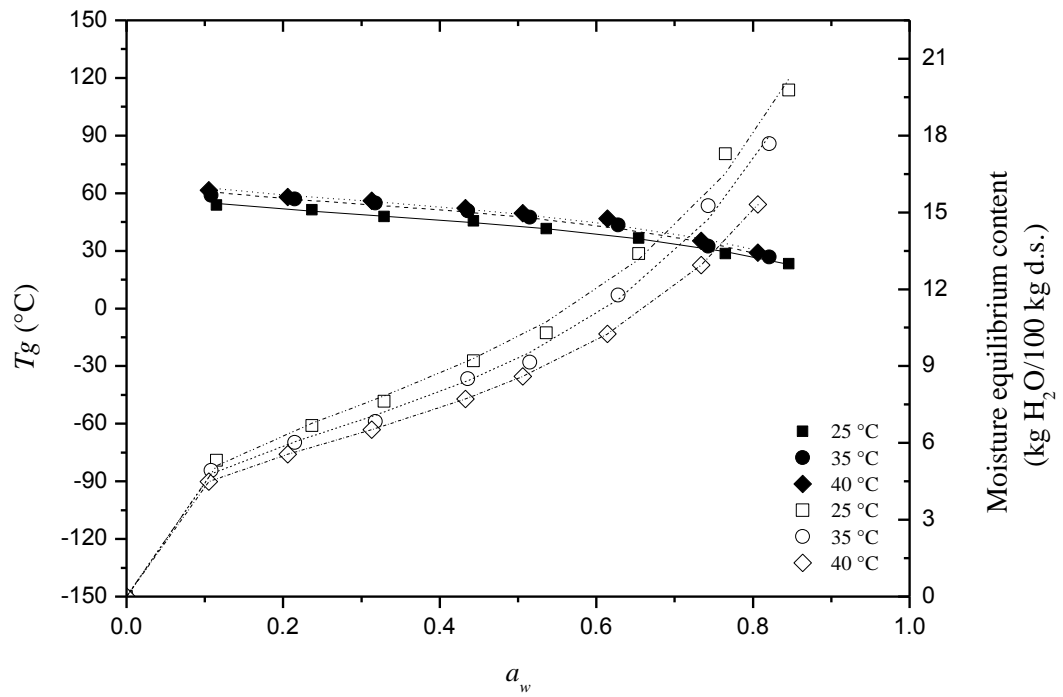


Figure 2.

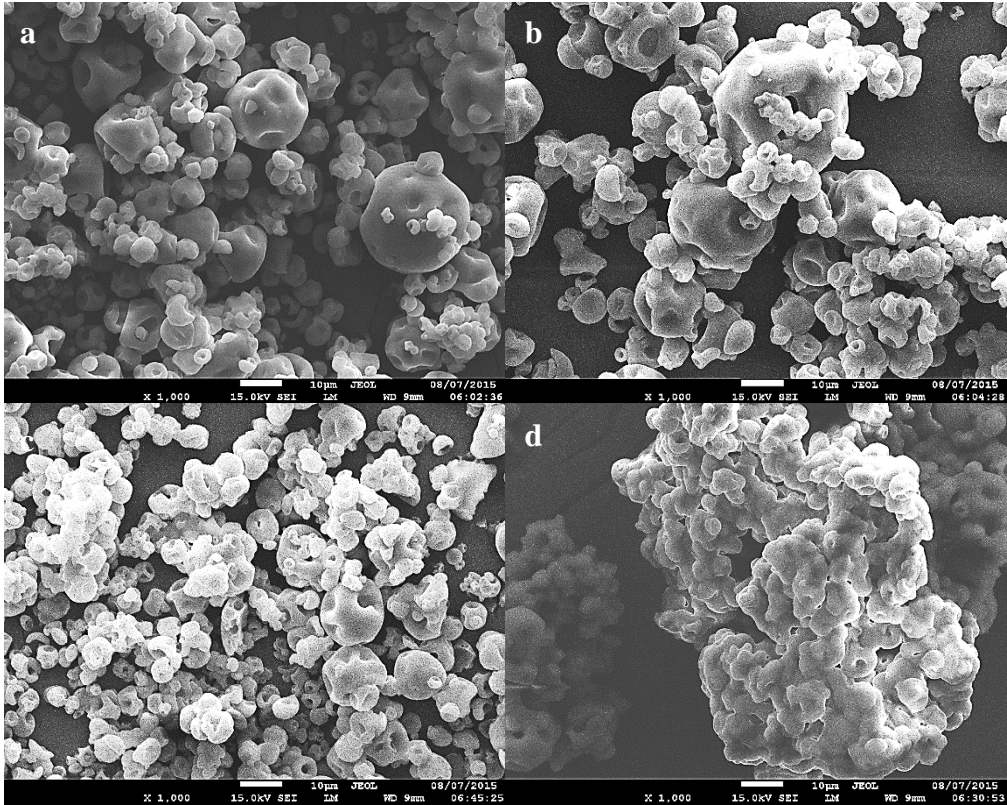


Figure 3.

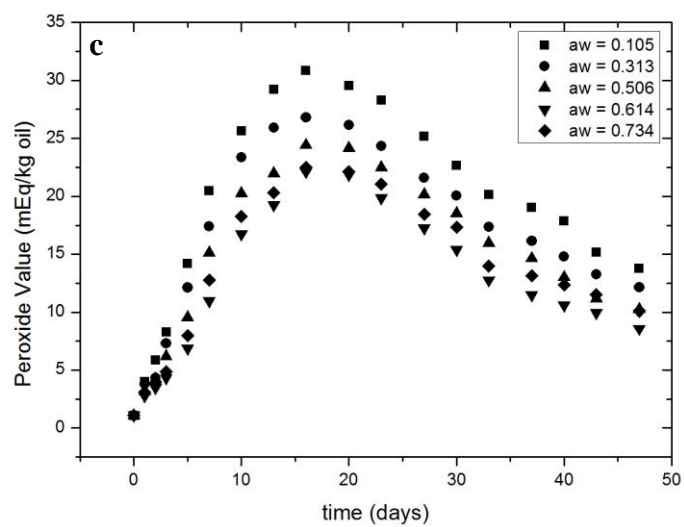
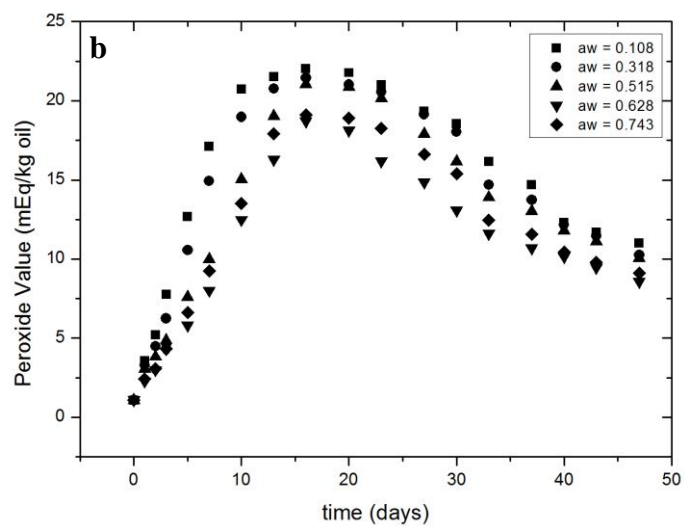
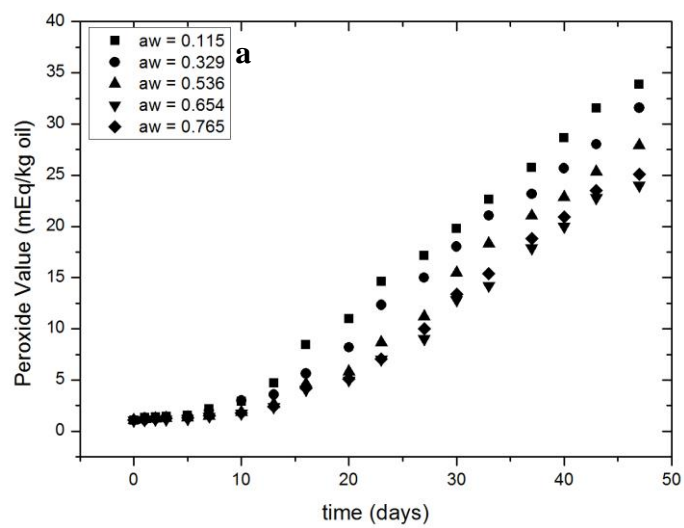


Figure 4.

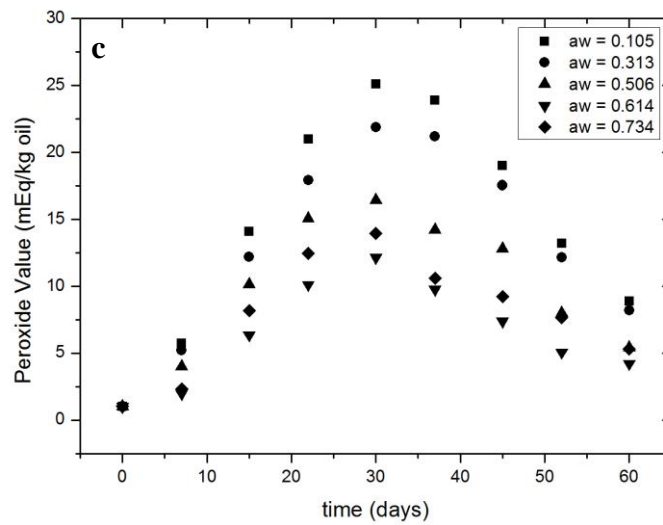
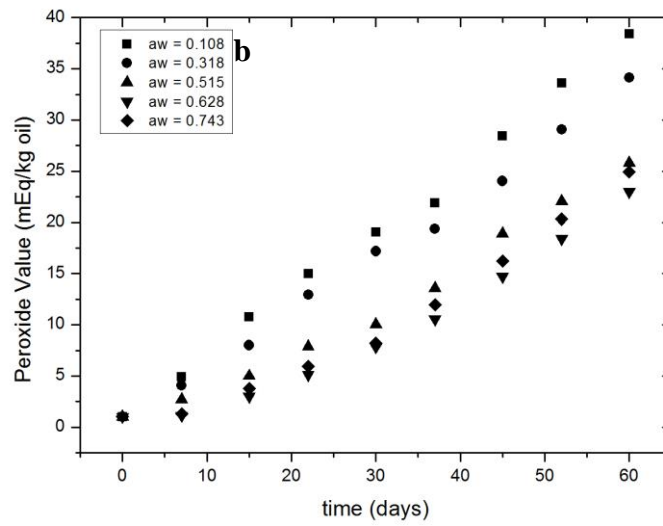
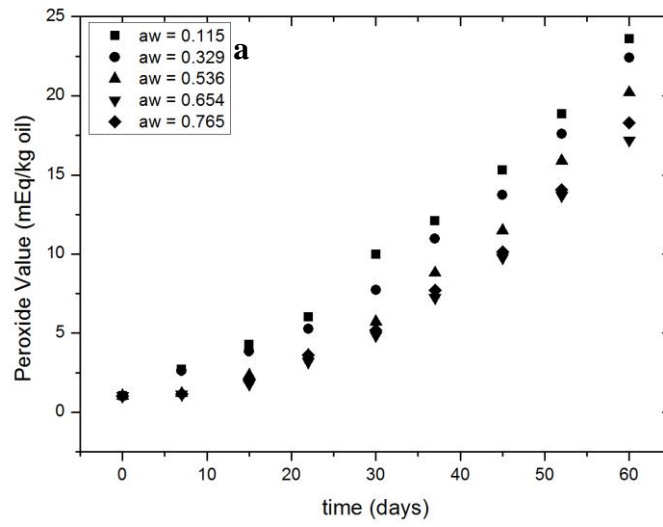


Figure 5.

PARTE 3: “CONCLUSIONES”

CONCLUSIONES

- La ecuación de GAB modeló satisfactoriamente los datos de adsorción de humedad de las microcápsulas de aceite de chía en el intervalo de actividad de agua de 0.1 y 0.85 y temperaturas de 25, 35 y 40 °C.
- La zona de mínima entropía integral correspondió de 11.38 a 13.75 H₂O/100 kg s.s. y actividad de agua de 0.617-0.718.
- Las isotermas de adsorción y la temperatura de transición permitieron definir las condiciones de almacenamiento críticas para las microcápsulas de aceite de chía, encontrándose estas en el intervalo de a_w de 0.682-0.820.
- Las micrografías demostraron cambios en la estructura de las microcápsulas a $a_w \geq 0.734$, mientras que por debajo de esta actividad de agua no se observó apelmazamiento ni pegajosidad.
- El aceite microencapsulado se oxidó considerablemente más lentamente que el no encapsulado, independientemente de la temperatura.
- La oxidación del aceite (encapsulado y sin encapsular) procedió más rápidamente a actividades de agua por debajo y por arriba de la zona de mínima entropía integral.
- A actividades de agua cercanas a la zona de mínima entropía integral, la oxidación del aceite microencapsulado fue gobernado por la difusión del oxígeno, por lo que se obtuvieron los menores valores cinéticos (constante de velocidad y energía de activación) y factor de efectividad.

PARTE 4:

“BIBLIOGRAFÍA”

BIBLIOGRAFÍA

1. Ramírez-Jaramillo, G., Lozano-Contreras, M.: Potential for Growing *Salvia hispanica* L., Areas under Rainfed Conditions in Mexico. *Agricultural Sciences* 6, 1048-1057 (2015)
2. Shahidi, F.: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons (2005)
3. Álvarez-Chávez, L., Valdivia-López, M., Aburto-Juárez, M., Tecante, A.: Chemical characterization of the lipid fraction of mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.). *International Journal of Food Properties* 11(3), 687-697 (2008)
4. Burr, G., Burr, M.: A new deficiency disease produce by the rigid exclusion of fat from the diet. *Journal of Biological Chemistry* 82(2), 345-367 (1929)
5. Buttar, R., Halpner, A.: The impact of essential fatty acids on the aging process. *Nutry News*, 1-12 (Nov.-Dic. 2000)
6. Kuang, C., Loob, K.: *Fatty Acids in Foods and their Health Implications*. CRC Press, London (2008)
7. McClements, D.: *Food emulsions. Principles, practice, and techniques*. CRC Press, Boca Raton (1999)
8. Lamba, H., Satish, K., Sabikhi, L.: Double emulsions: emerging delivery system for plan bioactives. *Food bioprocess technology* 8, 709-728 (2015)
9. Kralova, I., Sjöblom, J.: Surfactants used in food industry: A review. *Journal ofDispersion Sience and Technology* 30, 1363-1383 (2009)
10. Ozturk, B., McClements, D.: Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science* 1, 1-6 (2016)
11. Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desebry, S.: Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology* 41(1), 1-21 (2006)
12. Sri, J., Seethadevi, A., Prabha, K., Muthuprasanna, P., Pavitra, P.: Microencapsulation: A review. *International Journal of Pharma and Biosciences* 3(1), 509-531 (2012)
13. Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambim, O., Voilley, A., Saurel, R.: Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International* 40(9), 1107-1121 (2007)
14. Barbosa-Cánovas, G., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., Yan, H.: *Food powders: Physical*

- properties, processing and functionality. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2005)
15. Zuidam, N., Denovic, V.: *Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing*. Springer, New York (2010)
 16. Sánchez-Sáenz, E., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Báez-González, J., Rodríguez-Huezo, M.: Establishing the Most Suitable Storage Conditions for Microencapsulated Allspice Essential Oil Entrapped in Blended Biopolymers Matrices. *Drying Technology* 29(8), 863-872 (2011)
 17. Rodea-González, D., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Rodríguez-Huezo, M., Vernon-Carter, E., Pérez-Alonso, C.: Spray-dried encapsulation of chia essential oil (*Salvia hispanica* L.) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. *Journal of Food Engineering* 111(1), 102-109 (2012)
 18. Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J., Rodríguez-Huezo, M., Báez-González, J., Vernon-Carter, E.: DSC thermo-oxidativ stability of red chilli oleoresin microencapsulated in blended biopolymer matrices. *Journal of Food Engineering* 85(4), 613-624 (2008)
 19. Jimenez, M., García, H., Beristain, C.: Spray-dried encapsulation of conjugates linoleic acid (CLA) with polymeric matrices. *Journal Science of Food Agriculture* 86(14), 2431-2437 (2006)
 20. Slade, L., Levine, H.: Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 39, 115-360 (1991)
 21. Barbosa-Cánovas, G., Fontana, A., Schmidt, S., Labuza, T., eds.: *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK (2007)
 22. Pavón-García, L., Pérez-Alonso, C., Orozco-Villafuerte, J., Pimentel-González, D., Rodríguez-Huezo, M., Vernon-Carter, E.: Storage stability of the natural colourant from *Justicia spicigera* microencapsulated in protective colloids blends by spray-drying. *International Journal of Food Science and Technology* 46(7), 1428-1437 (2011)
 23. Frankel, E.: *Lipid Oxidation*. Woodhead Publishing Ltd., Sawston, UK (2005)
 24. Kamal-Eldin, A., ed.: *Lipid Oxidation Pathways*. AOCS Publishing, Champaign (2003)
 25. Vernon-Carter, E., Gómez, S., Beristain, C., Mosqueira, G., Pedroza-Islas, R., Moreno-

- Terrazas, R.: Color degradation and coalescence kinetics of aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or arabic gums and their blends. *Journal of Texture Studies* 27(6), 625-641 (1996)
26. Lang, K., McCune, T., Steinberg, M.: A proximity equilibrium cell for determination of sorption isotherm. *Journal of Food Science* 46(3), 936-938 (1981)
 27. Labuza, T., Kaanane, A., Chen, J.: Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science* 50(2), 385-391 (1985)
 28. Pérez-Alonso, C., Beristain, C., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M., Vernon-Carter, E.: Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering* 77(4), 753-760 (2006)
 29. Ratti, C., Araya-Farias, M., Mendez-Lagunas, L., Makhlof, J.: Drying of Garlic (*Allium sativum*) and Its Effect on Allicin Retention. *Drying Technology* 25(2), 349-356 (2007)
 30. McLaughlin, C., Magee, T.: The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering* 35(3), 267-280 (1998)
 31. Sampaio, R., Marcos, S., Moraes, I., Pérez, V.: Moisture adsorption behavior of biscuits formulated using wheat, oatmeal and passion fruit flour. *Journal of Food Processing and Preservation* 33(1), 105-113 (2009)
 32. Gordon, M., Taylor, J.: Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. *Journal of Applied Chemistry* 2(9), 493-500 (1952)
 33. Partanen, R., Raula, J., Seppänen, R., Buchert, J., Kauppinen, E., Forssell, P.: Effect of Relative Humidity on Oxidation of Flaxseed Oil in Spray Dried Whey Protein Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56(14), 5717-5722 (2008)
 34. Shantha, N., Decker, E.: Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric method for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International* 77(2), 421-424 (1994)
 35. Martinelli, L., Gabas, A., Telis-Romero, J.: Thermodynamic and Quality Properties of Lemon Juice Powder as Affected by Maltodextrin and Arabic Gum. *Drying Technology* 25:12, 2035 - 2045 (2007)
 36. Rosenberg, M., Young, S.: Whey proteins as microencapsulating agents. Microencapsulation of anhydrous milkfat: structure evaluation. *Food structure* 12(1), 31-

41 (1993)

37. Moraes, K., Pinto, L.: Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy in natura and enzymatic modified paste. *Journal of Food Engineering* 110(4), 507-513 (2012)
38. Cassini, A., Marczak, L., Noreña, C.: Water adsorption isotherms of texturized soy protein. *Journal of Food Engineering* 77(1), 194-199 (2006)
39. Frascareli, E., Silva, V., Tonon, R., Hubinger, M.: Determination of critical storage conditions of coffee oil microcapsules by coupling water sorption isotherms and glass transition temperature. *International Journal of Food Science & Technology* 47(5), 1044-1054 (2012)
40. Ixtaina, V., Julio, L., Wagner, J., Nolasco, S., Tomás, M.: Physicochemical characterization and stability of chia oil microencapsulated with sodium caseinate and lactose by spray-drying. *Powder Technology* 271, 26-34 (2015)
41. Martínez, M., Curti, m., Rocchia, P., Llabot, J., Penci, M., Bodoira, R., Ribotta, P.: Oxidative stability of walnut (*Juglans regia* L.) and chia (*Salvia hispanica* L.) oils microencapsulated by spray drying. *Powder Technology* 270(Part A), 271-277 (2015)
42. Chow, C., ed.: *Fatty acids in foods and their health implications* 3rd edn. CRC Press, Boca Raton (2008)
43. Kaushik, P., Dowling, K., Baroow, C., Benu, A.: Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods. *Journal of Functional Foods* In Press.
44. Rascón, M., Bonilla, E., García, H., Salgado, M., González-Arno, M., Beristain, C.: Tg and aw as criteria for the oxidative stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin. *European Food Research and Technology* (2015)
45. Carrillo-Navas, H., Rodea-González, D., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J., Román-Guerrero, A., Pérez-Alonso, C.: Storage stability and physicochemical properties of passion fruit juice microcapsules by spray-drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10(3), 421-430 (2011)
46. Silva, E., Fernandes, R. V. D., Borges, S., Botrel, D., Queiroz, F.: Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. *Journal of Food Engineering* 140, 39-45 (2014)

47. Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C., Vernon-Carter, E.: Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids* 24(6-7), 633-640 (2010)
48. Estevinho, B., Rocha, F., Santos, L., Alves, A.: Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications e A review. *Trend in Food Science & Technology* 31(2), 138-155 (2013)
49. Charoen, R., Jangchud, A., Jangchud, K., Harnsilawat, T., McClements, D.: The Physical Characterization and Sorption Isotherm of Rice Bran Oil Powders Stabilized by Food-Grade Biopolymers. *Drying Technology: An International Journal* 33(4), 479-492 (2015)
50. Rocchia, P., Martínez, M., Llabot, J., Ribotta, P.: Influence of spray-drying operating conditions on sunflower oil powder qualities. *Powder Technology* 254, 307-313 (2014)
51. Fernandes, R. V. D., Borges, S., Botrel, D., Silva, E., da Costa, J. M. G., Queiroz, F.: Microencapsulation of Rosemary Essential Oil: Characterization of Particles. *Drying Technology: An International Journal* 31(11), 1245-1254 (2013)
52. Tonon, R., Grosso, C., Hubinger, M.: Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International* 44(1), 282-289 (2011)
53. Gordienko, M., Voynovskiy, A., Menshutina, N.: Design of a Kinetic Model for Degradation of Substances During Spray Drying Using Yeast Biosuspension, Oil-in-Water Emulsion, and Alumosilicate Suspension. *Drying Technology: An International Journal* 33(1), 24-36 (2015)
54. Al-Muhtaseb, A., McMinn, W. A., Magee, T. R.: Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61(3), 297-307 (2004)
55. Al-Muhtaseb, A., Hararah, M., Megahey, E., McMinn, W. A., Magee, T. R.: Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake. *LWT - Food Science and Technology* 43(7), 1042-1049 (2010)
56. García, L., Cova, A., Sandoval, A., Müller, A., Carrasquel, L.: Glass transition temperatures of cassava starch–whey protein concentrate systems at low and intermediate water content. *Carbohydrate Polymers* 87(2), 1375-1382 (2012)
57. Velázquez-Gutiérrez, S., Figueira, A., Rodríguez-Huezo, M., Román-Guerrero, A., Carrillo-Navas, H., Pérez-Alonso, C.: Sorption isotherms, thermodynamic properties and

- glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). *Carbohydrate Polymers* 121, 411-419 (2015)
58. Beristain, C., Azuara, E., Vernon-Carter, E.: Effect of Water Activity on the Stability to Oxidation of Spray-Dried Encapsulated Orange Peel Oil Using Mesquite Gum (*Prosopis Juliflora*) as Wall Material. *Journal of Food Science* 67(1), 206-211 (2002)
59. Monkos, K.: Determination of the glass-transition temperature of proteins from a viscometric approach. *International Journal of Biological Macromolecules* 74, 1-4 (2015)
60. Tonon, R., Baroni, A., Brabet, C., Giber, O., Pallet, D., Hubinger, M.: Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering* 94(3-4), 215-221 (2009)

PARTE 5:

“ANEXOS”

ANEXO 1. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN

En la Tabla A1 se exhibe el área superficial de adsorción para cada temperatura. Esta disminuye al aumentar la temperatura de almacenamiento, lo cual está en concordancia con los isotermas de adsorción obtenidos para sistema microencapsulado estudiado, ya que al aumentar la temperatura, la adsorción de humedad fue menor. Al igual que en los isotermas, es debido a que a mayores temperatura existen menos sitios activos para que se lleve a cabo la adsorción debido a cambios estructurales en la superficie de la microcápsula.

Tabla A1. Área superficial de adsorción de las microcápsulas

T (°C)	S_0 (m ² /g sólido)
25	223.80
35	197.80
40	183.53

En la Figura A1 se presenta el área superficial de adsorción del aceite de chía microencapsulado como función del contenido de humedad. Aquí puede verse que existe un aumento en el radio al incrementarse el contenido de humedad. Lo anterior se debe a que la matriz polimérica sufre un hinchamiento debido a la adsorción de agua, lo que provoca que el radio aumente. Así mismo puede notarse que se presenta un aumento en el radio al incrementarse la temperatura. Esto es consecuencia de que al aumentar la temperatura de estudio, la matriz en general sufre un encogimiento, lo que provocó que el radio de poro se vea incrementado.

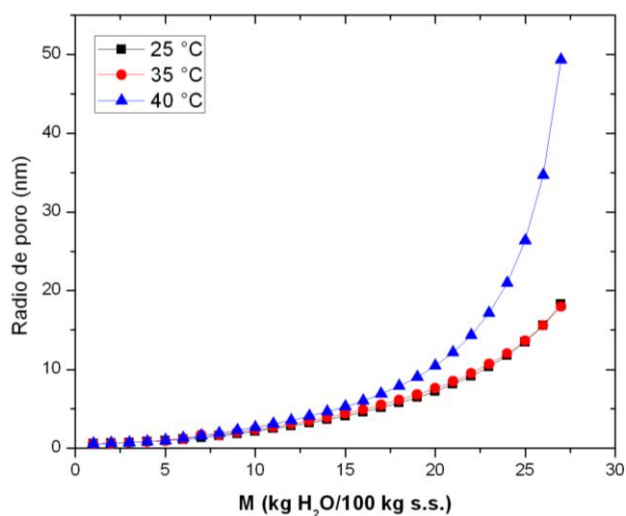


Figura A1. Radio de poro de las microcápsulas

ANEXO 2. ENTALPÍA DIFERENCIAL

La entalpía diferencial como función del contenido de humedad se dispone en la Figura A2. La pronunciada pendiente en etapas tempranas de adsorción se debe a la presencia de sitios polares en la superficie de la microcápsula que son cubiertos por moléculas de agua hasta que forman una monocapa (punto máximo); a partir de aquí, los valores comienzan a disminuir debido a la subsecuente adsorción de multicapas, las cuales presentan una interacción agua-matriz energéticamente menor comparadas con la interacción existente entre la monocapa y el sólido. El rápido incremento y posterior lenta disminución en la entalpía diferencial se debe a que el agua es adsorbida primeramente en los menores niveles de energía de la microcápsula, la cual, al hincharse por la adsorción de humedad, expone nuevos sitios para que más moléculas de agua se adsorban. El valor donde se presenta el punto máximo en la gráfica de la entalpía diferencial fue -18.19 kJ/mol, correspondiente a un contenido de humedad de 6.10 kg $H_2O/100$ kg s.s. En este punto es donde el agua se encuentra adsorbida con mayor fuerza.

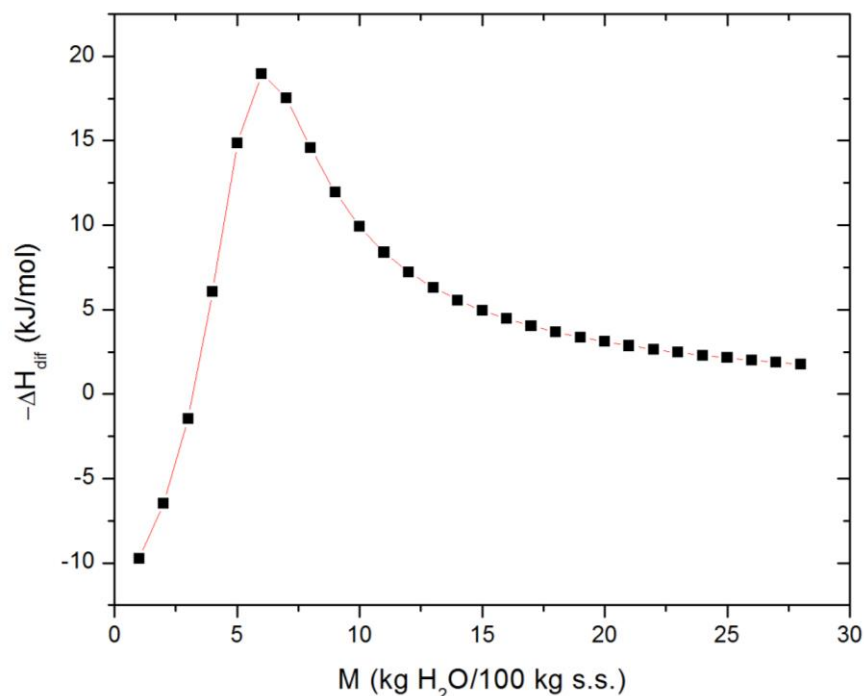


Figura A2. Entalpía diferencial de las microcápsulas

ANEXO 3. COMPENSACIÓN ENTALPÍA-ENTROPIA

En la figura A3 se expone el gráfico de compensación. La teoría de compensación entalpía-entropía o teoría isocinética establece que existe una compensación debido a los cambios en la naturaleza de la interacción entre el soluto y el solvente causando la reacción, y que la relación entre la entalpía y la entropía para una reacción en específica es lineal. Para que esto sea válido, la temperatura isocinética (T_b), que se obtiene de la pendiente de la recta, debe ser constante en cualquier punto. La compensación existe si la temperatura isocinética es diferente a la temperatura media armónica (T_{hm}).

$$D H_{int} = T_b D S_{int} + D G \quad (\text{Ec. A1})$$

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\bar{a}(1/T_i)} \quad (\text{Ec. A2})$$

en donde ΔH_{int} es la entalpía integral (kJ/mol), ΔS_{int} es la entropía integral (kJ/mol K), ΔG es la energía libre a T_b (kJ/mol) y T_b es la temperatura isocinética (K); T_{hm} es la temperatura media armónica (K), n_i es el número de isotermas, y T_i es la temperatura del isoterma. Si $T_b > T_{hm}$, el proceso es controlado entálpicamente; si $T_b < T_{hm}$, es controlado entrópicamente.

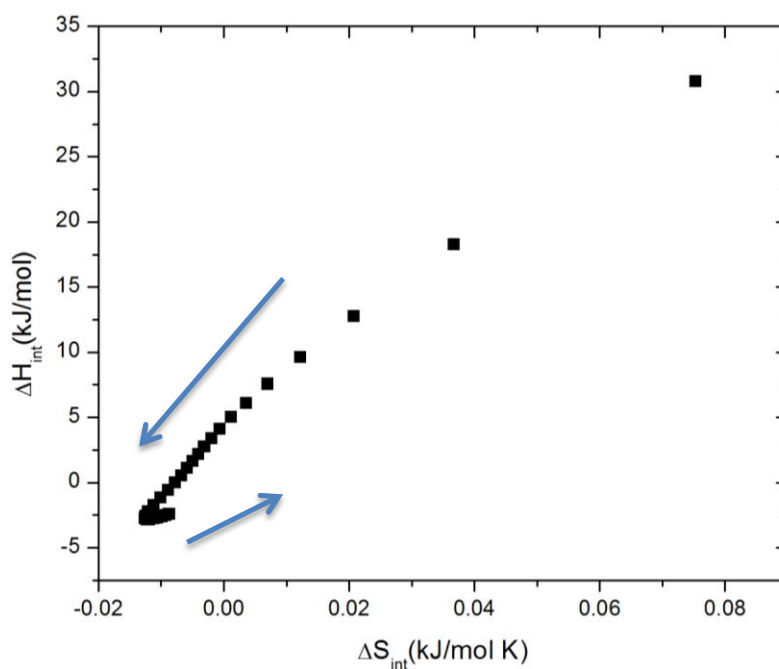


Figura A3. Compensación entalpía-entropía

Del gráfico se observa que la compensación se presenta en dos zonas; la primera (Zona 1) se encuentra a bajos e intermedios contenidos de humedad, y la segunda (Zona 2) a altos contenidos de humedad. De aquí, se intuye que la adsorción de humedad en las microcápsulas esté controlada por diferentes procesos que dependerán de la cantidad de agua presente en las microcápsulas.

La Tabla A2 muestra los valores de ajuste a la teoría de compensación (Ec. A1). Puede observarse que la relación lineal de los valores de entalpía y entropía se cumple, ya que la temperatura media armónica (306 K) difiere considerablemente de la isocinética (138 K y 385 K para las Zonas 1 y 2, respectivamente). Para la Zona 1 $T_b < T_{hm}$, lo que indica que el proceso de adsorción es controlado entrópicamente (para valores de contenido de humedad < 13.751 kg H₂O/kg s.s.); mientras que en la Zona 2 $T_b > T_{hm}$, por lo que la adsorción está controlada entálpicamente (valores de contenido de humedad ≥ 13.751 kg H₂O/kg s.s.).

Tabla A2. Datos de ajuste a la teoría de compensación

Parámetro	Zona 1	Zona 2
T_{hm}	306	
T_b	138	385
ΔG	3.41	-1.23