



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
EMULSIONANTES Y ENCAPSULANTES DE
MEZCLAS DE GOMA DE MEZQUITE-
MUCÍLAGO COMO MATERIAL DE PARED
PARA MICROENCAPSULAR ACEITE
ESENCIAL DE LIMÓN**

TESIS QUE PRESENTA:

M. en C.A. STEFANI CORTÉS CAMARGO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTORES DE TESIS:

DR. OCTAVIO DUBLÁN GARCÍA

DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO

DRA. BLANCA ESTELA BARRAGÁN HUERTA



TOLUCA, MÉXICO, MARZO 2018



Toluca, México, 05 de marzo de 2018

**SEÑORES PROFESORES MIEMBROS DEL
JURADO DE LA EVALUACIÓN DE GRADO
STEFANI CORTÉS CAMARGO
P R E S E N T E**

El que suscribe Director de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que se fijó como **FECHA DE LA EVALUACIÓN DE GRADO**, el próximo **jueves 22 de marzo de 2018, a las 15:00 hrs**, en el Auditorio de la Facultad de Química, por lo que se les solicita su puntual asistencia.

FIRMA

Dr. Julián Cruz Olivares PRESIDENTE	
Dr. Octavio Dublán García SECRETARIO	
Dr. César Pérez Alonso PRIMER VOCAL	 César Pérez A.
Dr. Juan Orozco Villafuerte SEGUNDO VOCAL	
Dra. Angélica Román Guerrero TERCER VOCAL	
Dr. Daniel Díaz Bandera SUPLENTE	
Dra. María Fernanda Ballesteros Rivas SUPLENTE	

**ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**

"2018, Año del 190 aniversario de la Universidad Autónoma del Estado de México"

**DR. ERICK CUEVAS YÁÑEZ
DIRECTOR
FACULTAD DE QUÍMICA**



Facultad de Química de la UAEM,
Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan,
Col. Residencial Colón. C.P. 50120.
Toluca, Estado de México
Tel. (722) 2175109 / 2173890
fqulm@uaemex.mx



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por el otorgamiento del apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación.

A mi director de tesis *Dr. César Pérez Alonso*, en principio por haberme invitado a colaborar en este proyecto de doctorado y confiar en mí. Reconozco su excelente nivel como investigador que hizo que este proyecto se realizara con éxito, pero lo que más destaco es su calidad humana que permitió siempre el diálogo en lo profesional y personal. Le agradezco la dirección del proyecto, así como, sus enseñanzas y consejos los cuales he interiorizado porque estoy segura que me serán valiosos toda mi vida.

A la Dra. *Angélica Román Guerrero* de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-Iztapalapa) por su apoyo en la realización de experimentos, por sus importantes comentarios en las presentaciones orales, así como, en la escritura de los artículos científicos y de esta tesis. Le agradezco mucho su interés, porque su curiosidad y la profundidad en sus observaciones me permitieron mejorar notablemente este trabajo.

A la Dra. *Blanca E. Barragán Huerta* del Instituto Politécnico Nacional (IPN-Zacatenco) por haber aceptado continuar trabajando conmigo en este proyecto y por sus valiosas observaciones en los diferentes seminarios, en los artículos científicos y en esta tesis. Para mí resultó un placer escucharla y seguir aprendiendo de una investigadora con tanta experiencia, le reitero mi admiración.

Al *Dr. Octavio Dublán García* por su apoyo desde el inicio para que pudiera realizar el doctorado con línea de investigación en alimentos, al *Dr. Juan Orozco Villafruerte* por haberme apoyado incondicionalmente con equipo y consejos cuando los necesité, y al *Dr. Julián Cruz Olivares*. A los tres, les agradezco sus relevantes aportaciones durante los seminarios y en la revisión de esta tesis.

Al *Dr. Eduardo Vernon Carter*, del departamento de Ingeniería de procesos e hidráulica de la UAM-Iztapalapa, por permitirme realizar los estudios de potencial zeta, reología, y distribución de tamaño de gota y partícula en su laboratorio y por la revisión de los artículos científicos. Particularmente, al *Dr. Héctor Carrillo Navas* y al *Dr. Daniel Gómez Luria* les agradezco su tiempo y sus enseñanzas en el uso de los diferentes equipos de este laboratorio.

Al Dr. *Víctor Varela Guerrero* del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por permitir la realización de los análisis calorimétricos y termogravimétricos por Calorimetría Diferencial de Barrido, así como, la obtención de micrografías usando el Microscopio Electrónico de Barrido y el Microscopio Confocal Láser de Barrido. Particularmente, al *Dr. Fernando Romero Romero* y la *M. Melina Tapia Tapia* les agradezco su tiempo y dedicación para la obtención de estos resultados.

DEDICATORIAS

A mi esposo *Pedro Acuña*, juntos decidimos nuestro destino profesional con la esperanza de un futuro mejor, hacer un doctorado... En este momento, ninguno de nosotros sabe si fue una buena decisión, es difícil tener la respuesta en un país donde la educación y la ciencia no son prioridad. Lo único que es claro para mí, es que no estoy sola, porque a mi lado tengo a la persona más valiosa, que me hace ver luz en la oscuridad y me motiva a encontrar una mejor realidad para nosotros y los que amamos... Ambos sabemos que una vida espiritual plena es nuestra razón de vida y lo más maravilloso es que yo la encuentro a tu lado. *Te amo.*

Este trabajo lo dedico a mi familia más cercana, que son las personas que más amo, que llenan completamente mi corazón y son el motivo de mi existencia.

A mis compañeros investigadores con quienes compartí esta travesía y a mis amigos incondicionales de vida.

Una dedicatoria especial a aquellos investigadores que creen que los conocimientos en ciencias deben compartirse libremente para resolver problemas del mundo actual. Muchas gracias Sci-Hub.

A mi futura razón de vida...

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE CUADROS	vii
ABREVIATURAS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	xii
Introducción	1
1. Antecedentes	2
1.1 Mucílagos	2
1.1.1 Mucílago de nopal	2
1.1.2 Mucílago de chía	3
1.2 Goma de mezquite	4
1.3 Mezclas de biopolímeros	5
1.4 Emulsiones	5
1.4.1 Agentes emulsionantes	5
1.4.2 Propiedades emulsionantes	6
1.4.2.1 Distribución del tamaño de gota	6
1.4.2.2 Carga de la gota dispersa	6
1.4.2.3 Caracterización de propiedades emulsionantes	7
1.4.3 Propiedades reológicas	8
1.5 Microencapsulación por secado por aspersión	9
1.5.1 Aceite esencial de limón (material de núcleo)	10
1.5.2 Caracterización de propiedades encapsulantes	10
1.5.2.1 Factores que influyen sobre las propiedades encapsulantes	10
1.5.2.2 Aceite volátil total retenido	11
1.5.2.3 Eficiencia de encapsulación	11
1.5.2.4 Morfología de microcápsulas	12
1.5.2.5 Oxidación del aceite encapsulado	12

1.5.2.6 Liberación del material encapsulado	13
Justificación	17
Hipótesis	18
Objetivos	19
2. Materiales y métodos	20
2.1 Materiales	20
2.2 Extracción de mucílago	20
2.2.1 Extracción de mucílago de nopal	20
2.2.2 Extracción de mucílago de chía	20
2.3 Caracterización fisicoquímica de mezclas GM-MN	21
2.3.1 Potencial zeta y tamaño promedio zeta	21
2.3.2 Análisis reológico	21
2.3.2.1 Curvas de viscosidad	21
2.3.2.2 Pruebas de corte oscilatorio dinámico	22
2.3.3 Análisis térmico	22
2.4 Propiedades funcionales de las mezclas GM-MN	22
2.4.1 Solubilidad en agua	22
2.4.2 Capacidad de retención de agua	23
2.4.3 Capacidad de retención de aceite	23
2.4.4 Propiedades emulsionantes	24
2.4.4.1 Capacidad emulsionante	24
2.4.4.2 Estabilidad emulsionante al calentamiento	24
2.4.4.3 Índice de emulsionamiento E_{24}	25
2.4.5 Propiedades espumantes	25
2.4.5.1 Capacidad espumante	25
2.4.5.2 Estabilidad espumante	26
2.5 Análisis de emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MN	26
2.5.1 Preparación de emulsiones	26
2.5.1.1 Formulación de emulsiones	26
2.5.1.2 Proceso de formación de emulsiones	26
2.5.2 Distribución de tamaño de gota	27

2.5.3	Microscopía confocal láser de barrido	27
2.5.4	Curvas de viscosidad	28
2.5.5	Potencial zeta	28
2.6	Análisis de microcápsulas cubiertas con GM-MN	28
2.6.1	Formación de microcápsulas por secado por aspersión	28
2.6.2	Contenido de humedad	28
2.6.3	Distribución de tamaño de partícula	29
2.6.4	Microscopía electrónica de barrido	29
2.6.5	Aceite volátil total retenido	29
2.6.6	Eficiencia de encapsulación	29
2.6.7	Cinética de oxidación del aceite por valor peróxido	30
2.6.7.1	Acondicionamiento del aceite y de las microcápsulas	30
2.6.7.2	Valor peróxido	30
2.6.8	Análisis térmico	31
2.7	Análisis de emulsiones estabilizadas con GM-MC	31
2.7.1	Formulación de emulsiones	31
2.7.2	Distribución del tamaño de gota	31
2.7.3	Curvas de viscosidad	32
2.8	Análisis de las microcápsulas cubiertas con GM-MC	33
2.8.1	Formación de microcápsulas por secado por aspersión	33
2.8.2	Contenido de humedad	33
2.8.3	Distribución de tamaño de partícula	33
2.8.4	Microscopía electrónica de barrido	33
2.8.5	Aceite volátil total retenido	33
2.8.6	Eficiencia de encapsulación	33
2.8.7	Oxidación del aceite por valor peróxido	33
2.8.7.1	Cinética de oxidación del aceite	34
2.8.8	Cinética de liberación del aceite encapsulado	34
2.8.9	Análisis térmico	35
2.9	Análisis estadístico	35

3. Resultados y discusión	36
3.1 Caracterización fisicoquímica de las mezclas GM-MN	36
3.1.1 Potencial zeta y tamaño promedio zeta	36
3.1.2 Características reológicas	37
3.1.3 Análisis térmico	40
3.2 Propiedades funcionales de las mezclas GM-MN	42
3.2.1 Solubilidad en agua	42
3.2.2 Capacidad de retención de agua	42
3.2.3 Capacidad de retención de aceite	44
3.2.4 Propiedades emulsionantes	44
3.2.5 Propiedades espumantes	46
3.3 Análisis de las emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MN	48
3.3.1 Distribución del tamaño de gota, micrografías, viscosidad aparente y potencial zeta	48
3.4 Análisis de microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MN	53
3.4.1 Contenido de humedad, distribución del tamaño de partícula y morfología	53
3.4.2 Aceite volátil total retenido y eficiencia de encapsulación	55
3.4.3 Oxidación del aceite por valor peróxido	56
3.4.4 Análisis térmico	58
3.5 Análisis de las emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MC	61
3.5.1 Distribución del tamaño de gota y viscosidad aparente	61
3.6 Análisis de microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MC	65
3.6.1 Contenido de humedad, distribución del tamaño de partícula y morfología	65
3.6.2 Aceite volátil total retenido y eficiencia de encapsulación	67
3.6.3 Oxidación del aceite por valor peróxido	69
3.6.3.1 Cinética de oxidación del aceite	71
3.6.4 Cinética de liberación del aceite encapsulado	72
3.6.5 Análisis térmico	77
Conclusiones	79
Referencias	81
Anexos	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1.	(a) Potencial zeta y (b) diámetro promedio zeta a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de GM, MN y mezclas GM-MN. Las barras representan el error estándar promedio.	36
2.	Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w), pH=7 y 25°C. (1) Región Newtoniana-Plateau, (2) región pseudoplástica y (3) región Newtoniana infinita. Los resultados son promedios (n=3).	38
3.	(a) Módulos dinámicos de almacenamiento G' (-●-) y pérdida G'' (-○-) y (b) tangente delta (δ), en función de la amplitud de deformación (1 Hz) de dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w), pH=7 y 25°C.	39
4.	Termogramas de GM, MN y mezclas GM-MN obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de 10°C min ⁻¹ en atmósfera de N ₂ .	41
5.	Índice de emulsiónamiento (E_{24}) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de GM, MN y mezclas GM-MN. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada valor de pH ($p \leq 0.05$).	46
6.	Propiedades espumantes de GM, MN y mezclas GM-MN, (a) capacidad espumante y (b) estabilidad espumante en función del tiempo. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada tiempo ($p \leq 0.05$).	47
7.	Distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN, almacenadas por 24 h, 25°C. Los resultados son promedios (n=3).	49
8.	Micrografías obtenidas por microscopía confocal láser de barrido de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN, almacenadas por 24 h, 25°C, escala: 50 μ m.	50
9.	Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN a 25°C. Los resultados son promedios (n=3).	51
10.	Distribución del tamaño de partícula de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. Los resultados son promedios (n=3).	54
11.	Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN, escala: 50 μ m.	55
12.	Cinética de oxidación del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con GM, MN y mezclas GM-MN, en almacenamiento por ocho semanas a 35°C. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada semana ($p \leq 0.05$).	57
13.	Termogramas del aceite esencial de limón obtenidos por análisis calorimétrico y análisis termogravimétrico (TGA) mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 10°C min ⁻¹ en atmósfera de O ₂ .	59

14.	Termogramas de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de 10°C min ⁻¹ en atmósfera de N ₂ .	60
15.	Distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM almacenadas por 24 h, 25°C. Los resultados son promedios (n=3).	62
16.	Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM a 25°C. (1) Región Newtoniana-Plateau, (2) región pseudoplástica y (3) región Newtoniana infinita. Los resultados son promedios (n=3).	63
17.	Distribución del tamaño de partícula de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. Los resultados son promedios (n=3).	66
18.	Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM, escala: 10 µm.	67
19.	Cinética de oxidación del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM, en almacenamiento por siete semanas a 35°C. Los resultados son promedios (n=3).	70
20.	Cinética de liberación de AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM usando diferentes condiciones de pH (2.5 y 6.5) y temperatura (37°C y 65°C). Los resultados son promedios (n=3).	75
21.	Termogramas de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de 10°C min ⁻¹ en atmósfera de N ₂ .	78

ÍNDICE DE CUADROS

No.		Pág.
1.	Modelos matemáticos aplicados a las cinéticas de liberación de compuestos activos encapsulados.	16
2.	Parámetros de la ley de potencia de las dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w).	38
3.	Solubilidad en agua, capacidad de retención de agua, capacidad de retención de aceite y propiedades emulsionantes de la GM, MN y mezclas GM-MN.	43
4.	Caracterización de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN.	49
5.	Parámetros de la ley de potencia de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN.	51
6.	Caracterización de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN.	53
7.	Parámetros de distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM.	61
8.	Parámetros de modelos de Cross y Carreau de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC.	64
9.	Caracterización de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM.	65
10.	Parámetros de cinética de oxidación de orden cero del AEL y del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM.	71
11.	Parámetros de cinética de liberación del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM, a diferentes condiciones de pH y temperatura.	74

ABREVIATURAS

AEL	Aceite esencial de limón
AVTR	Aceite volátil total retenido
CE	Capacidad emulsionante
CEsp	Capacidad espumante
CRA	Capacidad de retención de agua
CRAc	Capacidad de retención de aceite
D[3,2]	Diámetro de gota superficial promedio o diámetro Sauter
D[4,3]	Diámetro de gota volumétrico promedio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E₂₄	Índice de emulsiónamiento E_{24}
EE	Eficiencia de encapsulación
EEmu	Estabilidad emulsionante
EEsp	Estabilidad espumante
G'	Módulo de almacenamiento o módulo elástico
G''	Módulo de pérdida o módulo viscoso
GM	Goma de mezquite
HP	Hidroperóxidos
K_{HP}	Constante de formación de hidroperóxidos
MC	Mucílago de chía
MD	Maltodextrina
MN	Mucílago de nopal
meq	Miliequivalentes
η_a	Viscosidad aparente
PZ	Potencial zeta
SAF	Solución amortiguadora de fosfatos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Tan δ	Tangente delta o ángulo de fase
TGA	Análisis termogravimétrico
WPC	Concentrado de proteína de suero

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades emulsionantes y encapsulantes de materiales de pared formados por mezclas goma de mezquite – mucílago de nopal (GM-MN) y goma de mezquite – mucílago de chía (GM-MC), y se determinó el efecto de éstos sobre características deseables como la retención y la protección del aceite esencial de limón (AEL) microencapsulado por secado por aspersión.

La primera parte de este estudio consistió en la caracterización fisicoquímica y evaluación de las propiedades funcionales de dispersiones acuosas de GM-MN (75-25, 50-50, 25-75) y de los biopolímeros individuales. Las mezclas de GM-MN tuvieron valores de potencial zeta (*PZ*) más negativos que los biopolímeros individuales, así, el valor de *PZ* más negativo fue para la mezcla 75-25 GM-MN (-14.92 mV a pH=7.0) representando la dispersión acuosa con mayor estabilidad electrostática. El análisis reológico permitió determinar que a mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, se incrementó la viscosidad aparente (η_a), las curvas de viscosidad de las mezclas GM-MN (30% w/w) presentaron un comportamiento pseudoplástico y se ajustaron al modelo ley de potencia ($r^2 \geq 0.99$), además, mediante pruebas de corte oscilatorio dinámico se obtuvo que las mezclas GM-MN tuvieron un comportamiento viscoelástico de tipo fluido donde el módulo de pérdida predominó sobre el módulo de almacenamiento ($G'' > G'$) a lo largo de la amplitud de deformación. Por otro lado, el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) mostró que las mezclas GM-MN presentaron estabilidad térmica ya que sus picos de descomposición se encontraron a temperaturas superiores a 300°C.

Respecto a las propiedades funcionales, a mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN hubo mayor capacidad emulsionante, así, el valor más alto fue para la GM (98.4%), en contraste, a mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN hubo mayor capacidad espumante, así, el valor más alto fue para el MN (43%). Luego de estos resultados se determinó que las mezclas GM-MN podrían ser usadas en la formulación de emulsiones y en formación de microcápsulas de compuestos activos por secado por aspersión.

La segunda parte consistió en la preparación de emulsiones y formación de microcápsulas de AEL con mezclas de GM-MN (75-25, 50-50, 25-75) y con los biopolímeros individuales. Los cinco tipos de emulsiones se evaluaron de acuerdo a su tamaño de gota $D[4,3]$ (1.49-9.16 μm), a su valor de *PZ* cuyos resultados negativos (entre -16.07 y -20.13 mV) indicaron la estabilidad electrostática

de las emulsiones, y se llevó a cabo un análisis reológico donde se determinó que las emulsiones estabilizadas con GM-MN (sólidos totales 40% w/w) tuvieron un comportamiento de tipo pseudoplástico y sus curvas de viscosidad se ajustaron al modelo de ley de potencia ($r^2 \geq 0.97$). Por otro lado, los cinco sistemas de microcápsulas se evaluaron de acuerdo a su tamaño de partícula $D[4,3]$ (11.91-44.41 μm), a su morfología por microscopía electrónica de barrido, a su contenido de aceite volátil total retenido (AVTR) (45.9-74.4%), a su eficiencia de encapsulación (EE) (70.9-90.6%), a un análisis térmico por DSC, y a su estabilidad oxidativa por valor peróxido del AEL encapsulado y almacenado a 35°C durante ocho semanas.

Las emulsiones con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN, tuvieron menores tamaños de gota y menores valores de η_a , en consecuencia, sus microcápsulas tuvieron menores tamaños de partícula y presentaron encogimiento, lo cual pudo dañar las superficies de las microcápsulas provocando una mayor oxidación del aceite, sin embargo, éstas tuvieron los valores de retención de aceite más altos. Por el contrario, las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN presentaron mayores tamaños de gota y mayores valores de η_a , por ende, sus microcápsulas tuvieron mayores tamaños de partícula, sus microcápsulas no presentaron encogimiento, es decir, sus superficies estuvieron libres de grietas o fracturas, tuvieron mayores valores de EE y mayor estabilidad oxidativa del aceite respecto al tiempo. Por lo tanto, las mezclas de GM-MN tuvieron un efecto positivo sobre características deseables en las microcápsulas de AEL como mayor retención y protección del aceite contra la oxidación incrementando su tiempo de vida de anaquel.

La tercera parte consistió en la preparación de emulsiones y formación de microcápsulas de AEL con mezclas de GM-MC (90-10 y 80-20) y GM como control. Las curvas de viscosidad de las emulsiones mostraron que a mayor concentración de MC en las emulsiones GM-MC, mayores fueron los valores de η_a , además, ambas emulsiones GM-MC (sólidos totales 26.6% w/w) presentaron un comportamiento pseudoplástico y sus curvas de viscosidad fueron descritas por los modelos Cross y Carreau ($r^2 \geq 0.99$).

Las emulsiones estabilizadas con las mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC tuvieron tamaños de gota más grandes ($D[4,3]=36.88$ y 48.6 μm , respectivamente) y en consecuencia, microcápsulas con tamaños de partícula más grandes ($D[4,3]=13.8$ y 18.4 μm , respectivamente) respecto a los de la GM, además, las mezclas GM-MC presentaron valores altos de eficiencia de encapsulación

($EE \geq 98.3\%$) y valores bajos en el contenido de aceite volátil total retenido ($AVTR \leq 51.5\%$). Por otro lado, las microcápsulas GM-MC se utilizaron para realizar una cinética de estabilidad oxidativa del AEL a 35°C por siete semanas, y una cinética de liberación del AEL encapsulado usando distintas condiciones de pH (2.5 y 6.5) y temperatura (37°C y 65°C) en el medio de liberación.

Las emulsiones con mayor concentración de MC en las mezclas GM-MC, tuvieron mayores tamaños de gota y mayores valores de η_a , de este manera, sus microcápsulas tuvieron mayores tamaños de partícula (con mayor grosor de su matriz polimérica y menor área superficial en contacto con el oxígeno) y valores altos de EE, lo cual provocó una mayor estabilidad oxidativa del aceite en comparación con las microcápsulas de GM. Las cinéticas de oxidación del AEL encapsulado con mezclas GM-MC fueron descritas por el modelo de orden cero ($r^2 \geq 0.94$).

Las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas GM-MC y GM se vieron afectadas por el tipo de material de pared y por las condiciones del medio (pH y temperatura), así, a mayor concentración de MC en las microcápsulas de GM-MC, la velocidad de liberación del AEL fue más lenta, lo cual podría influir en el aspecto sensorial y tecnológico al aplicar el producto. Las cinéticas de liberación del AEL se ajustaron a diferentes modelos matemáticos (orden cero, primer orden, Higuchi y Peppas) y los mecanismos de transporte del aceite se describieron como Fickiano, no Fickiano o anómalo, o transporte tipo supra II.

Las mezclas de GM-MC tuvieron un efecto positivo sobre características deseables en las microcápsulas, es decir, mayor retención y estabilidad oxidativa del aceite encapsulado, además, retrasaron la liberación del aceite respecto a las microcápsulas de GM.

Finalmente, las mezclas GM-MN y GM-MC surgen como nuevos sistemas de aditivos alimentarios con alta funcionalidad para la microencapsulación de aceites, asimismo, estas mezclas promueven el uso de mucílagos como nuevos aditivos para su aplicación en la industria alimentaria.

ABSTRACT

In this work, emulsifying and encapsulating properties of wall materials constituted by mesquite gum - nopal mucilage (GM-MN) and mesquite gum – chia mucilage (GM-MC) mixtures and its effect on desirable characteristics such as retention and protection of encapsulated lemon essential oil (AEL) by spray drying, were determined.

First, physicochemical characteristics and functional properties of GM-MN (75-25, 50-50, 25-75) mixtures and of the individual biopolymers on aqueous dispersions were evaluated. GM-MN mixtures had zeta potential (*PZ*) values more negative than the individual biopolymers, so the most negative *PZ* value was for 75-25 GM-MN (-14.92 mV at pH=7.0) dispersion, which had the greatest electrostatic stability. A rheological analysis allowed to determine that as MN concentration increased in GM-MN mixtures, the apparent viscosity (η_a) also augmented, besides the viscosity curves of GM-MN mixtures (30% w/w) had a pseudoplastic behavior and they were adjusted to the power law model ($r^2 \geq 0.99$). Through a dynamic oscillatory shear test, it was determined that GM-MN mixtures had a fluid type viscoelastic behavior where the loss modulus predominated over the storage modulus ($G'' > G'$) along the strain. On the other hand, the thermal analysis by differential scanning calorimetry (*DSC*) showed that GM-MN mixtures and the individual biopolymers were thermally stable and their decomposition peaks were found at temperatures above 300°C.

Regarding functional properties, it was found that the higher the concentration of GM in GM-MN mixtures, the greater the emulsifying capacity, where the highest value was for GM (98.4%); in contrast, the higher the MN concentration in GM-MN mixtures, the higher the foaming capacity, where the highest value was for the MN (43%). After these results, it was determined that GM-MN mixtures could be used in emulsions formulation and in active compounds microcapsules formation by spray drying.

Second part consisted in emulsions preparation and microcapsules formation using AEL as core material, and GM-MN mixtures (75-25, 50-50, 25-75) and the individual biopolymers as wall materials. Five types of emulsions were evaluated and the results showed that droplet size $D[4,3]$ ranged from 1.49 to 9.16 μm ; through a rheological analysis it was determined that GM-MN emulsions (40% w/w of total solids) had a pseudoplastic behavior and their viscosity curves were adjusted to the power law model ($r^2 \geq 0.97$), besides, their *PZ* values were negatives in a range from

-16.07 to -20.13 mV which indicated their electrostatic stability. On the other hand, five microcapsules systems were evaluated by their particle size $D[4.3]$ (11.91-44.41 μm), their morphology by scanning electron microscopy, their total content of volatile oil retention (*AVTR*) (45.9-74.4%), their encapsulation efficiency (*EE*) (70.9-90.6%), a thermal analysis by *DSC*, and an oxidation kinetics by peroxide value of the encapsulated AEL, stored at 35°C for eight weeks.

Emulsions with higher GM concentration in GM-MN mixtures, had smaller droplet sizes and lower values of η_a , consequently, their microcapsules had smaller particle sizes, besides, they showed shrinkage on their surfaces which could damage the microcapsules, therefore, they had lower oil oxidative stability, but they had the highest oil retention values. In contrast, emulsions with higher MN concentration in GM-MN mixtures, had larger droplet sizes and higher values of η_a , consequently, their microcapsules had larger particle sizes, had higher *EE* values, their surfaces did not show shrinkage, that is, they were found free of surface cracks and they had greater oil oxidative stability over the time. Therefore, GM-MN mixtures had a positive effect on desirable characteristics of AEL microcapsules, since a greater oil retention and oil protection against oxidation were achieved, which increased the oil shelf life.

Third part consisted in emulsions preparation and microcapsules formation using AEL as core material, and GM-MC mixtures (90-10 and 80-20) and GM (control) as wall materials. Emulsions stabilized with 90-10 and 80-20 GM-MC mixtures had larger droplet sizes ($D[4,3]=36.88$ and 48.6 μm , respectively) than those of the GM emulsion, and by a rheological analysis it was determined that the higher the MC concentration in GM-MC emulsions, the higher the η_a , in addition, both GM-MC emulsions (26.6% w/w of total solids) had a pseudoplastic behavior and their viscosity curves were described by Cross and Carreau models ($r^2 \geq 0.99$). On the other hand, AEL microcapsules covered with 90-10 and 80-20 GM-MC mixtures had particle sizes $D[4.3]$ of 13.8 and 18.4 μm , a content of *AVTR* of 49.6 and 51.5% , and *EE* values of 98.3 and 96.6%, respectively; Likewise, these AEL microcapsules were evaluated by a thermal analysis, an oil oxidation kinetics by peroxide value at 35°C for seven weeks, and an oil release kinetics under different conditions of pH (2.5 and 6.5) and temperature (37°C and 65°C).

Emulsions with higher MC concentration in GM-MC mixtures, had larger droplet sizes and higher η_a values, consequently, their microcapsules had larger particle sizes, and a greater oxidative

stability of the encapsulated AEL which increased the oil shelf life, and their oxidation kinetics were described by the zero-order model ($r^2 \geq 0.94$).

Oil release kinetics allowed to know that the higher the MC concentration in GM-MC microcapsules, the slower the oil release rate, and these results vary according to the medium conditions (pH and temperature). Oil release kinetics were adjusted to different mathematical models (zero-order, first-order, Higuchi and Peppas) and the oil transport mechanisms were described as Fickian, non-Fickian or anomalous, and supra II type, whose classification was established according to the type of wall material and release conditions.

GM-MC mixtures had a positive effect on desirable characteristics of AEL microcapsules, since they had a greater oil retention and oil protection against oxidation than the GM microcapsules, besides, MC addition in GM-MC microcapsules contributed to delay the oil release rate, which can be useful in the sensory part at applying the product.

Both, GM-MN and GM-MC mixtures, are food additives systems with high functionality that emerge as alternatives for essential oil microencapsulation, in addition, these mixtures promote the mucilages usage as new additives for their application in the food industry.

INTRODUCCIÓN

La obtención y caracterización de nuevos aditivos alimentarios es un trabajo del día a día en los laboratorios de investigación y resulta de gran interés para la industria alimentaria. Estos estudios se realizan utilizando nuevas fuentes de extracción para obtener aditivos con interesantes características fisicoquímicas y propiedades funcionales para su aplicación, con alta biodisponibilidad y bajo costo. El objetivo es encontrar aditivos alternativos capaces de sustituir a los más usados los cuales tienden a fluctuar sus precios en función de su país de origen y disponibilidad.

Este trabajo se enfocó en el estudio de dos mucílago provenientes de cladodios de nopal y de semilla de chía, las cuales son materias primas altamente producidas en México. Tanto el mucílago de nopal (MN) como el mucílago de chía (MC) han sido investigados previamente y se ha encontrado que tienen interesantes características fisicoquímicas y propiedades funcionales (espesantes, espumantes, emulsionantes y encapsulantes), además, han sido aplicados en la formulación de coacervados, emulsiones, películas comestibles y microcápsulas de compuestos activos, por lo que representan alternativas de aditivos para ser aplicados en la industria alimentaria.

Por otro lado, la goma de mezquite (GM) es un biopolímero producido en México que ha sido utilizado como material de pared en la encapsulación de aceites esenciales y a pesar de ser un buen agente encapsulante (con características similares a la goma arábiga) ha mostrado algunas deficiencias funcionales, por lo que ha sido mezclado con otros biopolímeros con la finalidad de encontrar efectos sinérgicos que permitan mejorar sus propiedades individuales.

En este trabajo se estudiaron las mezclas GM-MN y GM-MC en la producción de emulsiones y microcápsulas de aceite esencial de limón (AEL), cabe mencionar que este aceite es un saborizante muy usado en formulaciones de alimentos, pero bastante susceptible a la oxidación. El objetivo de esta investigación consistió en evaluar las propiedades emulsionantes y encapsulantes de materiales de pared formados por mezclas de GM – mucílago y en determinar su efecto sobre características deseables en las microcápsulas de AEL.

1. ANTECEDENTES

1.1 Mucílagos

Los mucílagos son biopolímeros complejos con gran capacidad de absorber agua, los cuales son extraídos de plantas (semillas o tallos suaves) mediante el sumergimiento en agua (Kaewmanee *et al.*, 2014). Estos mucílagos tienen propiedades funcionales como agentes espesantes, emulsionantes, espumantes y encapsulantes, por lo que han sido aplicados en la formulación de coacervados, emulsiones, películas comestibles y microcápsulas de compuestos activos, de esta manera representan alternativas interesantes para la industria alimentaria. Algunos ejemplos de extracción y aplicación de mucílagos obtenidos de distintas fuentes son: el de la planta de *Aloe vera* (Cervantes-Martínez *et al.*, 2014), el de semilla de tamarindo (Alpizar-Reyes *et al.*, 2017), el de semilla de linaza (Kaewmanee *et al.*, 2014), el de cladodios de pitahaya (*Hylocereus undatus*) (García-Cruz *et al.*, 2013), el de semillas de *Lepidium perfoliatum* (Koocheki *et al.*, 2013) y el de semillas de chíá (*Salvia hispanica* L.) (Muñoz *et al.*, 2012b; Capitani *et al.*, 2013).

1.1.1 Mucílago de nopal

El mucílago de nopal (MN), obtenido de cladodios de *Opuntia ficus indica* (miembro de la familia *cactaceae*), es una mezcla de polisacáridos ácidos y neutros cuya estructura está compuesta por 24.6–42% de arabinosa; 21–40.1% de galactosa; 8–12.7% de ácido galacturónico; 7–13.1% de ramnosa y 22–22.2% de xilosa, además de glicoproteínas (Sáenz *et al.*, 2004). El MN tiene un peso molecular de 2.3×10^4 a 4.3×10^6 Da y se comporta como un polielectrolito (Medina-Torres *et al.*, 2000). El análisis proximal del MN en polvo indica que está constituido por carbohidratos (66.65 ± 0.61), proteína (6.34 ± 0.61), cenizas (23.19 ± 0.69), lípidos (0.59 ± 0) y humedad (3.23 ± 0.39) expresado en g/100g (Rivera-Corona *et al.*, 2014).

El MN es un material espesante con un comportamiento reológico no-Newtoniano de tipo pseudoplástico, el cual se atribuye a la configuración de bobina aleatoria (random coil, en inglés) del mucílago (Medina-Torres *et al.*, 2000). Asimismo, el MN tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 45°C con una humedad de 7.2% (León-Martínez *et al.*, 2010).

El MN ha sido usado como retenedor de agua, espesante de alimentos, emulsionante (León-Martínez *et al.*, 2010), como agente encapsulante de ácido gálico por secado por aspersión con buenos resultados (Medina-Torres *et al.*, 2013) y como componente de películas comestibles de

frutas para extender su tiempo de vida de anaquel tomando ventaja del bajo costo del material (Zambrano-Zaragoza *et al.*, 2014).

1.1.2 Mucílago de chía

El mucílago de chía (MC) es la fibra soluble expulsada de la semilla de chía al entrar en contacto con el agua, lo cual genera un gel claro mucilaginoso que permanece unido a las capas exteriores de la semilla (Salgado-Cruz *et al.*, 2013). El MC es un tetrasacárido con residuos 4-O-metil- α -D-glucoronopiranosil que son ramas de residuos de β -D-xilopiranosil de la cadena principal la cual consiste en unidades (1 \rightarrow 4)- β -D-xilopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-xilopiranosil y su relación de monosacáridos es β -D-xilosa, α -D-glucosa y ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico 2:1:1, con un peso molecular que oscila en el intervalo de $0.8\text{--}2\times 10^6$ Da (Lin *et al.*, 1994).

Un análisis proximal del MC crudo en polvo indica que está constituido por carbohidratos (63.7 ± 0.5), fibra cruda (13.5 ± 0.6), proteína (11.2 ± 0.3), humedad (11.5 ± 0.3) cenizas (8.4 ± 0.1) y lípidos (3.1 ± 0.2) expresados en g/100g (Capitani *et al.*, 2013). Como se puede apreciar, el MC tiene un alto contenido de proteína el cual favorece sus propiedades emulsionantes, mientras que su alto contenido de carbohidratos y fibra favorece sus propiedades encapsulantes y su tendencia a formar geles (De-Campo *et al.*, 2017).

El MC tiene una alta capacidad de retención de aceite, la cual es útil en la retención de compuestos activos base aceite (Segura-Campos *et al.*, 2014), una alta capacidad de retención de agua (23 g de agua/g de goma) similar a la goma guar, altos valores de viscosidad a bajas concentraciones (Timilsena *et al.*, 2016b) y tiene tendencia a formar geles por lo que puede ser usado como modificador de textura (Goh *et al.*, 2016). Asimismo, el MC tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) que oscila entre 42.93 y 57.93°C a diferentes actividades de agua y temperaturas, por lo que se sugirió su aplicación como material de pared en la microencapsulación por secado por aspersion (Velázquez-Gutiérrez *et al.*, 2015).

El MC ha sido aplicado en la formulación de películas comestibles mezclado con proteínas (Muñoz *et al.*, 2012a; Capitani *et al.*, 2016), en la estabilización de emulsiones (Guiotto *et al.*, 2016), en la microencapsulación por secado por aspersion del aceite de semilla de chía usando coacervados complejos de aislado de proteína de chía y goma de semilla de chía (Timilsena *et al.*, 2016a), y en

la nanoencapsulación por liofilización de aceite de semilla de chía donde el MC fue usando en baja concentración para conseguir la formación de nanocápsulas (De-Campo *et al.*, 2017).

1.2 Goma de mezquite

La goma de mezquite (GM) es un exudado obtenido de árboles de mezquite *Prosopis* spp. La estructura de la GM está formada por un heteropolielectrolito complejo altamente ramificado que tras ser hidrolizado con ácido mineral diluido produce L-arabinosa, β -D-galactosa, y ácido 4-O-metil-D-glucurónico en una proporción molar de 4:2:1 (Vernon-Carter *et al.*, 2000). Asimismo, la GM tiene una pequeña cantidad de proteína reportada entre 2.0 y 4.8% (Román-Guerrero *et al.*, 2009) y específicamente para la GM (*Prosopis laevigata*) de $2.7 \pm 0.1\%$ (Orozco-Villafuerte *et al.*, 2003). Por otro lado, el peso molecular de la GM es de 2.12×10^6 Da (Vernon-Carter *et al.*, 1998). La GM tiene la capacidad de formar películas viscoelásticas en la interfase agua-aceite y actúa como agente estabilizante al poseer grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Los grupos hidrofóbicos (parte proteínica) sirven de anclaje con la fase oleosa, mientras que los grupos hidrofílicos (polisacáridos) se orientan hacia la fase acuosa, de esta manera se reduce la tensión interfacial y se estabiliza la emulsión.

La GM tiene buenas propiedades emulsionantes, encapsulantes y de formación de película lo cual se atribuye principalmente a su contenido de proteína. Dichas propiedades son comparables o superiores a las presentadas por la goma arábiga (Rodea-González *et al.*, 2012).

Las propiedades emulsionantes de la GM han sido estudiadas por Acedo-Carrillo *et al.* (2006) usando aceite de cáscara de naranja encontrando emulsiones estables contra la separación gravitacional y la coalescencia. Por otro lado, la GM ha sido usada para encapsular aceites esenciales como el aceite de cáscara de naranja (Beristain y Vernon-Carter, 1994) y el aceite de cardamomo (Beristain *et al.*, 2001), y ha sido mezclada con otras gomas con el objetivo de encontrar algún efecto sinérgico, así, las mezclas de GM y goma arábiga tuvieron un porcentaje de aceite retenido más alto (93.5%) respecto a la GM y a la goma arábiga cuando se usaron por separado (Beristain y Vernon-Carter, 1995). En estudios más recientes, la GM ha sido mezclada con concentrado de proteína de suero (WPC, en inglés) y maltodextrina en la microencapsulación de oleoresina de chile rojo (Pérez-Alonso *et al.*, 2008), y con WPC en la microencapsulación de aceite de semilla de chía (Escalona-García *et al.*, 2016).

1.3 Mezclas de biopolímeros

Las mezclas de biopolímeros pueden conducir a grandes cambios en la conformación y en las interacciones de los biopolímeros, dichos cambios pueden influir en las propiedades fisicoquímicas de las dispersiones como en su apariencia, reología y estabilidad. Además, las interacciones entre biopolímeros podrían formar estructuras con nuevas propiedades funcionales como espesantes, formadores de gel, espumantes, emulsionantes o encapsulantes (McClements, 2005).

El tipo de interacciones entre biopolímeros depende de sus estructuras y de sus características moleculares (peso molecular, hidrofobicidad, carga eléctrica y flexibilidad), así como de sus concentraciones (Li *et al.*, 2012). Por otro lado, considerando que los biopolímeros están cargados eléctricamente, ciertos factores como el pH, la fuerza iónica y el calentamiento tienen un efecto sobre la estabilidad de sus estructuras (Turgeon *et al.*, 2003). Las interacciones más comunes entre biopolímeros que pueden provocar la unión o repulsión de partículas son las interacciones hidrofóbicas, electrostáticas, estéricas o puentes de hidrógeno (McClements, 2005).

En las mezclas entre dos o más polisacáridos las moléculas interactúan formando redes a través de zonas de unión específicas generando geles más robustos, como ocurre con la mezcla de goma de xantana – galactomanana cuya fuerza de gel depende de la proporción de manosa – galactosa (Schorsch *et al.*, 1997). Por otro lado, las interacciones polisacárido – proteína son normalmente interacciones de tipo electrostáticas entre biopolímeros con cargas opuestas, sin embargo, en algunos casos, las interacciones macromoleculares primarias se dan mediante la formación de puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas (Doublier *et al.*, 2000).

1.4 Emulsiones

1.4.1 Agentes emulsionantes

Un agente emulsionante requiere tener actividad superficial en la interfase aceite – agua (Dickinson, 2009). Los agentes emulsionantes se adsorben en la interfase aceite – agua durante la homogeneización y forman una membrana interfacial que evita la ruptura de las gotas dispersas y proporciona una fuerza repulsiva entre ellas, además, reducen la tensión superficial evitando la agregación (floculación o coalescencia) de las gotas dispersas (Rodea-González *et al.*, 2012).

La funcionalidad del agente emulsionante depende de su estructura molecular y de sus propiedades fisicoquímicas. La estructura molecular se conforma por grupos químicos no polares unidos a una cadena de polisacáridos hidrofílicos, o bien, por componentes proteínicos unidos covalentemente

o físicamente al polisacárido (Dickinson, 2009). Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas están relacionadas con la polaridad, solubilidad, densidad, viscosidad, índice de refracción, estado físico, punto de fusión (Piorkowski y McClements, 2014), capacidad de retención de agua y de aceite del biopolímero. La mayor eficiencia de un emulsionante se consigue al usar la mínima cantidad del agente emulsionante para lograr la estabilidad deseada, al producir gotas pequeñas durante la homogeneización y al evitar que las gotas se agreguen con el tiempo (McClements, 2005).

1.4.2 Propiedades emulsionantes

1.4.2.1 Distribución del tamaño de gota

La distribución del tamaño de gota tiene un fuerte impacto sobre la estabilidad física de una emulsión (separación gravitacional, floculación, coalescencia y Ostwald ripening) (McClements, 2005). Una emulsión tiene una distribución monodispersa cuando las gotas de una emulsión son del mismo tamaño, por lo tanto, es más estable; por el contrario, una emulsión polidispersa tiene diferentes tamaños de gota y puede ser de tipo bimodal o multimodal con dos o más de dos picos en la distribución, respectivamente.

El tamaño de gota promedio es el método más usado para representar la tendencia central del tamaño de gota de la emulsión. Los parámetros de tamaños de gota promedio más usados son el diámetro de gota volumétrico promedio $D[4,3]$, el diámetro de gota superficial promedio o diámetro Sauter $D[3,2]$ y el parámetro span, este último es usado para determinar la amplitud de distribución del tamaño de gota. El tamaño de gota $D[4,3]$ es la prueba más rigurosa de estabilidad física de la emulsión, así, si el $D[4,3]$ es pequeño entonces la emulsión tiene mayor probabilidad de permanecer estable (Piorkowski y McClements, 2014).

1.4.2.2 Carga de la gota dispersa

El potencial zeta (PZ) es una propiedad física que tiene cualquier partícula cargada que se encuentra en una suspensión. El PZ es la diferencia de potencial entre el medio dispersante y una capa estacionaria del fluido unido a la gota dispersa y mide la fuerza de repulsión entre partículas.

Las gotas de las emulsiones tienen carga eléctrica por la adsorción de especies iónicas a sus superficies y pueden ser caracterizadas a través del PZ . Las emulsiones con un alto valor absoluto de PZ son estables eléctricamente ya que las partículas cargadas tienden a repelerse unas a otras,

mientras que las emulsiones con un bajo valor de PZ tienden a coagular o flocular ya que no hay fuerza que evite que las partículas se junten (Wang *et al.*, 2010).

La repulsión electrostática es muy importante en la estabilidad de gotas de aceite cubiertas por emulsionantes cargados que forman capas delgadas con baja repulsión estérica e.g., proteínas globulares y surfactantes iónicos; en contraste, la repulsión electrostática no es determinante cuando las gotas de aceite están cubiertas por emulsionantes que forman capas interfaciales con alta repulsión estérica e.g., goma arábica y almidones modificados.

Para emulsiones estabilizadas electrostáticamente, la magnitud del valor absoluto del PZ debe ser mayor a 20 mV para producir sistemas estables. El valor de $PZ=0$ mV representa el punto isoeléctrico y es dónde el sistema coloidal es menos estable (Piorkowski y McClements, 2014).

1.4.2.3 Caracterización de propiedades emulsionantes

La eficiencia de los agentes emulsionantes se determina a partir de métodos simples como: la capacidad emulsionante, la estabilidad emulsionante al calentamiento, el índice de emulsionamiento E_{24} , la microscopía confocal láser de barrido, etc. Asimismo, existen técnicas analíticas más sofisticadas para conocer las características interfaciales de los emulsionantes, por ejemplo: la actividad superficial (tensión superficial e interfacial), la medición de la concentración micelar crítica, cinéticas de adsorción y reología interfacial (McClements, 2005; Román-Guerrero *et al.*, 2009).

La capacidad emulsionante (CE) permite conocer si el biopolímero en estudio es capaz de formar emulsiones y su porcentaje determina la efectividad para formar emulsiones a una concentración del biopolímero establecida. La estabilidad emulsionante ($EEmu$) al calentamiento mide el nivel de ruptura de la emulsión tras ser sometida a un tratamiento térmico; el calentamiento tiene un efecto directo sobre el agente emulsionante constituido por una parte no polar (proteína) y una parte polar (polisacárido), así, la parte proteínica adsorbida a la superficie de las gotas de aceite se desdobra, esto conduce a una atracción hidrofóbica entre las gotas de aceite y consecuentemente, a su floculación (Piorkowski y McClements 2014). Por otro lado, el índice de emulsionamiento E_{24} permite conocer si un biopolímero tiene capacidad emulsionante y su estabilidad de emulsión luego de 24 h en reposo.

La microscopía confocal láser de barrido permite obtener información sobre la microestructura de las emulsiones, es decir, sobre el tamaño, concentración y distribución de las gotas dispersas; para

observar la microestructura puede aprovecharse la fluorescencia natural de algunos componentes o se pueden adicionar colorantes fluorescentes que destaquen compuestos (e.g., proteínas, grasas, carbohidratos) o fases (e.g., aceite, agua) específicas (McClements, 2005).

1.4.3 Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de un material son establecidas analizando la relación entre la fuerza aplicada y el flujo o deformación resultante (McClements, 2005). A través de las curvas de viscosidad aparente en función de la velocidad de corte se pueden clasificar los fluidos como Newtonianos y no-Newtonianos. El comportamiento no-Newtoniano de tipo pseudoplástico o de adelgazamiento al corte de una dispersión de biopolímeros está relacionado con modificaciones en su organización macromolecular, donde al aplicar la velocidad de corte ocurre una ruptura estructural irreversible y el decremento de la viscosidad como resultado de la alineación molecular del biopolímero (Karazhiyan *et al.*, 2009; Koocheki *et al.*, 2013).

Las curvas de viscosidad aparente en función de la velocidad de corte pueden ser representadas a través de modelos reológicos como el de ley de potencia (Hunter, 1993), Cross (Cross, 1965) y Carreau (Carreau, 1972). El modelo de ley de potencia describe únicamente la región pseudoplástica, mientras que los modelos de Cross y Carreau describen la región Newtoniana-Plateau y la región pseudoplástica. En la región Newtoniana Plateau, la viscosidad aparente cero (η_0) tiene un valor constante a bajos valores de velocidad de corte, y la ruptura de los entrecruzamientos está balanceada por la formación de nuevos entrecruzamientos, por lo tanto, no hay un cambio neto en el número de entrecruzamientos. En la región pseudoplástica, la viscosidad aparente decrece al incrementarse la velocidad de corte, y la ruptura predomina sobre la formación de nuevos entrecruzamientos de tal manera que ocurre una transición de un comportamiento pseudoplástico a uno de tipo Newtoniano (Sittikijyothin *et al.*, 2005).

Por otro lado, la viscoelasticidad del biopolímero se estudia por reología oscilatoria la cual consiste en aplicar un esfuerzo de corte sinusoidal a un material y medir la deformación sinusoidal resultante. El comportamiento viscoelástico indica que tan viscoso o elástico es un material y se describe a partir de las ondas sinusoidales de la deformación y del esfuerzo de corte que pueden estar en fase o fuera de fase. Los parámetros que describen el comportamiento viscoelástico se denominan módulos de almacenamiento y pérdida.

El módulo de almacenamiento o elástico (G') es la magnitud de la energía que es almacenada en el material o recuperable por ciclo de deformación. El módulo de pérdida o viscoso (G'') es la magnitud de energía perdida por disipación debido a la fricción, es decir, la energía mecánica es convertida en calor. En un sólido elástico perfecto toda la energía es almacenada, por lo tanto, G'' es cero y la deformación y el esfuerzo de corte estarán en fase, mientras que en un líquido toda la energía se disipa, por lo tanto G' es cero y la deformación y el esfuerzo y de corte estarán fuera de fase por 90° .

La determinación de los módulos viscoelásticos en función de la amplitud de deformación sirven para diferenciar entre un gel débil y uno fuerte. Los geles fuertes permanecerán en la región viscoelástica lineal a altos valores de deformación en contraste con los geles débiles (Steffe, 1996), esto debido a que en la región viscoelástica lineal el esfuerzo de corte es proporcional a la deformación y las propiedades del material no se afectan durante el experimento (McClements, 2005).

El ángulo de fase o tangente δ ($\tan \delta$) se define como la razón de la energía perdida entre la energía almacenada por ciclo de deformación ($\tan \delta = G''/G'$). La $\tan \delta < 1$ sugiere que las partículas están altamente asociadas debido a las fuerzas coloidales y de sedimentación y está relacionada con un comportamiento elástico. La $\tan \delta > 1$ sugiere que las partículas están muy disociadas y está relacionada con un comportamiento viscoso (Capitani *et al.*, 2015). La $\tan \delta = 1$ hace referencia al entrecruzamiento entre G'' y G' , donde $G'' = G'$ y el ángulo de fase es igual a $\pi/4$ (Steffe, 1996); en este punto ocurre la transición entre comportamientos viscoso y elástico.

1.5 Microencapsulación por secado por aspersión

La microencapsulación por secado por aspersión es ampliamente usada en la industria alimentaria en la preparación de aditivos en polvo tales como aceites esenciales o saborizantes con la finalidad de protegerlos de factores ambientales que pueden causar su deterioro (Goyal *et al.*, 2015; Escalona-García *et al.*, 2016; Cortés-Camargo *et al.*, 2017).

El proceso de microencapsulación por secado por aspersión involucra la formación de una emulsión donde el material de núcleo (compuesto activo) se dispersa en una solución densa de material de pared. Los materiales de pared o agentes emulsionantes pueden ser proteínas, almidones, gomas y maltodextrinas, los cuales pueden utilizarse de manera individual o en mezclas. Posteriormente la emulsión es atomizada y puesta en contacto con aire caliente al interior del

secador por aspersión, así, el agua de la emulsión se evapora de manera instantánea lo cual permite que el material de núcleo (compuesto encapsulado) quede atrapado dentro de la película del material de pared (Gharsallaoui *et al.*, 2007). La rápida evaporación del agua de las emulsiones mantiene la temperatura central de la microcápsula por debajo de 100°C, a pesar de que en el secado por aspersión se manejan altas temperaturas de entrada (mayores a 130°C), además, el tiempo de exposición al calor de las partículas es de segundos para evitar la evaporación de los compuestos activos de alta volatilidad (Pérez-Alonso *et al.*, 2003).

1.5.1 Aceite esencial de limón (material de núcleo)

El aceite esencial de limón (AEL) obtenido de la cáscara de limón mexicano (*Citrus aurantifolia* Swingle) es ampliamente usado en la industria alimentaria. El AEL destilado está constituido por terpenos y terpenoides de bajo peso molecular. El componente principal del AEL es el D-limoneno, el cual comprende entre el 39-47% del AEL destilado, seguido por compuestos como el α -terpineol y β -pineno. Por otro lado, los compuestos dominantes en el aroma del AEL son atribuidos a los terpenoides: geranial (citral), neral (aldehídos) y linalool (alcohol) (Chisholm *et al.*, 2003).

El AEL está formado por compuestos volátiles lábiles e inestables que pueden degradarse fácilmente por oxidación o volatilización, por factores como el contacto con la luz o el calentamiento, por lo tanto, es recomendable su encapsulación para su protección y control de su liberación (Asbahani *et al.*, 2015).

1.5.2 Caracterización de propiedades encapsulantes

1.5.2.1 Factores que influyen sobre las propiedades encapsulantes

Las características de la emulsión y las condiciones del secador por aspersión influyen sobre las propiedades encapsulantes como el tamaño de partícula, el contenido de aceite volátil total retenido, la eficiencia de encapsulación, la morfología, así como, la oxidación y liberación del material encapsulado.

Las características finales de la emulsión como el tamaño de gota, la viscosidad aparente y su estabilidad dependen a su vez de la formulación de la emulsión, es decir, del tipo de agente emulsionante y del tipo del compuesto activo, de la concentración de sólidos totales y de la relación material de núcleo – material de pared; así como del método usado para formar la emulsión (Jafari *et al.*, 2008; Dima *et al.*, 2016).

Por otro lado, las condiciones de secado por aspersión hacen referencia al tamaño del orificio y posición de la boquilla aspersora, a la velocidad de flujo de la emulsión al interior del secador, a la presión del aire para atomizar y, a las temperaturas de entrada y de salida (Tonon *et al.*, 2012; Ixtaina *et al.*, 2015).

1.5.2.2 Aceite volátil total retenido

En la microencapsulación por secado por aspersión es deseable tener un alto contenido de aceite volátil total retenido (*AVTR*). La retención del aceite volátil depende en parte de características de la microcápsula, es decir, de su estructura química, de su grosor y de los tamaños de poro de la matriz polimérica, así como, del grado de interacción del material de pared con el material del núcleo (Ré, 1998; Carneiro *et al.*, 2013; Alves *et al.*, 2014).

Una emulsión estable, con tamaño de gotas de aceite pequeñas, puede incrementar el contenido de *AVTR* (Soottitantawat *et al.*, 2003, 2005; Costa-García *et al.*, 2012), también, un aumento en la viscosidad de la emulsión puede incrementar el contenido de *AVTR* ya que se reduce el movimiento de las gotas y es más rápida la formación de la membrana polimérica en el proceso de secado por aspersión, sin embargo, un aumento de la viscosidad más allá del límite óptimo puede disminuir la retención del aceite ya que se dificulta la formación de los encapsulados (Soottitantawat *et al.*, 2005; Cortés-Camargo *et al.*, 2017).

1.5.2.3 Eficiencia de encapsulación

En la microencapsulación por secado por aspersión es deseable tener una alta eficiencia de encapsulación (*EE*) la cual ocurre cuando la mayor cantidad del material de núcleo o compuesto activo se encuentra al interior de la microcápsula, y en consecuencia, la cantidad del material de núcleo que se encuentra en la superficie de la microcápsula es mínima (Jafari *et al.*, 2008; De-Campo *et al.*, 2017).

La *EE* es afectada principalmente por el tamaño de gota, la viscosidad y la estabilidad de la emulsión, sin embargo, no existe una tendencia definida para pronosticar esta propiedad. Algunos estudios han mostrado una mayor *EE* de los aceites y saborizantes al disminuir el tamaño de gota e incrementar la estabilidad de la emulsión (Tonon *et al.*, 2012; Carneiro *et al.*, 2013).

El contenido de material de núcleo en la superficie de las microcápsulas es indeseable ya que se expone al oxígeno ambiental y puede presentar fenómenos de deterioro durante su almacenamiento (Reineccius *et al.*, 2004; Timilsena *et al.*, 2016a).

1.5.2.4 Morfología de microcápsulas

La morfología de las microcápsulas, es decir, su forma y su aspecto superficial, puede ser observada a través de un microscopio electrónico de barrido (*SEM*, en inglés).

La forma de las microcápsulas puede ser esférica, irregular o abollada (cóncava), además, éstas pueden presentar encogimiento debido al secado rápido de las gotas en el secador por aspersión, o bien, al efecto de inflamamiento (ballooning effect) por la expansión de vapor y la falta de flexibilidad de la membrana polimérica para inflarse sin colapsar (Jafari *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2009). El fenómeno de encogimiento puede generar microcápsulas con imperfecciones en sus superficies como cavidades o fisuras que pueden provocar la migración del compuesto encapsulado (Huynh *et al.*, 2008; Tonon *et al.*, 2012).

Las microcápsulas con paredes continuas (sin fisuras o grietas) son deseables ya que ayudan a reducir la permeabilidad de los gases, tienen mayor retención del aceite al interior de la microcápsula y mayor protección contra la oxidación del compuesto encapsulado (Tonon *et al.*, 2011; Goyal *et al.*, 2015).

1.5.2.5 Oxidación del aceite encapsulado

Los aceites esenciales son comúnmente encapsulados para protegerlos de la oxidación y de esta manera garantizar su calidad sensorial y seguridad alimentaria. Para cuantificar la oxidación de aceites es utilizado el valor peróxido el cual mide la cantidad de hidroperóxidos en las grasas y aceites (Escalona-García *et al.*, 2016; Niu *et al.*, 2016; Timilsena *et al.*, 2016a). El método de valor peróxido está basado en la capacidad de los peróxidos de oxidar iones ferrosos a iones férricos. La oxidación es cuantificada a través de un compuesto que se acompleja con los iones férricos, es decir, el ion férrico reacciona con tiocianato de amonio para producir tiocianato férrico de color rojo intenso el cual puede ser medido por espectrofotometría (Shantha y Decker, 1994).

Los hidroperóxidos son conocidos como productos primarios de la oxidación de grasas y aceites que durante el proceso de oxidación se descomponen en productos secundarios de oxidación como aldehídos, cetonas y alcoholes (Gotoh *et al.*, 2011; Asbahani *et al.*, 2015). La oxidación de aceites

altera sus características sensoriales produciendo sabores indeseables, además, genera productos tóxicos dañinos para la salud (Tonon *et al.*, 2011; Carneiro *et al.*, 2013).

El aceite se encuentra protegido de la oxidación al interior de la microcápsula cuando la eficiencia de encapsulación es alta, el grosor de la matriz polimérica es grande, y la superficie de la microcápsula se encuentra libre de fisuras o grietas que evitan la permeabilidad del oxígeno (Goyal *et al.*, 2015; Bakry *et al.*, 2016).

1.5.2.6 Liberación del material encapsulado

Los materiales de pared de las microcápsulas son hidrofílicos y se hinchan al contacto con el agua (gelifican), sin embargo, también pueden llegar a disolverse. Durante la hidratación, las cadenas del biopolímero se relajan como consecuencia de la entrada del solvente, de esta manera, se incrementa el tamaño del biopolímero y hay un cambio del estado cristalino al gomoso, es decir, se forma la capa de gel y el material de núcleo o compuesto activo se difunde al exterior por incremento en la movilidad de sus moléculas. El espesor de la capa de gel aumenta a medida que ingresa más agua al sistema. Al mismo tiempo, las cadenas poliméricas más superficiales (que se hidrataron antes) se relajan gradualmente hasta que pierden consistencia y comienza la erosión de la matriz (Maderuelo *et al.*, 2011).

En general, los mecanismos de transporte más importantes que controlan la tasa de liberación de compuestos activos de matrices poliméricas son la difusión, el hinchamiento y la erosión (Siepmann y Peppas, 2001). Los mecanismos de transporte de liberación implican distintos procesos como: la entrada de agua a la microcápsula, el hinchamiento de la matriz polimérica, la difusión del compuesto activo a través de la capa de gel, la disolución del compuesto activo y de la matriz polimérica en el medio y, la erosión de la matriz polimérica (Maderuelo *et al.*, 2011).

El mecanismo de transporte del compuesto activo a través de la pared de una matriz polimérica es explicado utilizando los parámetros de la ecuación (1) de Peppas:

$$Q = kt^n \tag{1}$$

donde Q es el porcentaje del compuesto activo acumulado al tiempo t ; k es una constante relacionada a las características estructurales y geométricas de la matriz, y n es el exponente

difusional que indica el mecanismo del compuesto activo liberado (Dima *et al.*, 2016). En las microcápsulas (microesferas), los valores de n indican los siguientes mecanismos de liberación:

* $n \leq 0.43$ el mecanismo de liberación dominante es Fickiano (caso I de transporte) controlado por la difusión.

* $0.43 < n < 0.85$ el mecanismo de liberación dominante es No Fickiano o de transporte anómalo, que involucra la cinética de primer orden en la cual la liberación del compuesto activo depende simultáneamente de los fenómenos de hinchamiento y difusión del compuesto activo a través de la matriz polimérica (Dima *et al.*, 2016).

* $n = 0.85$ corresponde a la cinética de liberación de orden cero (caso II de transporte) donde la liberación de aceite es independiente del tiempo y está controlada por el hinchamiento del polímero (Siepmann y Peppas, 2001; Maderuelo *et al.*, 2011).

* $n > 0.89$ el mecanismo de transporte “tipo supra II” corresponde a la erosión o degradación del polímero, y se presenta cuando la matriz ha entrado en contacto con el medio de disolución, forma una capa superficial completamente hidratada y se erosiona de manera continua (Dash *et al.*, 2010; Maderuelo *et al.*, 2011).

Los compuestos activos solubles en agua que se encuentran encapsulados, al ponerse en contacto con el agua se disuelven y se liberan por difusión. Por otro lado, los compuestos activos insolubles en agua que se encuentran encapsulados, al ponerse en contacto con agua se liberan a partir del hinchamiento de la matriz polimérica que se hace más porosa y menos restrictiva a la difusión, o bien, por la erosión de la matriz polimérica (Maderuelo *et al.*, 2011).

Los factores que influyen en la liberación de un compuesto activo del interior de una microcápsula son:

*El tipo de material de pared: su peso molecular, su solubilidad, su viscosidad y su fuerza de gel (Yash-Paul *et al.*, 2011).

*El tipo de compuesto activo encapsulado: su peso molecular, su solubilidad y la dosis aplicada.

*Las características de la microcápsula: la proporción en la que se encuentran el material de pared y el compuesto activo en el sistema, el tamaño de partícula, la geometría, el grosor, la tortuosidad, la porosidad de la matriz polimérica, así como, su eficiencia de encapsulación.

*Las condiciones del medio de disolución: pH, fuerza iónica y temperatura (Maderuelo *et al.*, 2011).

En general, la velocidad de liberación del compuesto activo a través de una capa de gel puede reducirse al aumentar el porcentaje del material de pared respecto al compuesto activo, lo cual conduce a un incremento de viscosidad al contacto con el agua por un mayor entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y a una disminución de la porosidad de la matriz (Yash-Paul *et al.*, 2011). Cuando el compuesto activo no ha sido bien encapsulado debido a que gran parte de éste se encuentra en la superficie de la microcápsula, da lugar al efecto ráfaga (burst effect) que ocasiona la liberación inmediata del compuesto activo adsorbido a la superficie al contacto con el medio (Hosseini *et al.*, 2013). El efecto ráfaga también puede presentarse por la erosión inmediata del material de pared al contacto con el medio de disolución debido a su alta solubilidad.

La liberación controlada de un compuesto activo es de enorme importancia en la industria farmacéutica, donde una liberación rápida del medicamento puede producir un efecto indeseado durante el metabolismo del compuesto. Por otro lado, en la industria alimentaria puede influir considerablemente en el aspecto sensorial, es decir, en la percepción y perdurabilidad de un sabor en la boca, o en el aspecto tecnológico, por ejemplo, en la velocidad de liberación de un ingrediente en el medio de disolución.

Las cinéticas de liberación del compuesto activo pueden ser ajustadas a diferentes modelos matemáticos como el de orden cero, primer orden, modelo de Higuchi (Higuchi, 1961) y de Korsmeyer-Peppas (Korsmeyer y Peppas, 1981) cuyas ecuaciones se presentan en el Cuadro 1.

Un modelo cinético de orden cero implica que la liberación del compuesto activo es constante respecto al tiempo, a medida de que se incrementa el orden de la reacción la velocidad de liberación del compuesto activo es más lenta. Respecto al modelo de Higuchi, el mecanismo dominante es la liberación del compuesto activo por difusión, mientras que el modelo de Peppas resulta importante porque permite determinar los mecanismos de transporte del compuesto activo a través de la una matriz polimérica (Siepmann y Peppas, 2001).

Los modelos matemáticos de las cinéticas de liberación muestran la manera en la que los compuestos activos son liberados en función del tiempo y permiten conocer sus mecanismos de transporte.

Cuadro 1. Modelos matemáticos aplicados a las cinéticas de liberación de compuestos activos encapsulados.

Modelo cinético	Modelos lineales	
Orden cero	$Q_t = Q_0 + Kt$	<p>Q_t: cantidad de compuesto activo liberado (%) en función del tiempo (t).</p> <p>Q_0: cantidad de compuesto activo (%) liberado al tiempo cero (generalmente $Q_0=0$).</p> <p>K: constante de liberación de orden cero.</p>
Primer orden	$\ln(100-Q_t) = Kt + \ln(Q_0)$	<p>$(100-Q_t)$: cantidad de compuesto activo retenido (%) en la matriz polimérica en función del tiempo (t).</p> <p>Q_0: cantidad de compuesto activo (%) liberado al tiempo cero.</p> <p>K: constante de liberación de primer orden.</p>
Higuchi	$Q_t = Kt^{1/2} + Q_0$	<p>Q_t: cantidad de compuesto activo liberado (%) en función del tiempo (t).</p> <p>$t^{1/2}$: raíz cuadrada del tiempo.</p> <p>Q_0: cantidad de compuesto activo (%) liberado al tiempo cero.</p> <p>K: constante de liberación de Higuchi.</p>
Peppas	$Q_t = Kt^n$ $\ln Q_t = n \ln t + \ln K$	<p>Q_t: cantidad de compuesto activo liberado (%) en función del tiempo (t).</p> <p>K: constante de Korsmeyer-Peppas.</p> <p>n: exponente de difusión (indica el mecanismo de liberación).</p>

(Dash *et al.*, 2010; Yash-Paul *et al.*, 2011).

JUSTIFICACIÓN

Los científicos que trabajan en el desarrollo de alimentos se enfrentan a constantes fluctuaciones en los costos de aditivos dependiendo de su origen y biodisponibilidad, es por ello que se encuentran en una búsqueda constante de nuevos aditivos obtenidos de fuentes alternativas, con propiedades funcionales específicas, biodisponibles y de bajo costo. En ese sentido, los mucílagos surgen como alternativas a gomas ampliamente usadas por la industria alimentaria (e.g. goma arábica) debido a sus propiedades funcionales como agentes emulsionantes, espumantes, espesantes y encapsulantes.

Tanto el mucílago de nopal (MN) como el mucílago de chía (MC) son obtenidos a partir de materias primas altamente producidas en México, por lo que la aplicación de estos mucílagos podría promover el aprovechamiento, e incluso, el incremento en la producción de nopal y semilla de chía, lo cual traería enormes beneficios para los productores de estas materias primas. Por otro lado, los compradores de materias primas de importación se verían beneficiados al encontrar aditivos alternativos producidos en el país probablemente a menor costo.

En esta investigación el MN y el MC serán mezclados con goma de mezquite (GM), que también es producida en México, con la finalidad de encontrar posibles efectos sinérgicos que mejoren las propiedades de los biopolímeros individuales. Cabe destacar que no existen estudios previos sobre las interacciones de mezclas GM – mucílago.

Las mezclas GM - mucílago serán evaluadas respecto a sus propiedades emulsionantes a través de métodos como la medición de la capacidad y estabilidad emulsionante y el índice de emulsiónamiento E_{24} , posteriormente se formularán emulsiones y se obtendrán microcápsulas de aceite esencial de limón (AEL) cubiertas con mezclas GM - mucílago donde las características de las emulsiones serán relacionadas con las características finales de las microcápsulas.

Los resultados positivos en características deseables de las microcápsulas como mayor retención y protección del AEL contra la oxidación contribuirán a promover el uso de nuevos sistemas de aditivos GM - mucílago como materiales de pared con alta funcionalidad en la microencapsulación de aceites, de esta manera, se incrementará la aplicación de mucílagos como aditivos en la industria alimentaria.

HIPÓTESIS

Las mezclas goma de mezquite – mucílago contribuirán a mejorar las propiedades emulsionantes y encapsulantes de los biopolímeros individuales y tendrán un efecto positivo sobre características deseables en las microcápsulas de aceite esencial de limón.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar las propiedades emulsionantes y encapsulantes de materiales de pared formados por mezclas de goma de mezquite – mucílago de nopal (GM-MN) y goma de mezquite – mucílago de chía (GM-MC) y determinar su efecto sobre características deseables en las microcápsulas de aceite esencial de limón (AEL).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicoquímicamente las dispersiones acuosas de GM-MN mediante la medición del potencial zeta, un análisis reológico y un análisis térmico.
- Determinar las propiedades funcionales de las dispersiones acuosas de GM-MN mediante el estudio de su solubilidad en agua, su capacidad de retención de agua y aceite, y de sus propiedades emulsionantes y espumantes.
- Evaluar las emulsiones de AEL estabilizadas con GM-MN mediante la distribución del tamaño de gota, micrografías obtenidas por microscopía confocal láser de barrido, viscosidad aparente y potencial zeta.
- Caracterizar las microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MN a través de su contenido de humedad, distribución de tamaño de partícula, morfología, contenido de aceite volátil total retenido, eficiencia de encapsulación, una cinética de oxidación y un análisis térmico.
- Evaluar las emulsiones de AEL estabilizadas con GM-MC mediante la distribución del tamaño de gota y viscosidad aparente.
- Caracterizar las microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MC a través de su contenido de humedad, distribución de tamaño de partícula, morfología, contenido de aceite volátil total retenido, eficiencia de encapsulación, cinéticas de oxidación y liberación del aceite, y un análisis térmico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La goma de mezquite (*Prosopis laevigata*) se recolectó en San Luis Potosí, México, en forma de lágrimas, se pulverizó, se purificó y se secó por aspersión usando el método de Vernon-Carter *et al.* (1996); su contenido de humedad inicial fue de $6.90 \pm 0.15\%$.

Los cladodios de nopales (*Opuntia ficus indica*) se obtuvieron en la central de abastos de Toluca, Estado de México, México, y se trataron eliminando las espinas de la piel; su contenido de humedad inicial fue de $93.40 \pm 0.10\%$.

Las semillas de chía (*Salvia hispanica* L.) se obtuvieron en la región de Atlixco, Puebla, México y su contenido de humedad inicial fue de $7.77 \pm 0.02\%$.

El aceite esencial de limón (*Citrus aurantifolia* Swingle) destilado se adquirió en la Droguería Cosmopolita, S.A. de C.V., Ciudad de México, México. Todos los reactivos de grado analítico se adquirieron en Sigma–Aldrich Química, S.A. de C.V., en Toluca, Estado de México, México. En todos los experimentos se utilizó agua deionizada y/o destilada.

2.2 Extracción de mucílagos

2.2.1 Extracción de mucílago de nopal

El mucílago de nopal (MN) se extrajo de los cladodios siguiendo el método de León-Martínez *et al.* (2010) con ligeras modificaciones. Los cladodios de nopal se cortaron en rebanadas con un área de contacto de 36 cm^2 y un grosor de $2 \pm 0.2 \text{ mm}$. Las rebanadas se pesaron y se colocaron en un contenedor de acero inoxidable al cual se adicionó agua destilada en una proporción 1:2.5 nopal-agua destilada. La mezcla se llevó a una temperatura de 86°C por 2.5 h bajo agitación con un agitador modelo BDC-3030 (Caframo, Ontario, Canadá). El mucílago extraído se separó de la fase sólida por filtración usando una malla metálica No.100. El MN filtrado se colocó en charolas de aluminio y se secó a una temperatura de 65°C por 4 h utilizando un horno de convección modelo HCX II (San-son plus, Edo. de México, México). El tamaño del mucílago en polvo se estandarizó usando una malla No. 40 ($420 \mu\text{m}$).

2.2.2 Extracción de mucílago de chía

La extracción del mucílago de chía (MC) se llevó a cabo siguiendo el método de Muñoz *et al.* (2012b) con ligeras modificaciones. En un contenedor de acero inoxidable de 3.5 L se colocaron

110 g de semilla de chíá, se agregó agua destilada en una proporción semilla-agua 1:20 y se ajustó el pH a 8.0 empleando una solución 1 N NaOH. La mezcla se hidrató a 86°C por 2 h y se mantuvo en agitación con un agitador modelo BDC-3030 (Caframo, Ontario, Canadá). El MC hidratado se colocó en charolas de aluminio y se secó a una temperatura de 65°C por 2.5 h utilizando un horno de calentamiento por convección modelo HCX II (San-son plus, Estado de México, México). El MC seco se separó de la semilla utilizando un tamiz de malla No. 40 (420 μm).

2.3 Caracterización fisicoquímica de mezclas GM-MN

2.3.1 Potencial zeta y tamaño promedio zeta

Para la determinación del potencial zeta (PZ) y tamaño promedio zeta se prepararon dispersiones acuosas al 1% (w/w) de goma de mezquite (GM), MN y mezclas GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) usando agua deionizada y se ajustaron a diferentes valores de pH (5.0, 7.0 y 9.0) usando 0.1 N HCl y/o 0.1 N NaOH, a 25°C. Para la medición del PZ y tamaño promedio zeta se usó un equipo de micro-electroforesis y dispersión de luz dinámica modelo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Reino Unido) con una celda capilar plegada (DTS 1060) (Kaewmanee *et al.*, 2014). Este equipo mide la dirección y la velocidad de partículas cargadas aplicando un campo eléctrico y calcula el PZ usando el modelo de Smoluchowski (Kaushik *et al.*, 2015).

2.3.2 Análisis reológico

Para el análisis reológico se prepararon dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) al 30% (w/w) usando agua destilada, adicionadas con 0.02% (w/v) de azida de sodio para evitar la proliferación de microorganismos. Las dispersiones se ajustaron a pH=7.0 usando 1 N HCl y 1 N de NaOH y se mantuvieron en agitación por 2 h a 25°C. Posteriormente, las dispersiones se dejaron en reposo por 24 h para permitir su completa hidratación, almacenadas a 4°C, hasta que fueron requeridas para sus mediciones de viscosidad aparente y corte oscilatorio dinámico (Koocheki *et al.*, 2013).

2.3.2.1 Curvas de viscosidad

La viscosidad aparente (η_a) se midió con un reómetro Kinexus Pro (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Reino Unido) con una geometría cono-plato (CP2/50) donde el cono rotatorio mide 50 mm de diámetro y el ángulo del cono es de 2°. La η_a de cada dispersión se determinó aplicando

un incremento en la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de 0.001 a 1000 s⁻¹ en 5 min, a 25°C (Rodea-González *et al.*, 2012). Las curvas de viscosidad se ajustaron al modelo de Ley de Potencia (Ostwald-de Waele) a través de la ecuación (2):

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2)$$

Donde K es el índice de consistencia de flujo (Pa s ^{n}) y n es el índice de comportamiento de flujo (adimensional) (Lad y Murthy, 2013), cuando $n=1$ indica un fluido Newtoniano, ($0 < n < 1$) un fluido no Newtoniano de tipo pseudoplástico y, $n > 1$ un fluido no Newtoniano de tipo dilatante (Li *et al.*, 2012).

2.3.2.2 Pruebas de corte oscilatorio dinámico

Las pruebas de corte oscilatorio dinámico se realizaron con un reómetro Kinexus Pro (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Reino Unido). La región viscoelástica lineal de las dispersiones se determinó realizando barridos de frecuencia dinámica de 0.1 a 10 Hz a una deformación constante ($\gamma=1\%$), de esta manera se seleccionó la frecuencia constante de 1 Hz y se realizó un barrido de deformación (γ) de 0.1 a 1000% para conocer los módulos de almacenamiento G' y pérdida G'' , así como, el ángulo de fase ($\tan \delta = G''/G'$). En todo los casos los datos fueron analizados usando el software *rSpace* versión 2.0 (Utrilla-Coello *et al.*, 2014).

2.3.3 Análisis térmico

El análisis calorimétrico por calorimetría diferencial de barrido (*DSC*, en inglés) y el análisis termogravimétrico (*TGA*, en inglés) se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido modelo STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Selb, Alemania). Las muestras en polvo de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) se pesaron (~3 mg) en charolas de aluminio y se cerraron herméticamente. El análisis térmico se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ de 20 a 500°C usando gas nitrógeno purificado (Zohuriaan y Shokrolahi, 2004).

2.4 Propiedades funcionales de las mezclas GM-MN

2.4.1 Solubilidad en agua

La solubilidad en agua se determinó usando el método de López-Franco *et al.* (2013) con ligeras modificaciones. Brevemente, 10 mL de las dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25,

50-50 y 25-75) se prepararon al 10% (w/v) y se agitaron por 30 min a 20°C. Las dispersiones acuosas fueron centrifugadas a 800×g por 15 min y el sobrenadante de cada muestra se secó en una estufa de laboratorio modelo E-51 (Riossa, Ciudad de México, México) a 100°C por 12 h. La solubilidad fue calculada usando la ecuación (3):

$$\% \text{Solubilidad} = \left(\frac{w_f}{w_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

Donde w_f es el peso final de la goma recuperada de la dispersión y w_i es el peso inicial de la goma usada para preparar las dispersiones acuosas.

2.4.2 Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua (CRA) se determinó de acuerdo al método descrito por Sciarini *et al.* (2009). Las dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) se prepararon de la siguiente manera: 0.25 g de cada biopolímero (puro o en mezcla) se pesaron en un tubo de ensayo de 15 mL y se le adicionaron 10 mL de agua destilada con 0.02% de azida de sodio. Las muestras se dejaron en reposo durante la noche a 20°C, posteriormente los tubos se centrifugaron a 1600×g por 10 min, el sobrenadante se desechó y la muestra hinchada se pesó. La CRA fue calculada usando la ecuación (4):

$$CRA = \frac{w_s - w_0}{w_0} \quad (4)$$

Donde w_s y w_0 son los pesos de la muestra hinchada (g) y la muestra seca (g), respectivamente (Timilsena *et al.*, 2016b). Los resultados se expresaron como masa (g) de agua retenida por masa (g) de goma.

2.4.3 Capacidad de retención de aceite

La capacidad de retención de aceite (CRA_c) se determinó de acuerdo al método descrito por Segura-Campos *et al.* (2014). Las dispersiones de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) se prepararon de la siguiente manera: 0.1 g del biopolímero (puro o en mezcla) se pesaron, se le adicionaron 20 mL de aceite de maíz (Cristal®, AGYDSA, Jalisco, México) y se mantuvieron en agitación por 1 hora. Las dispersiones se centrifugaron en tubos a 2200×g por 30 min,

posteriormente, la capa de aceite se retiró y la muestra con el aceite retenido se pesó. La $CRAc$ fue calculada usando la ecuación (5):

$$CRAc = \frac{w_h - w_0}{w_0} \quad (5)$$

Donde w_h es el peso de la goma con el aceite retenido y w_0 es el peso inicial de la goma. Los resultados fueron expresados como la masa (g) de aceite retenido por masa (g) de goma (Coorey *et al.*, 2014). La densidad del aceite de maíz fue de 0.92 g mL^{-1} .

2.4.4 Propiedades emulsionantes

2.4.4.1 Capacidad emulsionante

Para determinar la capacidad emulsionante (CE) se prepararon 100 mL de las dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) al 1% (w/v). Los 100 mL de cada una de las dispersiones acuosas se homogeneizaron con 100 mL de aceite de maíz (Cristal®, AGYDSA, Jalisco, México) usando un homogeneizador Ultra-Turrax T50 (IKA®-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, EUA) a 10,000 rpm por 10 min. Las muestras se centrifugaron usando una centrífuga modelo 5810 R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a $1600\times g$ por 15 min, posteriormente se midió el volumen final de la capa emulsionada. El porcentaje de CE fue calculado usando la ecuación (6) (Coorey *et al.*, 2014):

$$\% CE = \frac{\text{Volumen final de la capa emulsionada}}{\text{Volumen total de la emulsión}} \times 100 \quad (6)$$

2.4.4.2 Estabilidad emulsionante al calentamiento

Para medir la estabilidad emulsionante ($EEmu$), las emulsiones de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) se prepararon utilizando el mismo procedimiento de la capacidad emulsionante en la sección 2.4.4.1, y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico. Las emulsiones se calentaron a 85°C por 30 min y se enfriaron a temperatura ambiente (20°C) usando un baño de agua fría. Las emulsiones se centrifugaron usando una centrífuga modelo 5810 R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a $1600\times g$ por 15 min y se midió el volumen de la capa emulsionada después

del calentamiento. La $EEmu$ al calentamiento fue calculada usando la ecuación (7) (Coorey *et al.*, 2014):

$$\% EEmu = \frac{\text{Volumen de capa emulsionada después del calentamiento}}{\text{Volumen total de la emulsión}} \times 100 \quad (7)$$

2.4.4.3 Índice de emulsiónamiento E_{24}

Para determinar el índice de emulsiónamiento E_{24} se prepararon dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) al 1% (w/w) y se ajustaron a diferentes valores de pH (5.0, 7.0 y 9.0) usando soluciones de HCl y/o NaOH a concentraciones de 0.1 N y 1.0 N. En un tubo de ensayo de 15 mL (17×120 mm) se adicionaron 2 mL de cada dispersión acuosa y 2 mL de aceite mineral (Botica La Moderna, Toluca, México) y se agitaron usando un agitador orbital Vortex 3 (IKA, Alemania) por 2 min, posteriormente, las muestras se dejaron reposar por 24 h. El índice de emulsiónamiento E_{24} se calculó utilizando la ecuación (8) (Techaoei *et al.*, 2011).

$$\% E_{24} = \frac{\text{Altura de la capa emulsionada (cm)}}{\text{Altura total de la dispersión (cm)}} \times 100 \quad (8)$$

2.4.5 Propiedades espumantes

2.4.5.1 Capacidad espumante

La capacidad espumante ($CEsp$) se determinó usando el método de Kaewmanee *et al.* (2014) con ligeras modificaciones. 100 mL de dispersiones acuosas de GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) al 1% (w/w) se batieron usando un homogeneizador Ultra-Turrax T50 (IKA®-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, EUA) a 10,000 rpm por 2 min. La $CEsp$ se calculó usando la ecuación (9):

$$\% CEsp = \frac{\text{Volumen de espuma después del batido}}{\text{Volumen total de la muestra}} \times 100 \quad (9)$$

2.4.5.2 Estabilidad espumante

La estabilidad espumante (*EEsp*) se determinó de acuerdo al método de Kaewmanee *et al.* (2014) con ligeras modificaciones. Para la *EEsp* se utilizó el mismo método de producción de espuma de la sección 2.4.5.1 y posteriormente, se realizó una cinética de estabilidad espumante registrando el volumen de espuma a diferentes tiempos (0, 5, 10, 20 y 30 min) (Rezaei *et al.*, 2016). La *EEsp* a diferentes tiempos fue calculada usando la ecuación (10):

$$\% EEsp = \frac{\text{Volumen de espuma respecto al tiempo}}{\text{Volumen inicial de espuma}} \times 100 \quad (10)$$

2.5 Análisis de emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MN

2.5.1 Preparación de emulsiones

2.5.1.1 Formulación de emulsiones

Las emulsiones de aceite esencial de limón (AEL) se formularon utilizando como agentes emulsionantes a la GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75). Las dispersiones acuosas de los biopolímeros se prepararon a una concentración de 30% (w/w), se adicionaron de 0.02% de azida de sodio como conservador, se ajustaron a pH=7.0 usando soluciones 1 N HCl y/o 1 N NaOH y se mantuvieron en agitación toda la noche a 20°C para garantizar su completa hidratación. El contenido de sólidos totales en las emulsiones fue del 40% (w/w) (30% biopolímero y 10% AEL), así la relación aceite (material de núcleo) respecto al agente emulsionante (material de pared) fue 1:3.

2.5.1.2 Proceso de formación de emulsiones

El proceso de formación de la emulsión consistió en la adición de la fase oleosa, gota a gota, en la dispersión acuosa de los biopolímeros, usando un homogeneizador Ultra-Turrax T50 (IKA®-Werke Works Inc., Wilmington, NC, EUA) a 6400 rpm por 5 min, manteniendo la temperatura de emulsión <30°C (Rodea-González *et al.*, 2012). Las emulsiones se almacenaron en frascos de vidrio color ámbar y se refrigeraron a 4°C hasta su análisis.

2.5.2 Distribución de tamaño de gota

La distribución del tamaño de gota de las emulsiones se midió por difracción de luz láser usando un Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Reino Unido). Brevemente, ~1 mL de la emulsión se suspendió directamente en un baño de agua al interior de un sistema de dispersión de líquidos (Hydro 2000MU) con una velocidad de bomba de 3500 rpm y un oscurecimiento de 15-20 %. Las emulsiones se analizaron luego de 24 h de su formación y su índice de refracción estuvo en un intervalo de 1.383-1.390. Los diámetros de gota se expresaron como diámetro de gota volumétrico promedio $D[4,3]$ en ecuación (11) y diámetro de gota superficial promedio o diámetro Sauter $D[3,2]$ en ecuación (12).

$$D[4,3] = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3} \quad (11)$$

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (12)$$

donde d_i es el diámetro de gota, N es el número total de gotas y n_i es el número de gotas que tienen un diámetro d_i .

Por otro lado, el “span” permitió determinar la amplitud de la distribución del tamaño de las gotas de la emulsión mediante la ecuación (13).

$$Span = \frac{D[v,0.9] - D[v,0.1]}{D[v,0.5]} \quad (13)$$

donde $D[v,0.9]$ y $D[v,0.1]$ representan los percentiles noventa y décimo, respectivamente y $D[v,0.5]$ es la mediana (García *et al.*, 2014).

2.5.3 Microscopía confocal láser de barrido

Las micrografías de las emulsiones se obtuvieron usando un microscopio confocal láser de barrido modelo CTR4000/TCS SPE (Leica microsystems, Wetzlar, Alemania) con un objetivo 40×. Las muestras se prepararon usando 1 mL de emulsión y se pigmentaron con 20 mL de Rojo Nilo al 0.1% (w/v), posteriormente, se colocaron sobre un portaobjetos confocal cóncavo, se cubrieron con un cubreobjetos y se examinaron con un láser Argon/Kriptón (ArKr, 488 nm) (Niu *et al.*, 2016).

2.5.4 Curvas de viscosidad

Para medir la viscosidad aparente (η_a) de las emulsiones se utilizó un reómetro Kinexus Pro (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, Reino Unido) con una geometría cono-plato (CP4/40) donde el cono rotatorio mide 40 mm de diámetro y el ángulo del cono es de 4°. La η_a de cada emulsión se determinó aplicando un incremento en la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de 0.001 a 1000 s⁻¹ en 5 min a 25°C (Rodea-González *et al.*, 2012). Las curvas de viscosidad se ajustaron al modelo de Ley de Potencia (Ostwald-de Waele) a través de la ecuación (2).

2.5.5 Potencial zeta

Las emulsiones ajustadas a pH=7.0 se diluyeron a una concentración de 0.01% (w/w) usando agua deionizada (Espinosa-Andrews *et al.*, 2013) y el potencial zeta se midió usando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, Reino Unido) con una celda capilar plegada (DTS 1060), a 25 °C.

2.6 Análisis de microcápsulas cubiertas con GM-MN

Las cinco emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75) se secaron por aspersión para obtener cinco sistemas de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y GM-MN (75-25, 50-50 y 25-75).

2.6.1 Formación de microcápsulas por secado por aspersión

Las emulsiones se secaron utilizando un secador por aspersión a nivel planta piloto Nichols/Niro (Turbo Spray PLA, NY EUA). La muestra se alimentó a una velocidad de 5 mL min⁻¹, a una temperatura de entrada del aire de 135±5°C y una temperatura de salida del aire de 80±5°C, inyectando aire comprimido a una presión de 4 bares (Rodea-González *et al.*, 2012). Las microcápsulas obtenidas se colectaron y almacenaron en bolsas de polietileno selladas y envueltas con una lámina de aluminio, a temperatura ambiente (20°C) en un lugar seco.

2.6.2 Contenido de humedad

El contenido de humedad de las microcápsulas se midió gravimétricamente usando un horno de secado al vacío a 70°C y <7 kPa hasta alcanzar el peso constante (Bringas-Lantigua *et al.*, 2011).

2.6.3 Distribución del tamaño de partícula

El diámetro volumétrico promedio $D[4,3]$ de partícula se midió usando un analizador de tamaño de partícula y gota Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido). El índice de refracción fue de 1.385, el índice de adsorción de 0.1 y la presión del aire de 4 bares.

2.6.4 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de las microcápsulas se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido (*SEM*, inglés) modelo JSM-5800LV (Jeol Co. Ltd., Tokio, Japón). Las muestras se colocaron en soportes usando una cinta adhesiva de ambos lados (Ted Pella, Redding, California, EUA) y posteriormente, se cubrieron con oro por la técnica de “sputtering” a 100 miliTorr y 15 mA. Las muestras recubiertas se analizaron usando un voltaje acelerado de 25 kV (Rodea-González *et al.*, 2012).

2.6.5 Aceite volátil total retenido

El contenido de aceite volátil total retenido (*AVTR*) en las microcápsulas se determinó usando la destilación de Clevenger de acuerdo al método de Bringas-Lantigua *et al.* (2011) con ligeras modificaciones. 7.5 g de microcápsulas se disolvieron en 100 mL de agua destilada a 20°C dentro de un matraz de bola de 250 mL. La destilación se llevó a cabo durante 1.5 h y el volumen de *AVTR* se leyó directamente en la escala del brazo de colección. El porcentaje de *AVTR* se calculó dividiendo el volumen de *AVTR* entre el volumen teórico inicial de aceite en la microcápsula, multiplicado por 100. Para cuestiones de cálculos, la densidad del aceite esencial de limón se determinó gravimétricamente resultando en $\rho=0.87 \text{ g mL}^{-1}$ a 20°C.

2.6.6 Eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación (*EE*) se determinó utilizando el método de Bringas-Lantigua *et al.* (2011) con ligeras modificaciones. El contenido de aceite superficial de las microcápsulas se extrajo lavando 5 g de microcápsulas con 20 mL de hexano, la mezcla se agitó lentamente por 20 min y se filtró con papel filtro Whatman No. 1, así, las microcápsulas se colectaron en el papel filtro y se lavaron tres veces con 10 mL de hexano, posteriormente, el solvente absorbido por las microcápsulas se dejó evaporar a temperatura ambiente hasta alcanzar el peso constante. Las

microcápsulas libres de aceite superficial se pesaron y se disolvieron en 100 mL de agua destilada, así, el contenido de aceite interno en la microcápsula se determinó usando la destilación de Clevenger como se explicó en la sección 2.6.5. El contenido de aceite superficial (*AS*) se determinó por diferencia de masa entre el contenido de aceite volátil total retenido (*AVTR*) en la microcápsula menos el contenido de aceite interno en la microcápsula. El porcentaje de *EE* se calculó usando la ecuación (14) (Carneiro *et al.*, 2013):

$$\% EE = \frac{AVTR - AS}{AVTR} \times 100 \quad (14)$$

2.6.7 Cinética de oxidación del aceite por valor peróxido

2.6.7.1 Acondicionamiento del aceite y de las microcápsulas

El AEL sin encapsular (0.5 mL) y las microcápsulas (0.5 g) se colocaron dentro de mini-desecadores de vidrio de aproximadamente 20 mL y se almacenaron en una estufa (sin luz) a 35°C para acelerar el proceso de oxidación, con una actividad de agua controlada en el intervalo de 0.2 a 0.4. La oxidación de las muestras se determinó al tiempo cero y cada semana durante ocho semanas de almacenamiento.

2.6.7.2 Valor peróxido

Para conocer el valor peróxido del aceite encapsulado se tuvo que realizar la extracción del aceite donde 0.5 g de microcápsulas se dispersaron en 1 mL de agua para formar una emulsión, así, 0.3 mL de la emulsión reconstituida se mezclaron con 1.5 mL de solución isoctano/isopropanol 3:2 (v/v) en tu tubo de ensayo, y se agitó tres veces por 10 s con un vortex 3 Orbital Shakers (IKA, Alemania). Posteriormente, la muestra se separó usando una centrífuga 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 3150×g por 10 min (Niu *et al.*, 2016). Por otro lado, el aceite sin encapsular no tuvo que ser extraído por lo que se utilizó de manera directa.

El valor peróxido del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado se determinó de acuerdo al método de Shanta y Decker (1994) con ligeras modificaciones. 0.2 mL de la fase orgánica extraída de las microcápsulas o del aceite sin encapsular se adicionaron a 2.8 mL de solución metanol/1-butanol 2:1 (v/v) y se hicieron reaccionar con 15 µL de tiocianato de amonio 3.94 M y 15 µL de solución de iones fierro (Fe⁺²) 0.072 M. La solución de iones fierro (Fe⁺²) se obtuvo del sobrenadante de la mezcla de 25 mL de BaCl₂ 0.132 M con 25 mL de FeSO₄ 0.144 M, ambas

soluciones preparadas en HCl 0.4 M. Las muestras se dejaron reposar en la oscuridad durante 20 min. Finalmente, la absorbancia de las muestras se leyó a 510 nm usando un espectrofotómetro UV/Vis modelo Genesys 10 (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) y las concentraciones de hidroperóxidos en el aceite se calcularon usando una curva estándar de hidroperóxidos de cumeno (Niu *et al.*, 2016).

2.6.8 Análisis térmico

El análisis térmico consistió en un análisis calorimétrico y termogravimétrico del AEL y de las microcápsulas de AEL usando un calorímetro diferencial de barrido modelo STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Selb, Alemania). Las muestras de AEL (~25 mg) se colocaron en charolas de aluminio y se introdujeron al horno bajo condiciones de velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ en un intervalo de 25 a 250°C y velocidad de flujo de oxígeno de 25 cm³ min⁻¹ (Pérez-Alonso *et al.*, 2008). Por otro lado, las microcápsulas de AEL (~3 mg) se colocaron en charolas de aluminio, se cerraron herméticamente y se introdujeron al horno bajo condiciones de velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ en un intervalo de 20 a 500°C, en una atmósfera inerte de nitrógeno purificado (Zohuriaan y Shokrolahi, 2004).

2.7 Análisis de emulsiones estabilizadas con GM-MC

2.7.1 Formulación de emulsiones

Las emulsiones de AEL se formularon utilizando como agentes emulsionantes mezclas de goma de mezquite – mucílago de chíá (GM-MC) en proporciones 90-10 y 80-20 GM-MC y, GM como control. Las dispersiones acuosas de los biopolímeros se prepararon a una concentración de 20% (w/w), se adicionaron de 0.02% de azida de sodio como conservador y se ajustaron a pH=7.0 usando soluciones 1 N HCl y/o 1 N NaOH. El contenido de sólidos totales en la emulsión fue del 26.6% (w/w) (20% biopolímero y 6.6% AEL), así, la relación aceite (material de núcleo) respecto al agente emulsionante (material de pared) fue 1:3. El proceso de formación de la emulsión se describió en la sección 2.5.1.2.

2.7.2 Distribución del tamaño de gota

La distribución del tamaño de gota de las emulsiones se midió por difracción de luz láser usando un Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Reino Unido) con un

oscurecimiento en el intervalo de 15-20% y se obtuvieron como respuestas el diámetro de gota volumétrico promedio $D[4,3]$ (ecuación 11), el diámetro de gota superficial promedio o diámetro Sauter $D[3,2]$ (ecuación 12), y el parámetro span (ecuación 13) que expresa la amplitud de distribución del tamaño de gota (García *et al.*, 2014). La medición de las emulsiones se realizó luego de 24 h de su formación y su índice de refracción fue de 1.364.

2.7.3 Curvas de viscosidad

La viscosidad aparente (η_a) se midió con un reómetro Physica MCR300 (Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart, Alemania). De acuerdo al tipo de emulsión se utilizaron diferentes geometrías, así, para las emulsiones estabilizadas con las mezclas GM-MC se usó una geometría cono-plato (CP2/50) donde el cono rotatorio mide 50 mm de diámetro y el ángulo del cono es de 2° , con un gap de 0.2 mm, mientras que para la emulsión estabilizada con GM se usó una geometría de doble-gap (DG 26.7) debido a sus bajos valores de viscosidad. La η_a de cada emulsión se determinó aplicando un incremento en la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de 0.001 a 1000 s^{-1} en 5 min, a 25°C (Rodea-González *et al.*, 2012). Las curvas de viscosidad de las mezclas GM-MC se ajustaron a dos modelos de flujo que describen el comportamiento no Newtoniano de tipo pseudoplástico, es decir, el de Cross (Cross, 1965) y el de Carreau (Carreau, 1972), que se presentan en las ecuaciones (15) y (16), respectivamente.

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^m\right]} \quad (15)$$

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2\right]^N} \quad (16)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte (s^{-1}), η_a es la viscosidad aparente (Pa s), η_0 es la viscosidad cero a velocidades de corte bajas (Pa s), η_∞ es la viscosidad infinita a velocidades de corte altas (Pa s), λ es el tiempo de relajación (s), mientras que m y N son constantes adimensionales relacionadas con el exponente de la ley de potencia, donde el exponente n es $m=1-n$ y $N=(1-n)/2$ ($0 \leq N < 0.5$), para el caso en que $\eta_\infty \ll \eta_a \ll \eta_0$ (Sittikijyothin *et al.*, 2005).

2.8 Análisis de las microcápsulas cubiertas con GM-MC

2.8.1 Formación de microcápsulas por secado por aspersión

Las tres emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC, y GM se secaron por aspersión para obtener tres sistemas de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC, y GM. La formación de microcápsulas por secado por aspersión se llevó a cabo bajo las condiciones indicadas en la sección 2.6.1.

2.8.2 Contenido de humedad

El contenido de humedad se determinó utilizando el método de la sección 2.6.2.

2.8.3 Distribución de tamaño de partícula

El diámetro volumétrico promedio $D[4,3]$ de partícula se midió usando un analizador de tamaño de partícula y gota Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido). Para la medición del tamaño de partícula las microcápsulas se dispersaron en 2-propanol, el índice de refracción fue de 1.385, el índice de adsorción de 0.1 y la presión del aire de 4 bares (Rodea-González *et al.*, 2012). Las microcápsulas se acondicionaron en un desecador con pentóxido de difósforo para controlar su humedad durante dos semanas previas al análisis.

2.8.4 Microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron utilizando el método de la sección 2.6.4.

2.8.5 Aceite volátil total retenido

El contenido de aceite volátil total retenido se determinó utilizando el método de la sección 2.6.5.

2.8.6 Eficiencia de encapsulación

La eficiencia de encapsulación se determinó utilizando el método de la sección 2.6.6.

2.8.7 Oxidación del aceite por valor peróxido

El AEL sin encapsular (0.5 mL) y las microcápsulas de AEL (0.5 g) se colocaron dentro de mini-desecadores de vidrio de aproximadamente 20 mL y se almacenaron a 35°C para acelerar el proceso

de oxidación, con una actividad de agua controlada en el intervalo de 0.16 a 0.35. La oxidación de las muestras se determinó al tiempo cero y cada semana durante siete semanas de almacenamiento. Los valores peróxido del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado se determinaron utilizando el método de la sección 2.6.7.2.

2.8.7.1 Cinética de oxidación del aceite

Las curvas de valor peróxido en función del tiempo del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado se ajustaron a modelos de orden cero y primer orden usando las ecuaciones lineales (16) y (17), respectivamente (Labuza, 1984):

$$C_{HP} = K_{HP}t + C_{HP_0} \quad (16)$$

$$\ln C_{HP} = \ln C_{HP_0} + K_{HP}t \quad (17)$$

donde C_{HP_0} es el valor peróxido inicial al tiempo cero (justo después del secado), C_{HP} es el valor peróxido al tiempo t , K_{HP} es la constante de formación de hidroperóxidos la cual fue obtenida de la pendiente de la curva valor peróxido en función del tiempo; en este caso, K_{HP} tuvo signo positivo ya que la formación de hidroperóxidos aumentó con el tiempo (Escalona-García *et al.*, 2016).

2.8.8 Cinética de liberación del aceite encapsulado

Las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas a diferentes condiciones de pH (2.5 y 6.5) y temperatura (37°C y 65°C) se llevaron a cabo usando el método de Dima *et al.* (2016) con ligeras modificaciones. Las soluciones amortiguadores de fosfato (SAF) se prepararon a valores de pH de 2.5 y 6.5 y cada una se mezcló con etanol en una proporción 3:2 (v/v), respectivamente. Las microcápsulas de AEL (0.75 g) se adicionaron a un matraz Erlenmeyer con 60 mL de una solución de SAF – etanol 3:2 (v/v) (pH 2.5 o 6.5) y se agitaron lentamente a temperatura constante (37°C o 65°C). Cada determinado tiempo se tomaron muestras de 2 mL de la suspensión e inmediatamente fueron reemplazadas con un equivalente de volumen fresco del medio. Las muestras se separaron usando una centrífuga 5810R (Eppendorf, Hamburgo, Alemania) a 3150×g por 10 min a 25°C, y los sobrenadantes obtenidos se usaron para determinar la concentración del aceite esencial liberado al medio usando un espectrofotómetro UV-Vis modelo Genesys 10S (Thermo Scientific, Madison, WI, EUA) a una longitud de onda de 273 nm. El blanco de la muestra fue la solución SAF - etanol

3:2 (v/v). La concentración de aceite liberado al medio a determinados tiempos se calculó usando una curva de calibración donde: $\text{Absorbancia} = 0.2765 \text{ Conc. (mg/mL)} + 0.3618$; $r^2 = 0.99$.

El porcentaje de aceite liberado acumulado fue calculado utilizando la ecuación (18):

$$Q = \sum_{t=0}^t \frac{M_t}{M_0} \times 100 \quad (18)$$

donde Q es el porcentaje de aceite liberado acumulado, M_t es la cantidad de aceite liberado acumulado en cada tiempo de muestreo y M_0 es la cantidad inicial de aceite en la microcápsula (Hosseini *et al.*, 2013).

2.8.9 Análisis térmico

El análisis térmico de las microcápsulas de AEL consistió en un análisis calorimétrico y termogravimétrico por calorimetría diferencial de barrido y se determinó usando el método de la sección 2.6.8 para microcápsulas.

2.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico se llevó a cabo por triplicado en todos los experimentos y los resultados se presentaron como promedios \pm desviación estándar. Los datos se analizaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor y por la prueba de Tukey a un nivel de significancia $p \leq 0.05$ utilizando el programa Minitab versión 16.0 (Minitab Inc., State College, PA, EUA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de las mezclas GM-MN

3.1.1 Potencial zeta y tamaño promedio zeta

La Figura 1a muestra el potencial zeta (PZ) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de la goma de mezquite (GM), mucílago de nopal (MN) y mezclas GM-MN. Todas las dispersiones acuosas tuvieron una densidad de carga negativa independientemente del pH. Los valores del PZ para la GM estuvieron en un intervalo de -10.83 a -11.08 mV y para el MN de -8.93 a -10.26 mV. Tanto la GM como el MN tienen grupos carboxilo que se ionizaron en iones carboxilato cuando el pH de la dispersión se hizo más básico provocando mayor negatividad en los valores de PZ (Timilsena *et al.*, 2016b).

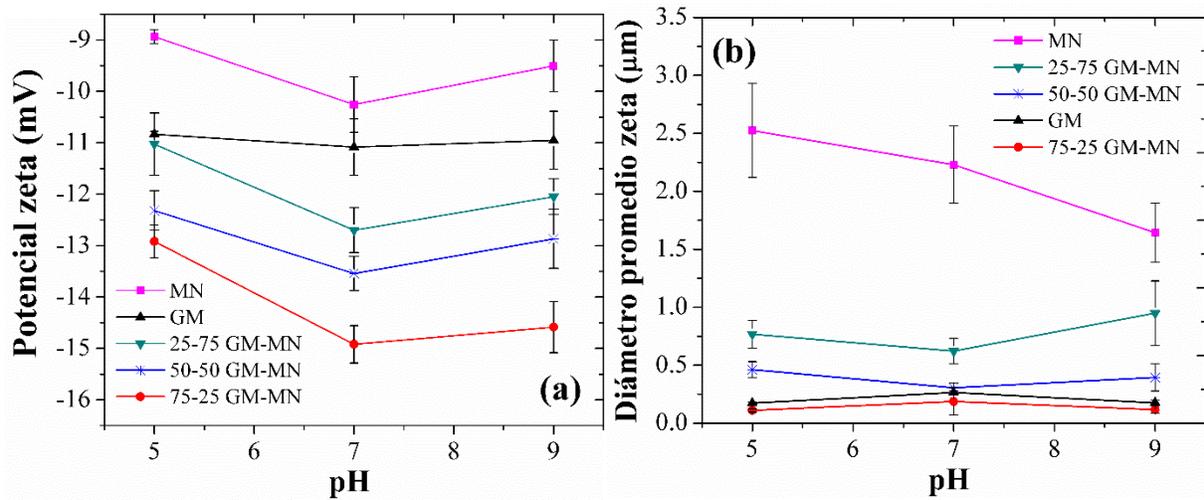


Figura 1. (a) Potencial zeta y (b) diámetro promedio zeta a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de GM, MN y mezclas GM-MN. Las barras representan el error estándar promedio.

Los valores de PZ de las mezclas de GM-MN fueron más negativos que aquellos de los biopolímeros individuales, mostrando diferencia significativa ($p \leq 0.05$) a pH=7.0 y 9.0. La mezcla 75-25 GM-MN tuvo el valor de PZ más negativo (-14.92 mV, pH=7.0). Los valores de PZ de este estudio fueron similares a los reportados por el mucílago de linaza de diferentes variedades con valores de -9.25 a -19.77 mV a pH entre 6.25 y 6.7 (Kaewmanee *et al.*, 2014).

A mayor valor absoluto del PZ , mayor estabilidad electrostática de los biopolímeros dispersos debido a la repulsión mutua entre sus dobles capas eléctricas (Acedo-Carrillo *et al.*, 2006). Las mezclas GM-MN a pH neutro o ligeramente alcalino probablemente experimentaron arreglos conformacionales en sus moléculas, y sus grupos carboxilo fueron expuestos e ionizados

negativamente lo cual provocó la repulsión de fuerzas entre moléculas vecinas impartiendo estabilidad electrostática a la dispersión (Wang *et al.*, 2010).

En la Figura 1b se muestran los diámetros promedio zeta a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de la GM, MN y mezclas GM-MN. El MN presentó un diámetro promedio zeta entre 1.64 y 2.52 μm y fue más grande que el de la GM. A medida de que la concentración de MN disminuyó en las mezclas de GM-MN, el diámetro promedio zeta decreció. El menor valor de diámetro promedio zeta fue para la mezcla 75-25 GM-MN (0.111 - 0.187 μm) el cual fue muy cercano al de la GM. El diámetro promedio zeta del MN se comparó con el de otros mucílago y gomas resultando mayor que el del mucílago de linaza que osciló entre 0.3 y 1 μm de acuerdo a la variedad (Kaewmanee *et al.*, 2014) y que el de la goma de fruta Bael (0.358 μm) (Jindal *et al.*, 2013).

3.1.2 Características reológicas

La Figura 2 muestra la viscosidad aparente (η_a) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w). El valor más alto de η_a fue para el MN con 3.182 Pa s a $\dot{\gamma} \sim 0.01 \text{ s}^{-1}$. A medida de que la concentración de MN en las mezclas GM-MN disminuyó, la η_a decreció. Por otro lado, la GM mostró los valores de η_a más bajos ($\eta_a \leq 0.485 \text{ Pa s}$) aun al 30% (w/w).

En la Figura 2 también se observa que las curvas de flujo de las cinco dispersiones de biopolímeros presentaron un comportamiento pseudoplástico causado por la alineación de sus cadenas a lo largo de la dirección de flujo lo cual condujo a la reducción de su viscosidad (Hyun *et al.*, 2011). En estas curvas se identificaron regiones definidas como: (1) región Newtoniana-Plateau a velocidad de corte baja, (2) región pseudoplástica a velocidad de corte intermedia y (3) región Newtoniana infinita a velocidad de corte alta.

El comportamiento pseudoplástico de la GM, MN y mezclas de GM-MN fue descrito por el modelo de Ley de Potencia ($r^2 \geq 0.97$) cuyos parámetros se muestran en el Cuadro 2. A mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, mayor η_a y mayor índice de consistencia de flujo (K) (Koocheki *et al.*, 2013). Por otro lado, el índice de comportamiento de flujo (n) de las cinco dispersiones estuvo en el intervalo $0 < n < 1$, por lo tanto, los fluidos se clasificaron como pseudoplásticos (Li *et al.*, 2012). El comportamiento pseudoplástico del MN se atribuye a su estructura de tipo bobina aleatoria o random coil (Medina-Torres *et al.*, 2000). Otros mucílago que presentaron un comportamiento de flujo descrito por el modelo de ley de potencia fueron los obtenidos a partir de

la fruta *Ziziphus mauritana* Lam (Thanatcha y Pranee, 2011) y de la semilla de *Lepidium perfoliatum* (Koocheki *et al.*, 2013).

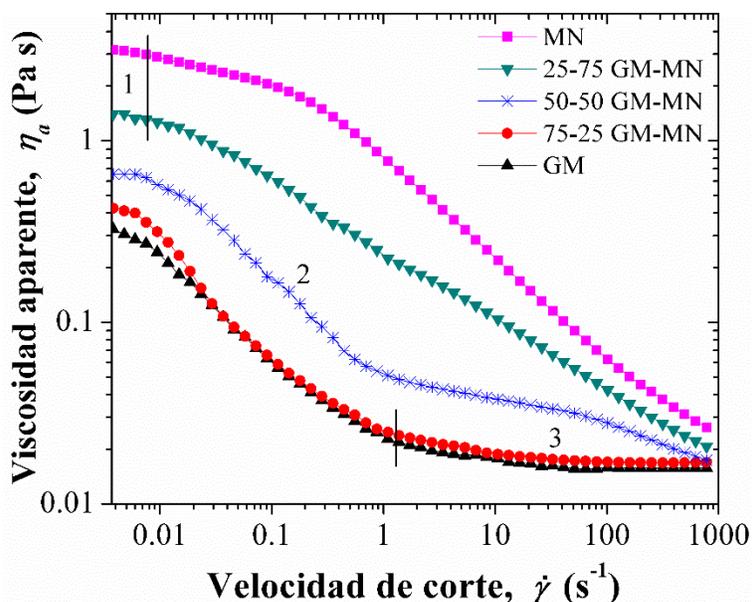


Figura 2. Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w), pH=7 y 25°C. (1) Región Newtoniana-Plateau, (2) región pseudoplástica y (3) región Newtoniana infinita. Los resultados son promedios (n=3).

Cuadro 2. Parámetros de la ley de potencia de las dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w).

	K (Pa s ⁿ)	n	r^2
GM	0.017 ± 0.000 ^c	0.433 ± 0.010 ^c	0.997
75-25 GM-MN	0.016 ± 0.002 ^c	0.376 ± 0.020 ^d	0.988
50-50 GM-MN	0.051 ± 0.002 ^{b,c}	0.457 ± 0.013 ^c	0.993
25-75 GM-MN	0.072 ± 0.000 ^b	0.511 ± 0.004 ^b	0.999
MN	0.811 ± 0.030 ^a	0.644 ± 0.014 ^a	0.969

Los resultados son promedios ± DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa (p≤0.05).

GM: goma de mezquite; MN: mucílago de nopal; K índice de consistencia de flujo; n : índice de comportamiento de flujo y r^2 : coeficiente de determinación lineal.

La Figura 3a muestra los módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función de la deformación (γ) de las dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w). En

todos los casos, el módulo de pérdida predominó sobre el módulo de almacenamiento, i.e. $G'' > G'$ a lo largo de la deformación, por lo tanto, el comportamiento de estas dispersiones fue de tipo fluido o viscoso, sin tendencia a formar geles fuertes. El comportamiento fluido de las dispersiones de MN también se reportó por Medina-Torres *et al.* (2000) y León-Martínez *et al.* (2011) pero usando diferentes concentraciones, $\leq 10\%$ (w/w) a pH=4.8 y $\leq 6\%$ (w/w), respectivamente; asimismo, otro mucílago con comportamiento fluido fue el de pitahaya (*Hylocereus undatus*) (García-Cruz *et al.*, 2013).

A medida de que la concentración de MN en las mezclas GM-MN incrementó, los espacios entre los valores de ambos módulos (G' y G'') disminuyeron (Figura 3a), lo cual significa que el MN a pesar de presentar un comportamiento de tipo fluido al 30% (w/w) se encuentra muy cercano a formar un gel débil.

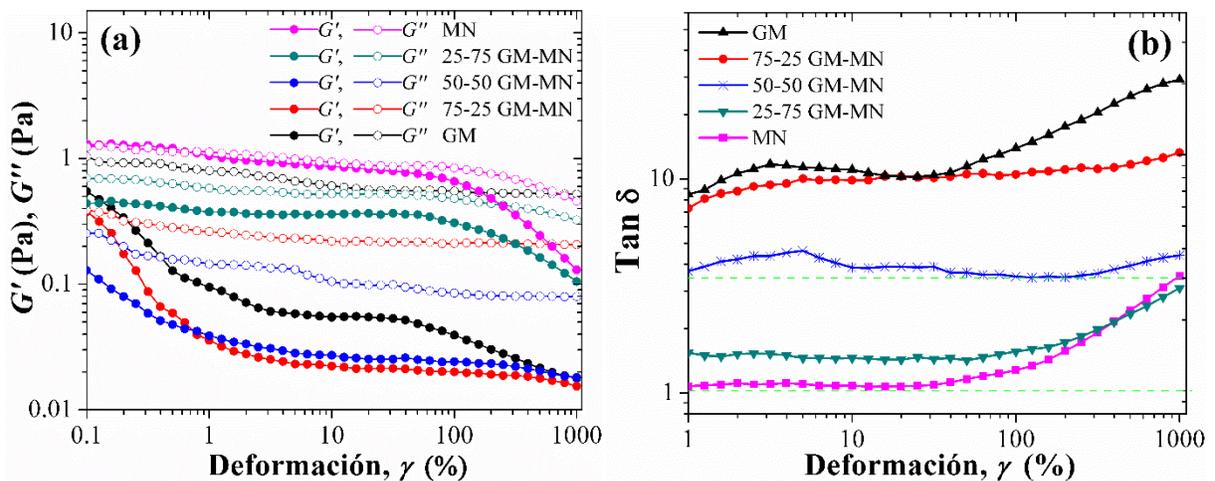


Figura 3. (a) Módulos dinámicos de almacenamiento G' (-●-) y pérdida G'' (-○-) y (b) tangente delta (δ), en función de la amplitud de deformación (1 Hz) de dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w), pH=7 y 25°C.

El ángulo de fase o tangente delta ($\tan \delta = G''/G'$) permite clasificar los sistemas poliméricos en soluciones diluidas (valores altos, mayores a 3), polímeros amorfos (valores entre 0.2 y 0.3), así como polímeros cristalinos vítreos y geles (valores bajos, cercanos a 0.01) (Steffe, 1996). La Figura 3b muestra la tangente delta en función de la deformación para las dispersiones acuosas de GM, MN y mezclas GM-MN al 30% (w/w). Todas las curvas tuvieron $\tan \delta > 1.0$ confirmando su comportamiento de tipo fluido debido a fuerzas débiles altamente disociadas. Las dispersiones de mezclas 50-50, 75-25 GM-MN y de la GM tuvieron $\tan \delta > 3$ a lo largo de la deformación, por lo

que se identificaron como dispersiones diluidas. Por otro lado, el MN presentó valores de $\tan \delta$ cercanos a 1.0 donde ocurre una transición entre el comportamiento de tipo fluido (viscoso) y el tipo sólido (elástico) (Steffe, 1996).

3.1.3 Análisis térmico

La Figura 4a muestra los termogramas obtenidos por calorimetría diferencia de barrido (*DSC*) de la GM, MN y mezclas GM-MN. A temperaturas menores a 150°C se identificaron picos endotérmicos correspondientes a la pérdida de humedad (agua libre) debido a la naturaleza hidrofílica de algunos grupos funcionales del biopolímero (Zohuriaan y Shokrolahi, 2004). En el intervalo entre 150 a 250°C, el MN tuvo otro pico endotérmico a ~211°C probablemente debido a la pérdida de agua ligada (Timilsena *et al.*, 2016b) y/o a las transiciones de fase (fusión o derretimiento) que están asociadas a los re-arreglos de las cadenas poliméricas del mucílago. Los picos exotérmicos se encontraron a temperaturas de: 319.6°C para el MN, 305.1°C para 25-75 GM-MN, 303.1°C para 50-50 GM-MN, 308.5°C para 75-25 GM-MN, y 317°C para la GM. Los picos exotérmicos hacen referencia a la descomposición del material debido a la pirólisis de polisacáridos y proteínas por la separación aleatoria de los enlaces glucosídicos y peptídicos (González-Campos *et al.*, 2009). Termogramas similares a los de este trabajo se obtuvieron usando galactomananas de *G. triacanthos*, *C. pulcherrima* y *A. pavonina* (Cerqueira *et al.*, 2011), de *Mimosa scabrella* (Vendruscolo *et al.*, 2009), y del mucílago de tamarindo (Alpizar-Reyes *et al.*, 2017) con picos endotérmicos y exotérmicos cercanos a 100°C y 300°C, respectivamente.

La Figura 4b muestra los termogramas obtenidos por análisis termogravimétrico (*TGA*) de la GM, MN y mezclas GM-MN, en los cuales se observa que a temperaturas menores a 150°C tuvieron una pérdida de masa del 5 al 8% atribuida a la pérdida por agua libre. Continuando el calentamiento hasta 250°C, la masa de la GM se mantuvo estable, mientras que la masa del MN tuvo una pérdida del 24%. Arriba de 250°C, la GM experimentó una pérdida abrupta de masa debido a la descomposición térmica de la goma; a medida de que la concentración de MN en la mezcla GM-MN incrementó, la pérdida de masa fue menor. A 350°C, la pérdida de masa de la GM fue del ~58 % y para el MN del ~37 %, por lo tanto, a temperaturas muy altas, el MN fue más resistente que la GM a la descomposición térmica. Termogramas similares a este trabajo se obtuvieron con galactomananas de *G. triacanthos*, *C. pulcherrima* y *A. pavonina* (Cerqueira *et al.*, 2011) con una pérdida de masa entre 55% y 65% (309.8-321.7°C), con la goma de semilla de chía la cual tuvo

una pérdida de masa de 66.6% a 360°C (Timilsena *et al.*, 2016b) y con el mucílago de tamarindo el cual tuvo una pérdida de masa de ~45% a 360°C (Alpizar-Reyes *et al.*, 2017).

Luego del análisis térmico se concluyó que la GM, el MN y las mezclas GM-MN tienen alta estabilidad térmica, por lo que estos biopolímeros pueden ser usados en procesos de la industria de alimentos a relativamente altas temperaturas.

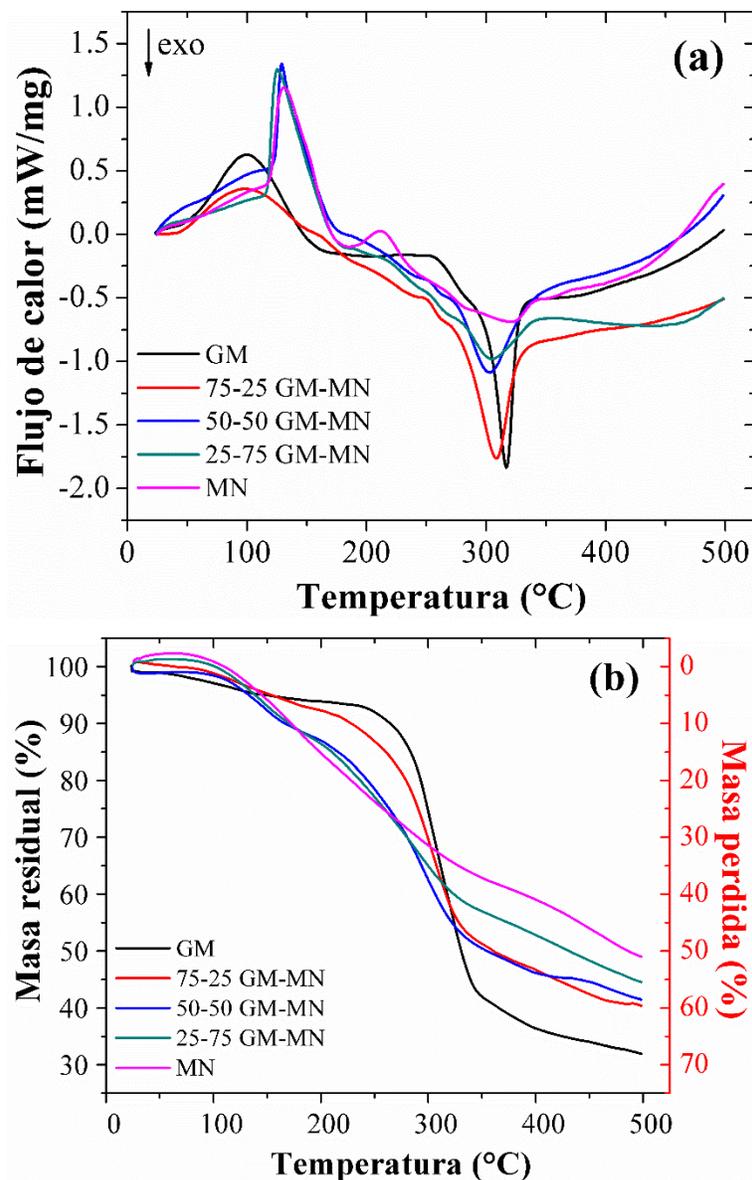


Figura 4. Termogramas de GM, MN y mezclas GM-MN obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de N_2 .

3.2 Propiedades funcionales de las mezclas GM-MN

3.2.1 Solubilidad en agua

El Cuadro 3 muestra la solubilidad en agua (20°C) de la GM, MN y mezclas GM-MN. La GM mostró el valor más alto de solubilidad en agua ($84.3\pm 0.5\%$). A medida de que la concentración de GM en mezclas de GM-MN disminuyó, la solubilidad decreció, de tal manera que el MN tuvo el valor más bajo ($56.7\pm 0.4\%$). Tanto la GM como el MN tienen naturaleza hidrofílica y su nivel de solubilidad en agua depende de su estructura y de su peso molecular que influyen en su capacidad de auto-asociarse a través de interacciones intra e inter moleculares (Dakia *et al.*, 2008). La solubilidad en agua ha sido reportada para diversos mucílagos y gomas obtenidas de la semilla de durian (*D. zibethinus*) con 7-19.1% a 25°C (Amid y Mirhosseini, 2012), de la semilla de *Lepidium perfoliatum* con un máximo de 25% a 30°C (Koocheki *et al.*, 2013), y de la GM (*Prosopis* spp.) con 69% a 25°C (López-Franco *et al.*, 2013), todos los valores anteriores menores al reportado en este trabajo para la GM (*Prosopis laevigata*).

3.2.2 Capacidad de retención de agua

La capacidad de retención de agua (*CRA*) es la cantidad de agua absorbida y retenida por la muestra (Coorey *et al.*, 2014). El Cuadro 3 muestra los resultados de *CRA* de la GM, MN y mezclas GM-MN. La mayor *CRA* se obtuvo por el MN (2.5 g de agua/ g de polvo), a medida de que la concentración de MN decreció en la mezcla GM-MN, la *CRA* también disminuyó, así, el valor más bajo de *CRA* se obtuvo para la GM (0.56 g de agua/ g de goma).

Algunos resultados de *CRA* similares a los del MN se reportaron para la goma obtenida de semilla de durian (1.39-2.74 g de agua/ g de goma) (Amid y Mirhosseini, 2012) y para el aislado de proteína de chícharo (2.2 g de agua/ g de polvo) (Ragab *et al.*, 2004). Por otro lado, Timilsena *et al.* (2016b) reportaron que el mucílago de la semilla de chíca tiene un valor muy alto de *CRA* (23 g de agua/ g de goma), el cual es similar al de la goma guar, por lo que son reconocidos como excelentes agentes espesantes.

La *CRA* depende de varios factores como: el tipo de biopolímero, sus interacciones con el agua, el número de posiciones de hidratación, la configuración de la proteína y el contenido de fibra y proteína del biopolímero (Ragab *et al.*, 2004). Las gomas con alta solubilidad en agua y alta *CRA* pueden ser usadas como modificadores de textura, estabilizantes de emulsiones y/o agentes espesantes (Jindal *et al.*, 2013).

Cuadro 3. Solubilidad en agua, capacidad de retención de agua, capacidad de retención de aceite y propiedades emulsionantes de la GM, MN y mezclas GM-MN.

	Solubilidad en agua (20°C)	<i>CRA</i> (g de agua/ g de polvo)	<i>CRAc</i> (g de aceite/ g de polvo)	Capacidad emulsionante (%)	Estabilidad emulsionante al calentamiento (%)
GM	84.30 ± 0.53 ^a	0.56 ± 0.06 ^{d, 1}	1.04 ± 0.05 ^b	98.40 ± 0.68 ^a	67.12 ± 0.64 ^a
75-25 GM-MN	80.91 ± 0.20 ^b	0.89 ± 0.03 ^c	1.20 ± 0.07 ^b	92.39 ± 0.00 ^b	69.38 ± 0.88 ^a
50-50 GM-MN	70.50 ± 0.09 ^c	1.08 ± 0.07 ^c	1.56 ± 0.12 ^a	62.00 ± 1.41 ^c	67.03 ± 0.51 ^a
25-75 GM-MN	67.09 ± 1.62 ^d	1.63 ± 0.09 ^b	1.71 ± 0.05 ^a	50.82 ± 0.41 ^d	60.32 ± 0.62 ^b
MN	56.74 ± 0.40 ^e	2.46 ± 0.07 ^a	1.75 ± 0.05 ^a	51.94 ± 1.97 ^d	51.96 ± 0.22 ^c

¹La GM prácticamente se solubilizó en agua.

Los resultados son promedios ± DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa (p≤0.05).

GM: goma de mezquite; MN: mucílago de nopal; *CRA*: capacidad de retención de agua; *CRAc*: capacidad de retención de aceite.

3.2.3 Capacidad de retención de aceite

La capacidad de retención de aceite (*CRAc*) es una propiedad funcional que hace referencia al atrapamiento físico de aceite por moléculas como lípidos y proteínas (Segura-Campos *et al.*, 2014). El Cuadro 3 muestra que el MN tuvo el valor más alto de *CRAc* (1.75 g de aceite/ g de polvo) y a medida de que la concentración de MN decreció en las mezclas GM-MN, la *CRAc* también disminuyó. Algunos resultados similares a la *CRAc* del MN fueron reportados por la goma de la semilla de durian (0.83-1.69 g de aceite/ g de goma) (Amid y Mirhosseini, 2012) y por el aislado de proteína de chícharo (1.10 mL de aceite/ g de polvo) (Ragab *et al.*, 2004).

Los valores más altos de *CRAc* están relacionados con la presencia de cadenas no polares de los residuos de proteína del biopolímero, así como, con sus características conformacionales que les permiten unirse a las unidades de hidrocarburos del aceite (Ragab *et al.*, 2004). El MN tiene un alto contenido de proteína (~6.3 %) (Rivera-Corona *et al.*, 2014) que es la parte no polar a la cual se atribuye la interacción con el aceite. Por otro lado, la GM tuvo el valor más bajo de *CRAc* (1.04 g de aceite/ g de goma), sin embargo, es alto comparado con gomas como la xantana (0.79 g de aceite/ g de goma) y la guar (0.57 g de aceite/ g de goma) (Thanatcha y Pranee, 2011) que no tienen proteína en su estructura, sin embargo, tienen la capacidad de formar geles débiles a bajas concentraciones que les permiten retener el aceite. Una alta *CRAc* de los biopolímeros es deseable para su utilización como retenedores de saborizantes base aceite y como emulsionantes (Coorey *et al.*, 2014).

3.2.4 Propiedades emulsionantes

El Cuadro 3 muestra la capacidad emulsionante (*CE*) de la GM, el MN y de las mezclas GM-MN. La mayor *CE* fue para la GM (98.40±0.68%), a medida que la concentración de GM decreció en la mezcla GM-MN, la *CE* también disminuyó. Resultados similares a la *CE* de la GM se encontraron para la goma guar (Sciarini *et al.*, 2009) y la goma Arábiga (Jindal *et al.*, 2013) con valores del 100% y 74.6%, respectivamente. El valor más bajo de *CE* fue para el MN (51.94±1.97%) el cual fue similar al de la goma de semilla de chía (61.5%) (Coorey *et al.*, 2014). Tanto la GM como el MN son agentes emulsionantes porque ambos tienen una superficie activa y naturaleza anfifílica (Sciarini *et al.*, 2009), sin embargo, la diferencia en los porcentajes de *CE* de ambos biopolímeros puede ser atribuida al contenido de proteína ligado covalente o físicamente al polisacárido, al carácter no polar de sus grupos químicos, a su peso molecular y a su viscosidad,

que influyen en la manera en que el emulsionante es adsorbido en la interfase, en la reducción de la tensión interfacial y en los potenciales de repulsión electroestérica que afectan la estabilidad de la emulsión (Dickinson, 2009).

Por otro lado, la estabilidad emulsionante al calentamiento mide el nivel de ruptura de la emulsión cuando es sometida a un tratamiento térmico. Al calentar una emulsión, las proteínas adsorbidas a la superficie de las gotas de aceite se desdoblán y exponen los aminoácidos no polares, lo cual conduce a una atracción hidrofóbica entre las gotas de aceite y a su posterior floculación (Piorkowski y McClements, 2014). El Cuadro 3 muestra la estabilidad emulsionante (*EEmu*) al calentamiento de la GM, MN y las mezclas GM-MN. El valor más alto de *EEmu* fue para la mezcla 75-25 GM-MN ($69.38 \pm 0.88\%$) y no hubo diferencia significativa ($p > 0.05$) con 50-50 GM-MN y con la GM. A medida de que la concentración de la GM en las mezclas GM-MN disminuyó, la *EEmu* también decreció, así, el valor más bajo de *EEmu* fue para el MN ($51.96 \pm 0.22\%$). Otras gomas que reportaron resultados de *EEmu* similares o superiores a los de este trabajo fueron la goma guar (Sciarini *et al.*, 2009), la goma arábica (Jindal *et al.*, 2013) y la goma de semilla de chía (Coorey *et al.*, 2014) con valores del 90%, 70.12% y 69.83%, respectivamente. Los biopolímeros con mayor peso molecular y alta hidrofiliidad tienen mayor *EEmu* al calentamiento ya que tienen la capacidad de formar capas gruesas de emulsionante alrededor de las gotas de aceite evitando la agregación de las gotas durante el tratamiento térmico (Dickinson, 2009).

Finalmente, el índice de emulsiónamiento (E_{24}) se usó para cuantificar la actividad emulsionante y la estabilidad de emulsión luego de 24 h de reposo. La Figura 5 muestra los valores de E_{24} de la GM, MN y de las mezclas GM-MN a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) con aceite mineral como fase dispersa. El valor más alto de E_{24} se obtuvo usando la mezcla 75-25 GM-MN ($41.9 \pm 0.9\%$ a pH=7.0) y no tuvo diferencia significativa ($p > 0.05$) al variar el pH. A medida de que la concentración de MN incrementó en las mezclas GM-MN, los valores de E_{24} disminuyeron, además, el aumento en el pH tuvo un efecto significativo en la reducción del E_{24} , así, el valor de E_{24} más bajo fue para el MN ($9.4 \pm 0.9\%$) a pH=9. Cabe destacar que el MN tuvo actividad emulsionante pero produjo las emulsiones más inestables luego de 24 h de reposo. Cuando el MN fue mezclado con GM en cualquier proporción, usando pH de 5 o 7, la estabilidad de la emulsión mejoró significativamente. Otras gomas como la arábica, tragacanto y karaya al 3.5% (w/v) presentaron resultados de E_{24} similares o superiores a los de este trabajo con valores de 33%, 67%

y 69%, respectivamente, usando dimetilbenceno como fase dispersa de las emulsiones (Freitas *et al.*, 2009).

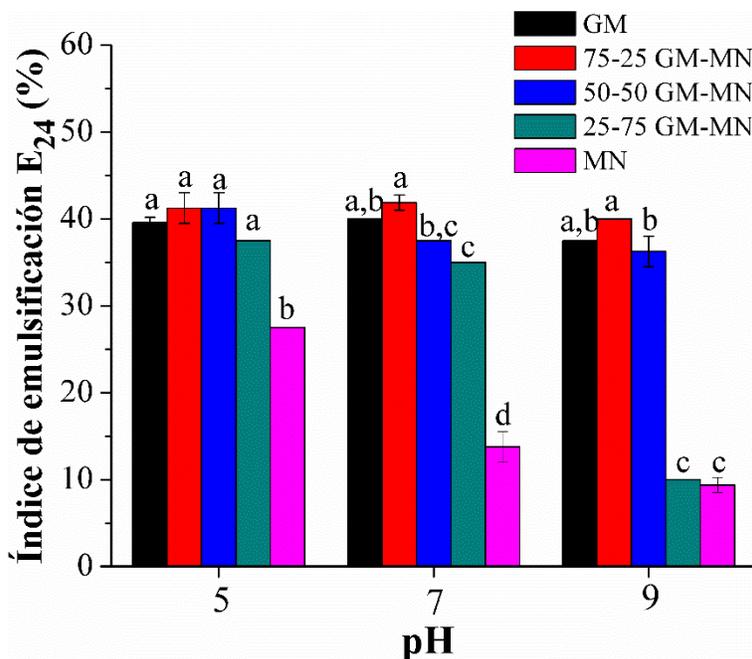


Figura 5. Índice de emulsiónamiento (E_{24}) a diferentes valores de pH (5, 7 y 9) de GM, MN y mezclas GM-MN. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada valor de pH ($p \leq 0.05$).

3.2.5 Propiedades espumantes

En la Figura 6a se muestra la capacidad espumante (CE_{sp}) de la GM, MN y de las mezclas GM-MN. El MN tuvo el valor más alto de CE_{sp} (43%), a medida de que la concentración del MN en las mezclas GM-MN disminuyó, la CE_{sp} también decreció. La CE_{sp} del MN fue similar o superior al de otras gomas al 1% (w/v) de concentración, tales como: la goma de las raíces de ABG (*Acanthophyllum bracteatum*) con 44% (Jahanbin *et al.*, 2012), la goma de almendra con 30% (Rezaei *et al.*, 2016), y el mucílago de linaza con 25% (Kaewmanee *et al.*, 2014). Por otro lado, la GM y la mezcla 75-25 GM-MN al 1% (w/v) no tuvieron CE_{sp} lo cual puede estar relacionado con sus bajos valores de viscosidad. Algunos factores que influyen la CE_{sp} del biopolímero son el contenido de proteína y carbohidratos, el peso molecular, la estructura y la presencia de compuestos adicionales en el biopolímero (Rezaei *et al.*, 2016), además de los parámetros moleculares como la hidrofobicidad, la carga neta y, la conformación y la flexibilidad de la estructura de la proteína (Ragab *et al.*, 2004) en la goma.

En la Figura 6b se muestra la estabilidad espumante (*EEsp*) en función del tiempo de la GM, MN y las mezclas GM-MN. Las mezclas 50-50, 25-75 GM-MN y el MN, que tuvieron capacidad espumante, no formaron espumas estables ya que el volumen de la espuma disminuyó en 5 min del 100% al 33%, 47% y 58%, respectivamente. A los 30 min, el MN tuvo una *EEsp* del 19% y este resultado no tuvo diferencia significativa ($p>0.05$) respecto a la *EEsp* de las mezclas 50-50 y 25-75 GM-MN.

La *EEsp* del MN se comparó con otras gomas a la misma concentración (1% w/v) y tiempo (30 min) mostrando un valor más bajo que el de la goma ABG con 88% (Jahanbin *et al.*, 2012) y que el de la goma de almendra con 93% (Rezaei *et al.*, 2016). Cabe destacar que la goma ABG y la goma de almendra tuvieron valores de viscosidad aparente más altos que los del MN a la misma concentración. Una mayor viscosidad está asociada con la formación de redes de biopolímeros más robustas que evitan la coalescencia de las burbujas de aire y el drenado de la fase continua retenida en las lamelas. Sciarini *et al.* (2009) reportaron valores de *EEsp* similares a los de este trabajo usando la goma de la semilla de *Gleditsia triacanthos* (Fabaceae) al 0.5% (w/v) con valores entre 32% y 4%, dependiendo del método de extracción utilizado.

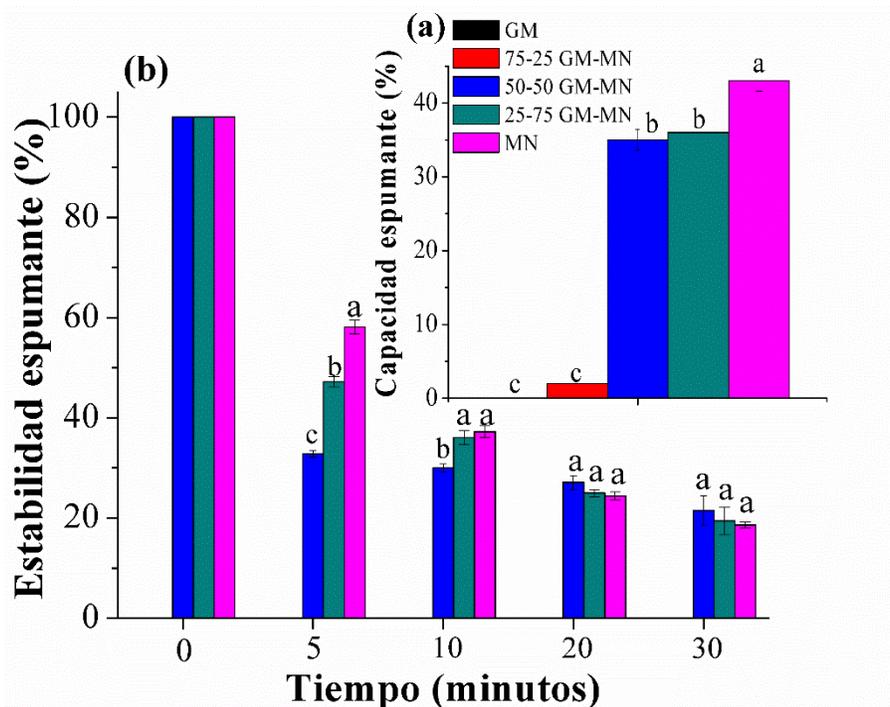


Figura 6. Propiedades espumantes de GM, MN y mezclas GM-MN, (a) capacidad espumante y (b) estabilidad espumante en función del tiempo. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada tiempo ($p\leq 0.05$).

Un factor clave en la preparación y estabilidad de la espuma es la naturaleza y movilidad de las moléculas de la goma hacia la interfase, es decir, la absorción de moléculas de la proteína hacia el interior de la burbuja, lo cual reduce la tensión interfacial (Wang *et al.*, 2010). Las propiedades interfaciales del MN están relacionadas con su tipo y cantidad de proteína, así como, con su viscosidad; dichas características le confieren capacidad espumante y estabilidad espumante moderada, por lo que puede ser útil como agente espumante en sistemas alimentarios.

3.3 Análisis de las emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MN

3.3.1 Distribución del tamaño de gota, micrografías, viscosidad aparente y potencial zeta

La caracterización de las emulsiones de aceite esencial de limón (AEL) estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN se muestran en la Cuadro 4. El diámetro de gota volumétrico promedio $D[4,3]$ de las emulsiones estuvo en un intervalo de 1.49-9.16 μm , mientras que, el diámetro Sauter $D[3,2]$ estuvo en un intervalo de 1.17-2.12 μm . Los diámetros de gota promedio ($D[4,3]$ y $D[3,2]$) se vieron afectados por el tipo y la proporción de los agentes emulsionantes, así, a medida de que la concentración de GM en las mezclas GM-MN incrementó, los tamaños de gota de las emulsiones fueron más pequeños, lo cual está relacionado con la estructura de la GM ya que tiene una configuración compacta que le permite difundirse rápidamente a la interfase agua-aceite y anclarse densamente en la interfase a pesar de su alto peso molecular (Vernon-Carter *et al.*, 2000). Por otro lado, las moléculas de MN provocaron un incremento en la viscosidad de la fase continua de la emulsión y con ello un mayor tamaño de las gotas de aceite en la emulsión. La viscosidad de la fase continua depende de características moleculares de cada biopolímero como su peso molecular, su conformación estructural y sus interacciones con otros biopolímeros (Medina-Torres *et al.*, 2013; Rodea-González *et al.*, 2012).

La Figura 7 muestra la distribución del tamaño de gota de las emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN. Las emulsiones estabilizadas con GM y 75-25 GM-MN mostraron una distribución unimodal con un pico correspondiente a su tamaño predominante. A medida de que la concentración de MN en las mezclas GM-MN incrementó, la distribución del tamaño de gota se hizo más amplia, así, las emulsiones con 50-50 y 25-75 GM-MN y con MN tuvieron un comportamiento de tipo bimodal. Las diferencias en la distribución del tamaño de gota fueron atribuidas a las estructuras de los biopolímeros ya que la GM tiene una estructura esférica compacta

y ramificada (Vernon-Carter *et al.*, 2000) mientras que el MN tiene una estructura extendida con configuración de tipo bobina aleatoria o random coil (Medina-Torres *et al.*, 2000).

La homogeneidad o heterogeneidad en la distribución del tamaño de gota está relacionada a los valores de “span” que se muestran en el Cuadro 4. Las emulsiones con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron los menores valores de span, por lo tanto, mayor homogeneidad en sus tamaños de gota, en contraste, las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron menor homogeneidad.

Cuadro 4. Caracterización de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN.

	D[4,3] μm	D[3,2] μm	Span	Potencial zeta (mV)
GM	1.53 ± 0.00^d	1.17 ± 0.01^c	0.88 ± 0.00^c	-16.07 ± 0.61^a
75-25 GM-MN	1.49 ± 0.02^d	1.27 ± 0.08^c	0.78 ± 0.03^c	$-17.43 \pm 0.15^{a,b}$
50-50 GM-MN	4.68 ± 0.31^b	1.28 ± 0.07^c	4.73 ± 0.21^b	$-18.83 \pm 0.12^{b,c}$
25-75 GM-MN	3.84 ± 0.06^c	1.43 ± 0.01^b	5.68 ± 0.04^a	-19.90 ± 0.99^c
MN	9.16 ± 0.27^a	2.12 ± 0.01^a	4.63 ± 0.03^b	-20.13 ± 0.23^c

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MN: mucílago de nopal; AEL: aceite esencial de limón; D[4,3]: diámetro de gota volumétrico promedio; D[3,2]: diámetro superficial promedio o diámetro Sauter.

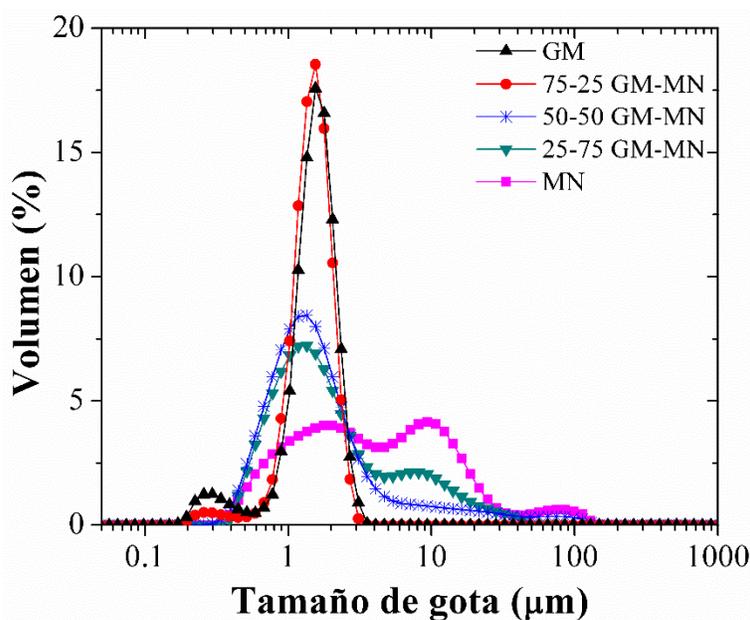


Figura 7. Distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN, almacenadas por 24 h, 25°C. Los resultados son promedios (n=3).

En la Figura 8 se muestran las micrografías de las emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y las mezclas GM-MN obtenidas por microscopía confocal láser de barrido, donde la luz de la estructura fuera de foco desaparece y las gotas rojas representan la fase oleosa dispersa. En las micrografías se observa que las emulsiones estabilizadas con GM y 75-25 GM-MN presentaron las gotas de menor tamaño y una distribución de tamaño de gota más homogénea, mientras que las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron gotas de mayor tamaño y una distribución de tamaño de gota heterogénea.

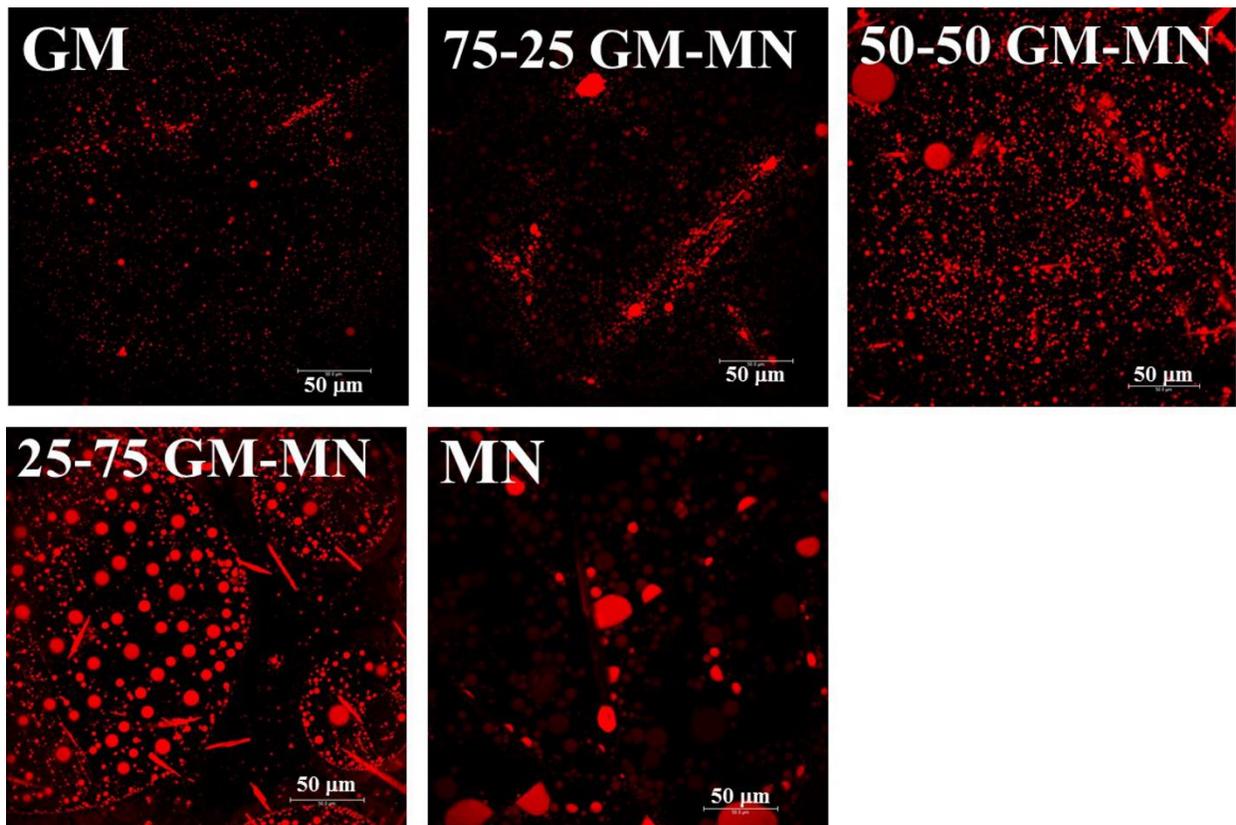


Figura 8. Micrografías obtenidas por microscopía confocal láser de barrido de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN, almacenadas por 24 h, 25°C, escala: 50 μm .

La Figura 9 muestra la viscosidad aparente (η_a) de las emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN. Los cinco tipos de emulsiones tuvieron un comportamiento de tipo pseudoplástico, y a medida de que incrementó la concentración de MN en las mezclas GM-MN, la η_a también aumentó. Respecto al AEL, su η_a decreció abruptamente a bajos valores de velocidad de corte, llegando de manera rápida a valores de η_a despreciables.

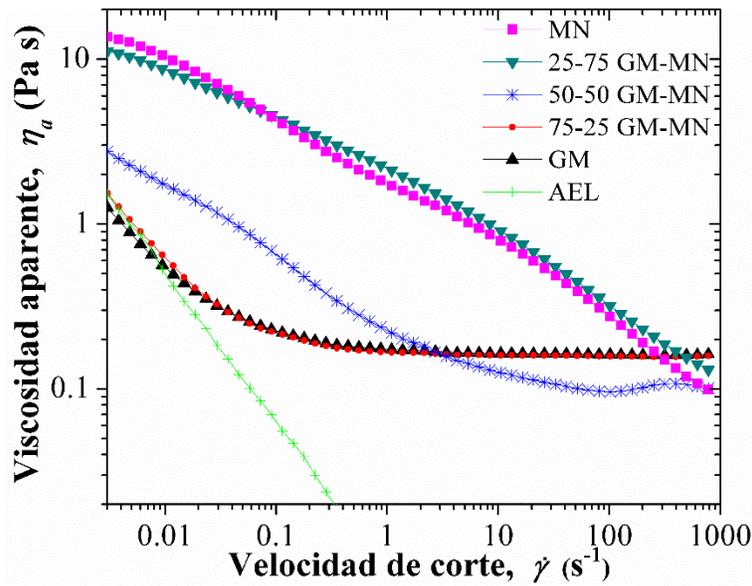


Figura 9. Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN a 25°C. Los resultados son promedios (n=3).

Cuadro 5. Parámetros de la ley de potencia de emulsiones de AEL estabilizadas con GM, MN y mezclas GM-MN.

	K (Pa s ⁿ)	n	r^2
GM	0.014 ± 0.003^b	0.211 ± 0.038^b	0.95
75-25 GM-MN	0.017 ± 0.003^b	0.212 ± 0.028^b	0.974
50-50 GM-MN	0.271 ± 0.007^b	0.598 ± 0.004^a	0.997
25-75 GM-MN	2.180 ± 0.035^a	0.707 ± 0.004^a	0.996
MN	2.215 ± 0.097^a	0.689 ± 0.008^a	0.982

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MN: mucílago de nopal; AEL: aceite esencial de limón; K índice de consistencia de flujo; n : índice de comportamiento de flujo y r^2 : coeficiente de determinación lineal.

Los datos experimentales de los cinco tipos de emulsiones fueron ajustados al modelo de ley de potencia ($r^2 \geq 0.95$) y sus parámetros se resumen en el Cuadro 5. A mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, mayores fueron los coeficientes de consistencia (K), ya que el incremento del K está relacionado con el aumento en la η_a . El índice de comportamiento de flujo (n) permitió

clasificar a los cinco tipos de emulsiones con un comportamiento reológico no-Newtoniano, de tipo pseudoplástico o de adelgazamiento al corte ya que sus índices fueron $0 < n < 1$ (Li *et al.*, 2012). La viscosidad y el tamaño de gota de las emulsiones son características directamente relacionadas, así, las emulsiones formuladas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron valores de η_a menores lo cual favoreció la movilidad y ruptura de la fase dispersa y la goma pudo ser adsorbida fácilmente a la gotas de aceite (Vernon-Carter *et al.*, 2000), de esta manera, se obtuvieron tamaños de gota menores durante la homogeneización. En contraste, las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron valores de η_a mayores, ya que este mucílago tiende a extenderse en soluciones acuosas (tiene un mayor volumen hidrodinámico) lo cual dificultó la homogeneización y ruptura de las gotas, produciendo tamaños de gota mayores. Los cinco tipos de emulsiones se estabilizaron pero de diferente manera, es decir, las emulsiones con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN se estabilizaron principalmente por sus tamaños de gota pequeños y homogéneos, por otro lado, las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN se estabilizaron estéricamente por sus valores de viscosidad altos los cuales implican una mayor resistencia al movimiento de las gotas evitando la coalescencia. El incremento en la viscosidad reduce la velocidad de sedimentación y el cremado de las partículas en una emulsión (Tonon *et al.*, 2012).

El Cuadro 4 muestra el potencial zeta (PZ) de los cinco tipos de emulsiones cuyos valores se encontraron en el intervalo de -16.07 a -20.13 mV. Las emulsiones con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron los valores de PZ más negativos, esto significa que el MN contribuyó a la estabilización electroestérica de las emulsiones. Cabe destacar que los valores absolutos altos de PZ están asociados con la estabilidad de la emulsión debido a la repulsión electroestérica entre las dobles capas eléctricas de las macromoléculas, en contraste, los valores absolutos bajos de PZ en las emulsiones producen coagulación o floculación (Wang *et al.*, 2010; Evans *et al.*, 2013). Es importante conocer la estabilidad de la emulsión ya que influirá sobre las características finales de las microcápsulas de aceite secadas por aspersion, tal es el caso de su eficiencia de encapsulación, etc., (Bae y Lee, 2008).

3.4 Análisis de microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MN

3.4.1 Contenido de humedad, distribución del tamaño de partícula y morfología

El Cuadro 6 muestra la caracterización de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. El contenido de humedad estuvo en un intervalo de 4.85-6.39% (w/w) y es recomendable controlarlo, especialmente en las microcápsulas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, ya que este mucílago es un material altamente higroscópico y cuando absorbe agua tiende a plastificar la muestra (Medina-Torres *et al.*, 2013).

El diámetro de partícula volumétrico promedio D[4,3] osciló entre 11.91 y 44.41 μm (Cuadro 6) donde las microcápsulas cubiertas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, tuvieron los mayores tamaños de partícula. Carneiro *et al.* (2013) determinaron que los tamaños de partícula más grandes fueron obtenidos a partir de emulsiones con tamaños de gota más grandes y valores de viscosidad más altos.

Cuadro 6. Caracterización de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN.

	Contenido de humedad (%)	D[4,3] (μm)	Aceite volátil total retenido (%)	Eficiencia de encapsulación (%)
GM	4.85 \pm 0.28 ^b	11.91 \pm 0.10 ^d	74.4 \pm 1.8 ^a	70.9 \pm 0.7 ^c
75-25 GM-MN	6.04 \pm 0.30 ^a	21.46 \pm 0.55 ^c	70.3 \pm 1.7 ^a	81.5 \pm 0.6 ^b
50-50 GM-MN	5.80 \pm 0.32 ^a	35.56 \pm 1.13 ^b	60.4 \pm 1.8 ^b	89.3 \pm 2.8 ^a
25-75 GM-MN	6.39 \pm 0.01 ^a	40.73 \pm 1.41 ^a	58.2 \pm 1.8 ^b	90.6 \pm 0.8 ^a
MN	6.34 \pm 0.03 ^a	44.41 \pm 2.12 ^a	45.9 \pm 1.9 ^c	89.9 \pm 1.6 ^a

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MN: mucílago de nopal; AEL: aceite esencial de limón; D[4,3]: diámetro de partícula volumétrico promedio.

En la Figura 10 se muestra la distribución de tamaño de partícula de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas de GM-MN. En general, los cinco sistemas de microcápsulas mostraron un intervalo amplio de tamaños de partícula o polidispersidad. Las microcápsulas cubiertas con GM y 75-25 GM-MN tuvieron una distribución de tamaño de partícula homogénea, de tipo unimodal, con un pico que representa su tamaño predominante; en contraste, las microcápsulas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron una distribución de tamaño de partícula menos homogénea con una distribución de tipo bimodal. Tonon *et al.*

(2011) atribuyen los tamaños de partículas grandes, mayores a 100 μm , a un proceso de aglomeración.

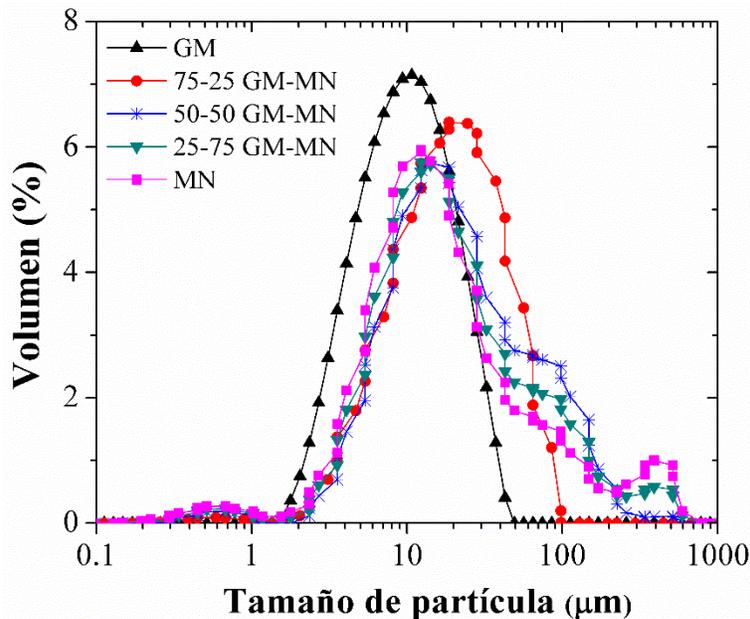


Figura 10. Distribución del tamaño de partícula de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. Los resultados son promedios ($n=3$).

La Figura 11 muestra las micrografías de la superficie de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas de GM-MN. Las microcápsulas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron menores tamaños de partícula y respecto a su forma, se observaron esferas irregulares con encogimiento en sus superficies. El encogimiento aparece cuando las emulsiones de entrada tienen baja viscosidad lo cual lleva a un secado de gota rápido durante el secado por aspersión (Tan *et al.*, 2009). Por otro lado, las microcápsulas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron mayor tamaño de partícula, forma esférica, superficies lisas y libres de grietas lo cual contribuye a una mayor protección del aceite interno, pero presentaron aglomeración. León-Martínez *et al.* (2010) estudiaron la morfología del MN secado por aspersión y encontraron aglomeración en su estructura lo cual fue atribuido al efecto electrostático y a fuerzas de Van der Waals, sin embargo, este efecto también puede ser debido a la higroscopicidad del MN. La higroscopicidad del biopolímero puede llegar a ser indeseable ya que dificulta el flujo y manipulación del material.

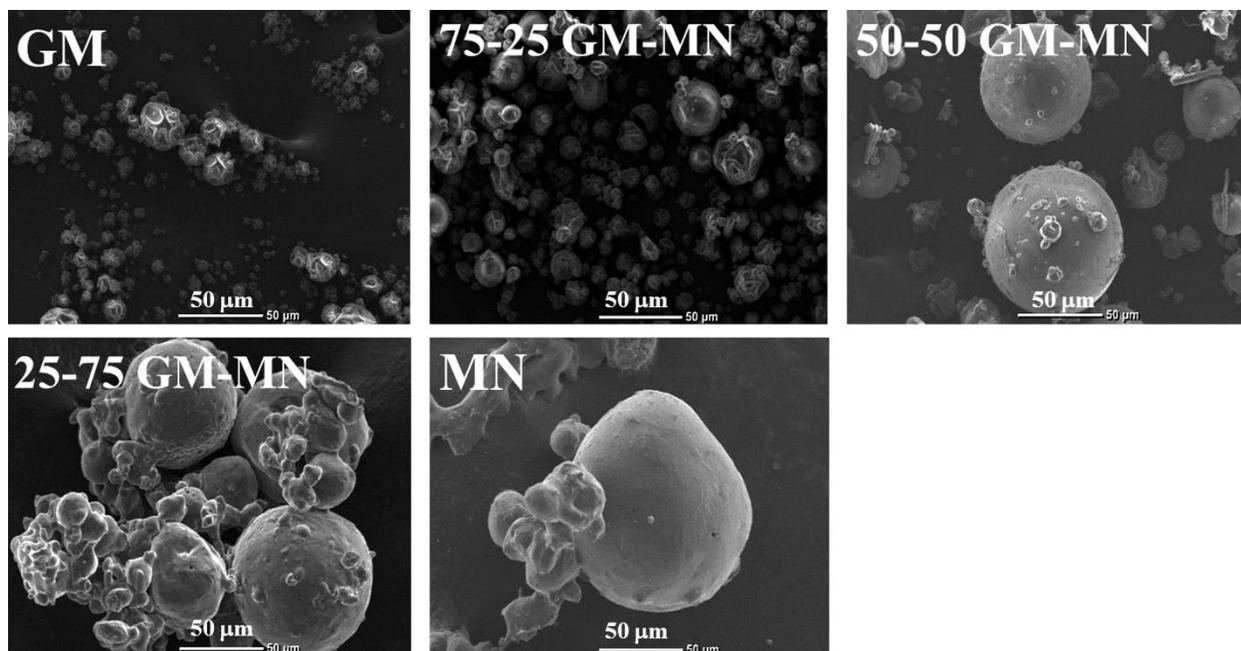


Figura 11. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN, escala: 50 µm.

3.4.2 Aceite volátil total retenido y eficiencia de encapsulación

En el Cuadro 6 se muestra el contenido de aceite volátil total retenido (*AVTR*) y la eficiencia de encapsulación de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. El contenido de *AVTR* estuvo en un intervalo de 45.9% a 74.4%, a medida de que la concentración de GM en las mezclas GM-MN incrementó, el contenido de *AVTR* también aumentó.

El contenido de *AVTR* en las microcápsulas puede ser explicado de acuerdo al tamaño de gota y la viscosidad de las emulsiones de entrada, así, las emulsiones formuladas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron menores tamaños de gota, menor viscosidad y mayor contenido de *AVTR*, mientras que las emulsiones formuladas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron mayores tamaños de gota, mayor viscosidad y menor contenido de *AVTR*. Existe la tendencia de que a mayor viscosidad de la emulsión de entrada, menor es el contenido de *AVTR* en la microcápsula debido a que el secado por aspersión de la emulsión atomizada es más lento, así, las gotas tienen un mayor tiempo de exposición al calor lo cual favorece la evaporación del aceite. Otro factor importante que influye en el contenido de *AVTR* es el tipo de interacción entre el aceite y el material de pared de la microcápsula (Jafari *et al.*, 2008; Jyothi *et al.*, 2010).

El contenido de *AVTR* en microcápsulas usando monoterpenos y aceites esenciales ha sido reportado por otros autores e.g., Huynh *et al.* (2008) encapsularon aceite de limón myrtle usando almidón modificado y maltodextrina obteniendo un contenido de *AVTR* entre 64.49 y 90.07% y usando concentrado de proteína de suero (WPC) y maltodextrina un contenido de *AVTR* entre 54.5 y 77.45%, por otro lado, Soottitantawat *et al.* (2005) encapsularon D-limoneno con un contenido de *AVTR* entre 82% y 100%.

Los resultados de eficiencia de encapsulación (*EE*) de las microcápsulas se encontraron en el intervalo entre 70.9 y 89.9% (Cuadro 6). A medida de que la concentración de MN en las mezclas GM-MN incrementó, los valores de *EE* también aumentaron lo cual indicó menor presencia de aceite superficial en las microcápsulas. Las emulsiones de entrada formuladas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN fueron más viscosas, cabe destacar que la alta viscosidad de las emulsiones dificultó la migración de las gotas de aceite a la superficie de la partícula lo cual incrementó la *EE* (Tonon *et al.*, 2011).

La *EE* de aceites esenciales ha sido reportada para microcápsulas de aceite esencial de limón con resultados de *EE* ~99% (Bringas-Lantigua *et al.*, 2012), para microcápsulas de aceite esencial de mandarina con resultados de *EE* superiores al 98.4% (Bringas-Lantigua *et al.*, 2011) y para microcápsulas de aceite de los frutos de *Pterodon emarginatus* con resultados de *EE* en un intervalo entre 84.89 y 98.63% (Alves *et al.*, 2014), todos los anteriores encapsulados con goma arábica y maltodextrina.

En la microencapsulación de compuestos activos es deseable encontrar altos valores de *AVTR* y de *EE* ya que pueden conducir a un incremento en el rendimiento y en el tiempo de vida del material de núcleo, respectivamente. En este caso, las microcápsulas de AEL cubiertas con 75-25 GM-MN obtuvieron los mejores resultados para ambos parámetros.

3.4.3 Oxidación del aceite por valor peróxido

La Figura 12 muestra la cinética de oxidación por valor peróxido del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con GM, MN y mezclas GM-MN durante ocho semanas de almacenamiento a 35°C. El AEL sin encapsular es muy sensible a la oxidación, su contenido inicial de hidroperóxidos (HP) fue de 5.2 meq de HP/ kg de AEL y se oxidó rápidamente durante la primera semana (158.6 meq de HP/ kg de AEL) y continuó oxidándose hasta alcanzar un valor muy alto de oxidación a la sexta semana (608.6 meq de HP/ kg de AEL).

Las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas de GM-MN tuvieron un valor peróxido al tiempo cero en el intervalo de 5.2 a 7.8 meq de HP/ kg de AEL. Cuando el AEL fue encapsulado usando GM, el aceite se oxidó rápidamente durante la primera semana (137.6 meq de HP/ kg de AEL), obteniendo un valor similar al del AEL sin encapsular. A partir de la cuarta semana, se detectó el efecto protector de la GM contra la oxidación del AEL pues el valor peróxido no continuó incrementando a diferencia del AEL sin encapsular.

El mayor efecto de protección en contra de la oxidación del AEL fue alcanzado por las microcápsulas cubiertas con mayor concentración de MN, es decir, 25-75 GM-MN y MN con valores peróxido máximos de 13.9 y 16.4 meq de HP/ kg de AEL, en la 4ª y 2ª semana de almacenamiento, respectivamente. La disminución de los valores peróxido luego de los picos máximos se debe a que la reacción de oxidación continuó formando productos secundarios como: aldehídos, cetonas, alcoholes etc.

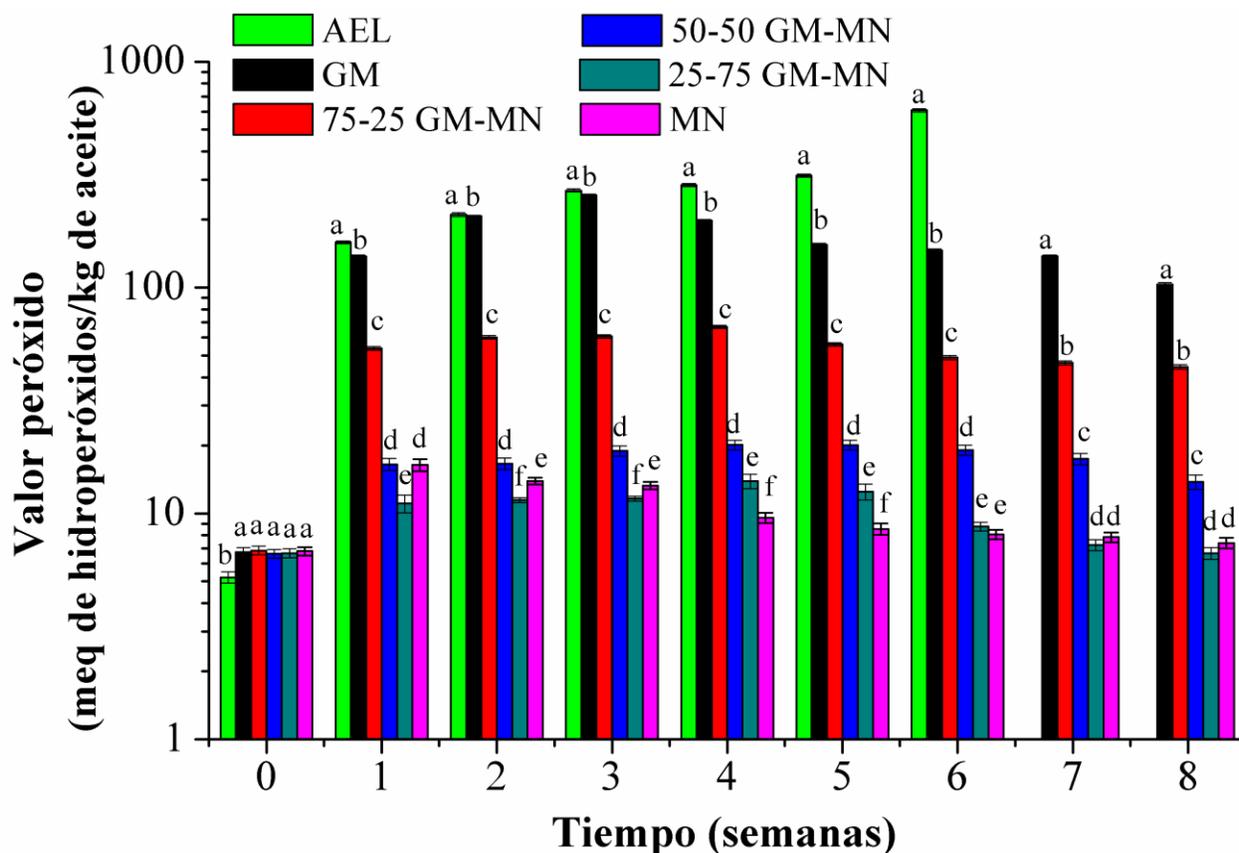


Figura 12. Cinética de oxidación del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con GM, MN y mezclas GM-MN, en almacenamiento por ocho semanas a 35°C. Letras distintas indican diferencia significativa entre muestras, por cada semana ($p \leq 0.05$).

Las microcápsulas de AEL cubiertas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron valores de *EE* menores lo cual está asociado a un contenido de aceite superficial mayor que no está protegido contra la oxidación (Tan *et al.*, 2009; Tonon *et al.*, 2011), estas microcápsulas presentaron encogimiento el cual pudo haber dañado su superficie haciendo el material de pared más permeable al oxígeno (Bae y Lee, 2008), además, tuvieron tamaños de partícula pequeños, con mayor área superficial y por lo tanto, mayor área de contacto con el oxígeno (Jafari *et al.*, 2008).

Por otro lado, las microcápsulas de AEL cubiertas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron valores de *EE* más altos y un contenido de aceite superficial menor, por lo que el AEL estuvo protegido en contra de la oxidación. Estas microcápsulas tuvieron una morfología superficial lisa, libre de grietas y presentaron aglomeración (menor área superficial), dichas características redujeron la permeabilidad y contacto con el oxígeno; además, es importante mencionar que Zhong *et al.* (2010) encontraron que el MN está compuesto de antioxidantes, principalmente de ácido ascórbico, capaz de secuestrar radicales libres.

3.4.4 Análisis térmico

El comportamiento térmico del aceite esencial de limón (Figura 13) se monitoreó a través de un análisis calorimétrico y un análisis termogravimétrico (*TGA*) usando la calorimetría diferencial de barrido (*DSC*). El termograma *DSC* mostró un pico endotérmico a 120°C relacionado con su evaporación, y dos picos exotérmicos, el primero a ~47.5°C atribuido a la autooxidación (formación de hidroperóxidos) del aceite por la instauración en su estructura y el segundo a ~158.5°C relacionado con la descomposición del aceite y su proceso de oxidación. Ulkowski *et al.* (2005) encontraron que el ácido linoleico (C₁₈H₃₂O₂) tuvo temperaturas de inicio de la oxidación entre 85 y 105°C y sus primeros picos exotérmicos se presentaron entre 131°C y 153°C, dependiendo de su tasa de calentamiento, por lo que es más estable a la oxidación tras el calentamiento que el AEL. Por otro lado, el termograma *TGA* muestra la masa residual o pérdida de masa en función de la temperatura, así, la masa del AEL fue estable hasta los 60°C, al continuar el calentamiento el aceite comenzó a descomponerse en compuestos de menor peso molecular. El 50% de masa residual del AEL se obtuvo a los 112.5°C y prácticamente se evaporó en el intervalo entre 112.5 a 150°C, demostrando su alta sensibilidad al incrementar la temperatura. Ulkowski *et al.* (2005) encontraron

que el ácido linoleico tuvo una pérdida de masa del 7% a temperaturas menores a 200°C, por lo que es térmicamente más estable que el AEL.

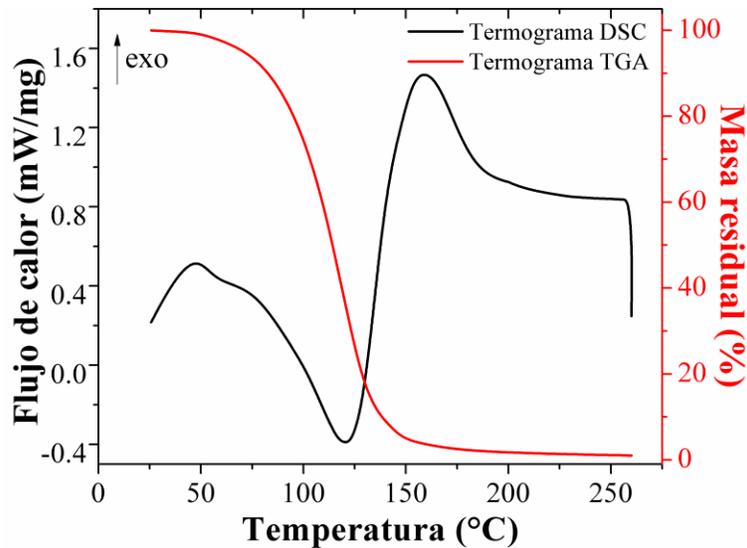


Figura 13. Termogramas del aceite esencial de limón obtenidos por análisis calorimétrico y análisis termogravimétrico (TGA) mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de O_2 .

En la Figura 14a se muestran los termogramas DSC del análisis calorimétrico de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. En este caso, los picos exotérmicos más pronunciados se encontraron a temperaturas altas, es decir, para el MN 300.9°C , para 25-75 GM-MN 290.8°C , para 50-50 GM-MN 290.8°C , para 75-25 GM-MN 300.6°C y para la GM 317.4°C . Estos picos exotérmicos hacen referencia a la descomposición del material debido a la pirólisis de polisacáridos y proteínas que da paso a la separación aleatoria de los enlaces glicosídicos y peptídicos (González-Campos *et al.*, 2009). Comparando con otros sistemas de microcápsulas, es decir, con microcápsulas de resina de chile rojo cubiertas con una mezcla de WPC17-GM17-MD66 (Pérez-Alonso *et al.*, 2008), con microcápsulas de aceite de bacalao cubiertas con goma Arábica (Pedroza-Islas *et al.*, 2002) y con nanocápsulas de carvacrol cubiertas de quitosano (Keawchaon y Yoksan, 2011), estas tuvieron picos exotérmicos en 219.17°C ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), en 356.14°C ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) y en 340.6°C , respectivamente.

En la Figura 14b se muestran los termogramas obtenidos por TGA de las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN. A temperaturas menores de 150°C , los cinco sistemas de microcápsulas tuvieron una pérdida de masa pequeña ($<5\%$) la cual se atribuyó a la pérdida de

agua libre y a la evaporación del aceite superficial de sus microcápsulas. Al calentar hasta 250°C, las microcápsulas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN mantuvieron su masa estable, mientras que, las microcápsulas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron una pérdida de masa hasta del 25%. Arriba de 250°C, las microcápsulas de GM experimentaron una pérdida de masa abrupta indicando la descomposición del biopolímero a compuestos de bajo peso molecular (Timilsena *et al.*, 2016b), por otro lado, las microcápsulas de MN se mantuvieron estables a la pérdida de masa.

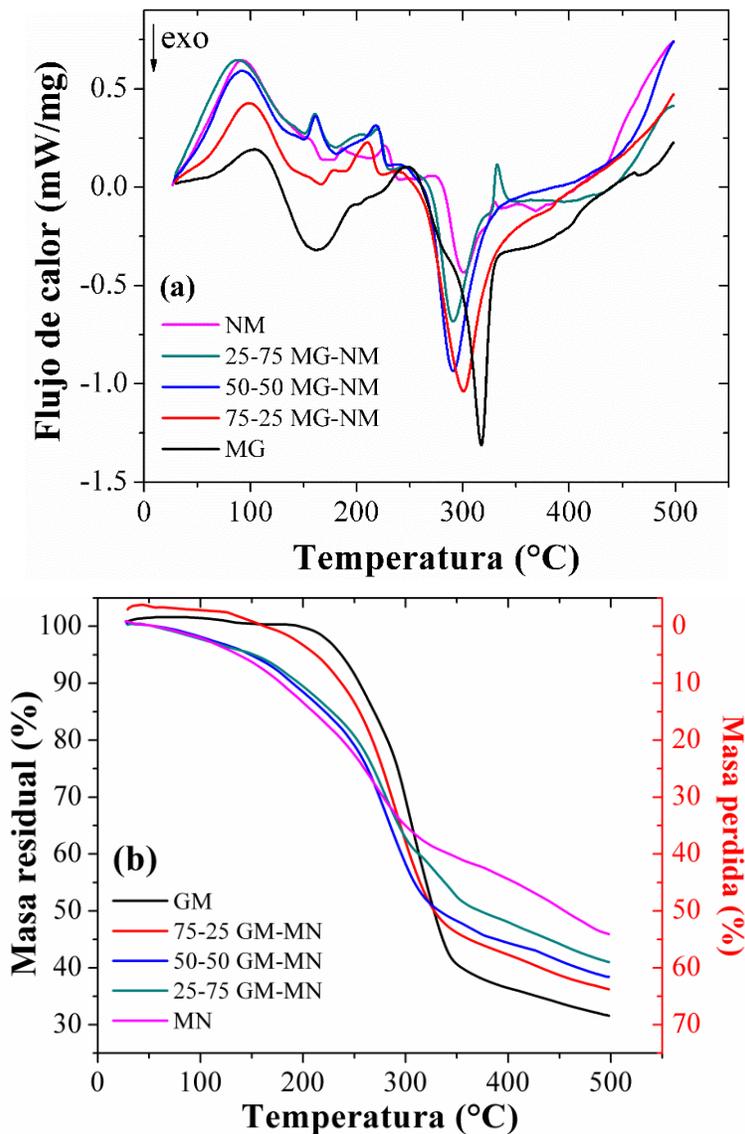


Figura 14. Termogramas de microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de N_2 .

Las microcápsulas de AEL cubiertas con GM, MN y mezclas GM-MN tuvieron alta estabilidad térmica, por lo que estos materiales de pared protegieron el AEL interno de la volatilización y de la oxidación durante el proceso de calentamiento por un amplio intervalo de temperaturas.

3.5 Análisis de las emulsiones estabilizadas con mezclas GM-MC

3.5.1 Distribución del tamaño de gota y viscosidad aparente

Los parámetros de distribución de tamaño de gota de las emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas de goma de mezquite – mucílago de chía (GM-MC) y GM se muestran en el Cuadro 7. Los diámetros de gota promedio, volumétrico D[4,3] y superficial D[3,2], de las mezclas GM-MC fueron significativamente ($p \leq 0.05$) mayores a los de la GM. La adición de MC en las mezclas GM-MC contribuyó al incremento del tamaño de gota, sin embargo, no hubo diferencia significativa ($p > 0.05$) entre las mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC.

Cuadro 7. Parámetros de distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM.

	D[4,3] μm	D[3,2] μm	Span
90-10 GM-MC	36.88 \pm 0.64 ^a	1.84 \pm 0.00 ^a	61.95 \pm 1.23 ^a
80-20 GM-MC	48.60 \pm 6.73 ^a	1.94 \pm 0.09 ^a	66.83 \pm 3.21 ^a
GM	1.46 \pm 0.01 ^b	1.10 \pm 0.01 ^b	0.92 \pm 0.00 ^b

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MC: mucílago de chía; AEL: aceite esencial de limón; D[4,3]: diámetro de gota volumétrico promedio; D[3,2]: diámetro superficial promedio o diámetro Sauter.

El MC es una molécula con alta capacidad de retención de agua y alta viscosidad (Timilsena *et al.*, 2016b) lo cual provocó el incremento en el tamaño de gota de la emulsión, por otro lado, la GM tiene una estructura compacta, con alta solubilidad en agua y baja viscosidad (Vernon-Carter *et al.*, 2000) lo cual facilitó su difusión y anclaje en la interfase aceite-agua, y provocó un menor tamaño de gota durante la homogeneización. Así, las diferencias estructurales y funcionales entre ambos biopolímeros condujeron a las diferencias significativas en sus tamaños de gota de las emulsiones. En la Figura 15 se muestra la distribución del tamaño de gota de las emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM. Las emulsiones de mezclas GM-MC tuvieron una distribución más amplia con comportamiento de tipo bimodal, mientras que las emulsiones de GM

mostraron un comportamiento de tipo unimodal con un pico correspondiente a su tamaño predominante.

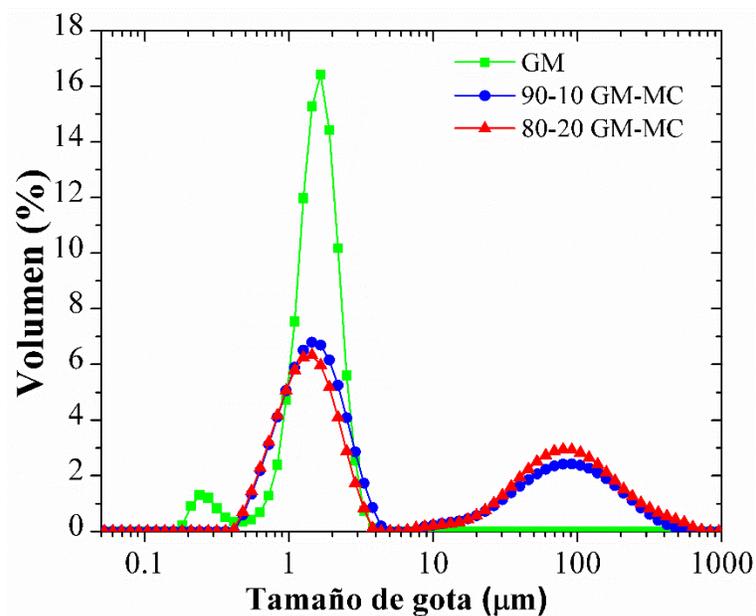


Figura 15. Distribución del tamaño de gota de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM almacenadas por 24 h, 25°C. Los resultados son promedios (n=3).

En el Cuadro 7 se muestran los valores de “span” que hacen referencia a la homogeneidad o heterogeneidad en la distribución del tamaño de gota de las emulsiones. En este caso, las emulsiones de mezclas GM-MC tuvieron valores muy altos de span indicando una alta heterogeneidad en su distribución de tamaño de gota, mientras que la emulsión de GM tuvo un valor muy bajo de span asociado con la homogeneidad en su distribución. En los sistemas polidispersos es preferible una distribución unimodal estrecha porque incrementa la estabilidad de la emulsión respecto al tiempo (Piorkowski y McClements, 2014).

En la Figura 16 se muestra la viscosidad aparente (η_a) de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM, con 26.6% de sólidos totales. La η_a máxima fue para la emulsión 80-20 GM-MC con 14.86 Pa s a baja velocidad de corte ($\dot{\gamma}=0.005 \text{ s}^{-1}$), además, esta emulsión fue capaz de fluir sin formar un gel débil. A medida de que aumentó la concentración de MC en las mezclas GM-MC, también incrementó la η_a . El MC presenta altos valores de viscosidad aun a baja concentración lo cual tiene que ver con su contenido de ácido 4-O metil glucurónico que lleva a

cabo enlaces intermoleculares en medio acuoso (Timilsena *et al.*, 2016b), esto resulta en el hinchamiento de la molécula y en una alta retención de agua.

En la Figura 16 también se muestra que las mezclas de GM-MC tuvieron tres regiones bien definidas: (1) región Newtoniana-Plateau, (2) región pseudoplástica y (3) región Newtoniana infinita. En la región Newtoniana-Plateau, la ruptura de los entrecruzamientos moleculares está balanceada por la formación de nuevos entrecruzamientos por lo que la viscosidad cero (η_0) no se ve afectada a baja velocidad de corte. En la región pseudoplástica o de adelgazamiento al corte, la ruptura de enlaces moleculares predomina sobre la formación de nuevos entrecruzamientos, las moléculas se alinean en la dirección del flujo y la η_a decrece al incrementarse la velocidad de corte (Sittikijyothin *et al.*, 2005). Finalmente, en la región Newtoniana infinita los valores de viscosidad infinita (η_∞) son muy bajos y despreciables.

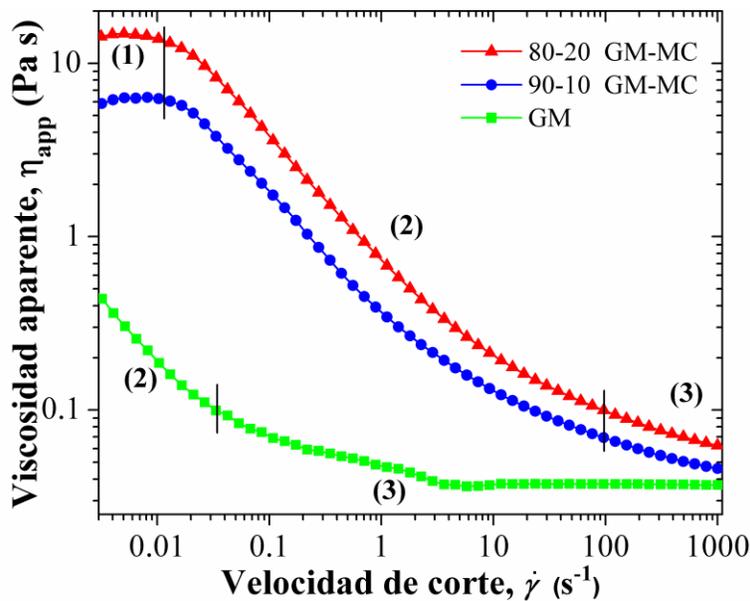


Figura 16. Viscosidad aparente en función de la velocidad de corte de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC y GM a 25°C. (1) Región Newtoniana-Plateau, (2) región pseudoplástica y (3) región Newtoniana infinita. Los resultados son promedios (n=3).

Las curvas de viscosidad aparente de las emulsiones de GM-MC se ajustaron adecuadamente a dos modelos matemáticos: el de Cross ($r^2 \geq 0.99$) y el de Carreau ($r^2 = 1.0$) (Cuadro 8). El tiempo de relajación (λ) hace referencia al tiempo que toma la alineación de las moléculas del biopolímero en solución al incrementarse la velocidad de corte (Cervantes-Martínez *et al.*, 2014). En el Cuadro 8 se observa que los valores λ incrementaron al aumentar la concentración de MC en las mezclas

GM-MC, debido a un incremento de la viscosidad de la emulsión y a una reducción del movimiento molecular por un mayor entrecruzamiento (Lopes da Silva *et al.*, 1992); así, a la emulsión 80-20 GM-MC le tomó más tiempo pasar de la región Newtoniana-Plateau a la región pseudoplástica, lo cual representa una mayor resistencia de su estructura a la caída de viscosidad tras incrementar la velocidad de corte. El parámetro “*m*” del modelo de Cross permitió determinar la pseudoplasticidad de los fluidos (Cervantes-Martínez *et al.*, 2014), así, las emulsiones GM-MC tuvieron valores de “*m*” cercanos o mayores a uno, por lo tanto fueron clasificadas como fluidos no-Newtonianos de tipo pseudoplástico.

Cuadro 8. Parámetros de modelos de Cross y Carreau de emulsiones de AEL estabilizadas con mezclas GM-MC.

Cross	η_o (Pa s)	η_∞ (Pa s)	λ (s)	<i>m</i>	r^2
90-10 GM-MC	6.73 ± 0.12^b	0.14 ± 0.03^a	22.30 ± 1.07^a	1.33 ± 0.07^a	0.99
80-20 GM-MC	15.96 ± 0.23^a	0.23 ± 0.05^a	26.36 ± 1.00^a	1.24 ± 0.04^a	1.00
Carreau	η_o (Pa s)	η_∞ (Pa s)	λ (s)	<i>N</i>	r^2
90-10 GM-MC	6.50 ± 0.05^b	0.09 ± 0.02^a	43.25 ± 2.39^b	0.44 ± 0.02^a	1.00
80-20 GM-MC	15.12 ± 0.07^a	0.12 ± 0.03^a	51.90 ± 1.47^a	0.42 ± 0.01^a	1.00

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna, por modelo, indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$). GM: goma de mezquite; MC: mucílago de chíá; AEL: aceite esencial de limón; η_o : viscosidad cero a baja velocidad de corte; η_∞ : viscosidad infinita a alta velocidad de corte; λ : tiempo de relajación; *m* y *N* son constantes adimensionales relacionadas con su comportamiento pseudoplástico; r^2 : coeficiente de determinación lineal.

El modelo de Cross ha sido usado para representar el comportamiento reológico de curvas de viscosidad aparente de mucílagos de aloe vera (*Aloe vera barbadensis* Miller) (Cervantes-Martínez *et al.*, 2014) y pitahaya (*Hylocereus undatus*) (García-Cruz *et al.*, 2013). Por otro lado, ambos modelos Cross y Carreau han ajustado adecuadamente a curvas de viscosidad de galactomananas como la goma Tara y la goma de algarrobo (Sittikijyothin *et al.*, 2005).

Por otro lado, la curva de viscosidad de la emulsión de GM (Figura 16) se ajustó al modelo de ley de potencia ($r^2=0.98$) y presentó un comportamiento pseudoplástico atribuido a la relativamente alta concentración del biopolímero en la emulsión (20% w/w), sin embargo, sus valores de η_a cayeron rápido alcanzando su viscosidad Newtoniana infinita a bajos valores de velocidad de corte.

La viscosidad y el tamaño de gota de las emulsiones son características directamente relacionadas, así, una emulsión con alta viscosidad dificulta la movilidad de los biopolímeros a la interfase para su adsorción y la ruptura de las gotas de aceite durante la homogeneización (Piorkowski y McClements, 2014). En este caso, las emulsiones de GM-MC tuvieron valores de viscosidad superiores a los de la emulsión de GM, lo cual se vio reflejado en sus mayores tamaños de gota y en la alta heterogeneidad en su distribución.

3.6 Análisis de microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MC

3.6.1 Contenido de humedad, distribución del tamaño de partícula y morfología

El Cuadro 9 muestra la caracterización de las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. El contenido de humedad de las microcápsulas osciló en el intervalo entre 2.17 y 3.89%.

Cuadro 9. Caracterización de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM.

	Contenido de humedad (%)	D[4,3] (µm)	Aceite Volátil Total Retenido (%)	Eficiencia de Encapsulación (%)
90-10 GM-MC	3.89 ± 0.06 ^a	13.80 ± 0.24 ^b	49.6 ± 1.9 ^a	98.3 ± 1.4 ^a
80-20 GM-MC	3.23 ± 0.02 ^b	18.38 ± 0.45 ^a	51.5 ± 1.7 ^a	98.6 ± 1.3 ^a
GM	2.17 ± 0.14 ^c	9.81 ± 0.12 ^c	42.0 ± 1.0 ^b	96.9 ± 1.7 ^a

Los resultados son promedios ± DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MC: mucílago de chíá; AEL: aceite esencial de limón; D[4,3]: diámetro de partícula volumétrico promedio.

Respecto al diámetro de partícula volumétrico promedio D[4,3], este estuvo en el intervalo de 9.81 a 18.38 µm. Las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC tuvieron mayor tamaño de partícula respecto a las de GM, y hubo diferencia significativa entre ellas ($p \leq 0.05$). Cabe destacar que las microcápsulas 80-20 GM-MC tuvieron un tamaño de partícula de aproximadamente el doble respecto al de las microcápsulas de GM y no presentaron aglomeración. El tamaño de partícula de las microcápsulas está relacionado con el tamaño de gota de la emulsión de entrada, es decir, las microcápsulas de mayor tamaño de partícula se obtienen a partir de emulsiones con mayor tamaño de gota y mayor viscosidad (Carneiro *et al.*, 2013). En este caso, las microcápsulas de GM-MC tuvieron los mayores tamaños de partícula al provenir de emulsiones con grandes tamaños de gota y alta viscosidad.

En la Figura 17 se muestra la distribución del tamaño de partícula de las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas de GM-MC y GM, donde se observó que los tres sistemas de microcápsulas tuvieron un comportamiento de tipo bimodal, sin embargo, al incrementar la concentración de MC en las microcápsulas de GM-MC, la distribución del tamaño de partícula fue más amplia y heterogénea.

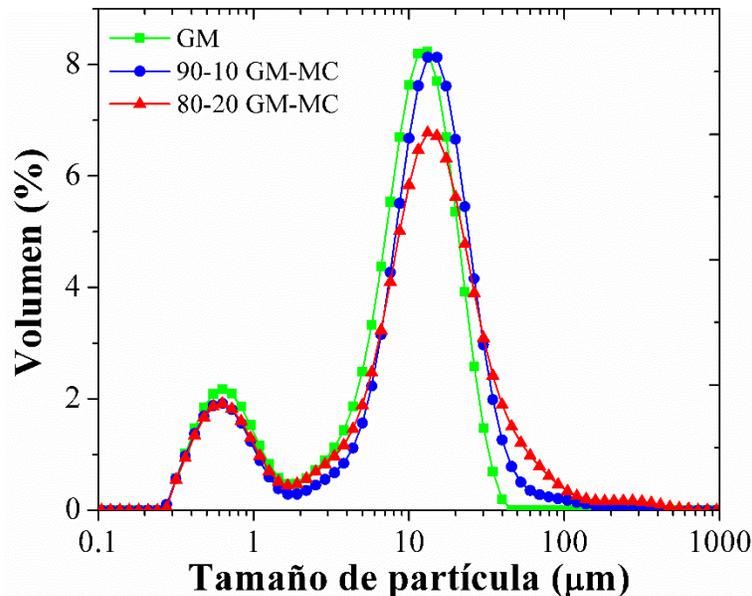


Figura 17. Distribución del tamaño de partícula de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. Los resultados son promedios (n=3).

En la Figura 18 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MC y GM. En las micrografías se observa que a mayor concentración de MC en la mezclas GM-MC, aumentó el tamaño de partícula, por otro lado, las micrografías de las microcápsulas de GM presentaron el menor tamaño de partícula y mayor homogeneidad en su distribución de tamaño de partícula. Cabe destacar que los tres sistemas de microcápsulas tuvieron forma de esferas irregulares y presentaron encogimiento en sus superficies. El fenómeno de encogimiento durante el secado por aspersión está influido por variables como las condiciones de secado, el tipo de material de pared y las características de la emulsión de entrada (Jafari *et al.*, 2008). En este trabajo, los tres sistemas de microcápsulas fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de secado, por lo tanto, el encogimiento se atribuyó a la falta de flexibilidad y resistencia de los materiales de pared ante el fenómeno de inflamamiento (ballooning effect) debido

a la expansión de vapor que provocó el colapso de la membrana polimérica durante el secado por aspersión (Tan *et al.*, 2009).

Las microcápsulas de GM presentaron el fenómeno de encogimiento asociado con el rápido secado por aspersión de las emulsiones de entrada por su baja viscosidad, dicha característica facilitó el flujo al interior del secador (Cortés-Camargo *et al.*, 2017). La adición de MC en las emulsiones GM-MC incrementó considerablemente su viscosidad lo cual retardó el proceso de secado, sin embargo, no fue suficiente para evitar el encogimiento.

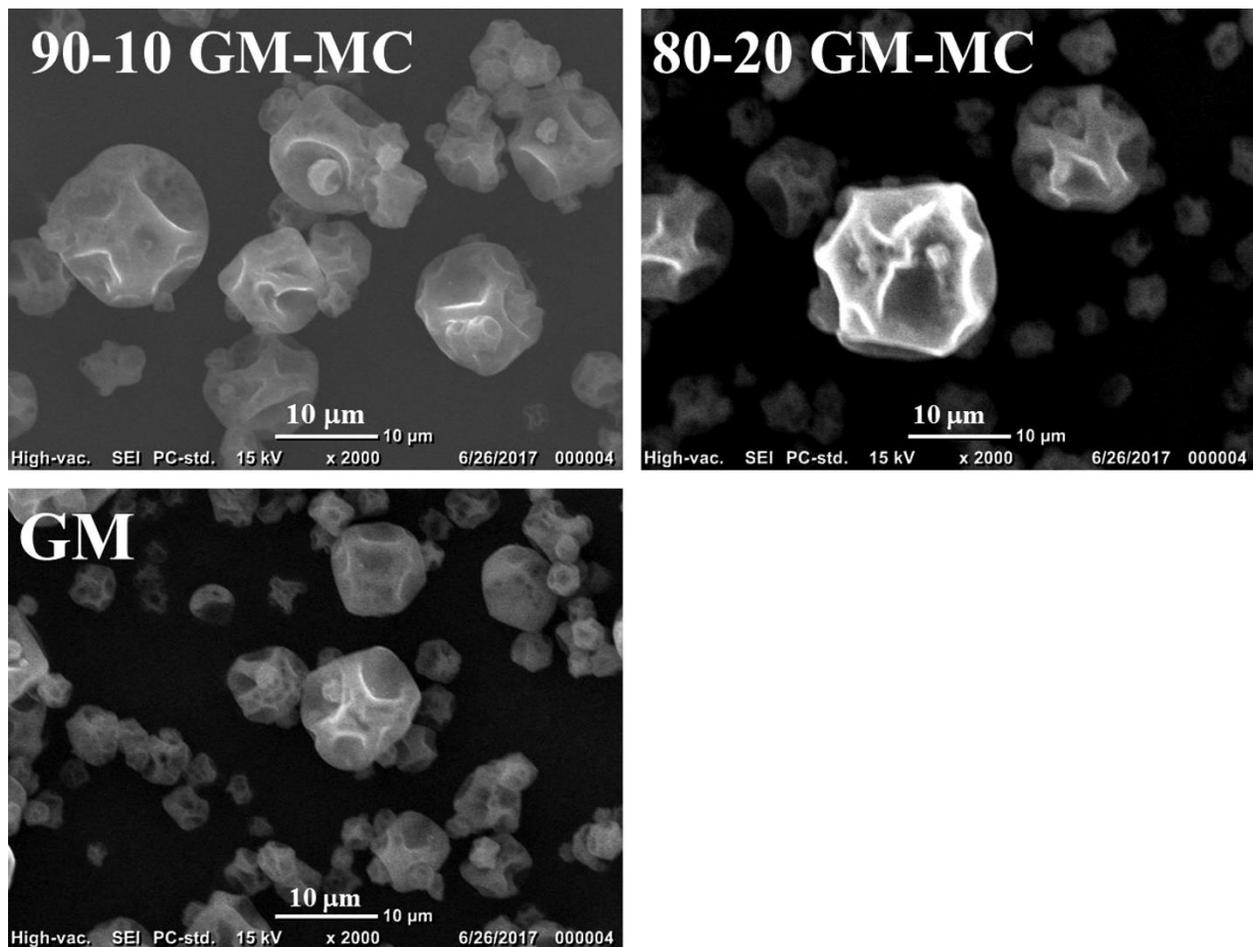


Figura 18. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM, escala: 10 µm.

3.6.2 Aceite volátil total retenido y eficiencia de encapsulación

En el Cuadro 9 se muestra el contenido de aceite volátil total retenido (AVTR) de las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. El contenido de AVTR de las microcápsulas osciló entre 42.0 y 51.5%. Las microcápsulas cubiertas con mezclas GM-MC tuvieron mayor retención

de aceite respecto a las de GM, y entre las mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$). En un estudio anterior, Cortes-Camargo *et al.* (2017) reportaron un contenido de AVTR entre 58.2 y 79.3% en microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas de GM-mucílago de nopal (MN).

El bajo contenido de AVTR de las microcápsulas de las mezclas GM-MC tiene que ver principalmente con las características de sus emulsiones de entrada, las cuales presentaron grandes tamaños de gota y altos valores de viscosidad; dichas características dificultaron la formación de la membrana polimérica alrededor de las grandes gotas de aceite durante el secado por aspersión, así, entre más tiempo fue requerido para la formación de la membrana, hubo mayor pérdida de compuestos volátiles (Soottitantawat *et al.*, 2005). Por otro lado, el contenido de AVTR en las microcápsulas también se ve afectado de manera importante por el tipo de aceite encapsulado (Jafari *et al.*, 2008), sobre todo si se trata de aceites muy volátiles como el AEL empleado en este estudio, cuyos principales componentes son terpenos y terpenoides de bajo peso molecular (Chisholm *et al.*, 2003).

Las microcápsulas de GM tuvieron un bajo contenido de AVTR ($42\% \pm 1$) debido a su baja concentración de sólidos totales (26.6%) en la emulsión, pues en un trabajo previo Cortés-Camargo *et al.* (2017) encontraron que las microcápsulas de GM tuvieron un mayor contenido de AVTR ($74.4\% \pm 1.8$) utilizando 40% de sólidos totales, bajo las mismas condiciones de formulación de emulsión y secado por aspersión, únicamente variando los sólidos totales de la emulsión de entrada. Cabe destacar que la cantidad de sólidos de entrada es muy importante en la retención de compuestos volátiles (Jafari *et al.*, 2008).

En el Cuadro 9 se muestra la eficiencia de encapsulación (*EE*) de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. Los valores de *EE* de las microcápsulas cubiertas con mezclas GM-MC y GM fueron $\geq 96.9\% \pm 1.7$ y no se presentó diferencia significativa entre ellos ($p > 0.05$). Altos valores de *EE* indican que hay poco aceite en la superficie de las microcápsulas (no encapsulado), lo cual es favorable porque incrementa la protección contra la oxidación y disminuye la velocidad de liberación del aceite. La alta *EE* de las microcápsulas de GM-MC podría estar relacionada con las características de sus emulsiones de entrada, ya que su alta viscosidad dificulta la migración de las gotas de aceite a la superficie de la partícula provocando un incremento en la *EE* (Tonon *et al.*, 2011). Además, el MC tiene alta capacidad de formar película, de esta manera protege a las gotas

de la emulsión de su ruptura durante el proceso de atomización por secado por aspersión (Tonon *et al.*, 2012).

Timilsena *et al.* (2016a) utilizaron MC a baja concentración (0.52% w/v) en las emulsiones de entrada para microencapsular aceite de chía por secado por aspersión y obtuvieron un valor de *EE* de $63.1 \pm 1.9\%$, en este caso la baja *EE* pudo estar relacionada con la baja concentración del MC y consecuentemente, con la baja viscosidad de la emulsión de entrada, sin embargo, la *EE* se incrementó hasta $93.9\% \pm 4.6$ cuando se usó un coacervado de MC con aislado de proteína de chía el cual aumentó la viscosidad de la emulsión de entrada.

Por otro lado, la alta *EE* de las microcápsulas de GM, puede estar relacionada con su tamaño de gota pequeño lo cual produce emulsiones más estables. Soottitantawat *et al.* (2003; 2005) y Jafari *et al.* (2008) reportaron que la *EE* incrementa cuando el tamaño de gota de la emulsión decrece y es más estable.

3.6.3 Oxidación del aceite por valor peróxido

La Figura 19 muestra la cinética de oxidación del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM almacenados a 35°C por siete semanas.

El AEL es muy sensible a la oxidación, su contenido de hidroperóxidos (HP) inicial fue de 9.3 ± 1.9 meq de HP/ kg de AEL, sin embargo, este se oxidó rápidamente durante la primera semana de acondicionamiento (183.3 meq de HP/ kg de AEL) y continuó oxidándose hasta alcanzar un valor muy alto de oxidación a la quinta semana (351.2 ± 11.3 meq de HP/ kg de AEL).

La oxidación del AEL se redujo al encapsularlo con las mezclas de GM-MC y GM, por lo que la microencapsulación del aceite representa una alternativa para su protección contra la oxidación, sin embargo, el tipo de material de pared influyó en el nivel de protección. Las microcápsulas de mezclas de GM-MC mostraron una mayor protección contra la oxidación del AEL que las de GM existiendo diferencia significativa ($p \leq 0.05$) en su valor peróxido por semana (Figura 19). Las microcápsulas de 90-10 y 80-20 GM-MC tuvieron un valor peróxido máximo de 91.6 y 90.5 meq de HP/ kg de AEL, respectivamente a la segunda semana, mientras que, las microcápsulas de GM de 203.3 ± 8.5 meq de HP/ kg de AEL a la tercera semana de almacenamiento.

Las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC no mostraron diferencia significativa ($p > 0.05$) en sus valores peróxido por semana, lo cual indica que la concentración de MC en la microcápsula no influyó en la protección del aceite contra la oxidación.

Las microcápsulas de AEL cubiertas con GM tuvieron menor tamaño de partícula, con mayor área superficial (mayor relación superficie - volumen) lo cual incrementó el área de contacto con el oxígeno (Jafari *et al.*, 2008), además, la GM formó películas delgadas a pesar de su alto peso molecular, lo cual propició el acercamiento del aceite a la superficie de la microcápsula y facilitó su reacción con el oxígeno exterior (Soottitantawat *et al.*, 2005).

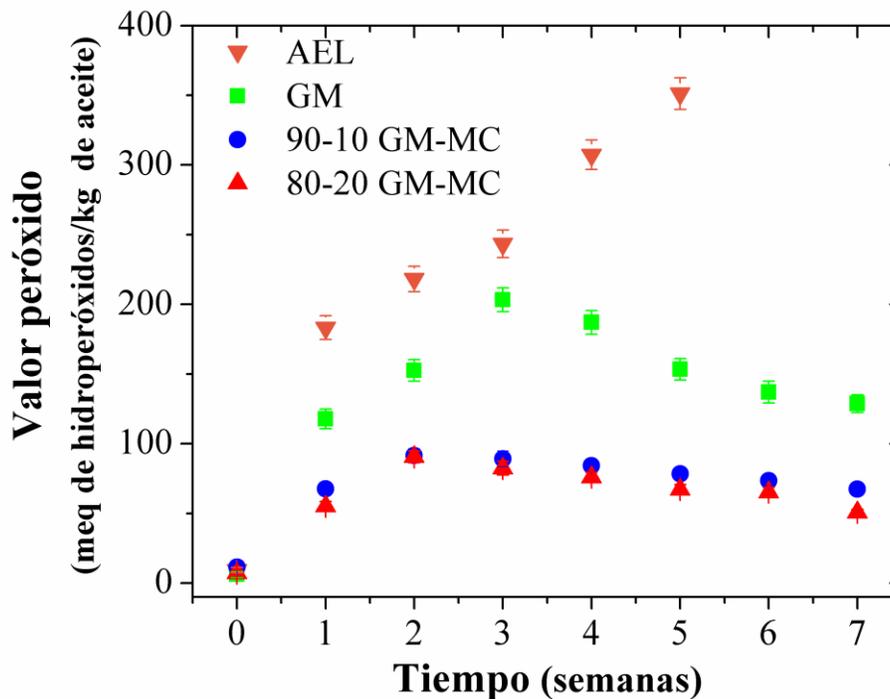


Figura 19. Cinética de oxidación del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM, en almacenamiento por siete semanas a 35°C. Los resultados son promedios (n=3).

Un mayor tamaño de partícula logra una mayor protección del aceite encapsulado ya que la relación superficie - volumen y el área de contacto del aceite con el oxígeno, se reducen (Soottitantawat *et al.*, 2005). Las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC tuvieron un mayor tamaño de partícula y en consecuencia, matrices poliméricas más gruesas por la adición de MC. El MC es un biopolímero de alta viscosidad (Timilsena *et al.*, 2016b) que al contacto con el agua tiende a hincharse ocupando un mayor volumen hidrodinámico. La adición de MC en las microcápsulas GM-MC disminuyó el nivel de oxidación del AEL, sin embargo, no fue suficiente para inhibir la oxidación durante el almacenamiento y esto podría estar relacionado con la morfología superficial de las microcápsulas de GM-MC que presentaron “encogimiento” el cual está asociado a daños en la superficie de las microcápsulas, favoreciendo la permeabilidad del oxígeno (Bae y Lee, 2008).

3.6.3.1 Cinética de oxidación del aceite

El orden de reacción de la formación de hidroperóxidos (HP) por oxidación se determinó para el AEL sin encapsular y el AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM. En el Cuadro 10 se muestra que todos los sistemas evaluados mostraron un mejor ajuste a una cinética de orden cero ($r^2 \geq 0.94$) hasta alcanzar su máxima concentración de HP respecto al tiempo. En estudios de vida de anaquel, las reacciones de orden cero producen una línea recta al graficar un factor de calidad (positivo o negativo) respecto al tiempo, y son independientes de la concentración del reactivo (Han, 2005), es decir, la velocidad de formación de HP es constante con el tiempo e independiente de la concentración del aceite que está reaccionando.

El Cuadro 10 muestra los parámetros cinéticos de oxidación de orden cero para el AEL y el AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM. Las constantes de velocidad de formación de HP (K_{HP}) del AEL sin encapsular y del AEL encapsulado con GM fueron aproximadamente dos veces mayores que las del AEL encapsulado con mezclas de GM-MC, lo cual indicó que las matrices constituidas por las mezclas GM-MC lograron una mayor protección del AEL contra la oxidación. Mayores K_{HP} indican una mayor difusión de oxígeno hacia el aceite (Escalona-García *et al.*, 2016), cabe destacar que las K_{HP} del aceite se redujeron al utilizar como material de pared las mezclas GM-MC, retardando la difusión de oxígeno al interior de la microcápsula.

Cuadro 10. Parámetros de cinética de oxidación de orden cero del AEL y del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM.

	Modelo cinético $C_{HP} = K_{HP}t + C_{HP_0}$	K_{HP} (meq de hidroperóxidos/ kg de aceite • día)	r^2
AEL	$C_{HP} = 11.81t + 12.95$	11.81 ± 0.18^a	0.94
AEL / 90-10 GM-MC	$C_{HP} = 6.19t + 12.74$	6.19 ± 0.35^c	0.94
AEL / 80-20 GM-MC	$C_{HP} = 6.12t + 7.93$	6.12 ± 0.32^c	0.99
AEL / GM	$C_{HP} = 10.17t + 8.90$	10.17 ± 0.34^b	0.94

Los resultados son promedios \pm DE (n=3).

Los resultados con letras diferentes en la misma columna indican diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

GM: goma de mezquite; MC: mucílago de chía; AEL: aceite esencial de limón; C_{HP_0} : valor peróxido inicial al tiempo (t) cero; C_{HP} : valor peróxido al tiempo (t); K_{HP} : constante de velocidad de formación de hidroperóxidos; r^2 : coeficiente de determinación lineal.

Algunos estudios de cinéticas de oxidación con reacciones de orden cero se encontraron en la encapsulación de D-limoneno con diferentes materiales de pared (goma arábica (GA), mezclas GA-maltodextrina y almidón Hi-Cap 100) (Soottitantawat *et al.*, 2004) y en la encapsulación de aceite de chía cubierto con una mezcla de aislado de proteína de suero y goma de mezquite (67-33) (Escalona-García *et al.*, 2016).

3.6.4 Cinética de liberación del aceite encapsulado

Las cinéticas de liberación del AEL encapsulado fueron llevadas a cabo bajo diferentes condiciones de pH y temperatura que simulan las condiciones *in vitro* del tracto gastrointestinal y del procesamiento de alimentos. La liberación del AEL de las microcápsulas fue estudiada en amortiguadores de pH 2.5 y 6.5, a dos temperaturas 37°C (temperatura del cuerpo humano) y 65°C (temperatura de procesamiento de alimentos) (Dima *et al.*, 2016). Para entender los mecanismos de transporte fueron utilizadas ecuaciones cinéticas correspondientes a modelos matemáticos de cero y primer orden, Higuchi y Peppas (Cuadro 11).

La Figura 20a muestra las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas de mezclas GM-MC y GM bajo condiciones de pH=2.5 y 37°C. En este caso se observa que la liberación del aceite fue más rápida en las microcápsulas de GM, seguida por las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC y hubo diferencia significativa entre ellas ($p \leq 0.05$). El modelo de *primer orden* fue el que mejor se ajustó a las tres curvas de liberación de aceite con altos coeficientes de determinación lineal ($r^2 \geq 0.98$) (Cuadro 11). Por otra parte, la ecuación de Peppas permitió calcular el valor del exponente de difusión n el cual clasifica los mecanismos de liberación de la siguiente manera: $n \leq 0.43$ difusión Fickiana (caso I de transporte); $0.43 < n < 0.85$ transporte No-Fickiano o anómalo; $n = 0.85$ cinética de liberación de orden cero (caso II de transporte) (Dima *et al.*, 2016; Siepmann y Peppas, 2001) y $n > 0.89$ tipo de transporte “supra II” (Dash *et al.*, 2010). En este caso, los tres sistemas de microcápsulas siguieron el mecanismo de transporte de tipo *no Fickiano* o *transporte anómalo* donde la liberación del aceite estuvo controlada por el hinchamiento del biopolímero y la difusión del aceite a través de la matriz polimérica (Maderuelo *et al.*, 2011).

La Figura 20b muestra las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas de mezclas GM-MC y GM bajo condiciones de pH=2.5 y 65°C. Cabe destacar que bajo estas condiciones la liberación del aceite total fue muy rápida ya que se dio en un tiempo máximo de 10 min, asimismo, la similitud entre las curvas de liberación de los tres sistemas de microcápsulas permitió determinar que el tipo de material de pared no tuvo efecto sobre la velocidad de liberación del aceite. El

modelo que describió mejor la cinética de liberación del aceite encapsulado con mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC fue el de *primer orden* ($r^2 \geq 0.98$), mientras que, para el aceite encapsulado con GM fue el de *Peppas* ($r^2 = 0.99$) (Cuadro 11). Respecto a sus mecanismos de transporte de liberación del aceite, las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC tuvieron el tipo *no Fickiano o transporte anómalo*, por otro lado, las microcápsulas de GM tuvieron el tipo *supra II* correspondiente a la liberación del aceite por erosión o degradación del biopolímero al contacto con el medio de disolución (Dash *et al.*, 2010; Maderuelo *et al.*, 2011).

La Figura 20c muestra las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas de mezclas GM-MC y GM bajo condiciones de pH=6.5 y 37 °C. La velocidad de liberación del aceite fue más alta en las microcápsulas de GM, seguida de las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC. Las mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC tuvieron curvas de liberación de aceite diferentes pero en el intervalo de 25 a 60 min no hubo diferencia significativa entre ellas ($p > 0.05$). El modelo que mejor describió la cinética de liberación de aceite de las microcápsulas de 80-20 GM-MC y de GM fue el de *Peppas* ($r^2 \geq 0.94$), mientras que, para las microcápsulas de 90-10 GM-MC fue el modelo de *primer orden* ($r^2 = 0.84$) (Cuadro 11). Respecto a sus mecanismos de transporte de liberación de aceite, las microcápsulas de 80-20 GM-MC tuvieron el mecanismo *no Fickiano o anómalo*, las microcápsulas de GM el tipo *supra II* y las microcápsulas de 90-10 GM-MC el tipo *Fickiano* donde la tasa de liberación está controlada únicamente por el proceso de difusión (Dima *et al.*, 2016).

La Figura 20d muestra las cinéticas de liberación del AEL de las microcápsulas de GM-MC y GM bajo condiciones de pH=6.5 y 65°C. La liberación del aceite fue más rápida utilizando las microcápsulas de GM, seguidas de las microcápsulas 90-10 y 80-20 GM-MC. En este caso, las curvas de liberación de aceite de las dos mezclas GM-MC fueron muy parecidas y no se presentó diferencia significativa ($p > 0.05$) entre ellas en la mayor parte del tiempo estudiado. El modelo que mejor describió la cinética de liberación de aceite de las microcápsulas de 90-10 y 80-20 GM-MC fue el de *primer orden* ($r^2 \geq 0.92$), mientras que, para las microcápsulas de GM fue el de *Higuchi* ($r^2 = 0.95$) (Cuadro 11). Respecto a los mecanismos de transporte de liberación de aceite, los tres sistemas de microcápsulas tuvieron el tipo *no Fickiano o anómalo*.

Cuadro 11. Parámetros de cinética de liberación del AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM, a diferentes condiciones de pH y temperatura.

pH=2.5, 37°C			
Modelo matemático	90-10 GM-MC	80-20 GM-MC	GM
Orden cero	$Q= 7.27t + 20.22$ ($r^2=0.77$)	$Q= 2.32t + 24.46$ ($r^2=0.76$)	$Q= 15.41t + 24.18$ ($r^2=0.79$)
Primer orden	$\ln(Q-100)= -0.41t + 4.79$ ($r^2=0.98$)	$\ln(Q-100)= -0.09t + 4.62$ ($r^2=0.99$)	$\ln(Q-100)= -0.77t + 4.78$ ($r^2=0.98$)
Higuchi	$Q= 31.37t^{1/2} - 3.66$ ($r^2=0.91$)	$Q= 17.68t^{1/2} - 1.82$ ($r^2=0.94$)	$Q= 43.07t^{1/2} + 3.75$ ($r^2=0.97$)
Peppas	$\ln Q= 0.75\ln t + 2.90$ ($r^2=0.90$)	$\ln Q= 0.75\ln t + 2.17$ ($r^2=0.93$)	$\ln Q= 0.46\ln t + 3.87$ ($r^2=0.94$)
pH=2.5, 65°C			
Modelo matemático	90-10 GM-MC	80-20 GM-MC	GM
Orden cero	$Q= 9.09t + 20.93$ ($r^2=0.85$)	$Q= 8.22t + 20.29$ ($r^2=0.82$)	$Q= 13.31t + 4.09$ ($r^2=0.97$)
Primer orden	$\ln(Q-100)= -0.3t + 4.56$ ($r^2=1.0$)	$\ln(Q-100)= -0.42t + 4.82$ ($r^2=0.98$)	$\ln(Q-100)= -0.45t + 5.03$ ($r^2=0.89$)
Higuchi	$Q= 32.56t^{1/2} + 1.4$ ($r^2=0.98$)	$Q= 32.4t^{1/2} - 1.82$ ($r^2=0.95$)	$Q= 39.76t^{1/2} - 14.07$ ($r^2=0.93$)
Peppas	$\ln Q= 0.51\ln t + 3.49$ ($r^2=0.97$)	$\ln Q= 0.66\ln t + 3.16$ ($r^2=0.91$)	$\ln Q= 0.94\ln t + 2.77$ ($r^2=0.99$)
pH=6.5, 37°C			
Modelo matemático	90-10 GM-MC	80-20 GM-MC	GM
Orden cero	$Q= 1.11t + 55.97$ ($r^2=0.35$)	$Q= 1.6t + 34.68$ ($r^2=0.66$)	$Q= 15.33t + 7.71$ ($r^2=0.93$)
Primer orden	$\ln(Q-100)= -0.09t + 3.79$ ($r^2=0.84$)	$\ln(Q-100)= -0.13t + 4.83$ ($r^2=0.82$)	$\ln(Q-100)= -0.61t + 5.05$ ($r^2=0.93$)
Higuchi	$Q= 11.62t^{1/2} + 34.11$ ($r^2=0.64$)	$Q= 14.87t^{1/2} + 8.08$ ($r^2=0.90$)	$Q= 43.28t^{1/2} - 11.55$ ($r^2=0.93$)
Peppas	$\ln Q= 0.31\ln t + 3.6$ ($r^2=0.69$)	$\ln Q= 0.53\ln t + 2.77$ ($r^2=0.94$)	$\ln Q= 0.95\ln t + 2.95$ ($r^2=0.95$)
pH=6.5, 65°C			
Modelo matemático	90-10 GM-MC	80-20 GM-MC	GM
Orden cero	$Q= 2.2t + 28.4$ ($r^2=0.73$)	$Q= 1.46t + 37.08$ ($r^2=0.6$)	$Q= 14.36t + 18.15$ ($r^2=0.84$)
Primer orden	$\ln(Q-100)= -0.08t + 4.49$ ($r^2=0.98$)	$\ln(Q-100)= -0.06t + 4.3$ ($r^2=0.92$)	$\ln(Q-100)= -0.88t + 5.2$ ($r^2=0.93$)
Higuchi	$Q= 17.02t^{1/2} + 2.63$ ($r^2=0.93$)	$Q= 13.95t^{1/2} + 11.49$ ($r^2=0.86$)	$Q= 42.54t^{1/2} - 3.26$ ($r^2=0.95$)
Peppas	$\ln Q= 0.63\ln t + 2.54$ ($r^2=0.93$)	$\ln Q= 0.58\ln t + 2.63$ ($r^2=0.84$)	$\ln Q= 0.68\ln t + 3.45$ ($r^2=0.92$)

GM: goma de mezquite; MC: mucílago de chíá; AEL: aceite esencial de limón; Q : porcentaje de aceite liberado acumulado; t : tiempo; r^2 : coeficiente de determinación lineal.

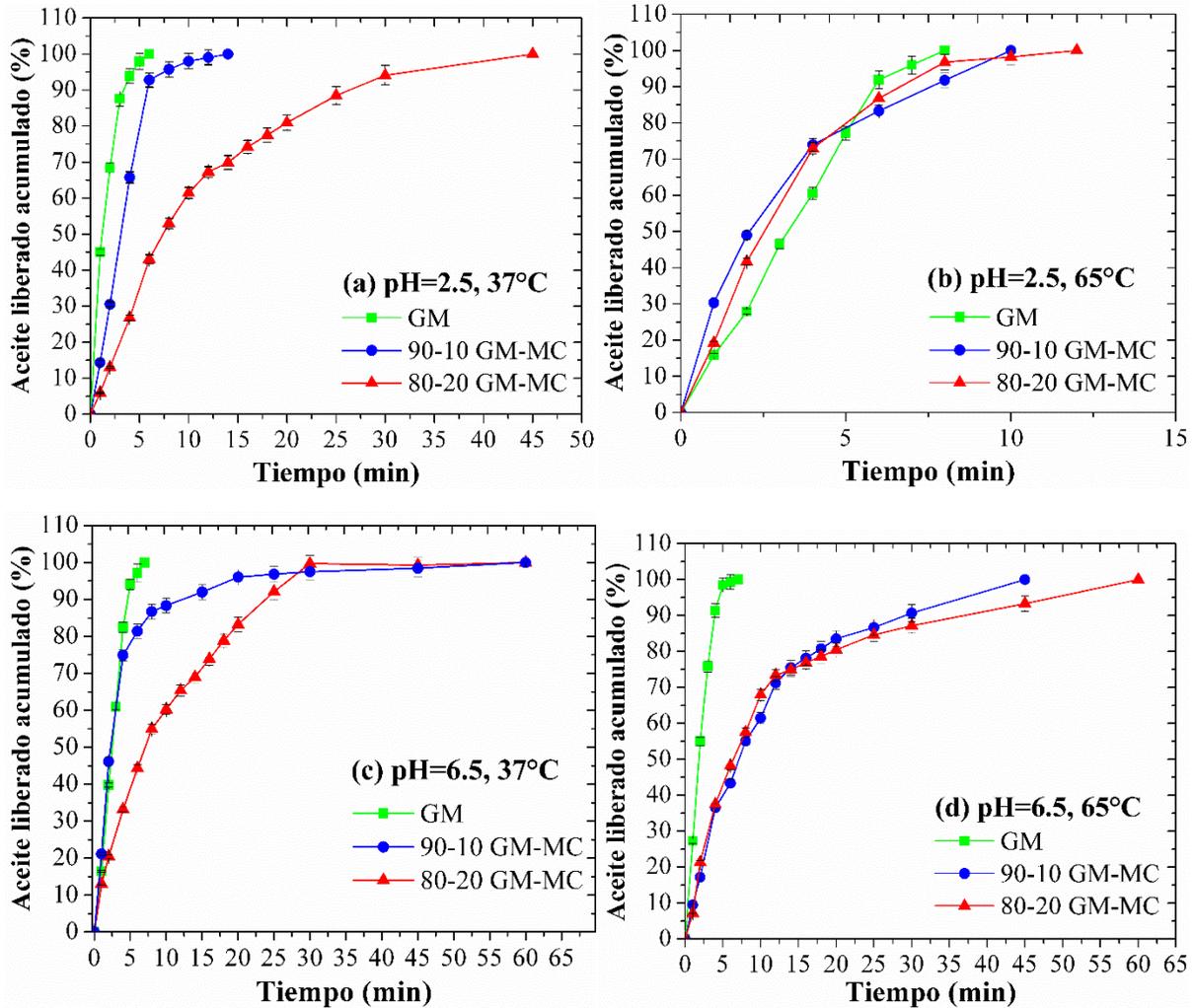


Figura 20. Cinética de liberación de AEL encapsulado con mezclas GM-MC y GM usando diferentes condiciones de pH (2.5 y 6.5) y temperatura (37°C y 65°C). Los resultados son promedios (n=3).

La adición de MC en las microcápsulas GM-MC tuvo efecto sobre la velocidad de liberación del AEL ya que a mayor concentración de MC en la mezcla GM-MC, la velocidad de liberación del aceite fue más lenta (Figuras 20a, c y d). En las microcápsulas de GM, la liberación de aceite estuvo controlada por la alta solubilidad en agua de la GM lo cual provocó su inmediata erosión y rápida liberación del aceite.

A mayor concentración de MC en las microcápsulas GM-MC, mayor tamaño de partícula y mayor viscosidad de las microcápsulas rehidratadas, así como, una capa de gel más robusta alrededor de la microcápsula. Entre más gruesa es la capa de gel, se disminuye la porosidad del material de pared, lo cual dificulta la salida del aceite reduciendo su velocidad de liberación.

Por otro lado, las características del compuesto activo también son importantes en su cinética de liberación. El AEL está constituido por terpenos y terpenoides de bajo peso molecular lo cual facilitó su difusión al exterior de la microcápsula.

Las condiciones que favorecieron la liberación rápida del aceite de las microcápsulas 90-10 GM-MC fueron pH=2.5 a 37°C y 65°C, de las microcápsulas 80-20 GM-MC fueron pH=2.5, 65°C y de las microcápsulas de GM fueron pH=2.5, 37°C, por lo tanto, la condición ácida (pH=2.5) favoreció la liberación del aceite. Es probable que a valores de pH bajos esté ocurriendo una disminución de la carga negativa de los biopolímeros lo cual conlleva a una menor viscosidad y menor resistencia del gel lo cual promueve la liberación del compuesto activo (Maderuelo *et al.*, 2011).

En la Figura 20 se observa que las diferentes curvas de liberación del aceite pasan por dos fases, una primera fase conocida como efecto ráfaga (burst effect) en donde un porcentaje considerable de aceite es liberado al contacto con el medio de disolución en un periodo de tiempo relativamente corto, y una segunda fase de liberación de aceite más lenta y constante (Maderuelo *et al.*, 2011). El efecto ráfaga puede deberse a que las moléculas de aceite se encuentran adsorbidas cerca de la superficie de la microcápsula, así, tomando en cuenta que la velocidad de disolución del biopolímero cerca de la superficie es alta, la cantidad de aceite liberado también es alta (Hosseini *et al.*, 2013). En este caso, el efecto ráfaga fue más evidente en las microcápsulas de GM por su tamaño de partícula pequeño y su matriz polimérica delgada. La adición de MC en las microcápsulas de GM-MC permitió retardar la liberación del AEL, evitando el efecto ráfaga representativo de las microcápsulas de GM.

La diferencia en la velocidad de liberación del aceite de los distintos materiales de pared podría ser útil al aplicar las microcápsulas de AEL en el desarrollo de alimentos, es decir, las microcápsulas de AEL cubiertas con GM-MC podrían prolongar la liberación y percepción del sabor limón en la boca, mientras que, las microcápsulas de GM podrían utilizarse en la preparación de bebidas instantáneas en polvo, ya que al contacto con agua se solubilizarían y liberarían inmediatamente el AEL (saborizante) al medio.

3.6.5 Análisis térmico

El análisis calorimétrico se usó para determinar las transiciones térmicas del material durante el calentamiento en presencia de una atmósfera inerte. La Figura 21a muestra los termogramas del análisis calorimétrico de las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. A temperaturas menores de 110°C se identificaron picos endotérmicos correspondientes a la pérdida de humedad por agua libre, asimismo, cerca de los 250°C se encontraron picos endotérmicos atribuidos a la remoción de agua ligada (Timilsena *et al.*, 2016b) o posibles transiciones de fase de los biopolímeros como la fusión. Los picos exotérmicos más pronunciados de las microcápsulas de AEL se encontraron a temperaturas altas, es decir, el de 90-10 GM-MC a 317.2°C, el de 80-20 GM-MC a 318.2°C y el de la GM a 317.3°C. Estos picos exotérmicos se presentan por la descomposición de los biopolímeros por pirólisis de polisacáridos y proteínas tras la ruptura de enlaces glucosídicos y peptídicos (González-Campos *et al.*, 2009). De-Campo *et al.* (2017) realizaron nanocápsulas de aceite de semilla de chía cubiertas con MC y encontraron un pico endotérmico y un pico exotérmico en ~100°C y ~300°C, respectivamente.

El análisis termogravimétrico es usado para evaluar la pérdida de masa del material en función de la temperatura y conocer su estabilidad térmica (Hosseini *et al.*, 2013). En la Figura 21b se muestran los termogramas obtenidos por análisis termogravimétrico de las microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM. Los tres sistemas de microcápsulas tuvieron un bajo contenido de humedad, por lo que a temperaturas menores a 200°C sólo tuvieron una pérdida de masa menor al 5% la cual se atribuyó principalmente a la evaporación del agua libre y en el intervalo de 250°C a 350°C se observó una pérdida de masa considerable ~57%, debido a la descomposición de los biopolímeros en compuestos de menor peso molecular. De-Campo *et al.* (2017) utilizaron nanocápsulas de aceite de semilla de chía cubiertas con MC y encontraron una pérdida de masa de ~30% a 350°C.

En las Figuras 21a y 21b se observa que los termogramas de las mezclas 90-10 y 80-20 GM-MC, y de la GM son muy parecidos entre sí. Los tres sistemas de microcápsulas de AEL mostraron alta estabilidad térmica ya que su descomposición se presentó a altas temperaturas (superiores a 250°C), por lo tanto, las mezclas de GM-MC pueden ser empleadas como materiales de pared en la protección de aceites evitando su volatilización y oxidación durante un proceso de calentamiento a través de un amplio intervalo de temperaturas.

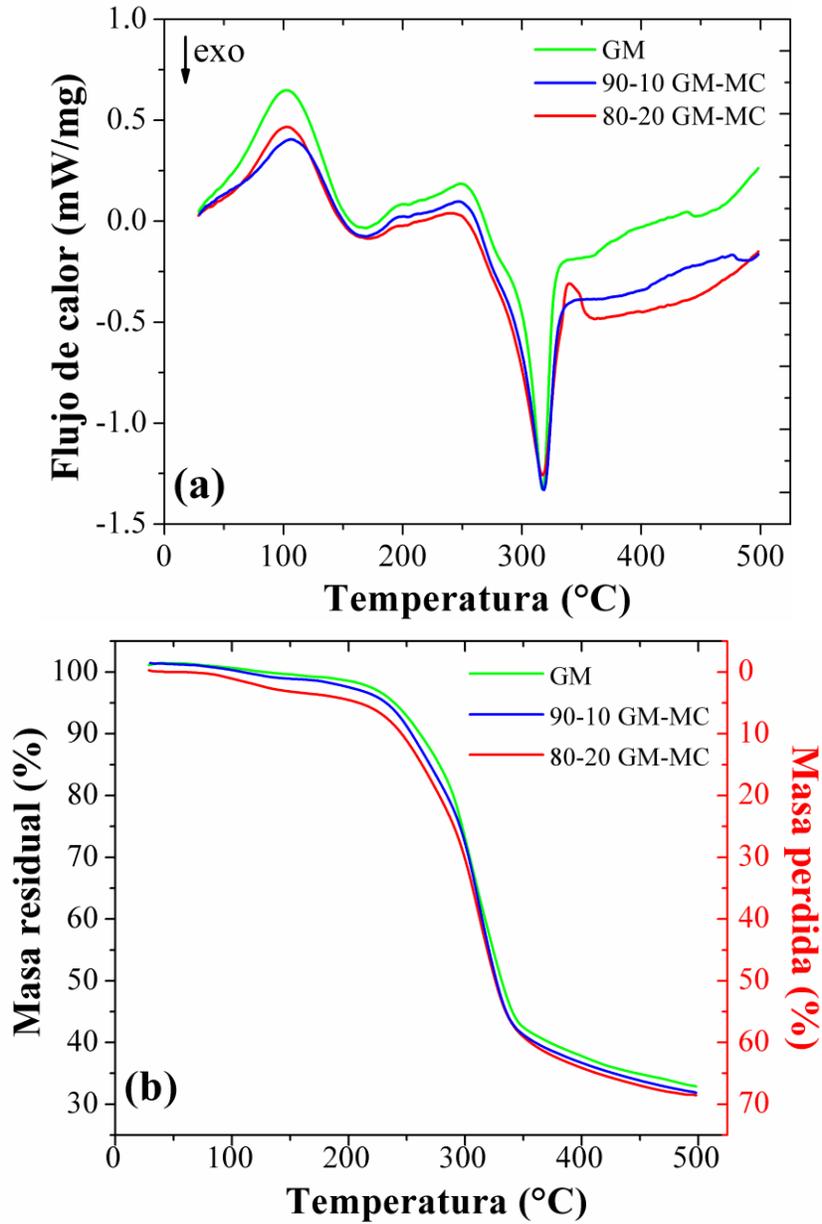


Figura 21. Termogramas de microcápsulas de AEL cubiertas con mezclas GM-MC y GM obtenidos por (a) análisis calorimétrico y (b) análisis termogravimétrico mediante calorimetría diferencial de barrido, a una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera de N_2 .

CONCLUSIONES

Las dispersiones acuosas de las mezclas GM-MN tuvieron mayor estabilidad electrostática que los biopolímeros individuales. Las curvas de viscosidad mostraron que a mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, se obtuvieron mayores valores de viscosidad aparente, asimismo, las dispersiones GM-MN al 30% (w/w) mostraron un comportamiento viscoelástico de tipo fluido o viscoso por lo que fueron capaces de fluir. Por otro lado, las mezclas GM-MN mostraron estabilidad térmica, fueron solubles en agua y tuvieron la capacidad de retener agua y aceite, dichas características están relacionadas con sus propiedades funcionales.

Las propiedades emulsionantes mejoraron a mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN, por el contrario, las propiedades espumantes mejoraron a mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN, de esta manera, la variación en las proporciones de las mezclas GM-MN modificó sus propiedades funcionales.

El estudio de las características fisicoquímicas y de las propiedades funciones de las mezclas GM-MN permitió determinar que este sistema de aditivos, en diferentes proporciones, puede ser aplicado como agente emulsionante en la preparación de emulsiones y como material de pared en la microencapsulación por secado por aspersion.

El estudio de las emulsiones y las microcápsulas del aceite esencial de limón (AEL) cubiertas con mezclas de GM – mucílago permitió identificar que los tipos de biopolímeros y sus proporciones en las mezclas, influyen sobre las características de la emulsión (tamaño de gota y viscosidad aparente) y sobre las características de las microcápsulas (tamaño de partícula, morfología y eficiencia de encapsulación), las cuales a su vez ejercen un efecto sobre el contenido de aceite volátil total retenido (rendimiento), la estabilidad oxidativa del aceite (tiempo de vida de anaquel) y la velocidad de liberación del aceite de la microcápsula.

Las emulsiones estabilizadas con mayor concentración de GM en las mezclas GM-MN tuvieron menores tamaños de gota y menores valores de viscosidad aparente esto debido a que la GM tiene una estructura compacta, en consecuencia, sus microcápsulas tuvieron pequeños tamaños de partícula, con un alto contenido de aceite volátil total retenido, pero con una deficiente protección del aceite en contra de la oxidación probablemente debido al encogimiento de las microcápsulas lo cual pudo provocarles daño superficial, y a sus bajos valores de eficiencia de encapsulación.

Las emulsiones estabilizadas con mayor concentración de MN en las mezclas GM-MN tuvieron mayores tamaños de gota y mayores valores de viscosidad aparente, y sus microcápsulas tuvieron mayores tamaños de partícula, mayores valores de eficiencia de encapsulación y mayor estabilidad oxidativa del aceite. La mayor protección del aceite en contra de la oxidación se atribuye al MN el cual formó una estructura extendida que permitió una mejor cobertura de las gotas de aceite, con una matriz polimérica más gruesa y una superficie de microcápsula lisa, libre de hoyos o grietas.

Las emulsiones estabilizadas con mayor concentración de MC en las mezclas GM-MC tuvieron mayores tamaños de gota y mayores valores de viscosidad aparente y luego de ser secadas, las microcápsulas presentaron mayores tamaños de partícula las cuales tienden a tener mayor grosor de su matriz polimérica y menor área superficial en contacto con el oxígeno, además, presentaron altos valores de eficiencia de encapsulación, por lo tanto, lograron una mayor estabilidad oxidativa del aceite respecto a las microcápsulas de GM control. Asimismo, una mayor concentración de MC en las microcápsulas de GM-MC contribuyó a la reducción en la velocidad de liberación del AEL, ya que el MC al contacto con el agua se hinchó y formó una capa robusta alrededor de la microcápsula que dificultó la salida del aceite. El control en la velocidad de liberación del aceite será útil en la aplicación de las microcápsulas de AEL en el desarrollo de alimentos, pues puede influir en el aspecto sensorial y tecnológico del producto.

Finalmente, las mezclas GM-MN y GM-MC se proponen como nuevos sistemas de aditivos, con interesantes propiedades emulsionantes y encapsulantes para la microencapsulación de aceites esenciales y desarrollo de productos por la industria alimentaria.

REFERENCIAS

- Acedo-Carrillo, J.I., Rosas-Durazo, A., Herrera-Urbina, R., Rinaudo, M., Goycoolea, F.M., Valdez, M.A. (2006). Zeta potential and drop growth of oil in water emulsions stabilized with mesquite gum. *Carbohydrate Polymers*, 65, 327–336.
- Alpizar-Reyes, E., Carrillo-Navas, H., Gallardo-Rivera, R., Varela-Guerrero, V., Alvarez-Ramirez, J., Pérez-Alonso, C. (2017). Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. *Journal of Food Engineering*, 209, 68-75.
- Alves, S.F., Borges, L.L., Dos Santos, T.O., De Paula, J.R., Conceição, E.C., Bara, M.T.F. (2014). Microencapsulation of essential oil from fruits of *Pterodon emarginatus* using gum arabic and maltodextrin as wall materials: Composition and stability. *Drying Technology*, 32, 96–105.
- Amid, B.T., Mirhosseini, H. (2012). Optimisation of aqueous extraction of gum from durian (*Durio zibethinus*) seed: A potential, low cost source of hydrocolloid. *Food Chemistry*, 132, 1258–1268.
- Asbahani, A.E., Miladi, K., Badri, W., Sala, M., Aït Addi, E.H., Casabianca, H., Mousadik, A.E., Hartmann, D., Jilale, A., Renaud, F.N.R., Elaissari, A. (2015). Essential oils: From extraction to encapsulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 483, 220–243.
- Bae, E.K., Lee, S.J. (2008). Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. *Journal of Microencapsulation*, 25, 549–560.
- Bakry, A.M., Fang, Z., Ni, Y., Cheng, H., Chen, Y.Q., Liang, L. (2016). Stability of tuna oil and tuna oil/peppermint oil blend microencapsulated using whey protein isolate in combination with carboxymethyl cellulose or pullulan. *Food Hydrocolloids*. 60, 559–571.
- Beristain, C.I., García, H.S., Vernon-Carter, E.J. (2001). Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elettaria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *LWT-Food science and technology*, 34, 398–401.
- Beristain, C.I., Vernon-Carter, E.J. (1994). Utilization of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*, 12(7), 1727-1733.
- Beristain, C.I., Vernon-Carter, E.J. (1995). Studies on the interaction of arabic (*Acacia senegal*) and mesquite (*Prosopis juliflora*) gums as emulsion stabilizing agents for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*, 13, 455-461.
- Bringas-Lantigua, M., Expósito-Molina, I., Reineccius, G.A., López-Hernández, O., Pino, J.A. (2011). Influence of spray-dryer air temperatures on encapsulated mandarin oil. *Drying Technology*, 29, 520–526.
- Bringas-Lantigua, M., Valdés, D., Pino, J.A. (2012). Influence of spray-dryer air temperatures on encapsulated lime essential oil. *International Journal of Food Science and Technology*, 47, 1511–1517
- Capitani M.I., Corzo-Rios, L.J., Chel-Guerrero, L.A., Betancur-Ancona D.A., Nolasco, S.M., Tomás, M.C. (2015). Rheological properties of aqueous dispersions of chia (*Salvia hispanica* L.) mucilage. *Journal of Food Engineering*, 149, 70-77.
- Capitani, M.I., Ixtaina, V.Y., Nolasco, M.S., Tomás, M.C. (2013). Microstructure, chemical composition and mucilage exudation of chia (*Salvia hispanica* L.) nutlets from Argentina. *Journal of the Science of Food and Agriculture*.

- Capitani, M.I., Matus-Basto, A., Ruiz-Ruiz, J.C., Santiago-García, J.L., Betancur-Ancona, D.A., Nolasco, S.M., Tomas, M.C., Segura-Campos, M.R. (2016). Characterization of biodegradable films based on *Salvia hispanica* L. protein and mucilage. *Food and Bioprocess Technology*, 9, 1276–1286.
- Carneiro, H.C.F., Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D. (2013). Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials. *Journal of Food Engineering*, 115, 443–451.
- Carreau, P.J. (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the Society of Rheology*, 16, 99–127.
- Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Simões, J., Teixeira, J.A., Domingues, M.R.M., Coimbra, M.A., Vicente, A.A. (2011). Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. *Carbohydrate Polymers*, 83, 179–185.
- Cervantes-Martínez, C.V., Medina-Torres, L., González-Laredo, R.F., Calderas, F., Sánchez-Olivares, G., Herrera-Valencia, E.E., Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzman, N.E., Rodríguez-Ramírez, J. (2014). Study of spray drying of the *Aloe vera* mucilage (*Aloe vera barbadensis* Miller) as a function of its rheological properties. *LWT-Food Science and Technology*, 55, 426–435.
- Chisholm, M.G., Wilson, M.A., Gaskey, G.M. (2003). Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia* Swingle). *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 106–115.
- Coorey, R., Tjoe, A., Jayasena, V. (2014). Gelling properties of chia seed and flour. *Journal of Food Science*, 79, E859–E866.
- Cortés-Camargo, S., Cruz-Olivares, J.E., Barragán-Huerta, B., Dublán-García, O., Román-Guerrero, A., Pérez-Alonso, C. (2017). Microencapsulation by spray drying of lemon essential oil: Evaluation of mixtures of mesquite gum – nopal mucilage as new wall materials. *Journal of Microencapsulation*, 34(4), 395–407.
- Costa-Garcia, L.C., Tonon, R.V., Hubinger, M.D. (2012). Effect of homogenization pressure and oil load on the emulsion properties and the oil retention of microencapsulated basil essential oil (*Ocimum basilicum* L.). *Drying Technology*, 30, 1413–1421.
- Cross, M.M. (1965). Rheology of non Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, 20, 417–437.
- Dakia, P.A., Blecker, C., Roberta, C., Watheleta, B., Paqueta, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22(5), 807–818.
- Dash, S., Narasimha-Murthy, P., Nath, L., Chowdhury, P. (2010). Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 67(3), 217–223.
- De-Campo, C., Pereira dos Santos, P., Hass-Costa, T.M., Paese, K., Stanisçuaski-Guterres, S., de Oliveira-Rios, A., Hickmann-Flôres, S. (2017). Nanoencapsulation of chia seed oil with chia mucilage (*Salvia hispanica* L.) as wall material: Characterization and stability evaluation. *Food Chemistry*, 234, 1–9.
- Dickinson, E. (2009.) Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23, 1473-1482.
- Dima, C., Pătrașcu, L., Cantaragiu, A., Alexe, P., Ștefan, D. (2016). The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of *Coriandrum sativum* L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules. *Food Chemistry*, 195, 39–48.

- Doublier, J-L., Garnier, C., Renard, D., Sanchez, C. (2000). Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 202–214.
- Escalona-García, L.A., Pedroza-Islas, R., Natividad, R., Rodríguez-Huezo, M.E., Carrillo-Navas, H., Pérez-Alonso, C. (2016). Oxidation kinetics and thermodynamic analysis of chia oil microencapsulated in a whey protein concentrate-polysaccharide matrix. *Journal of Food Engineering*, 175, 93–103.
- Espinosa-Andrews, H., Enríquez-Ramírez, K.E., García-Márquez, E., Ramírez-Santiago, C., Lobato-Calleros, C., Vernon-Carter, E.J. (2013). Interrelationship between the zeta potential and viscoelastic properties in coacervates complexes. *Carbohydrate Polymers*, 95, 161–166.
- Evans, M., Ratcliffe, I., Williams, P.A. (2013). Emulsion stabilization using polysaccharide – protein complexes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 18, 272–282.
- Freitas, F., Alves, V.D., Carvalheira, M., Costa, N., Oliveira, R., Reis, M.A.M. (2009). Emulsifying behaviour and rheological properties of the extracellular polysaccharide produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on glycerol byproduct. *Carbohydrate Polymers*, 78, 549–556.
- García, Ma.C., Alfaro, Ma.C., Calero, N., Muñoz, J. (2014). Influence of polysaccharides on the rheology and stabilization of α -pinene emulsions. *Carbohydrate Polymers*, 105, 177–183.
- García-Cruz, E.E., Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L.L., Medina-Torres, L. (2013). Rheological and physical properties of spray-dried mucilage obtained from *Hylocereus undatus* cladodes. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 394–402.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40(9), 1107–1121.
- Goh, K.K.T., Matia-Merino, L., Chiang, J.H., Quek, R., Soh, S.J.B., Lentle, R.G. (2016). The physico-chemical properties of chia seed polysaccharide and its microgel dispersion rheology. *Carbohydrate Polymers*, 149, 297–307.
- González-Campos, J.B., Prokhorov, E., Luna-Bárceñas, G., Fonseca-García, A., Sánchez, I.C. (2009). Dielectric relaxations of chitosan: the effect of water on the α -relaxation and the glass transition temperature. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47, 2259–2271.
- Gotoh, N., Miyake, S., Takei, H., Sasaki, K., Okuda, S., Ishinaga, M., Wada, S. (2011). Simple method for measuring the peroxide value in a colored lipid. *Food Analytical Methods*, 4, 525–530.
- Goyal, A., Sharma, V., Sihag, M.K., Tomar, S.K., Arora, S., Sabikhi, L., Singh, A.K. (2015). Development and physico-chemical characterization of microencapsulated flaxseed oil powder: A functional ingredient for omega-3 fortification. *Powder Technology*, 286, 527–537.
- Guiotto, E.N., Capitani, M.I., Nolasco, S.M., Tomás, M.C. (2016). Stability of oil-in-water emulsions with sunflower (*Helianthus annuus* L.) and chia (*Salvia hispanica* L.) by-products. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 133–143
- Han, J.H. (2005). *Innovations in Food Packaging*. (1st ed.). Oxford, UK: Elsevier Academic Press.
- Higuchi, T. (1961). Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension. *Journal of Pharmaceutical Science*, 50(10), 874–875.
- Hosseini, S.F., Zandi, M., Rezaei, M., Farahmandghavi, F. (2013). Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and *in vitro* release study. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 50–56.
- Hunter, R.J. (1993). *Introduction of modern colloid science*, Oxford, UK: Oxford University Press.

- Huynh, T.V., Caffin, N., Dykes, G.A., Bhandari, B. (2008). Optimization of the microencapsulation of lemon myrtle oil using response surface methodology. *Drying Technology*, 26, 357–368.
- Hyun, K., Wilhelm, M., Klein, C.O., Cho, K.S., Nam, J.G., Ahn, K.H., Lee, S.J., Ewoldt, R.H., McKinley, G.H. (2011). A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Progress in Polymer Science*, 36(12), 1697–1753.
- Ixtaina, V.Y., Julio, L.M., Wagner, J.R., Nolasco, S.M., Tomas, M.C. (2015). Physicochemical characterization and stability of chia oil microencapsulated with sodium caseinate and lactose by spray-drying. *Powder Technology*, 271, 26–34.
- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., Bhandari, B. (2008). Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. *Drying Technology*, 26, 816–835.
- Jahanbin, K., Moini, S., Gohari, A.R., Emam-Djomeh, Z., Masi, P. (2012). Isolation, purification and characterization of a new gum from *Acanthophyllum bracteatum* roots. *Food Hydrocolloids*, 27, 14–21.
- Jindal, M., Kumar, V., Rana, V., Tiwary, A.K. (2013). Exploring potential new gum source *Aegle marmelos* for food and pharmaceuticals: Physical, chemical and functional performance. *Industrial Crops and Products*, 45, 312–318.
- Jyothi, N.V.N., Prasanna, P.M., Sakarkar, S.N., Prabha, K.S., Ramaiah, P.S., Srawan, G.Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27, 187–197.
- Kaewmanee, T., Bagnasco, L., Benjakul, S., Lanteri, S., Morelli, C.F., Speranza, G., Cosulich, M.E. (2014). Characterisation of mucilages extracted from seven Italian cultivars of flax. *Food Chemistry*, 148, 60–69.
- Karazhiyan, H., Razavi, S.M.A., Phillips, G.O., Fang, Y., Al-Assaf, S., Nishinari, K., Farhoosh, R. (2009). Rheological properties of *Lepidium sativum* seed extract as a function of concentration, temperature and time. *Food Hydrocolloids*, 23, 2062–2068.
- Kaushik, P., Dowling, K., Barrow, C.J., Adhikari, B. (2015). Complex coacervation between flaxseed protein isolate and flaxseed gum. *Food Research International*, 72, 91–97.
- Keawchaon, L., & Yoksan, R. (2011). Preparation characterization and *in vitro* release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84, 163–171.
- Koocheki, A., Taherian, A.R., Bostan, A. (2013). Studies on the steady shear flow behavior and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Research International*, 50(1), 446–456.
- Korsmeyer, R.W., Peppas, N.A. (1981). Macromolecular and modelling aspects of swelling-controlled systems. In *Controlled Release Delivery Systems*, New York. USA: Marcel Dekker, Inc.
- Labuza, T.P. (1984). Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *Journal of Chemical Education*, 61(4), 348-358.
- Lad, V.N., Murthy, Z.V.P. (2013). Rheology of *Aloe barbadensis* Miller: A naturally available material of high therapeutic and nutrient value for food applications. *Journal of Food Engineering*, 115, 279–284.
- León-Martínez, F.M., Méndez-Lagunas, L.L., Rodríguez-Ramírez, J. (2010). Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 81, 864–870.

- León-Martínez, F.M., Rodríguez-Ramírez, J., Medina-Torres, L.L., Méndez-Lagunas, L.L., Bernad-Bernad, M.J. (2011). Effects of drying conditions on the rheological properties of reconstituted mucilage solutions (*Opuntia ficus-indica*). *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 439–445.
- Li, X.Y., Li, D., Wang, L.J., Wu, M., Adhikari, B. (2012). The effect of addition of flaxseed gum on the rheological behavior of mixed flaxseed gum-casein gels. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1214–1220.
- Lin, K.Y., Daniel, J.R., Whistler, R.L. (1994). Structure of chia seed polysaccharide exudate. *Carbohydrate Polymers*, 23, 13–18.
- Lopes da Silva, J.A., Gonçalves, M.P., Rao, M.A. (1992). Rheological properties of high-methoxyl pectin and locust bean gum solutions in steady shear. *Journal of Food Science*, 57(2), 443–448.
- López-Franco, Y.L., Cervantes-Montañón, C.I., Martínez-Robinson, K.G., Lizardi-Mendoza, J., Robles-Ozuna, L.E. (2013). Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). *Food Hydrocolloids*, 30, 656–660.
- Maderuelo, C., Zarzuelo, A., Lanao, J.M. (2011). Critical factors in the release of drugs from sustained release hydrophilic matrices. *Journal of Controlled Release*, 154(1), 2–19.
- McClements, D.J. (2005). *Food emulsions: Principles, practices and techniques* (2nd ed.). Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B., Katthain, R. (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, 14, 417–424.
- Medina-Torres, L., García-Cruz, E.E., Calderas, F., González-Laredo, R.F., Sánchez-Olivares, G., Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzman, N.E., Rodríguez-Ramírez, J. (2013). Microencapsulation by spray drying of gallic acid with nopal mucilage (*Opuntia ficus indica*). *LWT-Food Science and Technology*, 50, 642–650.
- Muñoz, L.A., Aguilera, J.M., Rodríguez-Turienzo, L., Cobos, A., Diaz, O. (2012a). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 111(3), 511–518.
- Muñoz, L.A., Cobos, A., Diaz, O., Aguilera, J.M. (2012b). Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, 108(1), 216–224.
- Niu, F., Niu, D., Zhang, H., Chang, C., Gu, L., Su, Y., Yang, Y. (2016). Ovalbumin/gum arabic-stabilized emulsion: Rheology, emulsion characteristics, and Raman spectroscopic study. *Food Hydrocolloids*, 52, 607–614.
- Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Ponce-Alquicira, E., Vernon-Carter, E.J. (2003). Mesquite gum: Fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees. *Carbohydrate Polymers*, 54, 327–333.
- Pedroza-Islas, R., Macías-Bravo, S., Venon-Carter, E.J. (2002). Oil thermo-oxidative stability and surface oil determination of biopolymer microcapsules. *Revista Mexicana de la Ingeniería Química*, 1, 37–44.
- Pérez-Alonso, C., Báez-González, J.G., Beristain, C.I., Vernon-Carter, E.J., Vizcarra-Mendoza, M.G. (2003). Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 53, 197–203.

- Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J.F., Rodríguez-Huezo, M.E., Báez-González, J.G., Vernon-Carter, E.J. (2008). DSC thermo-oxidative stability of red chili oleoresin microencapsulated in blended biopolymers matrices. *Journal of Food Engineering*, 85, 613–624.
- Piorowski, D.T., McClements, D.J. (2014). Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. *Food Hydrocolloids*, 42, 5–41.
- Ragab, D.D.M., Babiker, E.E., Eltinay, A.H. (2004). Fractionation, solubility and functional properties of cowpea (*Vigna unguiculata*) proteins as affected by pH and/or salt concentration. *Food Chemistry*, 84, 207–212.
- Ré, M.I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying Technology*, 16(6), 1195–1236.
- Reineccius, G.A. (2004). The spray drying of food flavors. *Drying Technology*, 22, 1289–1324.
- Rezaei, A., Nasirpour, A., Tavanai, H. (2016). Fractionation and some physicochemical properties of almond gum (*Amygdalus communis* L.) exudates. *Food Hydrocolloids*, 60, 461–469.
- Rivera-Corona, J.L., Rodríguez-González, F., Rendón-Villalobos, R., García-Hernández, E., Solorza-Feria, J. (2014). Thermal, structural and rheological properties of sorghum starch with cactus mucilage addition. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 806–812.
- Rodea-González, 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, 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.
- Sáenz, C., Sepúlveda, E., Matsuhira, B. (2004). *Opuntia* spp. mucilage's: A functional component with industrial perspectives. *Journal of Arid Environments*, 57, 275–290.
- Salgado-Cruz, M.L.P., Calderón-Domínguez, G., Chanona-Pérez, J., Farrera-Rebollo, R.R., Méndez-Méndez, J.V., Díaz-Ramírez, M. (2013). Chia (*Salvia hispanica* L.) seed mucilage release characterisation. A microstructural and image analysis study. *Industrial Crops and Products*, 51, 453–462.
- Schorsch, C., Garnier, C., Doublier, J-L. (1997). Viscoelastic properties of xanthan/ galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 34, 165–175.
- Sciarini, L.S., Maldonado, F., Ribotta, P.D., Pérez, G.T., León, A.E. (2009). Chemical composition and functional properties of *Gleditsia triacanthos* gum. *Food Hydrocolloids*, 23, 306–313.
- Segura-Campos, M.R., Ciau-Solís, N., Rosado-Rubio, G., Chel-Guerrero, L., Betancur-Ancona, D. (2014). Chemical and functional properties of chia seed (*Salvia hispanica* L.) gum. *International Journal of Food Science*, 1–5.
- Shantha, N.C., Decker, E.A. (1994). Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxide values of food lipids. *Journal of AOAC International*, 77(2), 421–424.
- Siepmann, J., Peppas, N.A. (2001). Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48, 139–157.
- Sittikijyothin, W., Torres, D., Gonçalves, M.P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59, 339–350.

- Soottitantawat, A., Bigeard, F., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., Linko, P. (2005). Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated D-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6, 107–114.
- Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, T., Ohgawara, M., Forssell, P., Partanen, R., Poutanen, K., Linko, P. (2004). Effect of water activity on the release characteristics and oxidative stability of D-limonene encapsulated by spray drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1269–1276.
- Soottitantawat, A., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., Linko, P. (2003). Microencapsulation by spray drying : Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. *Journal of Food Science*, 68, 2256–2262.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. (2nd ed.). East Lansing, MI, USA: Freeman Press.
- Tan, L.H., Chan, L.W., Heng, P.W.S. (2009). Alginate/starch composites as wall material to achieve microencapsulation with high oil loading. *Journal of Microencapsulation*, 26(3), 263–271.
- Techaoei, S., Lumyong, S., Prathumpai, W., Santiarwarn, D., Leelapornpisid, P. (2011). Screening characterization and stabilization of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SCMU106 isolated from soil in northern Thailand. *Asian Journal of Biological Sciences*, 4, 340–351.
- Thanatcha, R., Pranee, A. (2011). Extraction and characterization of mucilage in *Ziziphus mauritiana* Lam. *International Food Research Journal*, 18, 201–212.
- Timilsena, Y.P., Adhikari, R., Barrow, C.J., Adhikari, B. (2016a). Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 347–357.
- Timilsena, Y.P., Adhikari, R., Kasapis, S., Adhikari, B. (2016b). Molecular and functional characteristics of purified gum from Australian chia seeds. *Carbohydrate Polymers*. 136, 128–136.
- Tonon, R.V., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D. (2011). Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, 44(1), 282–289.
- Tonon, R.V., Pedro, R.B., Grosso, C.R.F., Hubinger, M.D. (2012). Microencapsulation of flaxseed oil by spray drying: Effect of oil load and type of wall material. *Drying Technology*, 30, 1491–1501.
- Turgeon, S.L., Beaulieu, M., Schmitt, C., Sanchez, C. (2003). Protein-polysaccharide interactions: Phase-ordering kinetics, thermodynamic and structural aspects. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 401–414.
- Ulkowski, M., Musialik, M., Litwinienko, G. (2005). Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53, 9073-9077.
- Utrilla-Coello, R.G., Hernández-Jaimes, C., Carrillo-Navas, H., González, F., Rodríguez, E., Bello-Pérez, L.A., Vernon-Carter, E.J., Alvarez-Ramirez, J. (2014). Acid hydrolysis of native corn starch: Morphology, crystallinity, rheological and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 103, 596–602.
- 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.

- Vendruscolo, C.W., Ferrero, C., Pineda, E.A.G., Silveira, J.L.M., Freitas, R.A., Jiménez-Castellanos, M.R., Bresolin, T.M.B. (2009). Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method. *Carbohydrate Polymers*, 76, 86–93.
- Vernon-Carter, E.J., Beristain, C.I., Pedroza-Islas, R. (2000). Mesquite gum (*Prosopis* gum). In G. Doxastakis, V. Kiosseoglou (Eds.), *Novel Macromolecules in Food Systems*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. pp. 217-238.
- Vernon-Carter, E.J., Gómez, S.A., Beristain, C.I., Mosqueira, G., Pedroza-Islas, R., Moreno-Terrazas, R.C. (1996). Color degradation and coalescence kinetics of Aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or arabic gums and their blends. *Journal of Texture Studies*, 27, 625–641.
- Vernon-Carter, E.J., Pedroza-Islas, R., Beristain, C.I. (1998). Stability of *Capsicum annum* oleoresin-in-water emulsions containing *Prosopis* and *Acacia* gums. *Journal of Texture Studies*, 29(5), 553–567.
- Wang, Y., Li, D., Wang, L.J., Li, S.J., Adhikari, B. (2010). Effects of drying methods on the functional properties of flaxseed gum powders. *Carbohydrate Polymers*, 81, 128–133.
- Yash-Paul, Manoj, K., Bhupinder, S. (2011). Formulation and *in vitro* evaluation of gastroretentive drug delivery system of cefixime trihydrate. *International Journal of Drug Development & Research*, 3(4), 148-161.
- Zambrano-Zaragoza, M.L., Gutiérrez-Cortez, E., Del Real, A., González-Reza, R.M., Galindo-Pérez, M.J., Quintanar-Guerrero, D. (2014). Fresh-cut Red Delicious apples coating using tocopherol/mucilage nanoemulsion: Effect of coating on polyphenol oxidase and pectin methylesterase activities. *Food Research International*, 62, 974–983.
- Zhong, X.K., Jin, X., Lai, F.Y., Lin, Q.S., Jiang, J.G. (2010). Chemical analysis and antioxidant activities *in vitro* of polysaccharide extracted from *Opuntia ficus indica* Mill cultivated in China. *Carbohydrate Polymers*, 82, 722–727.
- Zohuriaan, M.J., Shokrolahi, F. (2004). Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, 23, 575–579.

ANEXOS

ARTÍCULO CIENTÍFICO 1

JOURNAL OF MICROENCAPSULATION, 2017
VOL. 34, NO. 4, 395–407
<https://doi.org/10.1080/02652048.2017.1338772>



RESEARCH ARTICLE



Microencapsulation by spray drying of lemon essential oil: Evaluation of mixtures of mesquite gum–nopal mucilage as new wall materials

Stefani Cortés-Camargo^a, Julian Cruz-Olivares^a, Blanca E. Barragán-Huerta^b, Octavio Dublán-García^a, Angélica Román-Guerrero^c and César Pérez-Alonso^a

^aFacultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México; ^bDepartamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México; ^cDepartamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México

ABSTRACT

Mesquite gum (MG) and nopal mucilage (NM) mixtures were used for microencapsulation of lemon essential oil (LEO) by spray drying. Emulsions of MG, NM and MG–NM mixtures (25–75, 50–50, 75–25) were evaluated according to the droplet size (1.49–9.16 μm), viscosity and zeta potential (–16.07 to –20.13 mV), and microcapsules were characterised in particle size (11.9–44.4 μm), morphology, volatile oil retention (VOR) (45.9–74.4%), encapsulation efficiency (EE) (70.9–90.6%), oxidative stability and thermal analysis. The higher concentration of MG led to smaller droplet sizes and lower viscosity in the emulsions, and smaller particle sizes with the highest VOR in microcapsules. The higher concentration of NM induced to higher viscosity in the emulsions, and larger particle sizes with the highest values of EE and oxidative stability in microcapsules. This work shows evidence that MG–NM mixtures can have synergic effect in desirable characteristics such as retention and shelf life extension of LEO in microcapsules.

ARTICLE HISTORY

Received 6 March 2017

Revised 30 May 2017

Accepted 1 June 2017

KEYWORDS

Nopal mucilage; mesquite gum; lemon essential oil; microencapsulation; oxidative stability; wall material

Introduction

Microencapsulation by spray drying is widely used in the food industry for the preparation of powder additives such as essential oils and flavours to protect them from factors that may cause their deterioration. It involves the emulsification of a core material, usually a lipid, with a dense solution of wall material such as proteins, starches, gums and maltodextrins, alone or in mixtures, followed by the atomisation and drying of the emulsion (Gharsallaoui et al., 2007). Food technologists constantly are searching for new wall materials for encapsulation of bioactive compounds in order to find interesting alternatives to expensive biopolymers with a limited supply. These new biopolymers must have characteristics such as low cost, authorised grade, accessibility and good functionality (Verdalet-Guzman et al., 2013). According to functionality these must be highly soluble in water, exhibit low viscosity at high concentrations, have high emulsifying activity and form dense adsorbed films around the lipid droplets in order to minimise oxygen diffusion (Bae and Lee, 2008; Pérez-Alonso et al., 2008). The selection of wall material has an effect in the emulsion stability and in

the final characteristics of microcapsules (Rodea-González et al., 2012). A new alternative of wall material is nopal mucilage (NM) from *Opuntia ficus indica*, this mucilage comes from the degradation of pectin substances from nopal cactus cladodes, and it is a mixture of neutral glucans, glycoproteins and an acidic polysaccharide composed of L-arabinose, D-galactose, D-xylose, L-rhamnose and D-galacturonic acid. Rivera-Corona et al. (2014) performed a proximal analysis of NM powder where it was found to be constituted by carbohydrates (66.65 \pm 0.61), protein (6.34 \pm 0.61), ashes (23.19 \pm 0.69), lipids (0.59 \pm 0) and moisture (3.23 \pm 0.39) expressed as g/100 g. NM has a molecular weight ranged from 2.3×10^4 to 3×10^6 Da (León-Martínez et al., 2010) and it behaves as a polyelectrolyte (Medina-Torres et al., 2000). NM has been reported for having properties such as water retainer, emulsifier agent (Zambrano-Zaragoza et al., 2014) and thickener with a Non-Newtonian shear-thinning behaviour, which was mainly attributed to the random coil configuration of the mucilage (Medina-Torres et al., 2000). NM has been applied as wall material in microencapsulation of gallic acid by spray drying demonstrating good ability for encapsulation

CONTACT César Pérez-Alonso cpereza@uaemex.mx Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, México

© 2017 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Exploring the Potential of Mesquite Gum–Nopal Mucilage Mixtures: Physicochemical and Functional Properties

Stefani Cortés-Camargo, Raquel Gallardo-Rivera, Blanca E. Barragán-Huerta, Octavio Dublán-García, Angélica Román-Guerrero, and César Pérez-Alonso 

Abstract: In this work the physicochemical and functional properties of mesquite gum (MG) and nopal mucilage (NM) mixtures (75–25, 50–50, 25–75) were evaluated and compared with those of the individual biopolymers. MG–NM mixtures exhibited more negative zeta potential (ZP) values than those displayed by MG and NM, with 75–25 MG–NM showing the most negative value (−14.92 mV at pH = 7.0), indicative that this biopolymer mixture had the highest electrostatic stability in aqueous dispersions. Viscosity curves and strain amplitude sweep of aqueous dispersions (30% w/w) of the individual gums and their mixtures revealed that all exhibited shear thinning behavior, with NM having higher viscosity than MG, and all displaying fluid-like viscoelastic behavior where the loss modulus predominated over the storage modulus ($G'' > G'$). Differential Scanning Calorimetry revealed that MG, NM, and MG–NM mixtures were thermally stable with decomposition peaks in a range from 303.1 to 319.6 °C. From the functional properties viewpoint, MG ($98.4 \pm 0.7\%$) had better emulsifying capacity than NM ($51.9 \pm 2.0\%$), while NM ($43.0 \pm 1.4\%$) had better foaming capacity than MG. MG–NM mixtures acquired additional functional properties (emulsifying and foaming) regarding the individual biopolymers. Therefore, MG–NM mixtures represent interesting alternatives for their application as emulsifying and foaming agents in food formulations.

Keywords: functional properties, mesquite gum, nopal mucilage, rheological characteristics, zeta potential

Practical Application: Mesquite gum (MG) and nopal mucilage (NM) are promising raw materials with excellent functional properties whose use has been largely neglected by the food industry. This work demonstrates MG–NM mixtures acquired additional functional properties regarding the individual biopolymers, making these mixtures multifunctional ingredients for the food industry.

Food Engineering, Materials Science, & Nanotechnology

Introduction

An ongoing research topic is to characterize the physicochemical and functional properties of biopolymer mixtures in order to develop materials with enhanced or additional properties than those displayed by the individual biopolymers (Li and others 2012; Rivera-Corona and others 2014). Likewise, researchers are constantly seeking sources of new or underexploited biopolymers with functional properties such as thickeners, emulsifiers, foaming agents, and so on, which could contribute to improve the functionality of foods, to decrease processing costs and to help the development of regional economies (Amid and Mirhosseini 2012; López-García and others 2017). In this regard, mesquite gum (MG) and nopal mucilage (NM) are two biopolymers found in Mexico which have very interesting functional properties with potential application in food industry, and their mixtures could result in promising new ingredients with enhanced or additional functional properties.

NM from *Opuntia ficus indica* (a member of the *cactaceae* family) is a mixture of acidic and neutral polysaccharides consisting of 24.6% to 42% of arabinose; 21% to 40.1% of galactose; 8% to 12.7% of galacturonic acid; 7% to 13.1% of rhamnose, and 22% to 22.2% of xylose, besides of glycoproteins (Sáenz and others 2004). It has been reported that NM has a molecular weight of 2.3×10^4 to 4.3×10^6 Da and it behaves as a polyelectrolyte (Medina-Torres and others 2000). Proximal analysis of NM powder reveals it contains carbohydrates (66.65 ± 0.61), protein (6.34 ± 0.61), ashes (23.19 ± 0.69), lipids (0.59 ± 0), and moisture (3.23 ± 0.39) expressed as g/100g (Rivera-Corona and others 2014). It has been found that NM has been used as water retainer, food thickener, emulsifier (León-Martínez and others 2010), encapsulating agent of bioactive compounds (Medina-Torres and others 2013), and as component of edible coatings of fruits in order to extend their shelf life taking advantage of its low cost (Zambrano-Zaragoza and others 2014). NM have been mixed with different biopolymers such as κ -carrageenan in 80:20 ratio getting higher gel rigidity than the pure κ -carrageenan, therefore NM increased the elasticity on the final gels (Medina-Torres and others 2003). NM mixed with sorghum starch resulted in an enhanced gel structure respect to starch gel control (Rivera-Corona and others 2014).

Some polysaccharides interact with other biopolymers such as proteins and they modify their properties, or cause synergistic effects in the viscosity, gelation or other physicochemical phenomena (Cui and others 2006). It has been found that NM is able to interact with other biopolymers, but to our knowledge,

JFDS-2017-0607 Submitted 4/12/2017, Accepted 8/31/2017. Authors Cortés-Camargo, Dublán-García, and Pérez-Alonso are with Facultad de Química, Univ. Autónoma del Estado de México, Toluca, Estado de México, México. Authors Gallardo-Rivera and Román-Guerrero Dept. de Biotecnología, Univ. Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Ciudad de México, México. Author Barragán-Huerta is with Dept de Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Inst. Politécnico Nacional, Ciudad de México, México. Direct inquiries to author Pérez-Alonso (E-mail: cpereza@uaemex.mx).

ARTÍCULO CIENTÍFICO 3

Food Research International

Enviado el 20 de diciembre de 2017

Ms. Ref. No.: FOODRES-D-17-03368

Title: Effect of chia mucilage addition on oxidation and release kinetics of lemon essential oil microencapsulated using mesquite gum - chia mucilage mixtures
Food Research International

Dear Dr. Cesar Pérez-Alonso,

Your submission entitled "Effect of chia mucilage addition on oxidation and release kinetics of lemon essential oil microencapsulated using mesquite gum - chia mucilage mixtures" has been assigned the following manuscript number: FOODRES-D-17-03368.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <https://ees.elsevier.com/foodres/>.

Your username is: cpereza@uaemex.mx

If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/foodres/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Food Research International

Anderson de Souza Sant'Ana, Ph.D.
Editor-in-Chief