

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SECADO EN CÁPSULAS DE ALGINATO

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN GESTIÓN DE
SEGURIDAD Y CALIDAD ALIMENTARIA

ALUMNO/A: Jorge Llanos Garrido

TUTORES ACADEMICOS: Pedro J. Fito Suñer
Marta Castro Giráldez

Curso Académico:2016/2017

VALENCIA, Septiembre de 2017

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SECADO EN CÁPSULAS DE ALGINATO

Jorge Llanos¹, Marta Castro-Giráldez¹, Patricio Santagapita², Pedro J. Fito¹

RESUMEN

Uno de los compuestos que más se utiliza en la Industria Alimentaria es el alginato debido a sus propiedades gelificantes, espesantes, estabilizantes y formadoras de películas como método de conservación. El secado es un tratamiento muy utilizado en la Industria Alimentaria, tanto como método de conservación, así como método de elaboración. Este proceso está compuesto por varios mecanismos acoplados entre sí, por lo que es necesario el estudio de cada uno de ellos. Los hidrogeles de alginato son adecuados para la encapsulación de compuestos: desde azúcares hasta microorganismos probióticos. En el presente trabajo, se pretende comparar el comportamiento frente al secado de cápsulas de alginato de calcio y de cápsulas que alberguen sacarosa en su interior. Para ello, la termografía infrarroja fue utilizada como técnica principal. Las medidas de infrarrojos se realizaron con la cámara termográfica Optris PI® 160 (Optris GmbH, Berlín, Alemania), en un rango de longitudes de onda desde 7,5 a 13 μm . La emisividad de las cápsulas se obtuvo mediante el uso de un material de referencia. La masa, la actividad de agua y el volumen se obtuvieron a distintos tiempos de secado. El flujo másico y la humedad de la capa monomolecular son mayores en las cápsulas de alginato. Con la termografía infrarroja se ha podido determinar los puntos críticos del proceso durante el secado de las cápsulas. Por ello, la termografía infrarroja es una buena herramienta para controlar el proceso de secado de cápsulas de alginato y se ha podido desarrollar un modelo termodinámico al respecto.

PALABRAS CLAVE: *alginato, cápsulas, termografía, secado, emisividad.*

ABSTRACT

One of the compounds most used in the food industry is alginate due to its gelling properties, thickeners, stabilizers and film forming as a method of preservation. Drying is a treatment widely used in the food industry, both as a method of conservation, as well as method of processing. This process is composed of several mechanisms coupled to each other, so it is necessary to study each one of them. Alginate hydrogels are suitable for the encapsulation of compounds: from sugars to probiotic microorganisms. In the present work, it is tried to compare the behavior against the drying of

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo

² Departamento de Industrias, Universidad de Buenos Aires

capsules of calcium alginate and of capsules that harbor sucrose in its interior. To do this, infrared thermography was used as the main technique. The infrared measurements were performed with the Optris PI® 160 thermal imager (Optris GmbH, Berlin, Germany), in a range of wavelengths from 7,5 to 13 μm . The emissivity of the capsules was obtained by the use of a reference material. Mass, water activity and volume were obtained at different drying times. The mass flow and moisture of the monomolecular layer are higher in the alginate capsules. With the infrared thermography, it was possible to determine the critical points of the process during the drying of the capsules. Therefore, infrared thermography is a good tool to control the drying process of alginate capsules and it has been possible to develop a thermodynamic model in this regard.

KEYWORDS: *alginate, capsules, thermography, drying, emissivity.*

RESUM

Un dels compostos que més s'utilitza en la Indústria Alimentària és l'alginate a causa de les seues propietats gelificantes, espesantes, estabilizantes i formadores de pel·lícules com a mètode de conservació. L'assecat és un tractament molt utilitzat en la Indústria Alimentària, tant com mètode de conservació, així com mètode d'elaboració. Este procés està compost per diversos mecanismes acoblats entre si, per la qual cosa és necessari l'estudi de cada un d'ells. Els hidrogels d'alginate són adequats per a l'encapsulació de compostos: des de sucres fins a microorganismes probiòtics. En el present treball, es pretén comparar el comportament enfront de l'assecat de càpsules d'alginate de calci i de càpsules que alberguen sacarosa en el seu interior. Per a això, la termografia infraroja fue utilitzada com a tècnica principal. Les mesures d'infrarojos es van realitzar amb la cambra termogràfica Optris PI® 160 (Optris GmbH, Berlín, Alemanya), en un rang de longituds d'onda des de 7,5 a 13 μm . L'emissivitat de les càpsules es va obtindre per mitjà de l'ús d'un material de referència. La massa, l'activitat d'aigua i el volum es van obtindre a distints temps d'assecat. El flux màssic i la humitat de la capa monomolecular són majors en les càpsules d'alginate. Amb la termografia infraroja s'ha pogut determinar els punts crítics del procés durant l'assecat de les càpsules. Per això, la termografia infraroja és una bona ferramenta per a controlar el procés d'assecat de càpsules d'alginate i s'ha pogut desenrotllar un model termodinàmic respecte d'això

PARAULES CLAU: *alginate, càpsules, termografia, assecat, emisividad.*

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MATERIALES Y MÉTODOS	3
2.1 Materiales	3
2.1.1 BUFFERS	3
2.1.2 SALES	3
2.1.3 ALGINATO DE SODIO	3
2.2. Preparación de cápsulas de alginato	3
2.3 Secado por aire caliente	4
2.4 Métodos	5
2.4.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA	5
2.4.2 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA	6
2.4.3 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO Y FORMA DE LAS CÁPSULAS	6
2.4.4 DETERMINACIÓN DE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS DE LAS CÁPSULAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	7
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	7
4. CONCLUSIONES	18
5. REFERENCIAS	19

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la industria alimentaria necesita la adición de compuestos funcionales en los productos alimenticios. Estos compuestos suelen ser susceptibles al medio, al procesamiento y las condiciones gastrointestinales una vez que son consumidos (Nedovic *et al.*, 2011). Se ha observado un interés sobre las propiedades del alginato, debido a sus múltiples ventajas tanto para el consumo humano como versatilidad en aplicaciones industriales (Imeson, 2010), resaltando el efecto prebiótico de los alginatos de bajo peso molecular, los beneficios de su ingesta como fibra para la reducción de los niveles de azúcares y colesterol en sangre. Las nuevas tendencias tecnológicas se han enfocado en la producción de alimentos reestructurados y funcionales a partir de una variedad de compuestos activos: antioxidantes, vitaminas, aminoácidos, minerales e incluso, células, enzimas y microorganismos probióticos que puedan asegurar un beneficio para la salud humana y para prolongar la vida útil de los productos (Ozer *et al.*, 2009; Parra-Huertas, 2010). Estas ventajas se basan en las cuatro propiedades principales del alginato: la primera, espesante al ser disuelto en agua; la segunda, su capacidad para retener agua; la tercera, su capacidad de formar un gel; y la cuarta, la capacidad de formar películas protectoras (Funami *et al.*, 2009).

Uno de los usos que se le pueden dar al alginato es la encapsulación, que puede definirse como el proceso en el que se atrapa una sustancia (agente activo) dentro de otra sustancia. Este proceso puede ser usada en la industria alimentaria, ya que es un proceso útil para mejorar la liberación de moléculas bioactivas y probióticos en los productos alimenticios (Wandrey *et al.*, 2009; Vos *et al.*, 2010; Pérez-Leonard *et al.*, 2013). Esta herramienta busca preservar la estabilidad de los compuestos bioactivos durante el procesado y el almacenamiento de los productos en los que se incluya, además de evitar las reacciones indeseables que pueden provocar cambios en los compuestos internos, salvaguardando su integridad (Nedovic *et al.*, 2011).

Dentro de la encapsulación, se encuentra el proceso denominado “microencapsulación”, es decir, emplear una envoltura de materiales sólidos, líquidos o gaseosos en pequeñas cápsulas que pueden liberar su contenido a una velocidad controlada bajo unas determinadas condiciones (Pérez-Leonard *et al.*, 2013). A su vez, dentro de este tipo de encapsulación, el más utilizado es el método de extrusión o goteo, el cual consiste en la formación de gotas de la solución de alginato que contiene el componente a encapsular al hacer pasar dicha solución por un dispositivo, jeringa, aguja y velocidad de goteo controlada. Esas gotas caen sobre un baño que contiene la fuente del ión divalente, quien induce la gelificación externa (Chan *et al.*, 2009)

El término “secado” hace referencia generalmente al proceso de eliminación de la humedad de una sustancia. Es el método más común de conservación en los alimentos (Ratti, 2001). El objetivo de dicho proceso es el de eliminar el agua hasta una concentración final tal que asegure la estabilidad microbiana y garantice una vida útil mayor del producto que aquel que no sufre este tratamiento (P. Lewicki, 2006). Por ello, se deberían conocer los puntos críticos que ocurren durante el tratamiento.

Concretamente, el secado por aire es un proceso antiguo en el que un sólido es expuesto a un flujo continuo de aire caliente que evapora la humedad. Es un proceso complejo que combina transportes de masa y energía (Ratti, 2001).

De acuerdo con la cinética tradicional, el proceso de secado se subdivide en tres etapas: la primera corresponde con el periodo de inducción, donde ocurren diferentes flujos de agua acoplados entre sí; la segunda representa el periodo en el que la velocidad de secado alcanza su máximo valor, manteniéndolo constante; y la última etapa, que corresponde con un descenso del secado. En este último, el flujo de agua desde el interior de la muestra hasta la superficie es menor que el ratio de evaporación del agua de superficie (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014).

Para poder observar los cambios estructurales en función de un mapeo de distribución de la temperatura en toda la superficie de un cuerpo durante un breve periodo de tiempo, proporcionando información importante sobre la transferencia de calor, la herramienta idónea es la Termografía Infrarroja (IRT, siglas en inglés) al contrario que otros sensores que sólo pueden analizar este parámetro en un punto concreto y fijo. Esta tecnología se basa en la medición de radiación infrarroja emitida por la superficie de un cuerpo para producir una imagen. Este método no mantiene contacto con la muestra, por lo que preserva la integridad de la misma, y es no destructivo (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014, Meola, 2012).

Según estudios realizados, este método tiene multitud de finalidades en procesos de la industria alimentaria: detección de daño físico en manzanas (Baranowski *et al.*, 2009, Varith *et al.*, 2003, Danno *et al.*, 1977), optimización de condiciones de almacenamiento de las patatas (Geyer *et al.*, 2004), establecer el tiempo de secado del naranjo dulce (Fito *et al.*, 2004) e, incluso, detección de aspectos negativos en material de envase (Liu y Dias, 2002), entre otros.

El desarrollo de modelos matemáticos que simulen lo que ocurre durante el proceso es importante y necesario, ya que sirven para predecir los valores de las propiedades deseadas. Debido a la alta complejidad de las estructuras alimentarias, los nuevos diseños han de contemplar todos los mecanismos involucrados en las transformaciones de los sistemas que se sometan al proceso para poder extraer información suficiente para poder prever los cambios reales que pueden existir a lo largo del tiempo en la calidad de los alimentos (Castro-Giráldez *et al.*, 2010, Castro-Giráldez *et al.*, 2011, Traffano-Schiffo *et al.*, 2014, Talens *et al.*, 2015).

Diversos estudios ya han desarrollado modelos que expliquen el proceso de deshidratación en diferentes estructuras alimentarias, de los cuales cabe destacar los estudios en piel de naranja (Talens *et al.*, 2015), en carne (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014), en fresa y cebolla (Ferrando y Spiess, 2003).

Por todo lo anteriormente expuesto, este trabajo tiene como objetivo el estudio de la cinética de secado en cápsulas de alginato.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 BUFFERS

Acetato de sodio 0,05 M, pH 3,8. Se preparó a partir de ácido acético y acetato de sodio (Scharlab S.L. de Barcelona, España). Fue seleccionado para asegurar que el alginato de sodio estuviese cargado negativamente, considerando los valores de pK_a del alginato (Santagapita *et al.*, 2011).

2.1.2 SALES

Se pesaron 2,5 gramos de cloruro de calcio ($CaCl_2$) procedente de Scharlab S.L. (España) y se enrasaron hasta 250 mL con buffer acetato de sodio 0,05 M, pH 3,8. Se almacenó a 4 °C hasta su posterior uso.

2.1.3 ALGINATO DE SODIO

El agente principal utilizado para la preparación de las cápsulas fue el alginato de sodio procedente de Cargill S.A. (San Isidro, Buenos Aires, Argentina), $PM = 1,97 \times 10^5$ g/mol, con una relación manuronato/guluronato = 0,6. Se prepararon dos formulaciones: A y AS.

Para A, se pesaron 0,25 gramos de alginato de sodio y se enrasó con buffer acetato de sodio 0,05 M, pH 3,8 hasta 25 mL para preparar una solución de alginato de sodio al 1% (p/v). Se mantuvo en agitación hasta su uso inmediato.

Para la preparación de AS también fue utilizada sacarosa 20% (p/v) (Scharlab S.L. de Barcelona, España) que se adicionó a otra solución de alginato 1% (p/v).

2.2. Preparación de cápsulas de alginato

Las cápsulas alginato-Ca(II) fueron preparadas mediante gelación iotrópica, basada en la habilidad de los polielectrolitos para formar enlaces en presencia de contraiones para crear cápsulas de hidrogel (Patil *et al.*, 2012). Una bomba peristáltica (Damova S.L., Barcelona, España, modelo CPM-045B) fue usada para gotear 25 mL de alginato en 250 mL de $CaCl_2$, con agitación constante (IKA[®] MS3 basic)). La distancia entre la punta de la

aguja (Thermo Fisher Scientific Oy, Vantaa, Finlandia) y la solución de CaCl_2 fue de 6 cm y la velocidad de la bomba peristáltica fue de 20 rpm, regulada por un Inverter DV-700 Panasonic (Osaka, Japón) (figura 1).

La solución de CaCl_2 siempre estuvo en agitación y se esperaron 15 minutos después de la última gota para dar tiempo a la generación y correcta esferificación de las cápsulas (Deladino *et al.*, 2008). Se sacaron de la solución y se extrajo el exceso de CaCl_2 mediante 5 lavados de agua destilada fría y se almacenaron en vasos de plástico a 4 °C hasta su correspondiente tratamiento.

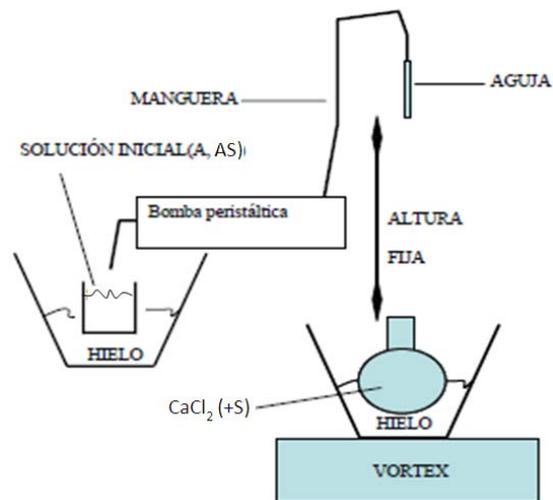


FIGURA 1. Esquema general del proceso de preparación de cápsulas (Fuente: Santagapita, 2010)

2.3 Secado por aire caliente

Las cápsulas húmedas de alginato de calcio (alginato- Ca(II)) fueron tratadas térmicamente mediante secado convencional por flujo de aire a 40 °C (Santagapita *et al.*, 2011) durante un tiempo determinado y optimizado en pruebas previas al ensayo: 22 y 24 minutos para A y AS, respectivamente.

Una cámara infrarroja fue instalada en frente de la muestra en un ángulo de 45°, con respecto al plano en el que se situaban las muestras, para observar y grabar la emisión de infrarrojos proveniente de la superficie de las muestras durante el proceso.

La velocidad del aire de secado fue regulada, medida y controlada por un anemómetro digital TESTO 425 (precisión $\pm 0,03$ m/s). También se dispuso un material de referencia de emisividad conocida ($\varepsilon = 0,95$ - Optris GmbH, Berlín, Alemania) en el mismo ángulo que las muestras y cerca de ellas para grabar con la cámara infrarroja con el fin de corregir la emisividad de las muestras. Con respecto al flujo de aire de secado se mantuvo turbulento para poder evitar que la capa límite evitase el secado homogéneo de las muestras. La temperatura del aire de secado, de las muestras, del material de referencia y del ambiente fueron medidas con termopares-K conectados a un multicanal de sondas Agilent 34901A (Agilent Technologies, Malasia) y

recogidos en una base de datos Agilent 34972A con la finalidad de corregir las emisividades captadas por la cámara.

Después de cada tratamiento, las muestras se mantuvieron en cápsulas Aqualab selladas con parafilm® para evitar una posible hidratación/deshidratación por parte del ambiente hasta su uso posterior.

Un diagrama del experimental realizado se muestra en la siguiente figura:

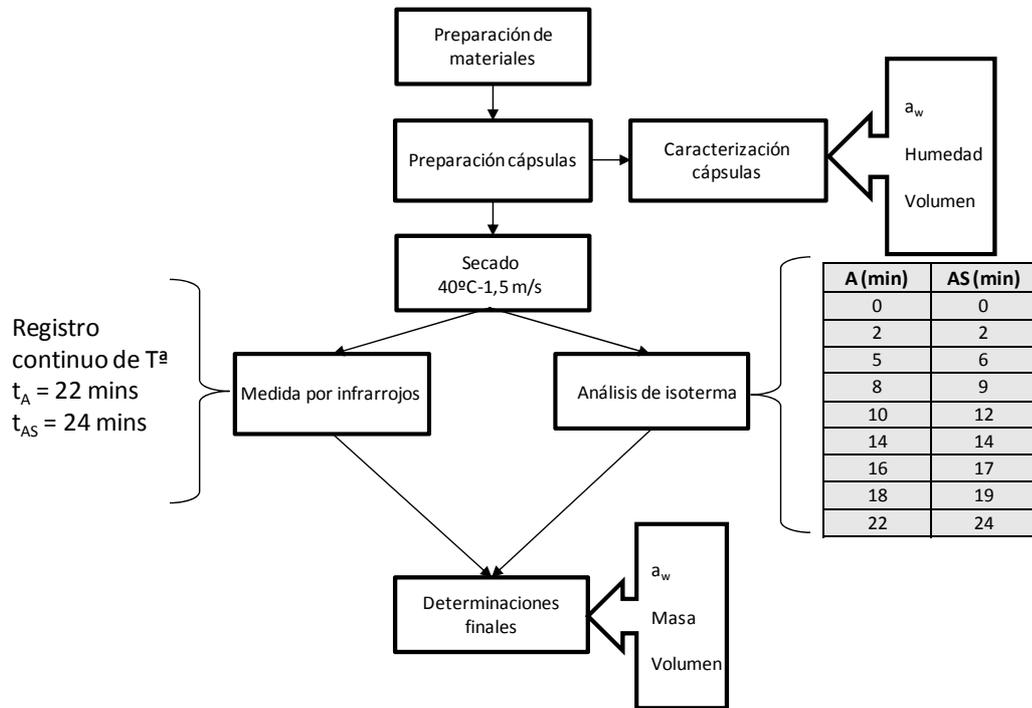


FIGURA 2. Diagrama del proceso experimental

2.4 Métodos

2.4.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE AGUA

El contenido total de agua de las cápsulas fue determinado gravimétricamente por la diferencia de peso antes y después del secado. Las condiciones de secado fueron las mismas determinadas por Santagapita *et al.* (2008) y fueron las adecuadas para determinar el contenido en agua en los sistemas estudiados con un intervalo de confianza del 95%. Para las cápsulas húmedas, el contenido de agua fue expresado en base húmeda (cantidad de agua relacionada con la cantidad total de muestra). Sin embargo, para las cápsulas secas, el contenido de agua fue expresado en base seca (cantidad de agua relacionada con respecto a la materia seca) (Santagapita *et al.*, 2011).

2.4.2 DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA

La actividad del agua (a_w) fue determinada por medio de un higrómetro de punto de rocío Aqualab® (Decagon Devices, Inc, EEUU). Se utilizó un porta-muestras especial para reducir la cantidad de muestra empleada y la curva de calibrado correspondiente se realizó en base a sales con a_w conocida: carbonato de potasio, nitrato de magnesio, cloruro sódico (Greenspan, 1977) y cloruro de bario (Haynes, 2013). Cada sal se midió por duplicado, obteniéndose la siguiente curva de calibrado:

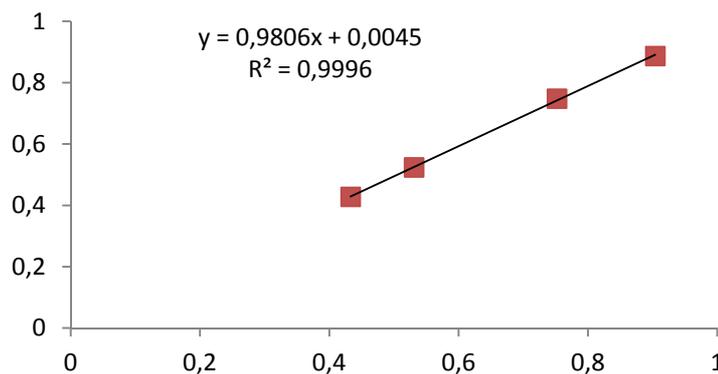


FIGURA 3. Curva de calibrado de la actividad del agua

2.4.3 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO Y FORMA DE LAS CÁPSULAS

El tamaño y la forma de las cápsulas fueron determinados mediante el análisis de imágenes digitales tomadas por un dispositivo móvil. Las imágenes fueron analizadas con el software libre ImageJ.

El área, el perímetro, el diámetro de Feret y la circularidad de unas 30 cápsulas fueron analizados. El diámetro de Feret representa la distancia entre dos líneas paralelas que son tangenciales al contorno de la proyección de la partícula (Bucalá, 2013). La circularidad se define como el valor entre 0 y 1, indicando cómo la forma de la partícula se parece a la de un círculo perfecto (Aguirre-Calvo, *et al.*, 2016). El software de ImageJ fue calibrado para poder transformar las medidas tomadas por la imagen (píxeles) en una unidad de medida adecuada (mm), seleccionando imágenes con una sección calibrada. A continuación, se procedió a transformar la imagen original en una de tipo 8-bites y a ajustar el umbral de brillo. Finalmente, se analizaron las partículas para otorgar los datos requeridos y el software numeró cada cápsula (figura 4).



FIGURA 4. Proceso de tratamiento de imágenes

2.4.4 DETERMINACIÓN DE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS DE LAS CÁPSULAS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La temperatura de transición del estado vítreo (T_g) y la entalpía de fusión del agua fue determinada en las muestras AS obtenidas a distintas a_w por Calorimetría Diferencial de Barrido (siglas en inglés, DSC) mediante el equipo Mettler Toledo DSC 1 (Mettler Toledo, Barcelona, España) junto con un sensor de temperatura FRS5. Los barridos se realizaron entre -80 y 60 °C a una velocidad de 10 °C/min. El equipo se calibró con indio y zinc, y se utilizó purga de N_2 . La T_g se analizó como la discontinuidad del salto en el c_p de las curvas. La entalpía de fusión de agua se obtuvo como el área del pico endotérmico entre -20 y 5 °C y se relacionó con la entalpía de fusión del agua pura (333 J/g) para calcular el porcentaje de cristalización (Traffano-Schiffo *et al.*, 2017).

Las muestras fueron introducidas en unas cápsulas de aluminio (Mettler Toledo, ME-00026763). Estas cápsulas fueron herméticamente selladas una vez cargadas con la muestra y se utilizó una cápsula vacía como referencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La variación de masa de las muestras durante el proceso de secado se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$\Delta M = \frac{M^t - M^0}{M^0} \quad (1)$$

donde: M representa la masa de la muestra (kg) y el superíndice t representa el tiempo del proceso, siendo 0 el tiempo inicial. La curva de variación de masa se puede observar en la figura 5. Como es un proceso de secado, la variación de masa total de la muestra durante el proceso se debe a la pérdida de compuestos volátiles, en este caso, únicamente el agua.

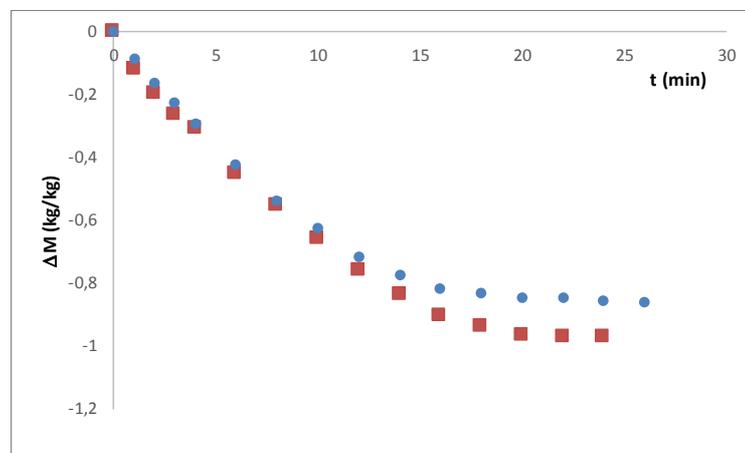


FIGURA 5. Variación de masa; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Como se puede observar, aparentemente ambas muestras alcanzan el equilibrio, especialmente la muestra de alginato que casi alcanza la máxima pérdida posible de masa (-1). Sin embargo, en la figura 6 se muestra la curva de secado (humedad en base seca frente al tiempo de secado), donde es posible observar como la muestra de alginato comienza el secado con valores de humedad mucho mas altos ($0,97 \text{ kg}_w/\text{kg}_T$ expresado en fracción másica de agua, frente a los $0,88 \text{ kg}_w/\text{kg}_T$ de las muestras de alginato y sacarosa), reduciendo su humedad en un 800 % lo que dificulta en la curva de variación de masa la detección del punto de equilibrio; pero como se puede observar en la figura 6, sólo las muestras de alginato y sacarosa alcanzan el equilibrio en el tiempo de secado.

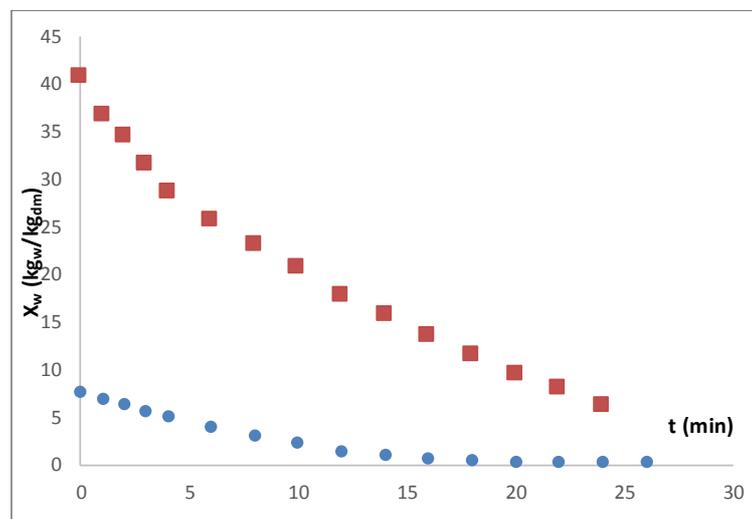


FIGURA 6. Curva de secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Por otro lado, en la figura 7 se puede observar la deformación de las esferificaciones durante el proceso de secado. En el caso de la reducción de volumen asociada a la pérdida de agua y a la recuperación elástica de la malla de alginato, ambas muestras alcanzan un máximo de contracción sobre los 20 min de proceso. La medida de la deformada será útil posteriormente para la explicación de las fuerzas mecánicas inducidas por los flujos de agua y para el cálculo de la variación de superficie necesaria en el cálculo de flujos.

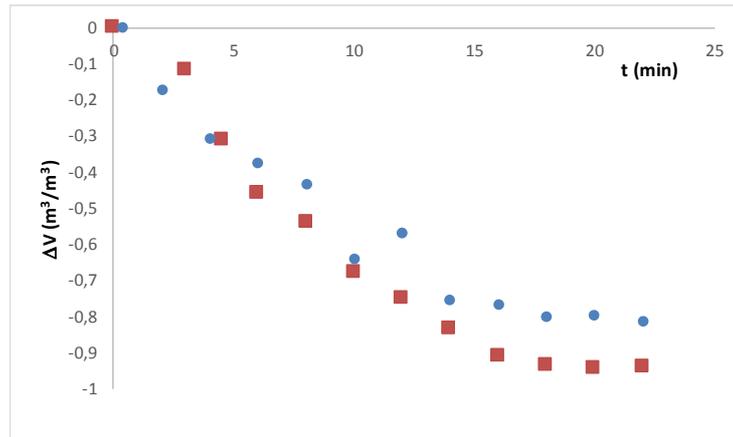


FIGURA 7. Variación de volumen de las muestras durante el secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Para poder entender el transporte de agua a lo largo del sistema, es importante estimar el flujo de agua mediante la ecuación (2).

$$J_W = \frac{\Delta M_W^m \cdot M_0^m}{\Delta t \cdot S^m \cdot M_{r_W}} \quad (2)$$

donde: J_W es el flujo de agua ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); ΔM_W^m = variación de masa de agua de la muestra durante el secado (-); M_0^m = masa inicial de la muestra (kg); Δt es el tiempo del proceso (s), S^m corresponde con la superficie de la muestra durante el tratamiento (m^2); M_{r_W} = masa molecular del agua (18 g mol^{-1}).

A partir de la ecuación 2 se obtuvo el flujo de agua durante el tratamiento (Figura 8). Como se observa en la figura, los flujos de agua son menores al principio del secado y aumentan a partir de los 15 min de proceso. Este comportamiento es opuesto a la mayoría de procesos de secado de sistemas celulares o coloidales, inducidos por fuertes gradientes de actividad del agua, lo que indica que, en este proceso, otros factores inductores al movimiento del agua influyen en el secado.

Para poder describir mejor los procesos superficiales (interfaciales) durante el proceso de secado, se controló la temperatura superficial de las muestras. El proceso se monitorizó mediante una cámara termográfica. A partir de la ecuación 3, con las temperaturas recogidas, se puede calcular la energía recibida por la cámara.

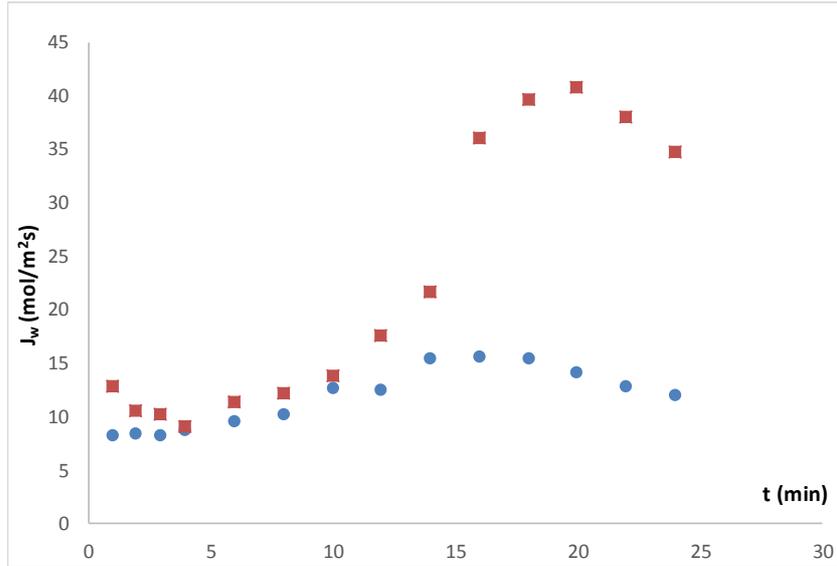


FIGURA 8. Flujo de agua respecto al tiempo de secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

$$E_T = \varepsilon_{cam} \sigma T_{cam}^4 \quad (3)$$

donde: E_T = energía detectada por el pirosensor de la cámara termográfica ($W \cdot m^{-2}$); ε_{cam} = emisividad marcada en el software (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T_{cam} = temperatura de la muestra respuesta que proporciona el software de la cámara (K).

Sin embargo, hay dos fenómenos a tener en cuenta en la transformación de la energía que llega al pirosensor a la temperatura superficial real de la muestra. En primer lugar, el fluido situado entre el pirosensor y la muestra emisora (en este caso el fluido es aire) puede no ser totalmente transmisor, induciendo un error por defecto a la energía recibida. En segundo lugar, la energía del entorno produce una sobreestimación de la energía que emite la superficie de la muestra, añadiendo un error por exceso sobre la temperatura medida. Por tanto, es necesario incluir estos fenómenos en la ecuación como ya desarrolló Traffano-Schiffo *et al.*, 2014 (Ecuación 4).

$$E_T = F_m \sigma T_m^4 + (1 - e) \sigma T_e^4 - (1 - \tau_{air}) F_m \sigma T_m^4 \quad (4)$$

donde: E_T = energía detectada por el pirosensor ($W \cdot m^{-2}$); F = factor geométrico; ε = emisividad (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T = temperatura (K); τ = transmitancia. Siendo los subíndices: m = muestra; e = entorno; air = aire. El primer término representa el flujo de energía emitido por la muestra, el segundo es el flujo de energía reflejado por el entorno y el tercer término indica el flujo de energía absorbido por el aire. El factor geométrico es 1, ya que el ángulo de disposición de la cámara lo permite (0°). El tercer término se considera despreciable debido a la corta distancia entre la muestra y el pirosensor.

Para saber la temperatura real que está emitiendo la superficie del cuerpo que se está estudiando, a partir de las temperaturas recogidas por la cámara

termográfica, es necesario conocer la emisividad de la muestra. Para ello, es necesaria una superficie de emisividad conocida y termopares monitorizando la temperatura de la superficie de referencia y la superficie de la muestra en la que no se estaba registrando la masa (ver apartado de materiales y métodos).

Comparando la temperatura de la superficie de referencia recogida con el termopar y la cámara (corregida con su emisividad conocida, $\varepsilon = 0,95$) es posible calcular la energía que está sobreestimando por reflexión del entorno (Ecuación 5). Una vez conocida esta energía, con los datos de temperatura recogidos con el termopar y la cámara es posible calcular la emisividad de la muestra.

$$E_T^{ref} = \varepsilon_{ref} \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 + E_{ent} \quad (5)$$

donde: E_T^{ref} = energía emitida por el material de referencia ($W \cdot m^{-2}$); ε_{ref} = emisividad de referencia (0,95) (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T_{ref} = temperatura de la superficie de referencia registrada con el termopar (K); E_{ent} = Energía emitida por el entorno ($W \cdot m^{-2}$).

En las figuras 9 y 10 se muestran las temperaturas superficiales de las muestras y las emisividades calculadas para las muestras de alginato y alginato más sacarosa, respectivamente.

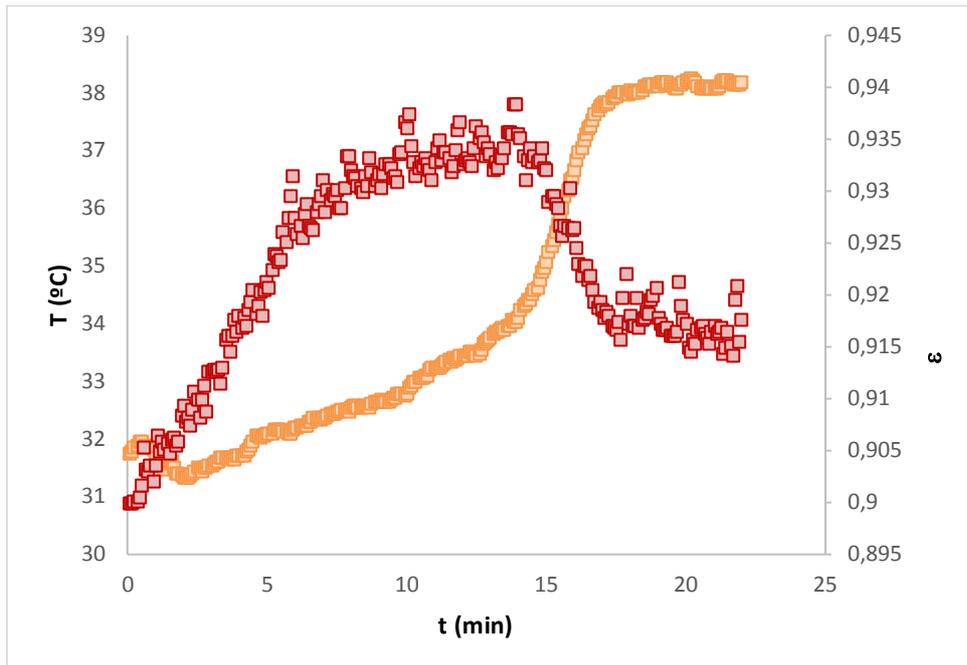


FIGURA 9. Variación de la temperatura superficial (■) y emisividad (■) de las cápsulas de alginato

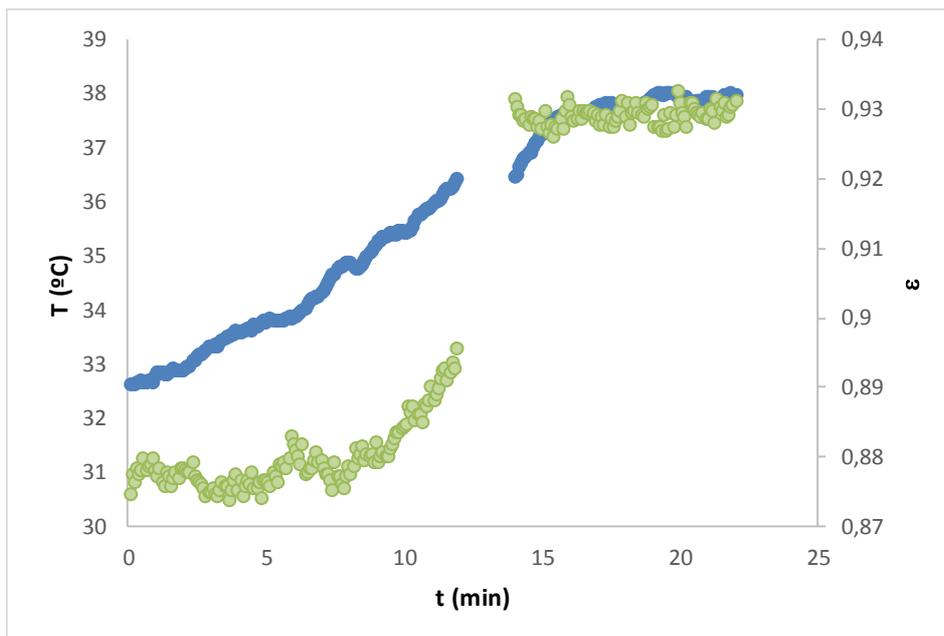


FIGURA 10. Variación de la temperatura superficial (●) y emisividad (●) de las cápsulas de alginato y sacarosa.

En ambas figuras se observa como hasta los 15 min no se alcanza la temperatura de secado (manteniéndose a temperatura húmeda), lo que indica que la movilidad del agua en el interior de la malla de alginato es tan elevada que el transporte de agua es controlado por la evaporación superficial, a partir de este minuto, los mecanismos internos pasan a regular el proceso de deshidratación.

Para poder modelizar el transporte ha sido necesario caracterizar la actividad del agua media de las esferificaciones en función de la humedad de las mismas. En la figura 11 se muestran las isoterma de sorción obtenidas por la técnica dinámica (Traffano-Schiffo *et al.*, 2015), para cada muestra.

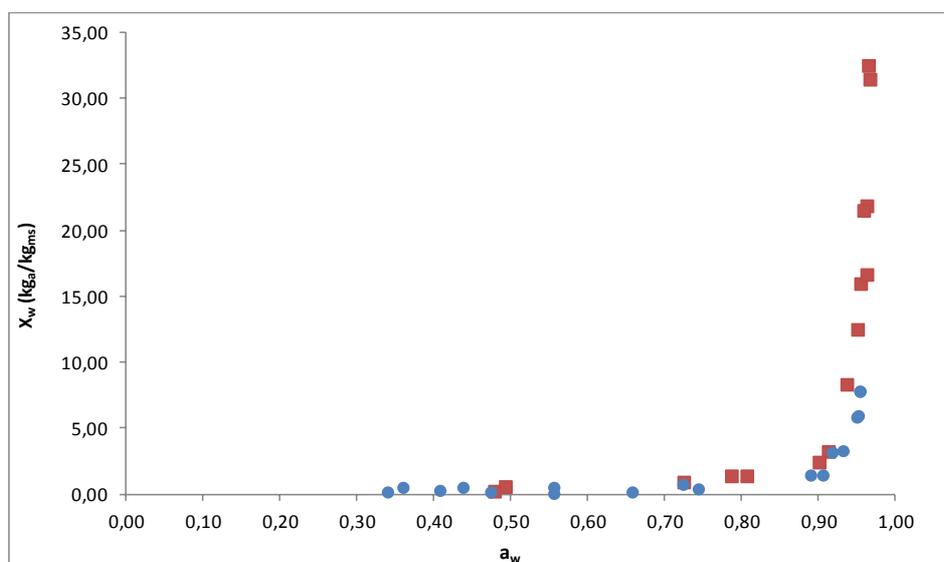


FIGURA 11. Isotherma de sorción (muestras equilibradas); donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Las isotermas mostradas en la figura 11 fueron ajustadas mediante el modelo de GAB, obteniéndose los valores de las tablas 1 y 2.

TABLA 1. Ajustes del modelo de GAB para las muestras de alginato deshidratadas con aire caliente a 40°C, inmediatamente después del proceso de secado (TRATADAS) y después de equilibradas 24 h (EQUILIBRADAS).

	X_{w0} (kg _w /kg _T)	C	K	Qc (J/mol)
TRATADAS	0,354	15,64	1,023	7155
EQUILIBRADAS	0,288	11,98	1,025	6462

TABLA 2. Ajustes del modelo de GAB para las muestras de alginato y sacarosa deshidratadas con aire caliente a 40°C, inmediatamente después del proceso de secado (TRATADAS) y después de equilibradas 24 h (EQUILIBRADAS).

	X_{w0} (kg _w /kg _T)	C	K	Qc (J/mol)
TRATADAS	0,229	12,88	1,012	6650
EQUILIBRADAS	0,127	8,02	1,028	5418

Como se puede observar en las tablas 1 y 2 las muestras de alginato presentan humedades de la capa monomolecular mucho más altas que las de alginato más sacarosa, así como valores de calor isostérico (o de adsorción) mucho mayores, necesarios para encapsular mucha más cantidad de agua en la malla de alginato.

A partir de estos valores ha sido posible modelizar el transporte de agua a través de la interfase de la cápsula (superficie de la muestra en contacto con el aire) mediante la variación de la energía libre de Gibbs (Castro-Giráldez *et al.*, 2010):

$$dG = -SdT + VdP + Fdl + de + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6)$$

donde: SdT corresponde con el término entrópico y está relacionado con los flujos de calor; VdP corresponde con el término de energías mecánicas relacionadas con la variación de presión; Fdl corresponde con el término de energías mecánicas relacionadas con la fuerza de elongación; de corresponde con el término de energías relacionadas con el campo eléctrico inducido por los iones disueltos; $\sum_i \mu_i dn_i$ corresponde con el término de actividades y es el sumatorio del potencial químico de la especie "i", siendo constantes el resto de las variables de estado.

Si se considera la variación de energía libre por mol de agua, es posible definir el potencial químico extendido del agua de acuerdo con la ecuación 7.

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} \quad (7)$$

donde: $\Delta\mu_w$ = potencial químico del agua (J·mol⁻¹); ΔG = variación de la energía libre de Gibbs (J); Δn_w = moles de agua (mol).

A partir de las ecuaciones 6 y 7 se puede obtener la ecuación 8. Los términos F_{dl} y de de la ecuación 6 se pueden despreciar ya que las cápsulas de alginato son un sistema elástico y además no existen iones en el medio, respectivamente.

$$\Delta\mu_w = -s_w (T^{aire} - T^m) + v_w (P^{aire} - P^m) + RT^m \ln \frac{a_w^m}{\phi^{aire}} \quad (8)$$

donde: s_w = entropía molar parcial del agua ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$); T = temperatura (K); v_w = volumen parcial molar de agua ($m^3 \cdot mol^{-1}$); P = presión (atm); R = constante de los gases ideales ($8.314472 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$); a_w = actividad de agua; ϕ = humedad relativa. Los superíndices m y aire se refieren a la muestra y al aire que rodea a la misma, respectivamente.

Con el objetivo de obtener el potencial químico del agua es necesario desarrollar la entropía molar parcial del agua (Ecuación 9).

$$s_w = \frac{C_p^m \cdot (T^m - T^{aire}) \cdot M_t^m + \Delta G_{vap} \cdot M_0^m \Delta M_w^m}{M_t^m \cdot T^m \cdot x_w^m \cdot Mr_w} \quad (9)$$

donde: C_p^m = calor específico del producto, obtenido a partir de la ecuación 10, donde C_p^{Alg} vale $1,01 kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ (Stone et al., 2013) y C_p^w varia con la temperatura superficial (Perry et al., 2012); T^m = temperatura superficial de la muestra (K); T^{aire} = temperatura del aire que rodea a la muestra (K); M_t^m = masa de la muestra para cada tiempo del proceso de secado (kg); ΔG_{vap} = calor latente de vaporización que varia en función de la temperatura superficial (Perry et al., 2012); M_0^m = masa inicial de la muestra (kg); ΔM_w^m = variación de masa de agua de la muestra durante el secado (-); x_w^m = fracción másica de agua de la muestra durante el secado ($kg \cdot kg^{-1}$); Mr_w = masa molecular del agua ($18 g \cdot mol^{-1}$).

$$C_p^m = (C_p^{Alg} \cdot (1 - x_w) + C_p^w \cdot x_w) \quad (10)$$

Una vez obtenida la entropía, se pueden obtener el término entrópico de la ecuación 8. Asimismo, con los datos obtenidos durante el experimental y la isoterma de sorción de las muestras, es posible obtener el término de actividades. Con los datos obtenidos de las muestras, no es posible calcular el término mecánico del potencial químico, por ello se ha determinado el potencial químico de agua sin considerar los términos mecánicos ($\Delta\mu_w^*$) mediante la ecuación 11.

$$\Delta\mu_w^* = -s_w (T^{aire} - T^m) + RT^m \ln \frac{a_w^m}{\phi^{aire}} \quad (11)$$

La evolución del potencial químico de agua sin considerar los términos mecánicos se ha representado en la figura 12, donde es posible observar como, para las muestras de alginato mas sacarosa, el gradiente disminuye mucho antes que las de alginato. Las primeras desde el minuto 6 y las segundas desde el minuto 15. Esto es debido al efecto de los mayores

valores de actividad del agua presentes en las muestras de alginato, esto permite a estas muestras mantener el valor alto de actividad del agua más tiempo. Sin embargo, no concuerdan con el sentido de los flujos del agua, los cuales presentan niveles mayores a partir de estos tiempos (ver figura 10). Este fenómeno que contradice flujos de agua con términos de actividad y entropía muestran que otros términos aparecen a partir del minuto 15, o como se observa en la figura de temperaturas superficiales (figuras 11 y 12), en el momento que la superficie alcanza la temperatura seca o humedad crítica de secado. Por esta razón será necesario calcular más términos de la ecuación de Gibbs-Duhem para poder explicar los fenómenos que se inducen a partir de este punto crítico.

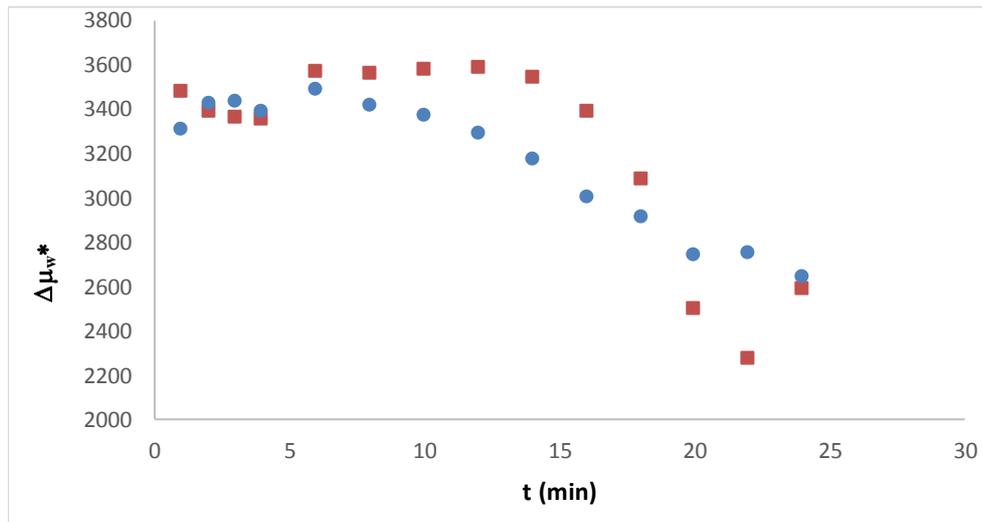


FIGURA 12. Evolución del potencial químico del agua sin términos mecánicos; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Aplicando las relaciones de Onsager (Castro-Giráldez *et al.*, 2010), el flujo molar de agua está relacionado con el potencial químico del agua, como fuerza impulsora del transporte de agua, mediante el coeficiente fenomenológico (Ecuación 12). El coeficiente fenomenológico es constante en procesos reversibles, pero si los almacenamientos de energía mecánica producen cambios irreversibles en el sistema, el coeficiente fenomenológico evolucionará en función de la transformación sufrida por el sistema.

$$J_w = L_v \cdot \Delta\mu_w \quad (12)$$

Aplicando las ecuaciones 11 y 12 es posible obtener el coeficiente fenomenológico sin considerar el término mecánico (L_w^*) (Ecuación 13).

$$L_w^* = \frac{J_w}{\Delta\mu_w^*} \quad (13)$$

En la figura 13 se muestra la evolución del coeficiente fenomenológico, calculado sin términos mecánicos durante el secado. Es posible observar como el término crece a partir del minuto 15 para compensar el desequilibrio entre el flujo de agua y el potencial químico obtenido a partir de los términos

de actividad y entropía, cuando siguiendo la relación de Onsager debería seguir una proporcionalidad entre ambas variables extensivas.

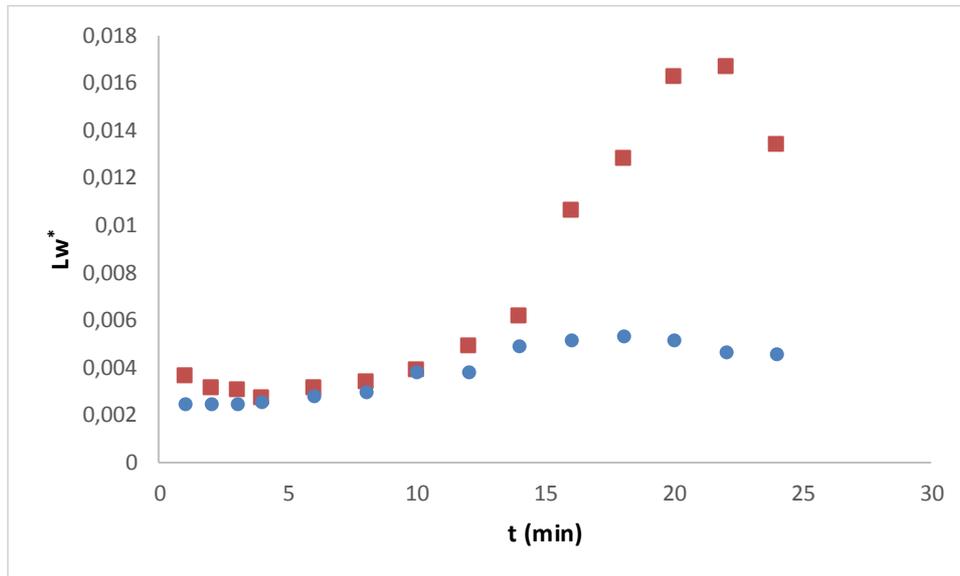


FIGURA 13. Variación del Coeficiente fenomenológico durante el proceso de secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Si se representa el coeficiente fenomenológico sin considerar el término mecánico (L_w^*) frente al flujo de agua, el tramo del proceso de secado que mantenga una proporcionalidad constante estará bien descrito por los términos utilizados en el potencial químico, mientras que los que pierdan la proporcionalidad presentaran un punto crítico a partir del cual será necesario emplear más términos, como por ejemplo los mecánicos para describir correctamente el potencial químico del agua.

En la figura 14 se observa la relación de L_w^* con respecto al flujo de agua (J_w) en los primeros 15 minutos de secado. Como se puede observar la proporcionalidad entre el coeficiente fenomenológico sin considerar el término mecánico y el flujo de agua se mantiene.

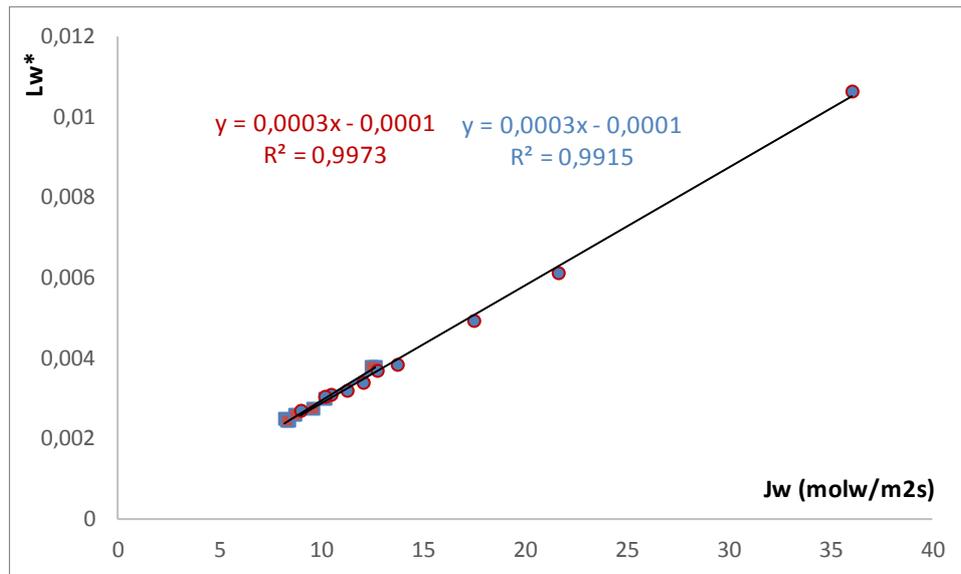


FIGURA 14. Evolución del Coeficiente fenomenológico con respecto al flujo durante el proceso de secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

Es decir, que existe una relación lineal entre el coeficiente fenomenológico sin considerar los términos mecánicos y el flujo de agua durante todo el proceso de secado en ambos sistemas. Por lo tanto, siguiendo esa predicción lineal del coeficiente fenomenológico y extendiéndola para todo el tratamiento de secado, se podrían estimar los términos mecánicos a partir de la siguiente ecuación:

$$v_w \Delta P = \Delta\mu_w - \Delta\mu_w^* \quad (14)$$

En la figura 15 se ha representado la evolución del término de presión durante el proceso de secado para ambos sistemas de alginato. Como se puede observar en esta figura las muestras de alginato sufren fuertes presiones sobreatmosféricas a partir de los 15 minutos de proceso originadas por una gran contracción del sistema, la cual acelera notablemente el proceso de deshidratación. Sin embargo, las muestras de alginato más sacarosa sufren el proceso de contracción a partir del minuto 10, generándose sobrepresiones menores. Esto indica que la agregación de sacarosa a la estructura de alginato debilita la resistencia mecánica a la contracción de la malla reduciendo su capacidad para almacenar fase líquida.

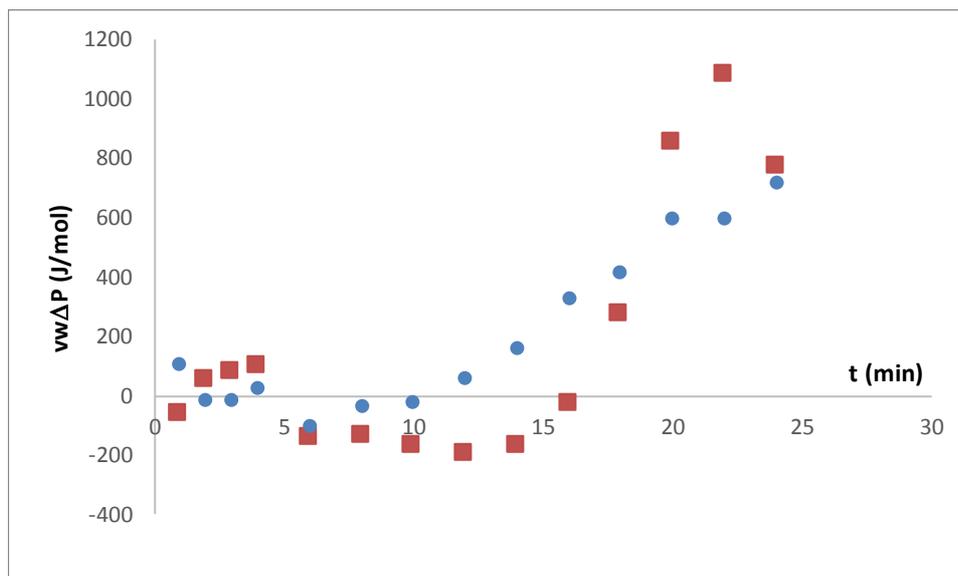


FIGURA 15. Evolución del término de presión durante el proceso de secado; donde (■) representa las muestras de alginato y (●) las muestras de alginato y sacarosa.

4. CONCLUSIONES

Se ha podido demostrar que la termografía infrarroja es una buena herramienta para controlar el proceso de secado de cápsulas de alginato, proporcionando información sobre la transferencia de calor en sistemas coloidales, siendo posible obtener la evolución de la emisividad de las cápsulas. Así, con esta técnica, es posible obtener de manera no invasiva la temperatura superficial de la muestra durante el tratamiento.

Se ha desarrollado un modelo termodinámico que permite predecir los fenómenos de expansión/contracción de las cápsulas a través del proceso de secado, así como evaluar las fuerzas impulsoras del proceso de secado.

5. REFERENCIAS

- Aguirre-Calvo, T.; Santagapita, P. R. 2016. Physicochemical Characterization of Alginate Beads Containing Sugars and Biopolymers. *Journal of Quality and Reliability Engineering* 2016: 7 págs.
- Baranowski, P.; Mazurek, W.; Walczak, B.; Salwinski, C. 2009. Detection of early apple bruises using pulsed-phase thermography. *Postharvest Biology and Technology* 53 (3): 91-100.
- Bucalá, V. Procesamiento de sólidos. *Procesamiento de alimentos II* (Cap. 2 "Propiedades de una partícula"). Universidad Nacional del Sur, Dpto. de Ingeniería Química. Dirección URL: < <http://www.criba.edu.ar/cinetica/solidos/Programa.pdf>>
- Castro-Giráldez, M.; Fito, P. J.; Fito, P. 2010. Application of microwaves dielectric spectroscopy for controlling pork meat (*Longissimus dorsi*) salting process. *Journal of Food Engineering* 97: 484-490.
- Castro-Giráldez, M.; Fito, P. J.; Fito, P. 2011. Application of microwaves dielectric spectroscopy for controlling long time osmotic dehydration of parenchymatic apple tissue. *Journal of Food Engineering* 104: 227-233.
- Chan, E.S.; Lee, B.B.; Ravindra, P.; Poncelet, D. 2009. Prediction models for shape and size of ca-alginate macrobeads produced through extrusión-dripping method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 338(1): 63-72.
- Danno, A.; Miyazato, M; Ishiguro, E. 1977. Quality evaluation of agricultural products by infrared imaging method: Grading of fruits for bruise and other surface defects. *Memoirs of the Faculty of Agriculture, Kagoshima University* 14: 123-138.
- Deladino, L.; Anbinder, P. S.; Navarro, A. S.; Martino, M. N. 2008. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydrate Polymers* 71: 126-134.
- Ferrando, M.; Spiess, W. E. L. 2003. Effect of osmotic stress on microstructure and mass transfer in onion and strawberry tissue. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83 (9): 951-959.
- Fito, P. J.; Ortolá, M. D.; De los Reyes, R.; Fito, P.; De los Reyes, E. 2004. Control of citrus surface drying by image analysis of infrared thermography. *Journal of Food Engineering* 61(3): 287-290.
- Funami, T.; Fang, Y.; Noda, S.; Ishihara, S.; Nakauma, M.; Draget, K.; Nishinari, K.; Phillips, G. 2009. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca²⁺ binding. *Food Hydrocolloids*. 23(7): 1746-1756.
- Geyer, S.; Gottschalk, K.; Hellebrand, H. J.; Schlauderer, R. 2004. Application of a thermal imaging measuring system to optimize the climate control of potato stores. *Conference 12-16 September 2004: 1066-1067*.
- Greenspan, L. 1977. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81 (1): 89-96.
- Haynes, W. M. 2013. *Handbook of Chemistry and Physics* 94th edition.
- Imeson, A. 2010. *Alginates. Food stabilizers, thickeners and gelling agents*. Editorial: Wiley Blackwell.
- Liu, Y.; Dias, R. 2002. Evaluation of package defects by thermal imaging. *28th International Symposium for Testing and Failure analysis: 3-7*.
- Meola, C. 2012. *Infrared Thermography. Recent advances and future trends*. Editorial: Bentham ebooks.
- Nedovic, V.; Kalusevic, A.; Manojlovic, V.; Levic, S.; Bugarski, B. 2011. An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science*.1: 1806-1815.
- Ozer, B., H. Avni, E. Senel, M. Atamer and A. Hayaloglu. 2009. Improving the viability of *Bifidobacterium bifidum* BB-12 and *Lactobacillus acidophilus* LA-5 in white-brined cheese by microencapsulation. *International Dairy Journal* 19(1): 22-29.
- Parras-Huertas, R.A. 2010. Revisión: microencapsulación de alimentos. *Facultad Nacional de Agronomía, Medellín* 63(2): 5669-5684.
- Patil, P.; Chavanke, D.; Wagh, M. 2012. A review on ionotropic gelation method: novel approach for controlled gastroretentive gelspheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 4(4): 27-32.

- Pérez-Leonard, H.; Bueno-García, G.; Brizuela-Herrada, M.A.; Tortoló-Cabañas, K.; Gastón-Peña, C. 2013. Microencapsulación: una vía de protección para microorganismos probióticos. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA), vol. 47, 1: 14-25.
- Ratti, C. 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods. *Journal of Food Engineering* 49: 311-319.
- Santagapita, P. R. 2010. Estabilidad de enzimas en medios de distinta movilidad molecular. Impacto de interacciones con azúcares y biopolímeros y de la encapsulación. Universidad de Buenos Aires, Dpto. de Industrias (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).
- Santagapita, P. R.; Brizuela, L. G.; Mazzobre, M. F.; Ramírez, H. L.; Corti, H. R.; Santana, R. V.; Buera, M. P. 2008. Structure/Function Relationships of Several Biopolymers as Related to Invertase Stability in Dehydrated Systems. *Biomacromolecules* 9: 741-747.
- Santagapita, P. R.; Mazzobre, M. F.; Buera, M. P. 2011. Formulation and Drying of Alginate Beads for Controlled Release and Stabilization of Invertase. *Biomacromolecules* 12: 3147-3155.
- Talens, C.; Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J. 2015. A thermodynamic model for hot air microwave drying of orange peel. *Journal of Food Engineering*: 1-10.
- Traffano-Schiffo, M. V.; Castro-Giráldez, M.; Colom, R. J.; Fito, P. J. 2017. Development of a spectrophotometric system to detect white striping physiopathy in the whole chicken carcasses. *Sensors* 17 (5): 1024.
- Traffano-Schiffo, M. V.; Castro-Giráldez, M.; Colom, R. J.; Fito, P. J. 2015. Study of the application of dielectric spectroscopy to predict the water activity of meat during drying process. *Journal of Food Engineering* 166: 285-290.
- Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J.; Balaguer, N. 2014. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering* 128: 103-110.
- Varith, J.; Hyde, G. M.; Baritelle, A. L.; Fellman, J. K.; Sattabongkot, T. 2003. Non-contact bruise detection in apples by thermal imaging. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 4(2): 211-218.
- Velázquez Varela, J. 2014. Tesis doctoral sobre el Estudio de los Espectros Dieléctricos en alimentos con estructura coloidal.
- Vos, P.; Faas, M.M.; Spasojevic, M.; Sikkema, J. 2010. Encapsulation for preservation of functionally and targeted delivery of bioactive food components. *International Dairy Journal* 20: 292-302.
- Wandrey, C.; Bartkowiak, A.; Harding, S.E. 2009. *Encapsulation Technologies for Food Active Ingredients and Food Processing*. Springer: Dordrecht, The Netherlands: 31-100.