



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL
MEDI NATURAL

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SECADO DE RECUBRIMIENTOS USADOS EN UN SISTEMA DE DOBLE ENCAPSULACIÓN

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA AGROALIMENTARIA Y DEL MEDIO RURAL

ALUMNO: Montse Rodríguez Rodríguez

TUTORES: Dra. Marta Castro Giráldez

Dr. Pedro José Fito Suñer

DIR. EXPERIMENTAL: Juan Ángel Tomás Egea

Curso académico 2017/2018, Valencia



Nombres y apellidos: Montse Rodríguez Rodríguez

Título del TFG: Estudio de la cinética de secado de recubrimientos usados en un sistema de doble encapsulación

Lugar de realización: Instituto Universitario de Ingeniería de los Alimentos para el Desarrollo (IuIAD-UPV).

Titulación: Grado en Ingeniería Agroalimentaria y del Medio Rural.

Orientación del grado: Industrias Agrarias y Alimentarias.

Tutores: Dra. Marta Castro Giráldez y Dr. Pedro José Fito Suñer.

Director experimental: Juan Ángel Tomás Egea

Fecha lectura: septiembre 2018



Resumen

Debido a que en los últimos años hay un creciente interés por parte de la industria alimentaria por la encapsulación de compuestos que presentan problemas de absorción a lo largo del proceso de digestión, por lo que, en consecuencia, también es interesante desarrollar y mejorar las técnicas utilizadas para la encapsulación de estos compuestos. Se realizaron cápsulas de alginato sódico, que goteado sobre una disolución de cloruro cálcico forma microcápsulas esféricas. Estas cápsulas se secan y se recubren con goma arábica, goma guar y un sucroéster mediante un pulverizador. Una vez recubiertas las cápsulas, hay que aplicarles un proceso de secado para aumentar su estabilidad y polimerizar el plastificante, proceso que fue monitorizado mediante una balanza, termopares conectados a un adquisidor de datos y una cámara termográfica para obtener datos de temperatura y masa de la muestra. Además, se realizaron determinaciones de actividad del agua, masa y volumen antes y después del secado. Los resultados permitieron desarrollar una cinética de secado que describe el transporte de agua y su fuerza impulsora para cada tipo de recubrimiento. Además, con la aplicación de la termografía infrarroja como técnica de monitorización, es posible seguir la evolución a tiempo real y de forma no invasiva del secado de los recubrimientos.

Palabras clave: Encapsulación; secado; plastificantes; termografía infrarroja.



Abstract

In recent years, there has been growing interest from the food industry in the encapsulation of compounds that present absorption problems throughout the digestion process, so, consequently, it is also interesting to develop and improve the techniques used for the encapsulation of these compounds. Sodium alginate capsules were made, which dripped on a solution of calcium chloride forms spherical microcapsules. These capsules were dried and coated with Arabic gum, guar gum and a sucroester applied with a sprayer. Once the capsules have been coated, a drying process must be applied to increase their stability and polymerize the plasticizer, a process that was monitored by means of a balance, thermocouples connected to a data acquisition and a thermographic camera to obtain temperature and mass data of the sample. In addition, determinations of water activity, mass and volume were made before and after drying. The results allowed to develop a drying kinetics that describes the transport of water and its driving force for each type of coating. In addition, with the application of infrared thermography as a monitoring technique, it is possible to follow the evolution in real time and non-invasively of the drying of the coatings.

Keywords: Encapsulation; drying; plasticizers; infrared thermography.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Justificación del trabajo.....	1
1.2. Encapsulación.....	2
1.2.1. Fundamentos de la encapsulación y tipos.....	2
1.2.2. Importancia de la encapsulación en la industria alimentaria.....	3
1.2.3. Microencapsulación.....	3
1.2.4. Gelificación iónica.....	4
1.2.5. Plastificantes.....	5
1.2.6. Compuesto encapsulado.....	6
1.2.7. Importancia de la encapsulación en el sistema gastrointestinal.....	7
1.3. Fundamentos del secado con aire caliente.....	8
1.4. Termografía infrarroja.....	11
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	12
2.1. Objetivos.....	12
2.2. Plan de trabajo.....	12
3. MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1. Materias primas.....	13
3.2. Metodología experimental.....	13
3.2.1. Preparación de cápsulas de alginato y secado por aire caliente.....	13
3.2.2. Cinética de secado de los recubrimientos.....	16
3.3. Determinaciones físico-químicas.....	19
3.3.1. Medida de la masa de la muestra.....	19
3.3.2. Determinación de la actividad de agua.....	19
3.3.3. Determinación de la humedad.....	19
3.3.4. Determinación del tamaño y forma de las cápsulas.....	20
3.3.5. Control de la temperatura.....	20
3.4. Cámara termográfica.....	20
4. RESULTADOS	21
4.1. Relaciones de Osanger.....	22
4.2. Flujo de agua.....	23
4.3. Potencial químico del agua.....	25
4.4. Análisis de los fenómenos.....	26
5. CONCLUSIONES	28
6. BIBLIOGRAFÍA	29

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras básicas de conformación en las cápsulas (Adaptado de Gibbs <i>et al.</i> , 1999).	3
Figura 2. Estructura del alginato de sodio. A. monómeros: residuos manuronato y guluronato; b. posibles combinaciones entre los residuos en conformación silla; c. distribuciones de bloques posibles (Adaptado de Santagapita, 2010).....	4
Figura 3. Esquema representativo del proceso de entrecruzamiento del alginato-Ca(II), a. coordinación del ión Ca^{2+} dentro de la cavidad creada por las cadenas de bloques de guluronato (G); b. dímero con estructura de “caja de huevo”; c. asociación lateral de más cadenas y gelificación. (•) representan a los átomos de oxígenos posiblemente involucrados en la coordinación con los iones (•) Ca^{2+} (Adaptado de Fang <i>et al.</i> , 2007).....	5
Figura 4. Morfología del sistema gastrointestinal humano y diferentes pH en las diferentes partes del sistema (Adaptado de Cook <i>et al.</i> , 2012).....	8
Figura 5. Evolución de la degradación de los alimentos con distintas actividades del agua (Labuza y Altunakar, 2007).....	9
Figura 6. Curva típica de secado de materiales húmedos. A: Período de Inducción, B: Período de Velocidad Constante, C: Período de Velocidad Decreciente (Traffano-Schiffo, 2017).....	10
Figura 7. Esquema general del proceso de preparación de cápsulas. A) Variador de frecuencia; B) Disolución de alginato de sodio; C) Bomba peristáltica; D) Soporte de la manguera y aguja; E) Disolución de cloruro cálcico; F) Agitador magnético.....	14
Figura 8. Cápsulas de alginato de calcio húmedas colocadas en las bandejas de secado antes de introducirse en el secadero.....	14
Figura 9. A) Cámara de secado; B) Controlador de la temperatura.....	15
Figura 10. Túnel de flujo de aire caliente en el interior de la cámara de secado.....	15
Figura 11. Pulverizador con el que se aplican los recubrimientos.....	15
Figura 12. Montaje experimental para la cinética de secado de los recubrimientos. A: Adquisidor de datos Agilent 34972A (Agilent Technologies, Malasia) conectado a un multiplexor al cual están conectados los termopares tipo K, B: Cámara termográfica y caballete, C: Túnel de flujo de aire caliente en el interior de la cámara de secado, D: Báscula analítica, E: Ordenador que recoge los datos de la cámara termográfica, F: Ordenador que recoge los datos del adquisidor de datos con el software Agilent Connection Expert y Agilent BenchLink Data Logger 3, G: Controlador de temperatura en el secadero.....	16
Figura 13. Montaje experimental en el interior del túnel de flujo de aire caliente. A: Cesta con cápsulas para medir la variación de masa en el tiempo B: Pegatina con emisividad conocida y termopar tipo K acoplado, C: Cesta con cápsulas y termopar tipo K para medir la variación de temperatura del lecho en el tiempo, D: Termopar tipo K que mide la variación de temperatura en el interior de la cámara E: Higrómetro que mide la humedad en el interior de la cámara.....	17

Figura 14. Diagrama de flujo del proceso experimental. Donde m_0 , masa de las cápsulas secas sin recubrir; m_1 , masa de las cápsulas con el recubrimiento fresco; m_2 , masa de las cápsulas con el recubrimiento seco.....	18
Figura 15. Balanza de precisión usada para medir la masa de las muestras.....	19
Figura 16. Higrómetro de punto de rocío Aqualab®.....	19
Figura 17. Adquisidor de datos Agilent 34972A y multiplexor Agilent 34901A acoplado (Agilent Technologies, Malasia).....	20
Figura 18. Montaje de la cámara termográfica Optris PI® 160 (Optris GmbH, Berlin, Alemania).21	
Figura 19. 1: Cápsula de alginato de calcio seca, 2: Recubrimiento húmedo de la cápsula, 3: Fluido intermedio entre la cápsula y la cámara termográfica (aire) con una temperatura (T) y una humedad relativa (HR) determinadas, 4: Cámara termográfica, 5: Pirosensor.....	22
Figura 20. Variación de masa en el recubrimiento de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●) durante el tratamiento del secado.....	24
Figura 21. Flujo de agua a lo largo del proceso de secado del recubrimiento de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).....	24
Figura 22. Coeficiente fenológico frente a flujo de agua de las muestras recubiertas de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).....	27
Figura 23. Evolución del término mecánico de los recubrimientos de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).....	27

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ajustes del modelo de G.A.B. para los recubrimientos de goma arábica, goma guar y sucroéster, deshidratados con aire caliente a 60 °C, donde X_{w0} es la humedad de la capa monomolecular, C es la constante de Guggenheim, K es el factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa y Q_c el calor de sorción.....	26
--	----

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Justificación del trabajo

La digestión presenta actualmente ciertos problemas de absorción, algunos de ellos están provocados por enfermedades como el síndrome de absorción deficiente, y otros simplemente porque algunas zonas del tracto digestivo son muy hostiles para ciertos nutrientes. Por ello, las investigaciones de los últimos años que tienen como objetivo solucionar este problema, han desarrollado y adaptado técnicas enfocadas a mejorar la digestión y, por tanto, la dieta de la población.

Una manera de mejorar la digestión de estos compuestos consiste en la técnica de encapsulación de compuestos bioactivos en matrices de biopolímeros. Hoy en día, debido a las crecientes demandas de mejora de la salud o prevención de enfermedades a través de la dieta, compuestos bioactivos tales como polifenoles, vitaminas, minerales, ácidos grasos omega-3, proteínas bioactivas o probióticos han sido investigados para sus aplicaciones potenciales en los campos de productos farmacéuticos, nutracéuticos y alimentos funcionales (Anu Bhushani y Anandharamakrishnan, 2014; Dias *et al.*, 2015). Sin embargo, la estabilidad de los mismos durante el procesamiento y almacenamiento de los alimentos y la baja biodisponibilidad o estabilidad química cuando se exponen a las condiciones del tracto gastrointestinal superior, comprometen significativamente los beneficios previstos, limitando así sus aplicaciones. Es por lo que se emplean técnicas de encapsulación, atrapando el compuesto activo dentro de un material polimérico con el objetivo de proteger y suministrar el material encapsulado en el momento adecuado y el lugar específico donde efectuará su absorción (Ezhilarasi *et al.*, 2013).

Debido a la capacidad espesante que posee el alginato de sodio al disolverse en agua, su disposición para retenerla, formar un gel y películas protectoras, es por lo que este compuesto es uno de los hidrogeles más utilizados para la encapsulación (Funami *et al.*, 2009). Se ha observado un interés sobre las propiedades del alginato, debido a sus múltiples ventajas tanto para el consumo humano como su versatilidad en aplicaciones industriales, 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.

El secado por aire caliente es un proceso de deshidratación muy extendido en la Industria Alimentaria, tanto como método de conservación, así como método de elaboración, por lo que el secado es imprescindible en el proceso de encapsulación para aumentar la vida útil y polimerizar las redes de polímeros de las cápsulas. Esta operación unitaria consiste en la eliminación parcial de la humedad de un producto mediante una corriente de aire seco gracias a los gradientes de humedad producidos entre el producto a secar y el aire. Es promovido por la diferencia de potencial químico que tiene lugar cuando el material húmedo se expone a un fluido (aire caliente) con un potencial químico menor, por lo que, el agua migra desde el interior del producto hacia la superficie, donde se evapora y transporta hacia el medio. Mediante este proceso se consigue aumentar la estabilidad del producto con el tiempo, debido a una depresión de la actividad del agua, disminuir costes de almacenamiento y transporte, dado que tiene lugar una reducción del peso y volumen, así como desarrollar nuevos productos deshidratados. Durante este tratamiento, tienen lugar una serie de cambios estructurales en el sistema, produciéndose además transferencias de calor y de masa de forma simultánea (Traffano-Schiffo, 2017).

Para poder observar estos cambios estructurales que ocurren durante el secado, se utiliza la termografía infrarroja (IRT). Con esta herramienta se busca monitorizar el proceso de secado de los recubrimientos aplicados en la encapsulación, con el fin de desarrollar una cinética de secado en la cual se describe el transporte del agua y su fuerza impulsora en cada tipo de recubrimiento. La termografía por infrarrojos se basa en la medición de la radiación infrarroja emitida por la superficie de un cuerpo para producir una imagen. Esta herramienta, no está en contacto con la muestra por lo que es un método no invasivo, preservando la integridad de la misma. A diferencia de otro tipo de sensores como los termopares, los cuales únicamente aportan información de la temperatura en un punto específico de un cuerpo, la cámara termográfica proporciona, a través de un mapeado de emisividad, información importante sobre la transferencia de calor en cada punto del perfil de la muestra durante un periodo de tiempo (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014).

Según estudios previos, la termografía infrarroja, tiene multitud de aplicaciones en el sector alimentario como detección de daños físicos en manzanas (Baranowski *et al.*, 2009, Varith *et al.*, 2003, Danno *et al.*, 1977), establecer tiempos de secado en naranjo dulce (Fito *et al.*, 2004), optimizar las condiciones de almacenamiento de patatas (Geyer *et al.*, 2004), así como detectar anomalías en materiales para envases (Liu y Dias, 2002). En este estudio, se aplica con el objetivo principal de desarrollar un modelo termodinámico que permita estudiar y conocer los fenómenos que ocurren durante el secado de diferentes recubrimientos en cápsulas de alginato de sodio, para así poder prever los cambios reales que pueden existir a lo largo del tiempo en la calidad y estabilidad de las cápsulas.

1.2. Encapsulación

1.2.1. Fundamentos de la encapsulación y tipos

La encapsulación se refiere al proceso de atrapar un componente específico dentro de algún tipo de matriz. La matriz puede estar compuesta por uno o múltiples componentes (como proteínas, polisacáridos, surfactantes, lípidos, agua y/o minerales), y puede tener una estructura simple (homogénea) o compleja (heterogénea), dependiendo de los materiales y los procedimientos utilizados para fabricarlo. La encapsulación se está utilizando para mejorar la estabilidad y la biodisponibilidad de varios compuestos bioactivos debido al interés en desarrollar métodos más eficientes y selectivos para su protección y preservación (Aguirre Calvo y Santagapita, 2016; Traffano-Schiffo *et al.*, 2017a, 2017b; Lupo *et al.*, 2014). En la historia reciente de las encapsulaciones han sido desarrolladas diferentes técnicas de encapsulación por la industria farmacéutica, química, de cosmética y alimentaria (Gibbs *et al.*, 1999).

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la encapsulación de compuestos bioactivos en matrices de biopolímeros, los cuales pueden generar nano, micro o macro cápsulas. Las nanocápsulas tienen un tamaño inferior a 1 μm ; las microcápsulas, entre 1 y 5000 μm y las macrocápsulas, superior a 5000 μm (King, 1995). Las cápsulas pueden presentar diferentes estructuras básicas que dependerán, tanto de las técnicas, como de los materiales utilizados y su función (Figura 1).

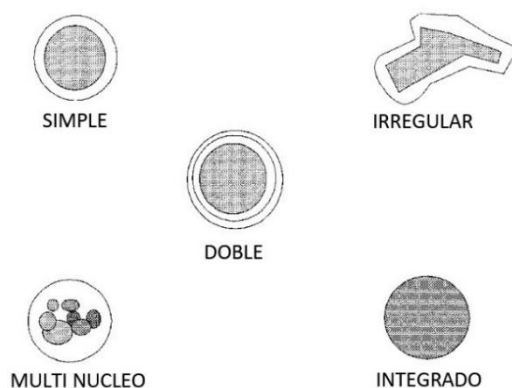


Figura 1. Estructuras básicas de conformación en las cápsulas (Adaptado de Gibbs *et al.*, 1999).

Las principales técnicas utilizadas en la encapsulación cumplen con las características básicas de formación del material de barrera envolviendo el compuesto encapsulado, aseguran la ausencia de fugas que puedan deteriorar el material del interior y evitan la entrada de compuestos indeseados al interior de la cápsula que puedan alterar el compuesto encapsulado. Algunas de estas técnicas son: spray drying, gelificación iónica, coacervación mediante liposomas, liofilización o electrospinning. La técnica más empleada tanto a nivel industrial como en el campo de la investigación es el spray drying (Ribeiro días *et al.*, 2017).

1.2.2. Importancia de la encapsulación en la industria alimentaria

Como ya se ha comentado anteriormente, en la industria alimentaria existe una problemática con la resistencia y estabilidad de ciertos compuestos a diferentes condiciones ambientales, como son: la presión, la temperatura y el pH. Con el objetivo de poder solventar los problemas de degradación y restringir la reactividad con otros compuestos de los alimentos, se han desarrollado determinadas soluciones, siendo la encapsulación una de ellas. La encapsulación ofrece ciertas ventajas respecto a otras técnicas de aislamiento de compuestos bioactivos. La principal ventaja es la liberación en un lugar específico del sistema gastrointestinal y con una velocidad controlada.

La incorporación de bioactivos (vitaminas, antioxidantes, aceites esenciales, aminoácidos, minerales e incluso, enzimas, células o ciertas bacterias) en productos alimenticios proporciona, además de asegurar un beneficio para la salud humana (Ozer *et al.*, 2009; Parra-Huertas, 2010), muchas ventajas en la conservación de alimentos alargando su vida útil y contribuye al desarrollo de alimentos funcionales promovidos por la aplicación de tecnologías (Galanakis, 2013). Por lo tanto, en la industria alimentaria, la encapsulación no solo permite agregar valor a un producto alimenticio y generar una fuente de nuevos aditivos con propiedades específicas (Campañone *et al.*, 2014), sino que también se caracteriza, por la facilidad de operación, rentabilidad y amplia aceptación regulatoria (Abubakr *et al.*, 2010). Se han desarrollado varias técnicas para encapsular los compuestos bioactivos, entre las que destacan la microencapsulación.

1.2.3. Microencapsulación

La microencapsulación es un proceso en el cual se encierra la molécula activa en el interior de un recubrimiento o pared siendo esta envoltura de materiales sólidos, líquidos o gaseosos y, por lo tanto, proporciona una barrera física entre el compuesto activo y el resto de componentes del producto. Con este método se obtienen cápsulas con un tamaño de diámetro entre 1 y 5000

µm. Es un tipo de encapsulación muy extendido en el sector de la farmacéutica, aunque actualmente también se está utilizando con diferentes propósitos en la industria alimentaria.

1.2.4. Gelificación iónica

Para la obtención de microcápsulas uno de los métodos más extendidos debido a su sencillez, es el método de la gelificación iónica (Austin *et al.*, 1996; Santagapita *et al.*, 2012). En este último utilizando una aguja se realiza un goteo de la solución que contiene el polímero en presencia de la biomolécula de interés sobre una solución de cloruro de calcio (CaCl₂) en agitación continua y termostatazada, para así obtener estructuras esféricas (Gombotz y Wee, 2012). El diámetro de las cápsulas se puede regular ajustando parámetros como la viscosidad de la solución y el diámetro de la aguja (Santagapita, 2010). El alginato de sodio (biopolímero) es uno de los hidrogeles más utilizados para la encapsulación de biopolímeros debido a sus óptimas propiedades de gelación en presencia de cationes divalentes como el calcio (Ca²⁺), su carácter no tóxico y su bajo coste (Aguirre Calvo *et al.*, 2017). Sin embargo, presenta desventajas, tales como la baja resistencia a tratamientos térmicos de conservación como la liofilización, el secado a vacío o la congelación (Santagapita *et al.*, 2011;2012).

A nivel estructural, el alginato de sodio consiste en polímeros lineales que contienen monómeros de ácido β-D-manurónico (M) y ácido α-L-gulurónico (G) (Figura 2) unidos covalentemente por enlaces α (1→4) en diferentes secuencias o bloques, compuestos por las mismas unidades (MMMMM o GGGGGG) o de manera alternada (GMGMGM); la cantidad relativa de cada monómero y la distribución espacial de los mismos depende de la naturaleza del biopolímero (Sonego *et al.*, 2016; Aguirre Calvo, 2013).

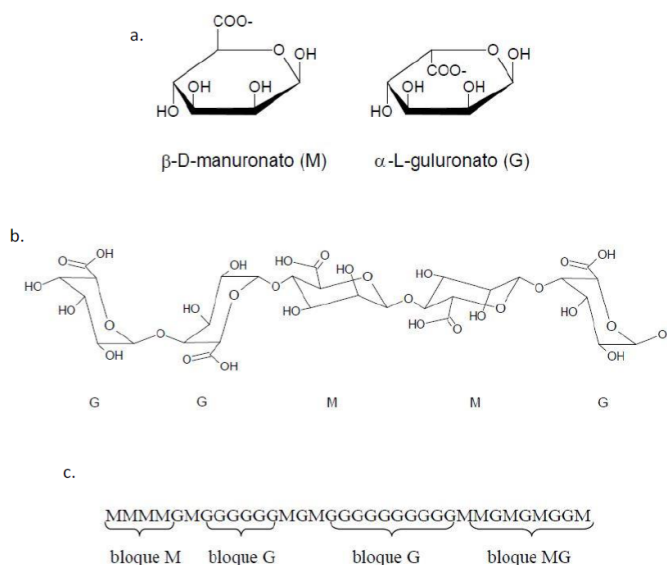


Figura 2. Estructura del alginato de sodio. a. monómeros: residuos manuronato y guluronato; b. posibles combinaciones entre los residuos en conformación silla; c. distribuciones de bloques posibles (Adaptado de Santagapita, 2010).

En presencia de iones Ca²⁺, se produce un intercambio de iones Na⁺ que se encuentran atraídos a los ácidos carboxílicos de los bloques G, por iones Ca²⁺ de la solución de reticulación o entrecruzamiento (Zhang *et al.*, 2016). El bloque-G de una de las cadenas forma uniones con el bloque-G de una cadena polimérica adyacente, obteniendo de esta forma la estructura característica de “caja de huevo” (Zeeb *et al.*, 2015; Lee & Mooney, 2012). Un esquema representativo del entrecruzamiento se puede observar en la Figura 3.

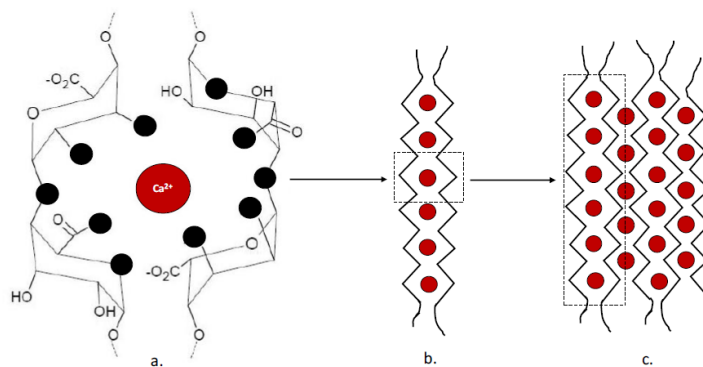


Figura 3. Esquema representativo del proceso de entrecruzamiento del alginato-Ca(II), a. coordinación del ión Ca^{2+} dentro de la cavidad creada por las cadenas de bloques de guluronato (G); b. dímero con estructura de "caja de huevo"; c. asociación lateral de más cadenas y gelificación. (•) representan a los átomos de oxígenos posiblemente involucrados en la coordinación con los iones (•) Ca^{2+} (Adaptado de Fang *et al.*, 2007).

1.2.5. Plastificantes

Se ha demostrado que la adición de otros biopolímeros a la formulación de las cápsulas de alginato de calcio como goma arábiga (polisacárido del tipo arabinogalactano-proteína) o goma guar (galactomanano) como ingredientes secundarios de la matriz aumenta la estabilidad de los sistemas encapsulados (Busch *et al.*, 2017; Aguirre Calvo y Santagapita, 2016; Li *et al.*, 2008). Así pues, mantener estable la composición del compuesto encapsulado, asegurar la integridad de la matriz, influir en la cinética de liberación del compuesto activo, así como de actuar en un lugar específico del tracto gastrointestinal donde efectuará su acción o será absorbido, son las funciones más destacadas de los plastificantes o recubrimientos. Dependiendo de la naturaleza de los mismos, la liberación en el sistema digestivo ocurre en un lugar y condiciones determinadas diferentes. La selección de los mismos dentro del amplio abanico de plastificantes disponibles, depende desde el compuesto encapsulado y sus condiciones de liberación, hasta la técnica utilizada para elaborar las cápsulas. La aplicación de los plastificantes se puede realizar de diferentes maneras:

➤ Encapsulación conjunta

La encapsulación conjunta consiste en añadir el plastificante a la formulación del recubrimiento. Mejores rendimientos, mayor homogeneidad de la esfericidad del conjunto de las cápsulas y disminución en el número de poros son algunos de los beneficios que conlleva, siendo el principal objetivo influir en la velocidad de liberación del compuesto encapsulado. En cambio, si la cápsula atraviesa condiciones indeseadas, esto puede llevar al deterioro de los compuestos de barrera, dando lugar a una porosidad no deseada.

➤ Encapsulación doble

La encapsulación doble, llevada a cabo en este estudio, tiene lugar una vez seca la cápsula. Dicha cápsula es recubierta con una capa externa, utilizando como técnica la inmersión en el plastificante, el recubrimiento por fricción con pincel o pulverizando el plastificante. Las dos primeras técnicas conllevan una aplicación irregular del recubrimiento, razón por la cual, en este estudio, se realiza una encapsulación doble por pulverización. Este tipo de recubrimientos permiten a la cápsula ir superando diferentes condiciones del tracto gastrointestinal, puesto que, cada plastificante es idóneo para unas condiciones determinadas y así, el punto de

disolución del plastificante permite controlar el punto de liberación del compuesto encapsulado, lo que propicia una degradación progresiva de las diferentes capas de los compuestos encapsulantes a diferencia de la encapsulación conjunta.

Algunos de los plastificantes más empleados en el sector alimentario son: el quitosano, la goma guar, goma arábica, goma laca, polímeros, proteína de suero de leche y fructooligosacáridos. Los polisacáridos poseen buenas propiedades estabilizantes puesto que son hidrófilos, tienen estructuras altamente ramificadas y tienen un alto peso molecular que le proporciona propiedades gelificantes y espesantes, formando una barrera macromolecular contra los mecanismos desestabilizadores al aumentar la viscosidad entre las gotas.

Los plastificantes empleados en este estudio son:

- **Goma guar**

La goma guar, es obtenida del endospermo de la semilla de la planta guar *Cyamopsis tetragonolobus*; es un polisacárido no iónico natural que se ha usado en la administración de fármacos específicos del colon como material formador de matriz y como un escudo de compresión (Wong *et al.*, 1997; Rama Prasad *et al.*, 1998; Krishnaiah *et al.*; 1999). Es hidrófila y se hincha en agua fría, formando dispersiones o soles coloidales viscosos. Esta propiedad gelificante retarda la liberación del fármaco desde la forma de dosificación, por lo que es más probable que se produzca una degradación en el colon debido, además, a la presencia de enzimas específicas en esta parte del tubo digestivo. La goma guar, en la exposición a los fluidos de disolución, se hidrata y forma una capa viscosa de gel que ralentiza la filtración adicional de fluidos de disolución hacia el núcleo de la tableta matriz (Rama Prasad *et al.*, 1998; Krishnaiah *et al.*, 1998 a, b, 1999).

- **Goma arábica**

La goma arábica, uno de los polisacáridos industriales más utilizados debido a su buena actividad superficial, baja viscosidad, buena emulsión y propiedades de formación de película (Gupta *et al.*, 2015). Se extrae de la resina de ciertas variedades de la Acacia. Es un polielectrolito débil que lleva una carga neta negativa por encima del pH 2,2 debido a sus grupos carboxilo (Burgess y Carless, 1984; Weinbreck *et al.*, 2003). Es un complejo heteropolisacárido, que mantiene su función eficazmente en diferentes condiciones (bajo pH, alta fuerza iónica, etc.). Los diferentes polisacáridos que conforman su estructura se conocen comúnmente como arabinogalactanos (AG), proteínas de arabinogalactano (AGP) y glicoproteínas (GP), siendo el complejo AGP el principal componente responsable de la emulsificación.

- **Sucroéster**

El sucroéster de ácidos grasos (E-437), es un producto formulado a base de aditivos alimentarios, diseñado como recubrimiento protector postcosecha de frutas tales como cítricos, cereza, ciruela y peras, indicado para el tratamiento de la superficie de la fruta. Este producto forma una película incolora que reduce la tasa respiratoria, por lo que el proceso de maduración se ralentiza, aumentando así la vida útil del fruto recolectado.

1.2.6. Compuesto encapsulado

En la actualidad, se encapsulan mayoritariamente componentes probióticos, prebióticos, enzimas y algunos otros compuestos de interés. A la hora de elegir el material a encapsular se debe tener en cuenta la posible sinergia producida entre el encapsulante y el encapsulado, ya

que estos podrían reaccionar, deteriorando la barrera de la cápsula, o en el caso de los compuestos probióticos podría disminuir su supervivencia hasta el momento de la liberación (Chavarri *et al.*, 2010, Gandomi *et al.*, 2016).

El cloruro sódico (NaCl) es un electrolito de elevada fuerza iónica, condición idónea para poder realizar un seguimiento, mediante conductividad, de su cinética de liberación. Este estudio sirve como precursor para futuras encapsulaciones de compuestos bioactivos con beneficios nutricionales.

1.2.7. Importancia de la encapsulación en el sistema gastrointestinal

Los nutrientes en los alimentos están contenidos en una variedad de estructuras alimenticias y matrices. La digestión es el proceso de descomponer estas estructuras en partículas más pequeñas y luego, en moléculas más simples para permitir la liberación de nutrientes individuales que pueden ser absorbidos a través de la pared del tracto gastrointestinal (Singh y Gallier, 2014). Una vez que se completa el proceso de digestión, los nutrientes se incorporan al organismo mediante el proceso de absorción, movimiento de moléculas pequeñas fuera del sistema gastrointestinal hacia la circulación o sistema linfático a través de una gama de mecanismos de transporte.

Los defectos en la mucosa intestinal inducen a anomalías en el proceso de absorción de nutrientes. Los problemas más frecuentes debidos al síndrome de absorción deficiente (malabsorción intestinal) son: trastornos en la absorción del hierro (anemia), del calcio (hipocalcemia), de las vitaminas liposolubles que intervienen en la coagulación, la intolerancia al gluten, fructosa y lactosa entre otras (Fox, 2016). En esta última, una deficiencia de lactasa puede resultar en intolerancia a la lactosa, afección en la que demasiada lactosa sin digerir en el intestino causa síntomas desagradables. Las personas que sufren esta alteración deben consumir productos sin lactosa o incluir el enzima como suplemento (Estevinho, Ramos & Rocha, 2015; Zhang, Zhang, y McClements, 2017). Sin embargo, la lactasa no se puede consumir en su forma libre debido a su inestabilidad debido a efectos mecánicos, químicos y térmicos.

En la actualidad, la encapsulación de compuestos bioactivos es una vía de investigación para solucionar estos problemas de absorción. En el caso de la intolerancia a la lactosa, la encapsulación de la enzima lactasa en matrices de biopolímeros (Wahba, 2016), no solo podría mantener su actividad catalítica, sino que también abre la posibilidad de su incorporación y consumo dentro de diferentes alimentos (Wu *et al.*, 2013). Para ello, se ha de tener en consideración las condiciones que se dan a lo largo del tubo digestivo por el cual se desplazan las cápsulas, así como las características que ofrecen los recubrimientos a la supervivencia y estabilidad del compuesto encapsulado, ya que cada uno se digiere bajo unas condiciones determinadas. Un factor relevante en lo citado anteriormente es el pH. Por lo que conocer los diferentes pH en los tramos del tubo digestivo (Figura 4), es de sumo interés en la elección del recubrimiento adecuado.

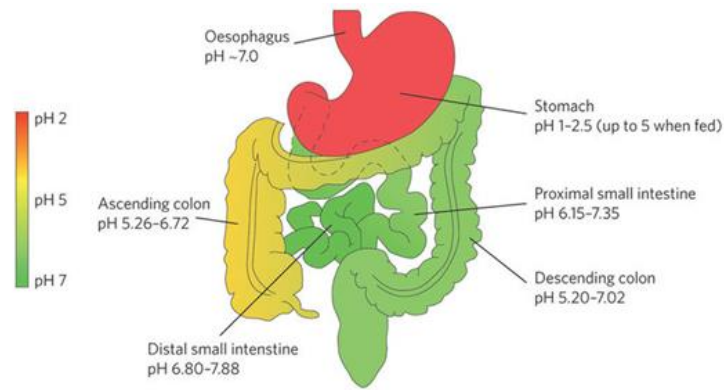


Figura 4. Morfología del sistema gastrointestinal humano y diferentes pH en las diferentes partes del sistema (Adaptado de Cook *et al.*, 2012).

1.4. Fundamentos del secado con aire caliente

El secado por aire caliente es aquella operación unitaria por la que el agua que contiene un sólido o una disolución se transfiere a la fase fluida que lo rodea debido al gradiente de potencial químico existente entre ambas fases (Fito *et al.*, 1998). Durante este proceso, el calor se transmite por convección, desde el aire de secado hasta la superficie del producto que se desea secar y por conducción desde la superficie de dicho producto hasta su interior. La fuerza impulsora para la transferencia de materia por el interior del producto (con una actividad del agua elevada) a secar, es el gradiente de potencial químico entre el interior, más húmedo y la superficie, más seca por encontrarse en contacto con el aire de secado (con una humedad relativa baja). El agua que migra del interior del producto hacia la superficie, se evapora y se transporta hacia el medio.

Como objetivo principal del secado, se destaca la conservación del producto, disminuyendo la actividad de agua por lo cual, se consigue una mayor estabilidad y aumento de la vida útil del producto en cuestión. Las velocidades de las reacciones de deterioro, que afectan a la vida útil del producto, se ven ralentizadas con la disminución de la actividad de agua como se observa en la Figura 5. Al igual que, con el secado se disminuyen los costes de almacenamiento y transporte debido a su mayor estabilidad, manejo y disminución del peso y volumen. Además del objetivo principal, en este estudio en concreto, las cápsulas al ser secadas polimerizan la red de polímeros que presentan los plastificantes en su estructura.

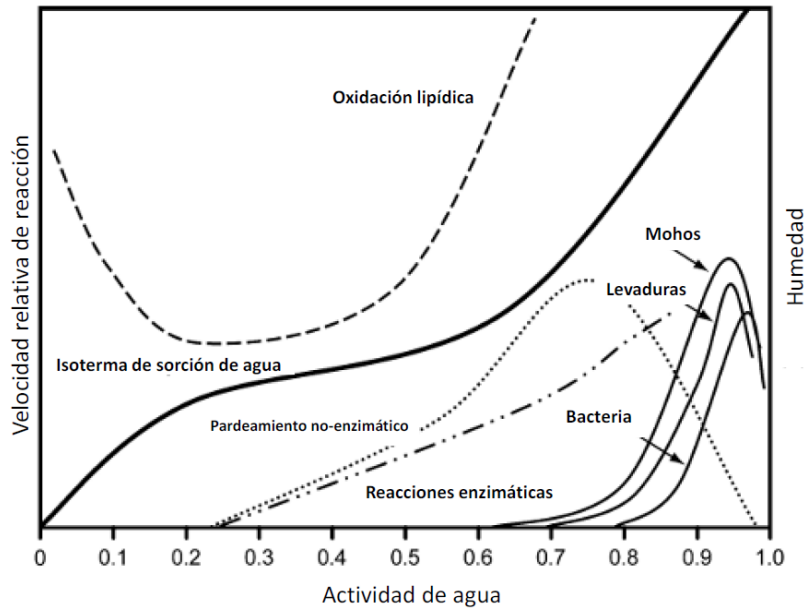


Figura 5. Evolución de la degradación de los alimentos con distintas actividades del agua (Labuza y Altunakar, 2007).

El secado consta de tres etapas fundamentales como se muestra en la Figura 6:

- Período de inducción o de velocidad de secado creciente
- Período de velocidad de secado constante
- Período de velocidad de período de secado decreciente

Durante el primer período, se acoplan distintos mecanismos de transporte de agua impulsado por la diferencia de potencial químico entre el producto y el aire caliente, el producto se calienta y aumenta la temperatura de la interface, por lo que el flujo de calor se emplea tanto para calentar el sólido como para evaporar agua. A continuación, tiene lugar el período de velocidad de secado constante, la superficie del sólido se mantiene en la temperatura húmeda ya que, la velocidad con que se elimina agua de la superficie del sólido es menor que la velocidad con que llega desde el interior del mismo. Todo el calor que recibe el sólido es empleado en evaporar el líquido, por ende, no existe transporte de calor en el seno del sólido y la velocidad a la cual el agua se evapora únicamente depende de la velocidad con que llega el calor de cambio de estado. El sólido se va secando a medida que pasa el tiempo hasta que llega un punto en que la velocidad con que el agua llega a la superficie es menor que la velocidad de evaporación. En dicho instante, el contenido de humedad es conocido como humedad crítica (X_{wc}). Por último, en la tercera etapa, el proceso de transferencia de materia interno no es suficientemente rápido como para transportar toda el agua que se puede evaporar, por lo que el calor recibido del aire se emplea en el cambio de estado del agua y en el aumento de la temperatura de la superficie del sólido (Traffano-Schiffo, 2017).

La curva típica de secado se muestra en la Figura 6:

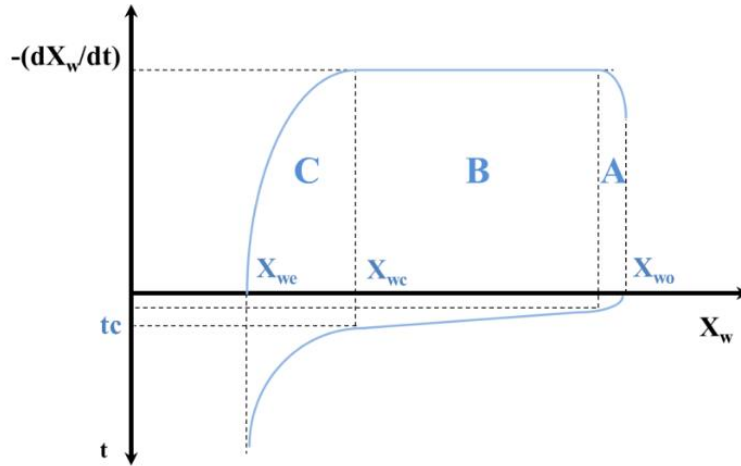


Figura 6. Curva típica de secado de materiales húmedos. A: Período de Inducción, B: Período de Velocidad Constante, C: Período de Velocidad Decreciente (Traffano-Schiffo, 2017).

La velocidad con que disminuye la humedad de la muestra a secar se define como la velocidad de secado y viene definida por la Ecuación 1:

$$-\left(\frac{dX_w}{dt}\right) = f(X_w) = v_s \quad (\text{Ec. 1})$$

El potencial químico del agua en la interfase del fluido y el producto se puede definir con la Ecuación 2 (Castro-Giráldez *et al.*, 2014).

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} = v_w \Delta P - s_w \Delta T + F \Delta l + \Psi \Delta e^- + \sigma_w \Delta A + RT \Delta \ln(a_s) \frac{\Delta n_s}{\Delta n_w} + RT \Delta \ln a \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $\Delta\mu_w$, es el gradiente de potencial químico del agua en la interfase/alimento en energía libre por mol de agua; G , es la energía libre de Gibbs; v_w , es el volumen específico del agua en Litros; Ψ , el potencial eléctrico ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$); F , la fuerza parcial molar del agua; a_w , la actividad del agua; P , la presión absoluta en Pascales; l , la variación de elongación del sistema (m); σ_w , la tensión superficial del agua; A , el área (m^2); R , la constante de los gases ideales ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T , la temperatura en K; e^- , el movimiento de cargas eléctricas; a_s , es la actividad de la especie química del soluto; s_w , la entropía parcial molar del agua ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$); n_s , el número de moles de los solutos y n_w , el número de moles de agua.

En el secado de alimentos, normalmente se utiliza aire caliente con temperaturas inferiores al cambio de estado del agua (Traffano-Schiffo *et al.*, 2014), con el objetivo de preservar las propiedades termosensibles del producto, por lo que la Ecuación 2 es adaptada utilizándose la Ecuación 3 en la que se define el gradiente de potencial químico del agua a través de la interfase aire caliente/producto, como:

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} = v_w \Delta P + F \Delta l - s_w \Delta T + RT \ln \frac{\varphi}{a_w} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde φ , es la humedad relativa del aire caliente en tanto por uno.

Generar un gradiente de potencial químico del agua induce una inercia termodinámica que impulsa el transporte de agua (líquido) del producto al aire caliente (gas) lo cual implica un cambio de estado, es decir requiere un aporte de energía tal que induzca dicho cambio de estado. Esta energía generalmente se obtiene de la energía interna del aire (Talens, 2015).

El flujo de agua (J_w) puede calcularse, como se verá más adelante, con la Ecuación 10. Una vez calculado J_w , mediante la relación de Osanger, es posible obtener el coeficiente fenomenológico a partir del potencial químico del agua a través de la interfase aire/producto (Ec. 3).

Para llevar a cabo el proceso de secado con la máxima velocidad posible, la energía aportada por el aire debe tener las mínimas interferencias posibles. Esto se consigue obteniendo la máxima superficie de contacto aire/producto y eliminando la capa límite equivalente que existe entre el producto y el aire, esta situación se alcanza al superar una velocidad del aire de $5,13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Green y Perry, 2007).

1.5. Termografía infrarroja

La termografía infrarroja es una técnica no destructiva que proporciona información sobre cómo se produce la transferencia de calor en los tejidos (Workmaster *et al.*, 1999). La principal ventaja que presenta esta herramienta es que se trata de un procedimiento no invasivo, es decir sin contacto directo con el cuerpo a medir y que proporciona información térmica de muchos puntos del perfil de un cuerpo. Esto supone una importante ventaja frente a otros tipos de sensores como es el caso de los termopares, que únicamente proporcionan información térmica de un punto determinado y de manera invasiva.

Los flujos de fotones en el espectro de los infrarrojos (1 a 400 THz) generan interacciones con el electrón del orbital, que acumula la energía interna del átomo, por tanto, cualquier excitación varía su energía interna. La excitación del electrón genera una relajación posterior, que emite un fotón con una energía equivalente al electrón del que proviene. Basándose en este principio, es posible desarrollar sistemas que reciban la emisión de esos fotones para estimar la energía interna del cuerpo emisor (Traffano-Schiffo, 2017).

La termografía infrarroja es una técnica que permite medir, mediante equipos como la cámara termográfica, la energía que tiene una superficie mediante la medida del flujo de fotones que se emiten en el espectro de los infrarrojos, obteniendo una imagen de la distribución térmica del cuerpo. Estos fotones son absorbidos por los orbitales de unas piezas de carbono situadas sobre un pirosensor de la cámara termográfica, cambiando su conductividad eléctrica y convirtiéndose así en una variación fácilmente transformable a la energía recibida (Traffano-Schiffo, 2017).

Mediante el modelo empírico desarrollado por Stefan-Boltzman en 1884 y transformado en ecuación física por Plank en 1905, descrito en la Ecuación 4, es posible transformar la energía de la superficie de un cuerpo en temperatura (Traffano-Schiffo, 2017).

$$E = \varepsilon\sigma T^4 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde E, flujo de energía recibido por la cámara de infrarrojos ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); ε , emisividad del cuerpo (-); σ , constante de Stefan-Boltzman ($5,67\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$) y T, temperatura (K).

La utilización de esta técnica permite la monitorización de los procesos que llevan implícitos cambios de temperatura, como los procesos de secado por aire caliente, obteniéndose de forma rápida y no invasiva las temperaturas de las superficies de los productos a tiempo real (Vadivambal y Jayas, 2011).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es desarrollar y analizar la cinética de secado de cada uno de los recubrimientos utilizados en una doble encapsulación, utilizando la termografía infrarroja, siendo esta a tiempo real y de forma no destructiva.

Este objetivo general se subdivide en diferentes objetivos particulares:

- Primer objetivo particular: Diseñar un sistema de aplicación de recubrimientos, estableciéndose una técnica de aplicación que recubra las cápsulas de forma homogénea.
- Segundo objetivo particular: Diseñar y sistematizar un sistema de monitorización del proceso de secado mediante la termografía infrarroja.
- Tercer objetivo particular: Elaborar un modelo termodinámico que describa los fenómenos que ocurren durante el secado y extraer una comparativa de los diferentes plastificantes aplicados en el recubrimiento.

2.2. Plan de trabajo

Para alcanzar los objetivos planteados, se sigue el siguiente plan de trabajo:

- Revisión bibliográfica de materiales y técnicas de encapsulación de compuestos bioactivos en matrices de biopolímeros.
- Revisión bibliográfica de recubrimientos utilizados con el fin de conferir a la cápsula de propiedades como la resistencia a distintos pH.
- Obtención de las cápsulas de alginato cálcico mediante las técnicas aprendidas en el punto uno.
- Aplicación de goma guar, goma arábica y el sucroéster utilizando los conocimientos del punto dos.
- Monitorización del proceso de secado de los recubrimientos mediante la termografía infrarroja con una cámara termográfica.
- Determinaciones de la muestra antes y después del secado.
- Modelización de la cinética de secado de los recubrimientos. Obtención del mapeado de emisividades de la cámara termográfica.
- Análisis comparativo de los distintos plastificantes.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materias primas

○ Buffer

La disolución buffer (0,05 M y pH 3,8) se prepara a partir de ácido acético y acetato de sodio (Scharlab S.L. de Barcelona, España). Se selecciona para asegurar que el alginato de sodio esté cargado negativamente, considerando los valores de pK_a del alginato (Santagapita *et al.*, 2011) aumentando así, la interacción entre el alginato y el calcio.

○ Sales

Se prepara una disolución al 1 % (w/w) de cloruro cálcico ($CaCl_2$) procedente de Scharlab S.L. (España) y buffer acetato de sodio 0,05 M y pH 3,8 para no provocar cambios de pH. Se almacena a 4 °C hasta su posterior uso.

○ Alginato de sodio

El agente principal para la preparación de las cápsulas es el alginato de sodio procedente de PanReac Química SLU (Castellar del Valles, Barcelona, España) $PM = 1 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^5$ g/mol, con una relación manuronato/guluronato = 0,6. Se prepara una disolución al 1 % (w/w) de alginato de sodio y 2 % (w/w) de cloruro de sodio (NaCl) en el buffer. Esta disolución se mantiene en agitación hasta su uso inmediato.

○ Goma Arábica

Se prepara una disolución al 1 % (w/w) de goma arábica en el buffer.

○ Goma Guar

Se prepara una disolución al 1 % (w/w) de goma guar en el buffer.

○ Sucroéster de ácidos grasos (E-473)

Se prepara una disolución al 0,32 % (w/w) del sucroéster (36,9 % p/v. EC de TEYCER Gustec SAG Quality Fruit, Tecnidex) en buffer.

3.2. Metodología experimental

3.2.1. Preparación de cápsulas de alginato y secado por aire caliente

Las cápsulas alginato-Ca (II) se preparan mediante la técnica de gelación iónica, basada en la habilidad de los polielectrolitos para formar enlaces en presencia de contraiones y así crear cápsulas de hidrogel (Patil *et al.*, 2012). Una bomba peristáltica con una velocidad de 20 rpm (Damova S.L., Barcelona, España, modelo CPM-045B) se usa para gotear la disolución de alginato en la de $CaCl_2$, la cual se sitúa sobre un agitador magnético en agitación constante (IKA® MS3 basic). La distancia entre la punta de la aguja (Thermo Fisher Scientific Oy, Vantaa, Finlandia) y la solución de $CaCl_2$ es de 6 cm y la velocidad de la bomba peristáltica es de 20 rpm, regulada por un variador de frecuencia Inverter DV-700 Panasonic (Osaka, Japón) (Figura 7).

Una vez precipita la última gota de la disolución de alginato de sodio, se esperan 15 minutos para dar tiempo a la generación y correcta esferificación de las cápsulas, optimizado en

Deladino *et al.*, 2008. Por último, se sacan de la solución y se extrae el exceso de CaCl_2 , mediante 5 lavados de agua fría destilada.

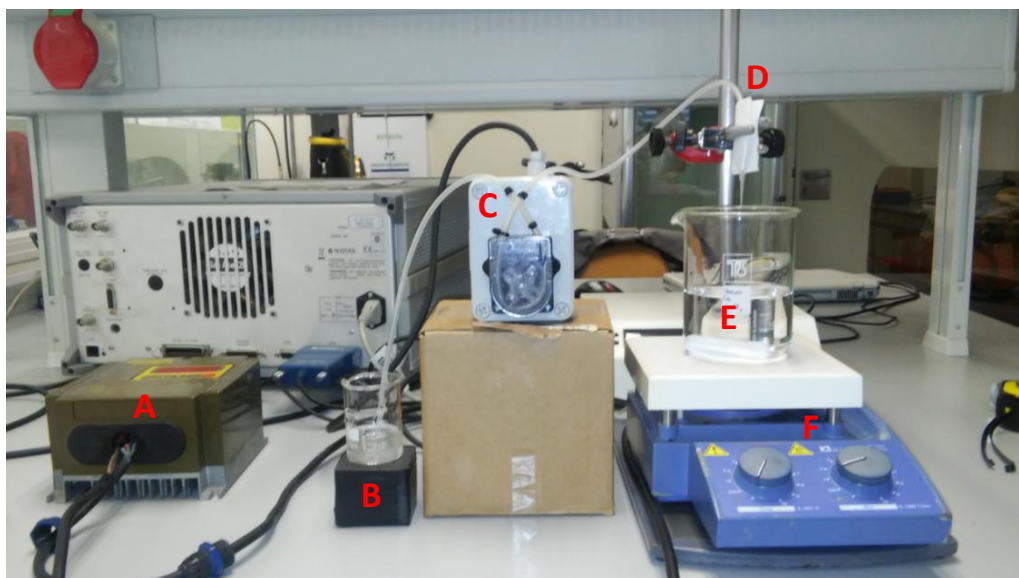


Figura 7. Esquema general del proceso de preparación de cápsulas. A) Variador de frecuencia; B) Disolución de alginato de sodio; C) Bomba peristáltica; D) Soporte de la manguera y aguja; E) Disolución de cloruro cálcico; F) Agitador magnético.

Tras haberse formado las cápsulas húmedas (Figura 8) de alginato de calcio, son tratadas térmicamente mediante secado convencional por flujo de aire a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (optimizado en pruebas previas al ensayo) (Santagapita *et al.*, 2011) durante 2,5 horas (Figura 9 y 10).



Figura 8. Cápsulas de alginato de calcio húmedas colocadas en las bandejas de secado antes de introducirse en el secadero.



Figura 9. A) Cámara de secado; B) Controlador de la temperatura en el secadero.

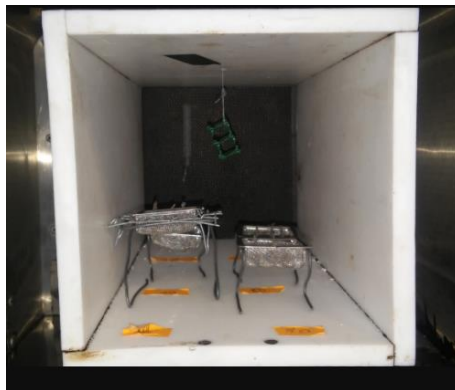


Figura 10. Túnel de flujo de aire caliente en el interior de la cámara de secado.

Una vez secas las cápsulas de alginato ($a_w < 0,35$), se les aplican los diferentes recubrimientos (goma arábica, goma guar y sucroéster). Estos son aplicados mediante pulverización con un aerosol (Figura 11), colocando las cápsulas sobre una rejilla para que pueda filtrarse el exceso de plastificante.



Figura 11. Pulverizador con el que se aplican los recubrimientos.

3.2.2. Cinética de secado de los recubrimientos

Finalizado el secado, las muestras se mantienen en cápsulas Aqualab® selladas con parafilm® para evitar una posible hidratación/deshidratación por parte del ambiente hasta su uso posterior.

Una vez caracterizadas y recubiertas las cápsulas con la goma arábica, goma guar y el sucroéster, se realizan 3 cinéticas de secado respectivamente empleando para ello el montaje que se muestra en la Figura 12:

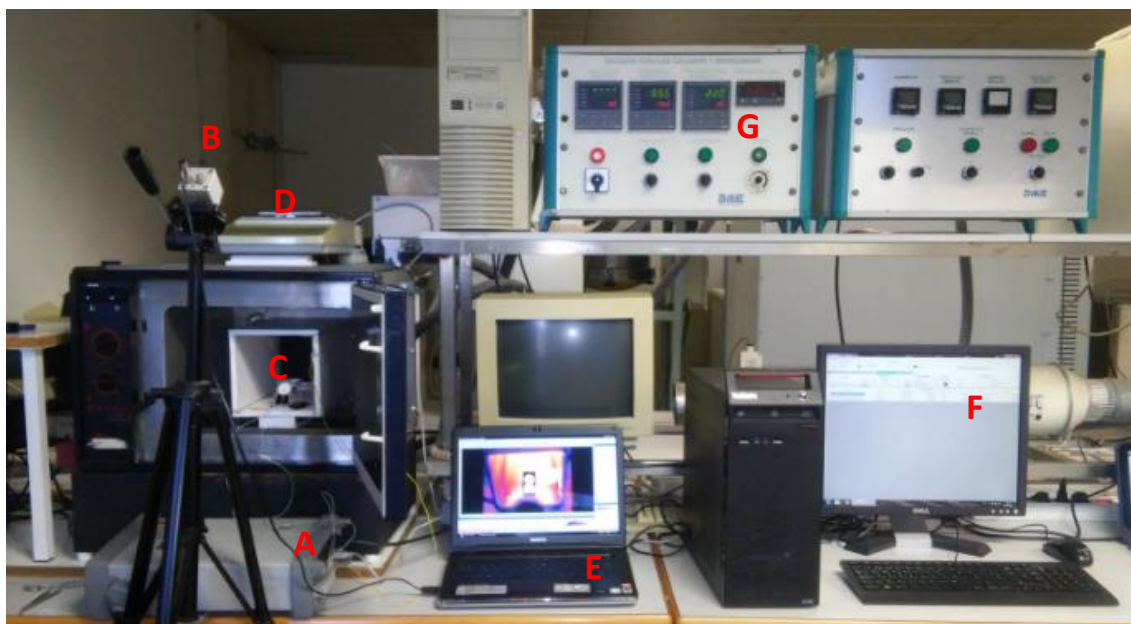


Figura 12. Montaje experimental para la cinética de secado de los recubrimientos. A: Adquisidor de datos Agilent 34972A (Agilent Technologies, Malasia) conectado a un multiplexor al cual están conectados los termopares tipo K, B: Cámara termográfica y caballete, C: Túnel de flujo de aire caliente en el interior de la cámara de secado, D: Báscula analítica, E: Ordenador que recoge los datos de la cámara termográfica, F: Ordenador que recoge los datos del adquisidor de datos con el software Agilent Connection Expert y Agilent BenchLink Data Logger 3, G: Controlador de temperatura en el secadero.

Durante 1 hora se realiza cada cinética de secado, a una temperatura de 60 °C, siendo la velocidad del aire en el interior del secadero de 1 m/s, medida y controlada mediante un anemómetro digital (PROSTER®, Modelo: PST-TL90).

Se colocan 0,3 gramos de cápsulas secas, caracterizadas previamente (humedad, a_w y masa) en dos cestas con fondo de malla para que pueda atravesar con facilidad el aire en el lecho y aumentar así, la superficie de contacto con el aire. Una de ellas, se coloca en el centro del túnel del secadero, la cual una vez comenzada la cinética se va extrayendo para medir su masa cada determinado intervalo de tiempo. La segunda cesta, se coloca en el lateral derecho del túnel y en esta se coloca un termopar tipo K de manera que quede introducido en el lecho de cápsulas, con el objetivo de medir la temperatura a lo largo del período de tiempo. En la parte izquierda de esta última cesta, se encuentra la pegatina de referencia de emisividad conocida hacia la cual va enfocada la cámara termográfica, y se adhiere un termopar tipo K.

A la hora de posicionar la cámara termográfica se debe enfocar hacia la pegatina de referencia y de forma que no reciba directamente el flujo de aire caliente que sale del secadero. Así pues, debe colocarse lo más cerca posible de la muestra con el fin de que el fluido (aire) que existe entre la cámara y la muestra sea el menor posible, reduciendo así el error en la medida de la energía recibida.

Durante todo el proceso de la cinética de secado, se controla la temperatura del ambiente en el exterior mediante un termopar tipo K y la humedad relativa en el exterior y en el interior del secadero mediante un higrómetro como se muestra en la Figura 13:



Figura 13. Montaje experimental en el interior del túnel de flujo de aire caliente. A: Cesta con cápsulas para medir la variación de masa en el tiempo, B: Pegatina con emisividad conocida y termopar tipo K acoplado, C: Cesta con cápsulas y termopar tipo K para medir la variación de temperatura del lecho en el tiempo, D: Termopar tipo K que mide la variación de temperatura en el interior de la cámara, E: Higrómetro que mide la humedad en el interior de la cámara.

Finalizada cada cinética se realizan las determinaciones finales de las cápsulas (a_w , humedad, volumen y masa).

A continuación, se muestra el diagrama de flujo del proceso experimental seguido en este estudio representado en la Figura 14:

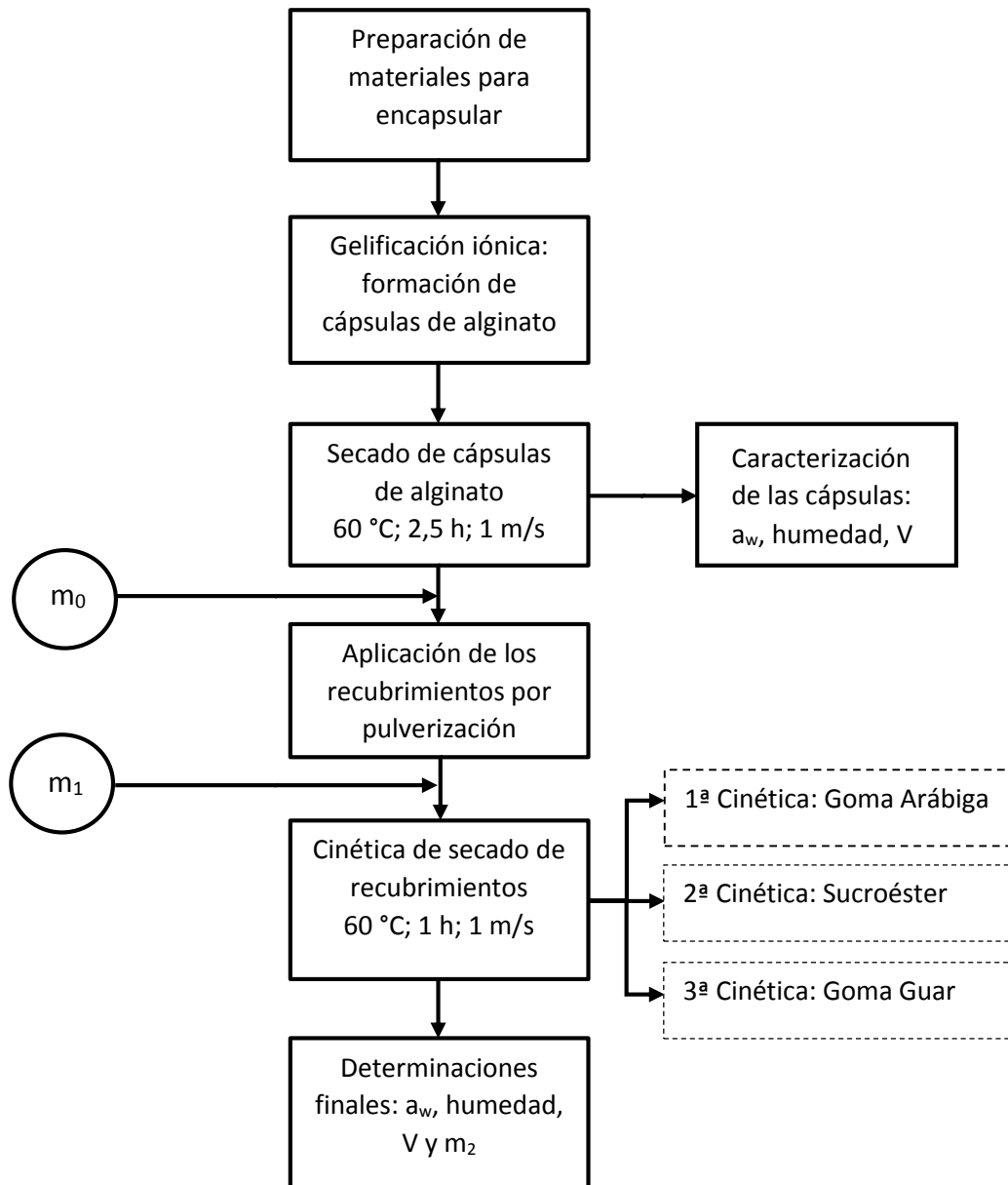


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso experimental. Donde m_0 , masa de las cápsulas secas sin recubrir; m_1 , masa de las cápsulas con el recubrimiento fresco; m_2 , masa de las cápsulas con el recubrimiento seco.

3.3. Determinaciones físico-químicas

3.3.1. Medida de la masa de la muestra

Para realizar las medidas de masa de las distintas muestras se utiliza una balanza de precisión de 4 decimales (Mettler Toledo, modelo AB304-S) (Figura 15).



Figura 15. Balanza de precisión usada para medir la masa de las muestras.

3.3.2. Determinación de la actividad de agua

La actividad de agua (a_w) se determina mediante un higrómetro de punto de rocío Aqualab® (Decagon Devices, Inc, EE. UU.) (Figura 16). Se utiliza un porta-muestras especial para reducir la cantidad de muestra empleada. El calibrado del aparato se realiza con una disolución de sal saturada con una a_w de $0,755 \pm 0,003$ (precisión de la medida indicada por el fabricante).

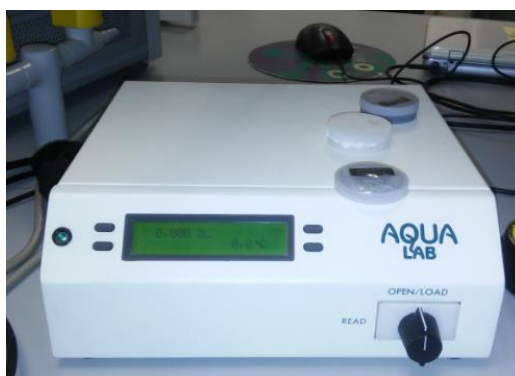


Figura 16. Higrómetro de punto de rocío Aqualab®.

3.3.3. Determinación de la humedad

La humedad o fracción másica de agua expresada en kg de agua/kg total se calcula con la Ecuación 5, siguiendo el método de la AOAC 934.06 (AOAC, 2013).

$$x_w = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde m_0 , masa de cápsulas de alginato de calcio secas (kg), sin recubrir; m_1 , masa de cápsulas secas con recubrimiento fresco (kg) y m_2 , masa de cápsulas secas con recubrimiento seco (kg).

3.3.4. Determinación del tamaño y forma de las cápsulas

El tamaño y la forma de las cápsulas se determinan mediante análisis de imágenes digitales tomadas por un dispositivo móvil. Las imágenes se analizan con el software Photoshop. Se analiza el área, el perímetro y el volumen. A continuación, se tratan los datos para las medidas obtenidas en Photoshop (píxeles) y se transforman en una unidad de medida adecuada (mm).

3.3.5. Control de la temperatura

El control de las temperaturas durante el proceso de secado se realiza sobre la muestra, el material de referencia y el ambiente de la cámara. Se lleva a cabo mediante tres termopares tipo K, todos ellos conectados al multiplexor de Agilent 34901A (Agilent Technologies, Malasia); para el registro automático de esas medidas se utiliza el equipo de adquisición de datos Agilent 34972A (Agilent technologies, Malasia) (Figura 17) en el cual se acopla el multiplexor, conectado a un ordenador con el software Agilent Connection Expert y Agilent benchLink Data Logger 3.



Figura 17. Adquisidor de datos Agilent 34972A y multiplexor Agilent 34901A acoplado (Agilent Technologies, Malasia).

3.4. Cámara termográfica

Se instaló una cámara de infrarrojos Optris PI® 160 (Optris GmbH, Berlin, Alemania) frente a la muestra, con el objetivo de monitorizar todo el proceso de secado de los recubrimientos (Figura 18). Dicha cámara trabaja a longitudes de onda comprendidas entre 780 μm y 14 μm y utiliza un plano focal bidimensional con 160 x 120 píxeles, en un rango espectral de 7,5 a 13 μm , con una resolución de 0,05 $^{\circ}\text{C}$ y una precisión de $\pm 2\%$. La misma viene acompañada de un software Optris PI Connect (Optris GmbH, Berlin, Alemania) para el análisis de los resultados. Un material de referencia con emisividad conocida ($\epsilon = 0,95$ – Optris GmbH, Berlin, Alemania) se sitúa al lado de la muestra a fin de corregir la emisividad de dicha muestra. Mediante la cámara infrarroja se consigue monitorizar las temperaturas de la muestra lateral, del material de referencia con emisividad conocida y del ambiente del secadero.



Figura 18. Montaje de la cámara termográfica Optris PI® 160 (Optris GmbH, Berlin, Alemania).

4. RESULTADOS

El proceso de la monitorización del secado de los recubrimientos de las cápsulas de alginato, se lleva a cabo mediante la termografía infrarroja. Dicho proceso requiere de la realización de una corrección previa mediante la ecuación de Stefan-Boltzman (Ecuación 6), de tal modo que se pueda segregarse la energía que incide sobre la superficie analizada y obtener la emisividad del cuerpo que se está midiendo. A partir de la Ecuación 6, se puede conocer la energía recibida por la cámara termográfica, con las temperaturas recogidas:

$$E_T = \varepsilon_{cam} \sigma T_{cam}^4 \quad (\text{Ec. 6})$$

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

Sin embargo, toda la energía que recibe el pirosensor (material a temperatura constante en el interior de la cámara que varía su conductividad eléctrica en función del flujo de fotones que recibe, pudiendo convertir dicha variación en energía recibida) de la cámara no proviene de la muestra que se está midiendo, ya que sufre interferencias por fenómenos de reflexión de la muestra, por lo que la energía medida debe corregirse con la propiedad denominada emisividad (relación entre la energía emitida por el cuerpo y la que emitiría si no sufriera fenómenos de reflexión). La emisividad proporciona la capacidad de la muestra de absorber energía radiante (un cuerpo negro tiene una emisividad de 1), por lo que su valor varía en función de la energía que emite la muestra.

Para la corrección de la emisividad se debe tener en cuenta dos fenómenos en la transformación de la energía recibida (Figura 19). El primer caso a tener en cuenta es el fluido situado entre la muestra emisora (en este caso, el aire) y el pirosensor; este puede no ser transmisor totalmente, así pues, inducirá a un error por defecto de la energía recibida. Por otro lado, la energía que aporta el entorno, a diferencia del primer fenómeno, crea un error por exceso sobre la temperatura medida ya que se produce una sobreestimación de la energía emitida por la superficie de la muestra. Por ambos fenómenos, es necesario hacer una corrección basada en la ecuación de Stefan-Boltzman (Ec. 6) y fue desarrollada por Traffano-Schiffo *et al.*, 2014, concluyendo con la Ecuación 7.

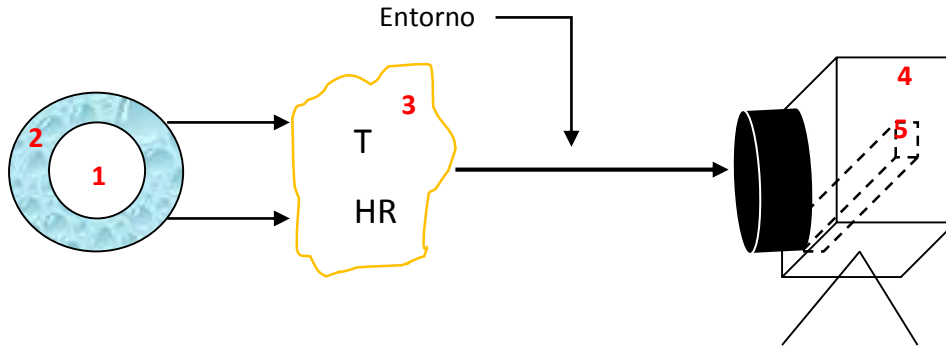


Figura 19. 1: Cápsula de alginato de calcio seca, 2: Recubrimiento húmedo de la cápsula, 3: Fluido intermedio entre la cápsula y la cámara termográfica (aire) con una temperatura (T) y una humedad relativa (HR) determinadas, 4: Cámara termográfica, 5: Pirosensor.

$$E_T = F \cdot \varepsilon_m \cdot \sigma \cdot T_m^4 + (1 - \varepsilon_e) \cdot \sigma \cdot T_e^4 - (1 - \tau_{air}) \cdot F \cdot \varepsilon_m \cdot \sigma \cdot T_m^4 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde F, es el factor geométrico, siendo 1 ya que al tratarse de esferas, en cualquier plano de incidencia con la visión de la cámara, se puede asumir que el ángulo de incidencia es 0 °C; E_T , es la energía detectada por el pirosensor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); ε , es la emisividad (-); σ es la constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); T es la temperatura (K) y τ , la transmitancia; siendo los subíndices: m, la muestra que emite durante la combustión; ε , la emisión del entorno y air, las propiedades del aire.

El primer término de la Ecuación 7 representa el flujo de energía emitido por la muestra; el segundo, es el flujo de energía emitido por el entorno y el tercer término, indica el flujo de energía absorbido por el aire. Este último se considera despreciable debido a la mínima distancia que existe entre la muestra y el pirosensor (menor de 30 cm) y la baja humedad relativa del ambiente. La transmitancia se considera despreciable.

A partir de las temperaturas recogidas por la cámara termográfica, se puede conocer la emisividad de la muestra, dato necesario para saber la temperatura real que emite la superficie de la muestra. Para ello, es necesaria una superficie de emisividad conocida con un termopar acoplado en dicha superficie y otro termopar que monitorice la superficie del cuerpo que se estudia. Al comparar la temperatura de la superficie de referencia y la cámara (corregida con su emisividad conocida, $\varepsilon = 0,95$) es posible calcular la energía que está sobreestimando por reflexión del entorno (Ecuación 8). Una vez se conoce esta energía, con los datos que se recogen con el termopar y la cámara puede conocerse la emisividad de la muestra estudiada a tiempo real.

$$E_T^{ref} = \varepsilon_{ref} \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 + E_{ent} \quad (\text{Ec. 8})$$

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

4.1. Relaciones de Onsager

Según las relaciones de Onsager, en los procesos de deshidratación, el flujo de agua está relacionado con la fuerza que lo impulsa a salir, siendo esta el potencial químico del agua,

mediante el coeficiente fenomenológico (Ecuación 9). Este coeficiente es constante en procesos reversibles, pero cuando hay presentes almacenamientos de energía mecánica que producen cambios irreversibles, el coeficiente fenomenológico evolucionará en función de estos y ya no será constante (Castro-Giráldez *et al.*, 2010).

$$J_w = L_w \cdot \Delta\mu_w \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde J_w , flujo de agua ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$); L_w , coeficiente fenomenológico ($\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) y $\Delta\mu_w$, potencial químico del agua ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para estudiar los fenómenos que ocurren durante el secado mediante el coeficiente fenomenológico es necesario obtener el potencial químico del agua y el flujo de agua de cada tiempo del proceso.

4.2. Flujo de agua

Con el fin de entender el transporte de agua durante el proceso, es necesario estimar el flujo de agua (Ecuación 10).

$$J_w = \frac{\Delta M_w^m \cdot M_0^m}{t \cdot S_m \cdot Mr_w} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde ΔM_w^m , variación de masa de agua de la muestra durante el secado (-); M_0^m , masa inicial de la muestra (kg); t , tiempo del proceso (s); S_m , superficie de recubrimiento (m^2); Mr_w , masa molecular del agua ($18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La variación de la masa de agua de las muestras durante el secado se calcula mediante la Ecuación 11.

$$\Delta M_w = \frac{M^t \cdot x_w^t - M^0 \cdot x_w^0}{M^0} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde M , masa de la muestra (kg); los superíndices “t” y “0” representan el tiempo del proceso y el tiempo inicial respectivamente.

La variación de masa de los recubrimientos a lo largo del proceso se atribuye únicamente a la masa de agua. La curva de variación de masa se puede observar en la Figura 20.

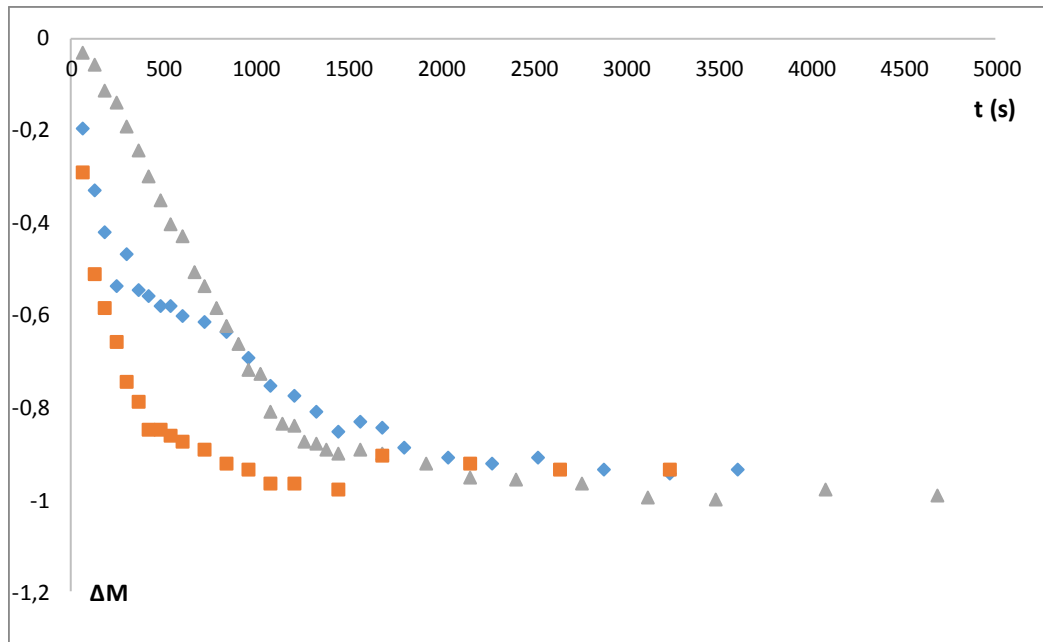


Figura 20. Variación de masa en el recubrimiento de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●) durante el tratamiento del secado.

Calculada la variación de masa, se puede estudiar los flujos de agua de los distintos recubrimientos (Figura 21).

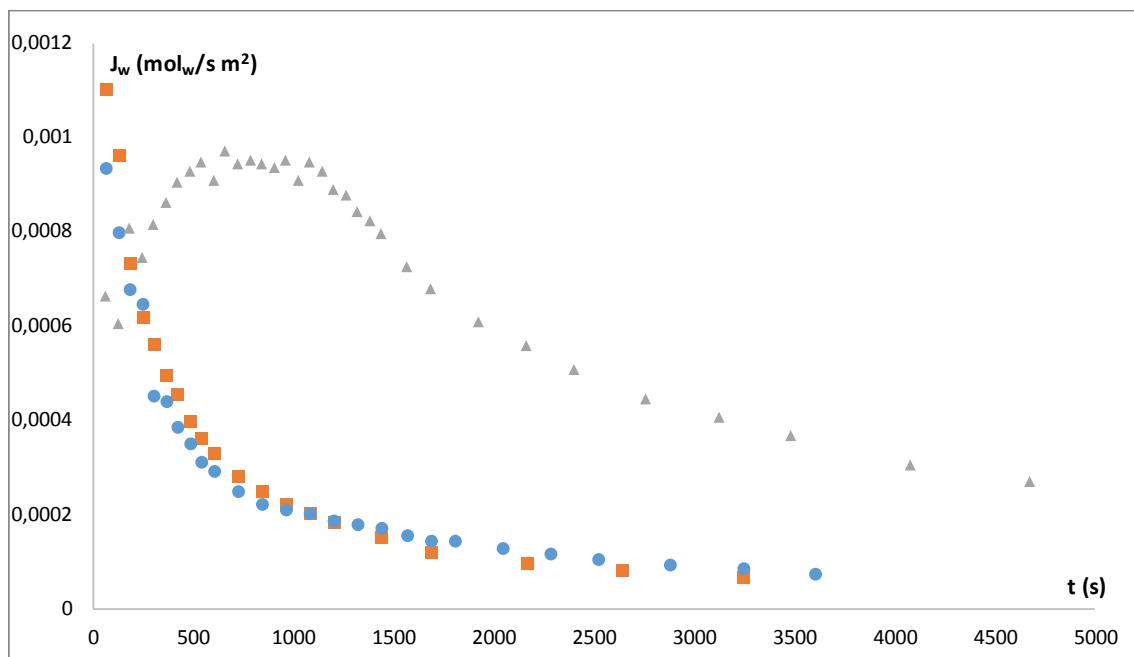


Figura 21. Flujo de agua a lo largo del proceso de secado del recubrimiento de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).

Observando las gráficas de variación de masa y flujo de agua se puede ver que la goma guar se comporta diferente a la hora de monitorizar estos aspectos, probablemente debido a tener una viscosidad mayor.

4.3. Potencial químico del agua

La energía de Gibbs (Ecuación 12), se usa para describir los potenciales termodinámicos que muestran los cambios termodinámicos que ocurren durante un proceso, es decir, los cambios de los diferentes tipos de energía envueltos en dicho proceso.

$$dG = -SdT + VdP + Fdl + \psi de + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde SdT , término entrópico relacionado con los flujos de calor; VdP , energías mecánicas relacionadas con la variación de presión; Fdl , energías mecánicas relacionadas con la fuerza de elongación; ψde , potencial eléctrico y $\sum_i \mu_i dn_i$, sumatorio del potencial químico de la especie "i", siendo constantes el resto de las variables.

Si se considera la variación de energía de Gibbs por mol de agua, es posible definir la fuerza impulsora que está moviendo el agua, que es el potencial químico extendido del agua ($\Delta\mu_w$). El término mecánico de elongación y el potencial eléctrico se consideran despreciables, ya que el sistema no sufre elongaciones y no hay desequilibrio entre los iones, por tanto, queda definido por el término entrópico, mecánico y de actividades del agua (Ecuación 13).

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} = -s_w \Delta T + v_w \Delta P + RT^m \ln \frac{\phi^{aire}}{a_w^m} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde $\Delta\mu_w$, potencial químico del agua ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔG , variación de la energía libre de Gibbs (J); Δn_w , moles de agua (mol); s_w , entropía molar parcial del agua ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔT , diferencia de temperatura entre la muestra y el entorno; v_w , volumen parcial molar de agua ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔP , variación de presión entre la muestra y el entorno (Pa); R, constante de los gases ideales ($8,314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); a_w , actividad de agua y ϕ , humedad relativa. Los superíndices "m" y "aire" se refieren a la muestra y al aire que rodea a la misma.

Con el objetivo de calcular el potencial químico, es necesario desarrollar primero los términos que lo componen. La entropía parcial molar del agua (s_w) (Ecuación 14) del término entrópico (Ecuación 13) se calcula a partir de la energía calorífica que circula a través de los límites del sistema (q). Esta energía se acumula tanto como energía interna (dU) como energía de cambio de estado (dPV) (Ecuación 15). El calor específico de la muestra (C_p^m) se estimó mediante la Ecuación 16.

$$s_w = \frac{q}{T_m \cdot J_w^m \cdot S_m^m} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$q = \frac{dH}{dt} = \frac{dU}{dt} + \frac{dPV}{dt} = \frac{d(C_p^m \cdot M_m \cdot T_m)}{t} + \frac{d(M_w^{evap} \cdot \Delta G^v)}{t} \quad (\text{Ec. 15})$$

$$C_p^m = (C_p^s \cdot (1 - x_w) + C_p^w \cdot x_w) \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde T_m , temperatura de la muestra (K); S_m , superficie de recubrimiento (m^2); M_m , masa del recubrimiento (kg); ΔG^v , calor latente del agua; M_w^{evap} , masa de agua evaporada (kg); C_p^s , calor específico del recubrimiento usado ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y C_p^w , calor específico del agua ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

El término de actividades (Ecuación 13) se calcula a partir de condiciones de secado como la temperatura o la humedad relativa del aire y la actividad del agua de la muestra, obtenida transformando la humedad que tiene la muestra en cada tiempo en actividad del agua con las isothermas de sorción elaboradas. Las isothermas fueron modelizadas mediante el modelo de G.A.B. (Van Den Berg y Bruin, 1981), obteniéndose los valores de la Tabla 1.

Tabla 1. Ajustes del modelo de G.A.B. para los recubrimientos de goma arábica, goma guar y sucroéster, deshidratados con aire caliente a 60 °C, donde X_{w0} es la humedad de la capa monomolecular, C es la constante de Guggenheim, K es el factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa y Q_c el calor de sorción.

	X_{w0} (kg _w /kg _T)	X_{w0} (kg _w /kg _{ms})	C	K	Q_c (J/mol)
Goma arábica	0,35	0,52	16,00	0,99	7687,61
Goma guar	0,46	0,85	15,00	1,00	7508,66
Sucroéster	0,26	0,35	15,64	1,00	7624,51

El recubrimiento de goma guar muestra una humedad de la capa monomolecular mayor debido al aumento en la viscosidad que produce el plastificante, aplicable a su vez a la diferencia entre la goma guar y el sucroéster. El resto de los valores son similares en los tres tipos de recubrimientos.

Por último, el término mecánico (Ecuación 13) no se puede calcular con los datos obtenidos de las muestras, por lo que se ha determinado el potencial químico del agua sin considerar ese término ($\Delta\mu_w^*$) con la Ecuación 17.

$$\Delta\mu_w^* = -s_w (T^{aire} - T^m) + RT^m \ln \frac{\phi_w^{aire}}{a_w^m} \quad (\text{Ec. 17})$$

4.4. Análisis de los fenómenos

Una vez calculados el flujo de agua del sistema y el potencial químico del agua, es posible determinar el coeficiente fenomenológico (Ecuación 9), pero debido a que el potencial químico no ha podido calcularse con el término mecánico, es necesario analizar la evolución del coeficiente fenomenológico sin término mecánico (L_w^*) (Ecuación 18) en busca de partes del proceso en las que no esté presente el término mecánico.

$$L_w^* = \frac{J_w}{\Delta\mu_w^*} \quad (\text{Ec. 18})$$

En la Figura 22, está graficada la evolución del coeficiente fenomenológico estimado sin término mecánico para todas las formulaciones de los recubrimientos.

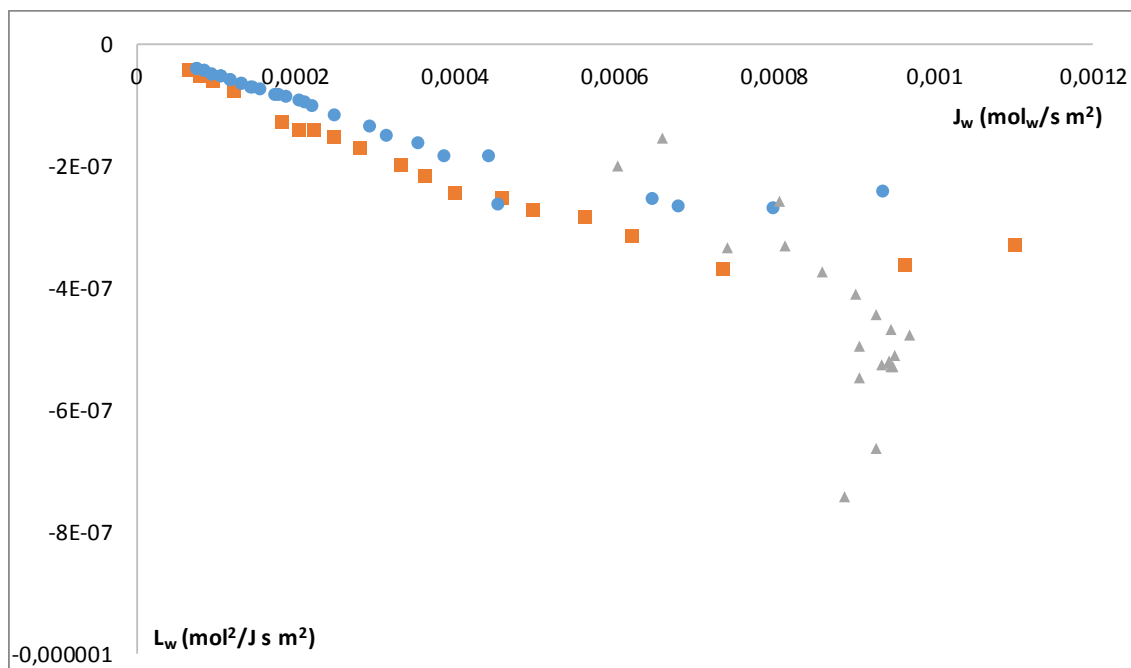


Figura 22. Coeficiente fenológico frente a flujo de agua de las muestras recubiertas de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).

El término mecánico se puede estimar observando las tendencias del coeficiente fenomenológico, ya que el sistema a partir de cierto punto deja de sufrir el término mecánico. Es decir, hay una relación lineal entre el coeficiente fenomenológico calculado sin los términos mecánicos del potencial químico y el flujo de agua, a lo largo del proceso de secado con aire caliente. Siguiendo esta predicción lineal y extendiéndola durante todo el tratamiento, es posible mediante la ecuación 19, estimar el término mecánico (Figura 23).

$$v_w \Delta P = \Delta\mu_w - \Delta\mu_w^* \quad (\text{Ec. 19})$$

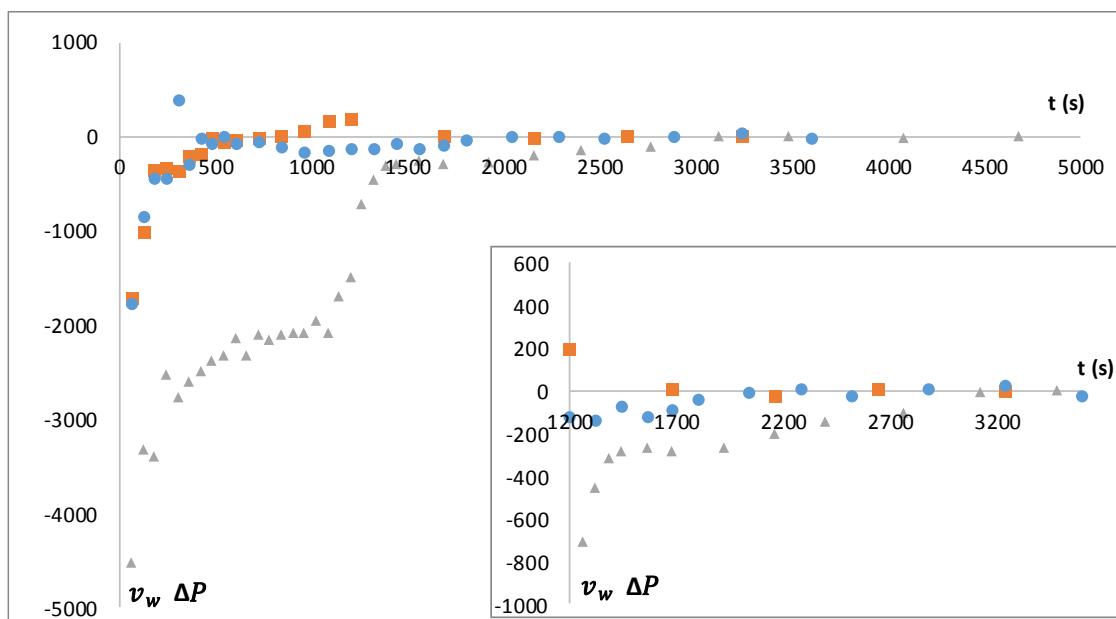


Figura 23. Evolución del término mecánico de los recubrimientos de goma arábica (■), goma guar (▲) y sucroéster (●).

Observando la gráfica que representa el término mecánico (Figura 23), es posible discernir el punto en el que la red se polimeriza, ya que a partir de ahí el recubrimiento no puede deformarse y no hay término mecánico. En el caso de la goma arábica, este punto se observa a partir del segundo 1700, en el sucroéster en el segundo 2000 y en la goma guar en el segundo 3100. Además, debido a la alta viscosidad que presenta la disolución de goma guar, este recubrimiento sufre términos mecánicos más fuertes.

5. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la termografía infrarroja es una buena técnica de control del proceso de secado de los recubrimientos, de forma no invasiva, aplicable además a cualquier tipo de secado de cápsulas que tenga variaciones de energía, mientras se haga primero la corrección de la emisividad de la muestra.

A su vez, se ha desarrollado un modelo termodinámico que describe tanto los transportes de agua, como las fuerzas impulsoras que los mueven y los fenómenos de presión que ocurren durante el proceso de secado de los recubrimientos. Este tipo de información se puede utilizar para seleccionar la técnica y el material óptimo, cuando una encapsulación necesite recubrimientos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ABUBAKR, N., JAYEMANNE, A., AUDREY, N., XUQI, L.S., DONG, C.X. 2010. Effects of encapsulation process parameters of calcium alginate beads on Vitamin B12 drug release kinetics. *Asia Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5, 804-810.
- AGUIRRE CALVO, 2013. Encapsulación de licopeno empleando polielectrolitos. Influencia del secado y congelado sobre su estabilidad. Tesis de máster, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- AGUIRRE CALVO, T. R. & SANTAGAPITA, P. 2016. Physicochemical Characterization of Alginate Beads Containing Sugars and Biopolymers. *Journal of Quality and Reliability Engineering*, 2016.
- AGUIRRE CALVO, T. R.; BUSCH, V. M. & SANTAGAPITA, P. R. 2017. Stability and release of an encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. *LWT-Food Science and Technology*, 77, 406-412.
- ANU BHUSHANI, J., & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. 2014. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science & Technology*, 38(2), 21-33.
- AUSTIN, L.; BOWER, J.J.; & MULDOON, C. 1996. The controlled release of leukaemia inhibitory factor (LIF) from gels. En *Proceedings of the International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials* (pp. 739-740).
- 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.
- BURGESS, D. J., & CARLESS, J. E. 1984. Microelectrophoretic studies of gelatin and acacia for the prediction of complex coacervation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 98, 1-8.
- CAMPAÑONE, L., BRUNO, E., MARTINO, M. 2014. Effect of microwave treatment on metal-alginate beads. *Journal of Food Engineering*, 135, 26-30.
- CASTRO-GIRÁLDEZ, M.; FITO, P.J.; FITO P., 2010. Non-equilibrium thermodynamic approach to analyze the pork meat (*Longissimus dorsi*) salting process. *Journal of Food Engineering*, 99(1):24-30.
- CASTRO-GIRÁLDEZ CHAVARRI, M.; MARAÑÓN, I.; ARES, R.; IBAÑEZ, F. C.; MARZO, F. & VILLARAN, M. C., 2010. Microencapsulation of a probiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions. *International journal of Food Microbiology*, 142, 185-189.
- CHAVARRI, M.; MARAÑÓN, I.; ARES, R.; IBAÑEZ, F. C.; MARZO, F. & VILLARAN, M. C., 2010. Microencapsulation of a probiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions. *International journal of Food Microbiology*, 142, 185-189.
- COOK, M., TZORTZIS, G., CHARALAMPOPOULOS, D. & KHUTORYANSKIY, 2012. V. V. J. Control. Release 162, 56-67.

- 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.
- DIAS, M., FERREIRA, I., & BARREIRO, M. 2015. Microencapsulation of bioactives for food applications. *Food & Function*, 6(4), 1035-1052.
- ESTEVINHO, B. N., RAMOS, I., & ROCHA. F. 2015. Effect of the pH in the formation of β -galactosidase microparticles produced by a spray-drying process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 78, 238-242.
- EZHILARASI, P., KARTHIK, P., CHHANWAL, N., & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. 2013. Nanoencapsulation techniques for food bioactive components: A review. *Food and Bioprocess Technology*, 6(3), 628-647.
- FANG, Y., AL-ASSAF, S., PHILLIPS, G. O., NISHINARI, K., FUNAMI, T., WILLIAMS, P. A., & Li, L., 2007. Multiple steps and critical behaviors of the binding of calcium to alginate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(10), 2456-2462.
- FITO, P.; ANDRÉS, A.; ALBORS, A.; BARAT, J.M. (1998). Deshidratación de productos agrícolas: secado por aire caliente. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- 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.
- FOX, I. S. 2016. Sistema digestivo. *Fisiología humana*. 12ª Ed. Mac Graw Hill. EE. UU.
- 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.
- GALANAKIS, C.M. 2013. Emerging technologies for the productio of nutraceuticals from agricultural by-products: a viewpoint of opportunities and challenges. *Food Bioprod. Process.* 91, 575-579.
- GANDOMI, H.; ABBASZADEH, S.; MISAGHI, A.; BOKAIE, S. & NOORI, N., 2016. Effect of chitosan-alginate encapsulation with inulin on survival of *Lactobacillus rhamnosus GG* during apple juice storage and under simulated gastrointestinal conditions. *LWT- Food science and Technology*, 69, 365-371.
- 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.
- GIBBS, B. F.; KERMASHA, S.; ALLI, I. & MULLIGAN, C. N., 1999. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 50, 213-224.

- GOMBOTZ, W.R., & WEE, S.F. 2012. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 194-205.
- GREEN D., PERRY R., 2007, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Eighth Edition. Ed: McGraw-Hill Education. New York (USA). 2585 pp.
- HOSSEINI, A., JAFARI, S. M., MIRZAEI, H., ASGHARI, A., & AKHAVAN, S. 2015. Application of image processing to assess emulsion stability and emulsification properties of Arabic gum. *Carbohydrate polymers*, 126, 1-8.
- KING A.H., 1995. Encapsulation of Food ingredients – a review of an available technology, focusing on Hydrocolloids. In *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*.
- KRISHNAIAH, Y.S.R., SATYANARAYANA, S., RAMA PRASAD, Y.V. 1999. Studies on guar gum compression coated 5-amino salicylic acid tablets for colon-specific drug delivery, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 25, 651-657.
- KRISHNAIAH, Y.S.R., KARTHIKEYAN, R.S., GOURI SANKAR, V., SATYANARAYANA, V., Three-layer guar gum matrix tablet formulations for oral controlled delivery of highly soluble trimetazidine dihydrochloride. *Journal of Controlled Release*, 81, 45-56.
- LABUZA T. P., ALTUNAKAR B., 2007, "Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms in Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications". Vol. 109-154. G. V. Barbosa-Cánovas, A. J. Fontana, S. J. Schmidt, and T. P. Labuza. Ed: IFT Press and Blackwell Publishing, Iowa, USA.
- LEE, K.Y., & MOONEY, D.J., 2012. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106-126.
- LIU, Y.; DIAS, R. 2002. Evaluation of package defects by thermal imaging. 28th International Symposium for Testing and Failure analysis: 3–7.
- OZER, B., AVNI, H., SENEL, E., ATAMER, M., & HAYALOGLU A. 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.
- RAMA PRASAD, Y.V., KRISHNAIAH, Y.S.R., SATYANARAYANA, S. 1998. In Vitro evaluation of guar gum as a carrier for colon-specific drug delivery, *J. Controlled Release* 51, 281-287.
- RIBEIRO DIAS, D.; ALVERENGA BOTREL, D.; DE BARROS FERNANDEZ, R. V. & VITELA BORGUES, S., 2017. Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods. *Current Opinion in Food Science*. 13, 31-37.
- SANTAGAPITA, 2010. Estabilidad de enzimas en medios de distinta movilidad molecular, impacto de interacciones con azúcares y biopolímeros y de la encapsulación. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Industrias. Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

- 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(9), 3147-3155.
- SANTAGAPITA, P. R.; MAZZOBRE, M. F. & DEL PILAR BUERA, M. 2012. Invertase stability in alginate beads: Effect of trehalose and chitosan inclusion and of drying methods. *Food Research International*, 47(2), 321-330.
- SINGH, H.; GALLIER, S. 2014. Processing of Food Structures in the Gastrointestinal Tract and Physiological Responses, en: *Food Structures, Digestion and Health*. Ed. Academic Press. EEUU, 51-75.
- SONEGO, J. M., SANTAGAPITA, P. R., PERULLINI, M., & JOBBAGY, M., 2016. Ca (II) and Ce (III) homogenous alginate hydrogels from the parent alginic acid precursor: a structural study. *Dalton Transactions*, 45(24), 10050-10057.
- TALENS, C. 2015. Desarrollo de técnicas combinadas de secado con aire caliente y microondas en la producción de fibra alimentaria a partir de subproductos cítricos. Tesis doctoral. Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Valencia, España.
- TRAFFANO-SCHIFFO M.V., CASTRO-GIRÁLDEZ M., FITO P.J., BALAGUER N., 2014, "Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography". *J. Food Eng.* 128 (0): 103-110.
- TRAFFANO-SCHIFFO, M.V. 2017. Espectrofotometría de Baja Frecuencia aplicada a Sistemas Alimentarios. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- VADIVAMBAL, R.; JAYAS, D.S. 2011. Applications of thermal imaging in agriculture and food industry-a review. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2):186-199.
- VAN DEN BERG, C. Y BRUIN, S. 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. *Water activity: Influences on food quality*, Ed: L.B. Rockland y G.F. Stewart , Academic Press, Nueva York.
- 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 Engineering Technologies* 4(2): 211–218.
- WAHBA, M. I. 2016. Treated calcium pectinate beads for the covalent immobilization of β -d-galactosidase. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 877-886.
- WEINBRECK, F., DE VRIES, R., SCHROOYEN, P., & DE KRUIF, C G. 2003. Complex coacervation of whey proteins and gum arabic. *Biomacromolecules*, 4, 293-303.
- WONG, D., LARRABEO, S., CLIFFORD, K., TREMBLAY, J., FRIEND, D.R., 1997 USP dissolution Apparatus III (reciprocating cylinder for screening of guar-based colonic delivery formulation. *Journal of Controlled Release*, 47, 173-179.
- WORKMASTER B. A., PALTA, J. P., & WISNIEWSKI, M., 1999. Ice nucleation and propagation in cranberry uprights and fruit using infrared video thermography. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, USA, 124, 619.

- WU, Z., WANG, Z., GUAN, B., WANG, X., ZHANG, Y., XIAO, Y., ... HOU, Q. 2013. Improving the properties of β -d-galactosidase from *Aspergillus oryzae* via encapsulation in aggregated silica nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 37(11), 3793-3797.
- ZEEB, B., SABERI, A. H., WEISS, J., & MCCLEMENTS, D. J. (2015). Formation and characterization of filled hydrogel beads based on calcium alginate: factors influencing nanoemulsion retention and release. *Food Hydrocolloids*, 50, 27-36.
- ZHANG, Z., ZHANG, R., ZOU, L., & MCCLEMENTS, D. J., 2016. Protein encapsulation in alginate hydrogel beads: Effect of pH on microgel stability, protein retention and protein release. *Food Hydrocolloids*, 58, 308-315.