



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Querétaro

**Efecto del proceso de extrusión termoplástica sobre un
saborizante encapsulado con almidones modificados**

TESIS

que presenta:

I.B.Q. Laura Susana Montiel Saldaña

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Directores de Tesis:

Dr. Fernando Martínez Bustos

Dr. Pedro Alberto Vázquez Landaverde

Santiago de Querétaro, Qro.

Julio de 2013

CLASIF..	0000219
ADQUIS..	00-234-SS1
FECHA:	17-07-2014
PROCED.	DOU. 2014
\$	

Dedicatoria

A mis padres María Saldaña y Ricardo Montiel por brindarme siempre su apoyo y consejos en cada una de las decisiones que he tomado. Y a mi hermano Ricardo Montiel por su apoyo constante. Pero principalmente por el amor que me han brindado siempre a lo largo de mi vida.

A mis amigas Mónica, Laura, Ninfa, Alejandra, Arely, Emilia, por todos los momentos buenos y los no tan buenos que pasamos juntas, por esas risas que compartimos y sobre todo por el apoyo brindado a lo largo de estos 3 años de convivencia



Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a los directores de este proyecto de tesis Dr. Fernando Martínez Bustos y Dr. Pedro A. Vázquez Landaverde por su apoyo y consejos para llevar a buen término este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Centro de Investigación de Estudios Avanzados (CINVESTAV) unidad Querétaro por el apoyo financiero otorgado para realizar este trabajo de investigación.

Al M.T. Juan Veles Medina, al M.C Edmundo Gutiérrez Arias, a la Dra. Marcela Gaytán y a la I.Q. Miriam Rodríguez por su apoyo y atinados consejos con los equipos del laboratorio usados en este proyecto.

A mis compañeros de maestría por todos los momentos que compartimos dentro y fuera del aula.



RESUMEN

La extrusión se ha convertido en una técnica importante en el procesamiento de alimentos para la manufactura de pastas, cereales, botanas, entre otros. Comúnmente las botanas y productos expandidos son adicionados con saborizantes y colorantes, estos pueden ser incorporados en la mezcla previo a la extrusión o por una adición superficial posterior al proceso. La incorporación previa al proceso permite un saborizado del producto de manera uniforme, desafortunadamente es una opción costosa debido a la pérdida y degradación de los compuestos de sabor ocasionada por la temperatura, presión y corte al que es sometido el material. El uso de la microencapsulación ha sido sugerido como un método para la protección de materiales de factores externos y de este modo mantener su estabilidad y viabilidad. En este estudio se evaluó la aplicación de almidón de maíz waxy y almidón de haba modificados químicamente con anhídrido octenil succínico, como materiales encapsulantes de un saborizante comercial y adicionado a una matriz de almidón de maíz para la obtención de un producto expandido mediante extrusión con el objetivo de determinar el efecto de este proceso sobre el saborizante y la posible protección que la microencapsulación podría otorgar. Los factores evaluados fueron el contenido de humedad (16 - 18%) y la temperatura a la salida del extrusor (165 - 175°C) en la textura, expansión y densidad del producto extrudido, así como la estabilidad del sabor. La técnica de microextracción en fase sólida acoplada con cromatografía de gases y espectrometría de masas se utilizaron para medir la pérdida y la degradación de los compuestos de sabor debido al proceso de extrusión. Para el análisis estadístico se utilizó un diseño de composición central con tres puntos centrales y $\alpha \pm 1$. Las condiciones de extrusión evaluadas mostraron efectos significativos al combinar elevadas temperaturas y bajos contenidos de humedad obteniendo un producto más expandido, con una crocancia deseable aunque con un bajo porcentaje de sabor. Las microcápsulas del almidón de haba proveyeron de una mejor protección del saborizante a lo largo del proceso dando un promedio de retención mayor.

ABSTRACT

Extrusion has become an important food processing technique for the manufacture of pasta, ready-to-eat cereals, snacks, and many others products. Commonly, snack foods and expanded products are added with flavorings and colorings. Flavor may be added by either incorporating a flavor into the dough prior to the extrusion process or by superficial addition afterwards. Pre-addition of flavors is preferred since it yields a uniformly flavored product. Unfortunately, this is a costly option due to loss and degradation of flavor compounds associated with the shear and heat treatments. The use of microencapsulation has been suggested as a way to protect materials from external factors thereby maintaining their stability and viability. In this work, succinylated waxy maize and lima bean (*Vicia faba*) starches separately were used as encapsulating materials. An encapsulated commercial vanilla flavor was blended with a native corn starch and extruded to obtain an expanded product. The objective was to analyze the effect of the processing conditions during single-screw extrusion over the flavor and the possible protection that the microencapsulation could provide. Factors evaluated included moisture content (16 - 18%) and the temperature at the die of the extruder (165 - 175°C) on texture, density, expansion degree of the expanded product, as well as the flavor stability. Solid phase microextraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry was used to measure the degree of flavor loss and degradation upon extrusion. A central composite design with three center points was used. The results showed that temperature had no significant effect on the extruded product, and moisture had little effect. The barrel temperature resulted in the loss of some compounds present in the flavoring. A significant loss in concentration of the compounds after the extrusion process was observed. The loss being more pronounced in the extruded with waxy corn starch microcapsules.

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
ÍNDICE	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1 Sabores	3
2.1.1 Retención del sabor en alimentos	4
2.1.2 Sabores y matrices de carbohidratos	5
2.1.3 Vainilla	6
2.2 Almidón	8
2.2.1 Almidón de haba (<i>Vicia faba</i>)	11
2.2.2 Almidones modificados	12
2.2.2.1 Almidón succinatado	14
2.3 Microencapsulación	16
2.3.1 Microencapsulación de sabores	17
2.3.1.1 Secado por aspersion o Spray drying	19
2.4 Extrusión	21
2.4.1 Cambios fisicoquímicos del almidón durante la extrusión	22
2.4.2 Productos directamente expandidos	23
2.4.3 Saborizado de producto extrudido	25
2.5 Microextracción en fase sólida (SPME)	28

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general 33

3.2 Objetivos específicos 33

4. METODOLOGÍA

4.1 Modificación química del almidón 35

4.1.1 Hidrólisis ácida 36

4.1.2 Succinatación por extrusión 36

4.1.3 Extrusión 36

4.2 Extracción del almidón de haba 37

4.3 Caracterización del almidón modificado 37

4.3.1 Índice de solubilidad en agua (ISA) e índice de absorción de agua (IAA) 37

4.3.2 Grado de sustitución 38

4.3.3 Perfil de viscosidad 39

4.4 Elaboración de microcápsulas 39

4.5 Caracterización de microcápsulas 40

4.5.1 Contenido de sabor en microcápsulas con curva de calibración 40

4.5.2 Morfología 40

4.6 Producto directamente expandido 41

4.6.1 Saborizado directamente 41

4.6.2 Saborizado con microcápsulas 42

4.7 Caracterización de producto expandido 43

4.7.1 Índice de expansión 43

4.7.2 Densidad aparente 43

4.7.3 Fuerza de penetración 43

4.7.4 Curvas de calibración para la cuantificación de compuestos de sabor 44

4.7.5 Identificación de los compuestos de sabor 45

5 RESULTADOS	
5.1 Caracterización de almidones modificados	47
5.1.1 IAA e ISA	47
5.1.2 Perfil de viscosidad	48
5.1.3 Grado de sustitución	50
5.1.4 Morfología	49
5.2 Caracterización de microcápsulas	54
5.2.1 Curvas de calibración para la determinación del contenido de sabor	54
5.2.2 Contenido de sabor	55
5.2.3 Morfología	56
5.3 Caracterización del producto expandido	58
5.3.1 Índice de expansión y Densidad aparente	60
5.3.2 Fuerza de penetración	67
5.3.3 Curvas de calibración para la cuantificación de compuestos de sabor	71
5.3.4 Retención del sabor	73
6 CONCLUSIONES	89
7 BIBLIOGRAFÍA	91
8 ANEXOS	
8.1 Perfilado completo del sabor vainilla	101
8.2 Propiedades de los compuestos del sabor vainilla	102

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Formación de complejos con amilosa	5
Fig. 2 Estructura química de la amilosa	8
Fig. 3 Estructura química de la amilopectina	9
Fig. 4 Estructura interna del almidón	11
Fig. 5 Microfotografía de almidón de haba	12
Fig. 6 Reacciones de modificación química en almidón	13
Fig. 7 Estructura química del almidón succinatado	14
Fig. 8 Morfología de diferentes tipos de microcápsulas	16
Fig. 9 Equipo para secado por aspersión	20
Fig. 10 Esquema del extrusor de tornillo simple y sus componentes	22
Fig. 11 Etapas de formación de un producto expandido	25
Fig. 12 Métodos de saborizado de productos extrudidos	26
Fig. 13 Dispositivo SPME	30
Fig. 14 Concentración de compuestos en fibra SPME	31
Fig. 15 Esquema de los tipos de SPME	32
Fig. 16 Perfiles de viscosidad en almidones modificados	49
Fig. 17 Empaquetamiento cristalino tipo A y B	51
Fig. 18 Microfotografías de almidón de maíz waxy en sus diferentes modificaciones	52
Fig. 19 Microfotografías de almidón de haba en sus diferentes modificaciones	53
Fig. 20 Curvas de calibración para determinación del contenido de sabor en microcápsulas de almidón de maíz waxy	54
Fig. 21 Curvas de calibración para determinación del contenido de sabor en microcápsulas de almidón de haba	55
Fig. 22 Microfotografías de la morfología de las microcápsulas	57
Fig. 23 Extrudido de maíz con microcápsulas de almidón de maíz waxy	58
Fig. 24 Extrudido de maíz con microcápsulas de almidón de haba	58

Fig. 25 Extrudido de maíz saborizado directamente	58
Fig. 26 Comparación del Índice de expansión entre tratamientos	60
Fig. 27 Diagramas de superficie de respuesta sobre el Índice de expansión	62
Fig. 28 Comparación de la Densidad aparente entre tratamientos	64
Fig. 29 Diagramas de superficie de respuesta sobre la Densidad aparente	66
Fig. 30 Comparación de la Fuerza de penetración entre tratamientos	67
Fig. 31 Diagramas de superficie de respuesta sobre la Fuerza de penetración	70
Fig. 32 Curva de calibración para aldehídos	71
Fig. 33 Curva de calibración para ésteres	71
Fig. 34 Curva de calibración para cetonas	72
Fig. 35 Curva de calibración para alcoholes	72
Fig. 36 Retención promedio de sabor en extrudidos	73
Fig. 37 Retención de sabor por tratamiento	75
Fig. 38 Diagramas de superficie de respuesta sobre el % de retención del sabor vainilla en extrudidos	77
Fig. 39 Retenciones por compuesto	80
Fig. 40 Compuestos formados por tratamiento	86
Fig. 41 Concentración de cada compuesto formado	87
Fig. 42 Cromatograma del sabor vainilla	99

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades generales de almidones de diferentes fuentes botánicas	10
Tabla 2 Algunas propiedades y aplicaciones de almidones modificados	14
Tabla 3 Características de algunas fibras SPME comerciales	30
Tabla 4 Diseño experimental para productos expandidos saborizados	

directamente	41
Tabla 5 Diseño experimental para productos expandidos saborizados con microcápsulas de almidón de maíz waxy	42
Tabla 6 Diseño experimental para productos expandidos saborizados con microcápsulas de almidón de haba	42
Tabla 7 IAA e ISA en almidones modificados	47
Tabla 8 Grado de sustitución en almidones modificados	51
Tabla 9 Contenido de sabor en microcápsulas	55
Tabla 10 Variables de respuesta del diseño experimental	59
Tabla 11 Análisis estadístico sobre el índice de expansión	61
Tabla 12 Análisis estadístico sobre la densidad aparente	65
Tabla 13 Análisis estadístico sobre la fuerza de penetración	68
Tabla 14 Análisis estadístico sobre la retención del sabor	76

1 INTRODUCCION

La tendencia actual de elaborar alimentos con diferentes características de acuerdo a los requerimientos de los consumidores ha sido el detonante principal en la industria para la búsqueda de nuevos materiales que cumplan con dichas necesidades.

Estos materiales son conocidos como aditivos alimentarios los cuales se añaden a los alimentos y a las bebidas con la finalidad de modificar y conservar sus características y lograr adaptarse al gusto de los consumidores sin variar su valor nutritivo. Pueden provenir de fuentes naturales o artificiales (elaborados químicamente) o incluso de los naturales preparados con ciertas modificaciones como el almidón modificado.

El almidón se ha usado en la industria alimentaria como espesante, estabilizante, gelificante, adhesivo o como agente encapsulante entre otros; sin embargo, tal como se encuentra en la naturaleza no tiene un buen comportamiento en todas las situaciones que pueden presentarse en los procesos de fabricación de alimentos debido a propiedades como baja resistencia al corte, resistencia térmica, degradación térmica y alta tendencia a la retrogradación debido a lo cual se lleva una modificación del mismo incrementando dichas propiedades.

Mediante el proceso de extrusión termoplástica se puede obtener industrialmente una amplia gama de productos alimenticios; los alimentos se someten a altas temperaturas durante un corto tiempo, lo que permite la transformación de una gran variedad de materias primas en productos intermedios modificados o finales. A través de esta técnica se consiguen alimentos de variadas formas muy

apreciados por sus características organolépticas, como caramelos, golosinas, galletas de diferentes texturas, cereales y botanas.

La severidad del proceso de extrusión puede provocar efectos no deseables en los componentes de una formulación alimenticia, como los saborizantes; estos se emplean para realzar un alimento y hacerlo mas deseable al consumidor. Un saborizante puede contener componentes volátiles altamente sensibles a la oxidación, por efecto de la temperatura, luz y presencia de oxígeno, efectos que pueden reducirse mediante su protección por microencapsulación. (Yuliani y col., 2005)

2 ANTECEDENTES

2.1 Sabores

La aceptación de un alimento depende de muchos factores, entre los que destacan sus propiedades sensoriales como el olor, el aspecto, el sabor, el aroma, la textura y hasta el sonido que se genera durante la masticación.

El sabor es la impresión que causa un alimento u otra sustancia, y está determinado principalmente por sensaciones químicas detectadas por sensores en la boca (lengua) y en la nariz y es el cerebro humano el responsable de integrar todas las señales de dichos sensores y producir una percepción completa del sabor.

Los compuestos responsables del aroma y del sabor son los constituyentes que se encuentran en menor concentración, aunque tienen un efecto fundamental en la calidad y aceptación de los alimentos. Si bien el sabor y el aroma de los alimentos son fenómenos fisiológicos estrechamente relacionados entre sí; los compuestos responsables en cada caso tienen propiedades físicas y químicas diferentes; en el primero, son sustancias de mayor peso molecular, no volátiles, solubles en agua y están en menor número que aquellas relacionadas con el aroma, que forzosamente deben ser volátiles para que lleguen a los centros olfativos (Badui, 2006).

Los compuestos que dan sabor a un alimento son en general compuestos orgánicos que tienen una formulación química definida, un peso molecular de 50 a 300 Da y puntos de ebullición que van de 20 a 250°C. Los grupos funcionales en los que se pueden clasificar estos compuestos incluyen ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos, ésteres, azufrados y nitrogenados.

2.1.1 Retención del sabor en alimentos

La retención y liberación del sabor depende de la naturaleza y concentración de los compuestos volátiles presentes en el alimento así como su habilidad de ser percibidos como resultado de las interacciones del resto de los componentes (colorantes, conservadores, lípidos, etc.), compuestos de aroma del alimento y el tipo de matriz en la que se encuentran presentes.

Los componentes de la matriz alimenticia pueden enlazar, atrapar o encapsular los compuestos volátiles y no volátiles si los "sitios de enlace" se encuentran disponibles. Como resultado, se reduce la velocidad a la que el sabor es liberado y afecta la intensidad de percepción y calidad del alimento.

La interacción entre los compuestos de sabor y las matrices alimenticias inicia con el enlace (retención de los compuestos), la posterior distribución de los compuestos a las fases de aceite, agua y gas (coeficientes de partición) y la liberación para la percepción sensorial.

McGorin (1996) y Le Thanh (1992), clasificaron las interacciones de los compuestos de sabor con los compuestos del alimento en cuatro grupos:

- 1.- Enlaces covalentes, son irreversibles como la interacción entre aldehídos o cetonas y el grupo amino de las proteínas.
- 2.- Enlaces de hidrógeno, ocurre entre alcoholes y átomos de N, S y O
- 3.- Enlaces hidrofóbicos, son débiles y reversibles como los enlaces Van der Waals entre compuestos no polares y moléculas de grasa.
- 4.- Enlaces físicos, como los complejos de inclusión que ocurre entre los compuestos de sabor y el almidón.

2.1.2 Sabores y matrices de Carbohidratos

Los carbohidratos complejos (polisacáridos) ofrecen más posibilidades de interacción química que los azúcares simples debido a la diversidad de grupos funcionales disponibles.

El almidón es la matriz que mas comúnmente se usa para atrapar sabores debido a su estructura, con uno de sus componentes, la amilosa, presenta la habilidad de formar complejos con pequeños ligandos (ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehidos, etc.)(Fig 1). La amilosa forma una hélice alrededor de la cadena hidrofóbica de las moléculas de sabor debido a los átomos de hidrógeno mientras que, la amilopectina se enlaza con el agua debido a los grupos hidroxilo.

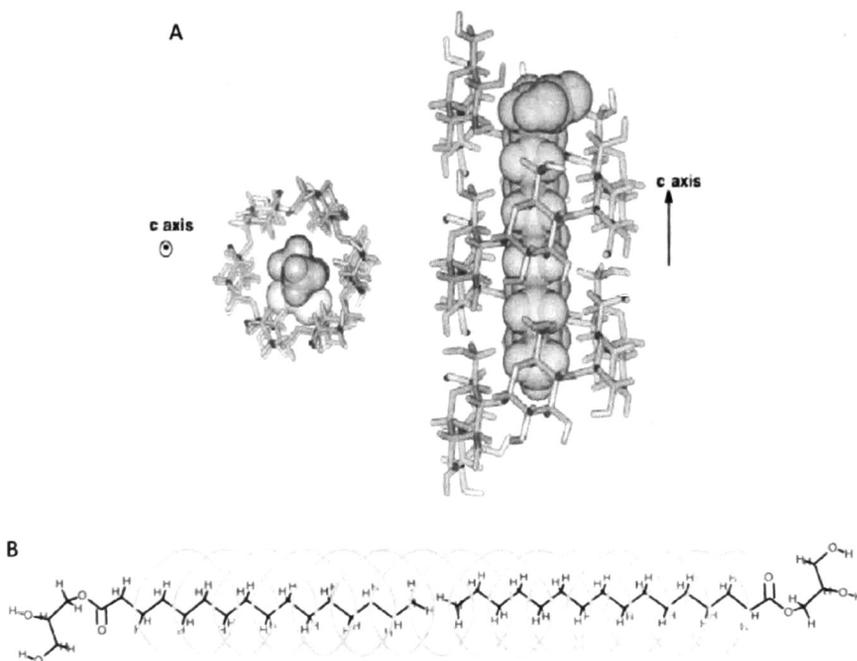


Fig. 1 Formación de complejos con amilosa

Diferentes tipos de almidones presentan diferentes capacidades para la retención del sabor debido al porcentaje de amilosa presente. Almidones con contenidos de amilosa elevado tienden a presentar una mejor retención.

La liberación y retención se ven influenciadas por las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de sabor, los de elevado peso molecular se retienen en mayor medida con relación a de menor peso debido a la habilidad de estos últimos de difundirse a través de la matriz. Los grupos funcionales de los compuestos de sabor también juegan un papel importante en la retención. Kim y Maga (1994) estudiaron la retención de los volátiles variando el grupo funcional (ácidos, aldehídos y alcoholes) en almidón de alta amilosa durante la extrusión. Estos autores encontraron que la retención total fue mejor para alcoholes y la más baja para aldehídos. Anantha y Milford (1997) clasificaron a los compuestos de acuerdo a su habilidad de retención en complejos de β -ciclodextrinas (Alcoholes>aldehídos>cetonas>ácidos).

El tipo de matriz también presenta influencia sobre la retención y liberación de compuestos de sabor. Arvisenet y col. (2002) estudiaron la retención de compuestos de sabor (hexanoato de etilo, linalool a isoamil acetato) en almidón de maíz, almidón de maíz waxy, almidón de maíz rico en amilosa y almidón de maíz modificado. La retención fue 20 a 30% menor en las matrices de almidón de maíz waxy con relación a las matrices que contenían amilosa. La retención fue significativamente más alta en las matrices de almidón modificado con relación a los no modificados, esto debido a la interacción entre los compuestos aromáticos y las cadenas adicionadas por la modificación.

2.1.3 Vainilla

El extracto de vainilla es uno de los ingredientes aromatizantes más utilizados en los alimentos y bebidas. Aunque se cree que el extracto de vainilla auténtico proporciona las características de sabor más deseables, la oferta de granos de vainilla es limitado y los precios son altos. Debido al alto costo de los extractos de vainilla, a menudo se utilizan aromas de vainilla artificial (De Jager y col., 2007).

Los compuestos aromáticos en las vainas de vainilla de diferentes países: Madagascar, Tonga, Costa Rica, Java, Indonesia y México, han sido estudiadas. Han sido detectados mas de 100 compuestos volátiles, incluyendo carbonilos alcoholes alifáticos, ácidos, esteres y lactonas, de los cuales el aldehído vainillina es el más abundante (Adedeji y col., 1993).

Los extractos de vainilla artificiales son menos complejos y pueden contener vainillina, etil vainilla y otros compuestos relacionados producidos usando materiales menos costosos. La Cumarina (2H-1-benzopyran-2-ona) tiene un dulce olor herbáceo y ha sido detectado en algunos productos de vainilla importados (Thompson & Hoffmann, 1988).

La vainillina es usada como agente saborizante. Actualmente, se añade en una amplia gama de productos, por ejemplo, productos de pastelería, helados, refrescos y productos horneados (galletas, cereales), en concentraciones que van desde 1 a 26 mM, dependiendo de la naturaleza del producto.

Desde un punto de vista químico, la vainillina tiene tanto grupos fenólicos y aldehídico que puede someterse a varios tipos de reacciones, entre ellas la oxidación. La oxidación de la Vainillina puede ser enzimática (Anklam y col., 1997) o por reactivos químicos, en presencia de álcalis (Fricko y col., 1980) o soluciones de bromato de potasio (Samaddar y Banerjee, 1982). En los productos lácteos, la oxidación de la vainillina a ácido vinílico puede tener lugar durante la transformación de la leche por la acción de enzimas que están presentes en la leche, así como por el calor, durante la pasteurización. Por otra parte, en la leche y en los productos lácteos, la vainillina puede ser oxidada en divanillina en presencia de peroxidasas (Anklam y col., 1997).

2.2 Almidón

El almidón es el homopolisacárido (un solo tipo de unidad monomérica) de reserva mayoritario en las plantas superiores y es considerado el biopolímero natural más abundante después de la celulosa.

Indistintamente de la fuente botánica de donde provenga el almidón es básicamente un polímero estructurado por unidades de D-glucosa unidos por enlaces glicosídicos α -(1-4) y α -(1-6) en donde se pueden distinguir dos tipos de polímeros: la amilosa y la amilopectina.

La amilosa, fundamentalmente es un polímero lineal con uniones glucosídicas α -(1-4). La abundancia de grupos hidroxilo a lo largo de las moléculas de amilosa imparte propiedades hidrofílicas al polímero, proporcionándole mayor afinidad por el agua. Debido a su naturaleza lineal, las moléculas de amilosa tienden a orientarse de forma paralela y acercarse lo suficiente para permitir la formación de enlaces de hidrógeno entre cadenas adyacentes.

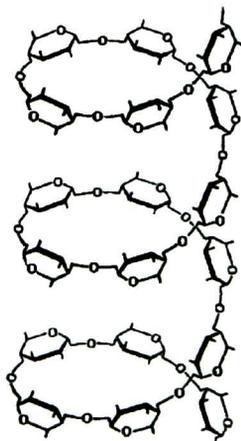


Fig. 2 Estructura química de la amilosa

Las cadenas glucosídicas de la amilosa se disponen en forma de hélice con 6 unidades de glucosa por vuelta (Fig. 2).

La amilopectina es considerada la responsable de la organización estructural del gránulo de almidón y de su carácter semicristalino. Es una molécula ramificada con uniones glucosídicas tanto α -1,4 como α -1,6 en los puntos de ramificación y tiene un tamaño mayor que la amilosa.

El tamaño y su naturaleza ramificada reducen su movilidad en solución y elimina la posibilidad de niveles significativos de enlaces de hidrógeno entre cadenas adyacentes. En promedio, la amilopectina tiene un punto de ramificación no aleatorizado cada 20 o 25 residuos de glucosa (Thompson 2000) (Fig. 3).

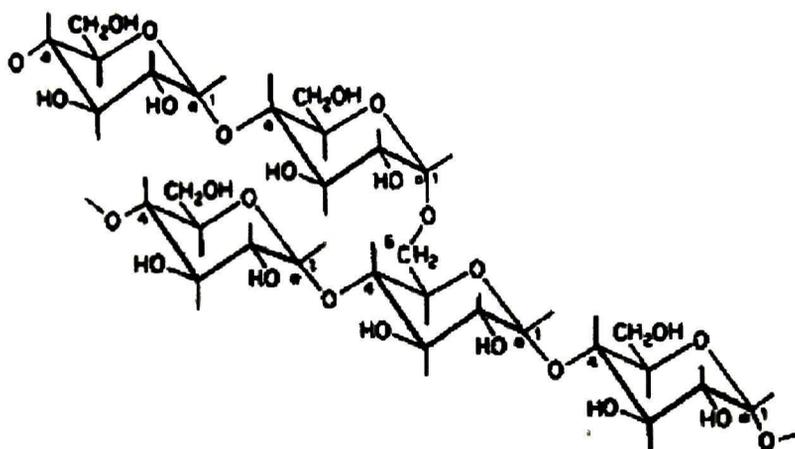


Fig. 3 Estructura química de la amilopectina

Esta diferencia estructural entre los dos biopolímeros contribuye a establecer diferencias en las propiedades físico-químicas y funcionales del almidón (Hoseney. 1991). En la mayoría de los almidones su proporción es de aproximadamente 25% de amilosa y 75% de amilopectina.

La Tabla 1 muestra algunas propiedades generales reportadas de almidones de diferentes fuentes botánicas.

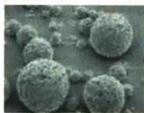
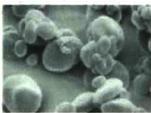
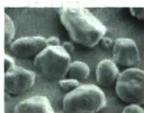
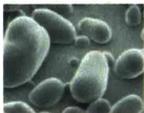
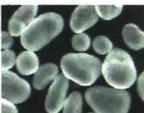
	Arroz	Trigo	Maiz	Papa	Haba
Amilosa (%)	18.5	25	24	20	24
Amilopectina (%)	81.5	75	76	80	76
Diámetro (μm)	1-3	1-45	5-30	5-100	9-24
Forma	Polígono esférico	Redondeado lenticular	Poligonal redondeado	Oval esférico	Oval esférico
					

Tabla 1. Propiedades generales de almidones de diferentes fuentes botánicas

La organización interna del granulo del almidón se muestra en la figura 4; las regiones cristalinas están compuestas por láminas cristalinas formando la columna estructural del gránulo. Las láminas cristalinas se encuentran constituidas por la doble hélice ordenada de los grupos de cadena lateral de la amilopectina y se localizan alternadas con láminas amorfas constituidas por las regiones ramificadas de la amilopectina. Estas láminas amorfas y cristalinas están organizadas a su vez en estructuras esféricas denominadas "bloques". Cerca del centro del gránulo del almidón existen unos poros microscópicos de aproximadamente $5\mu m$ llamados hilums, donde algunos autores consideran que inicia la nucleación del almidón con la subsecuente expansión del material sometido a extrusión. (Moraru y col, 2003).

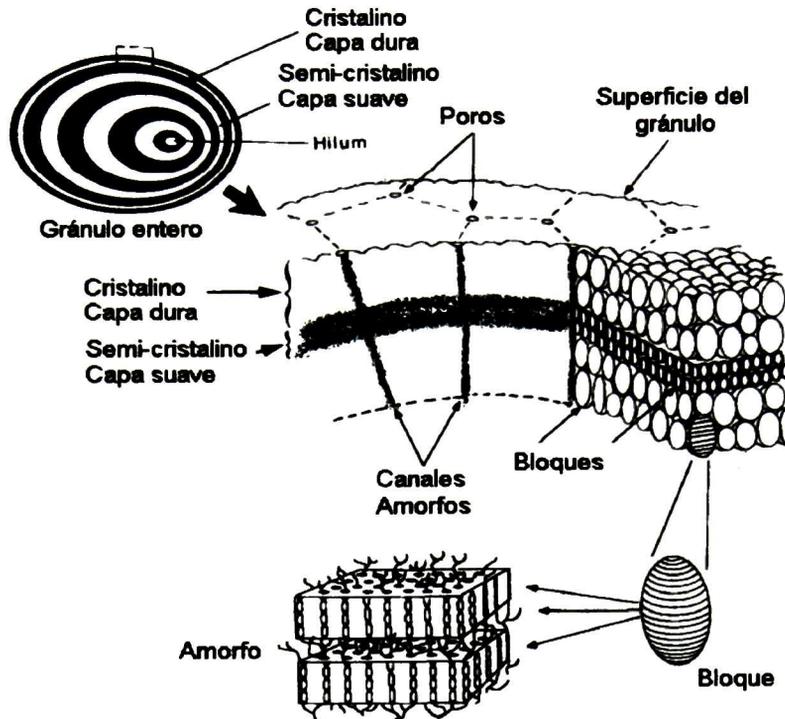


Fig. 4 Estructura interna del almidón

Existen variantes de los almidones debido a la alteración de algunas enzimas. Este procedimiento arroja como resultado dos tipos de maíz: el maíz ceroso o "waxy", y el maíz con alta amilosa. En el almidón waxy un gen afecta la síntesis del almidón de modo tal que sólo cadenas de amilopectina son formadas, con exclusión de las cadenas de amilosa (0 – 5 %). Por su parte el maíz con alta amilosa posee hasta un 80 % de amilosa en su composición.

2.2.1 Almidón de Haba (*Vicia faba*)

Aunque las fuentes más comunes de almidones para alimentos han sido tradicionalmente los cereales y los tubérculos, los almidones de leguminosas se han convertido en una fuente potencial, al obtenerlos como subproducto en el proceso de fraccionamiento de sus semillas.

En el proceso de fraccionamiento de leguminosas, cuyo objetivo es el aprovechamiento de fuentes no convencionales de proteína, la fracción amilácea

representa un 60% del gránulo, por lo cual es conveniente disponer su uso en alimentos, para lograr un empleo integral.

Actualmente el almidón de las leguminosas tienen pocas aplicaciones comerciales debido a su poder de hinchamiento restringido, escasa dispersibilidad de gránulo, elevada exudación de agua (sinéresis), resistencia a la hidrólisis enzimática, características sensoriales como olor y color desagradables y además, sus geles son duros.

La extracción del almidón de haba tiene un rendimiento de aproximadamente 39.9% que es un valor elevado comparado con el de otras leguminosas estudiadas (frijol negro, 16-22% o garbanzo, 21.6%). El almidón de haba presenta un contenido de amilosa de 17 – 42% (Hasse y col., 1991). El gránulo de este tipo de almidón es oval y esférico con un tamaño de partícula mayor que los gránulos de almidón de maíz (9-24 μm de diámetro).

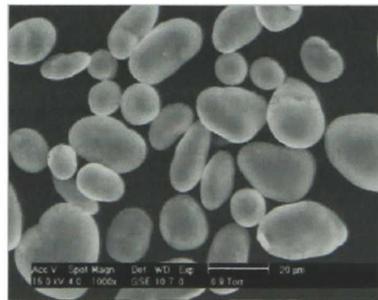


Fig. 5 Microfotografía de almidón de haba.

2.2.2 Almidones modificados

El almidón ha sido usado en la industria alimentaria como agente espesante, de cobertura, gelificante, adhesivo y encapsulante entre otros; sin embargo, tal como se encuentra en la naturaleza no tiene un buen comportamiento en todas las situaciones que pueden presentarse en los procesos de fabricación de alimentos debido a propiedades como baja resistencia al corte, degradación térmica y alta tendencia a la retrogradación (Hermansson y Svegmarmark 1996). Los almidones

nativos requieren ser modificados para desarrollar propiedades funcionales deseables (Kim y col. 1999); poseen grupos hidroxilo libres en los carbonos 2, 3 y 6 de la molécula de glucosa permitiendo que sean modificados por diferentes tratamientos químicos y de esta manera regular sus propiedades (Shogren y col, 2000).

La derivatización del almidón se puede producir mediante la formación de enlaces éter o éster y el entrecruzamiento dado por la formación de enlaces covalentes entre las cadenas adyacentes de los polímeros de almidón, la oxidación de los grupos hidroxilo que forman grupos funcionales carbonilo o carboxilo y la hidrólisis de los enlaces glucosídicos.

La figura 6 muestra algunos de los mecanismos más utilizados para la modificación química de almidón (Thomas y Atwell, 1999; Tharanathan, 2005) mientras que la tabla 2 resume algunas de las propiedades y aplicaciones de los diferentes métodos de modificación química.

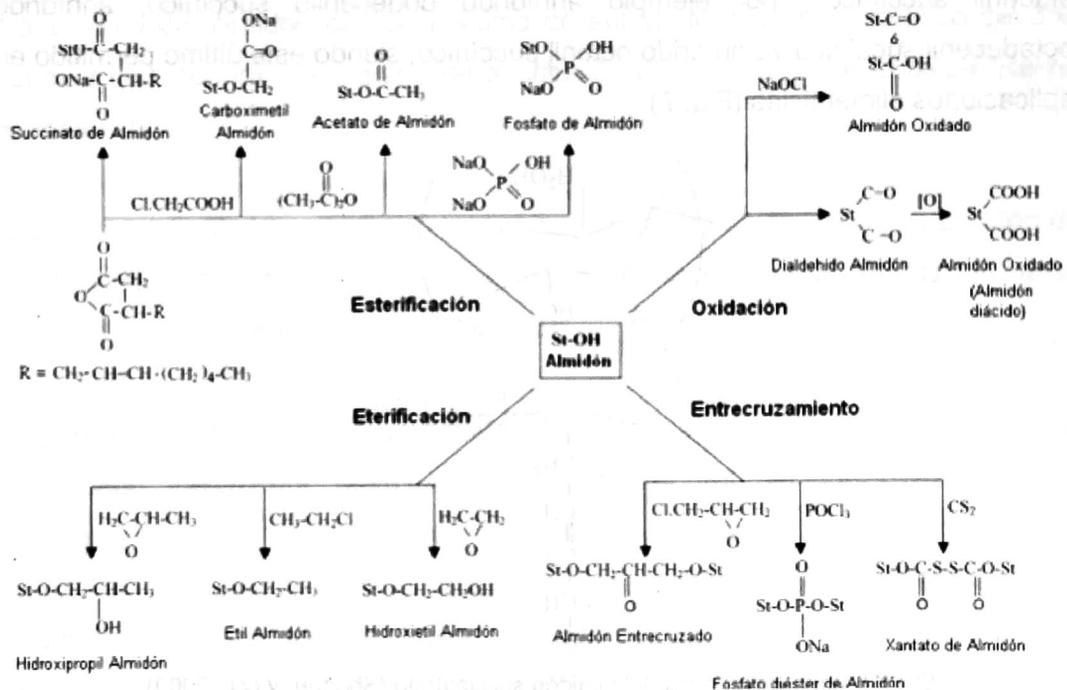


Fig. 6 Reacciones de modificación química en almidón. Adaptada de Tharanathan (2005)

TIPO	PROPIEDADES	APLICACIONES
Esterificación	Baja temperatura de gelatinización y retrogradación, baja tendencia a formar geles y elevada claridad de pasta.	Utilizados en alimentos congelados, como estabilizante de emulsiones y como encapsulantes.
Eterificación	Mejoramiento de la claridad de pasta, reducción de la sinéresis y estabilidad al congelamiento.	Utilizados en salsas, dips, pudines, rellenos de pies.
Oxidación	Baja viscosidad, elevada claridad de pasta y estabilidad a bajas temperaturas.	Utilizados en panadería como empanizadores, en confitería como ligantes y formadores de película y en productos lácteos como texturizantes.
Entrecruzamiento	Elevada estabilidad de los gránulos durante el hinchamiento, alta temperatura, elevado esfuerzo de corte y condiciones ácidas.	Utilizados para ajustar la viscosidad y texturizantes en sopas, salsas, jugos, productos lácteos y de panadería

Tabla 2 Algunas propiedades y aplicaciones de almidones modificados.

2.2.2.1 Almidón Succinatado

Para la obtención de almidones succinatados se utilizan diferentes anhídridos alquénil succínicos, por ejemplo anhídrido dodecenilo succínico, anhídrido octadecenil succínico y anhídrido octenil succínico; siendo este último permitido en aplicaciones alimenticias (Fig. 7).

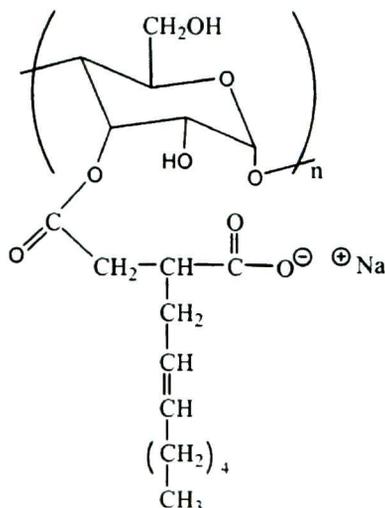


Fig. 7 Estructura química del almidón succinatado (Shogren y col., 2000).

Por su naturaleza los almidones nativos son hidrofílicos, cuando se lleva a cabo la modificación con anhídrido n-octenil-succínico (n-OSA) se incorporan grupos hidrofóbicos dando como resultado moléculas con características anfílicas que permiten estabilizar emulsiones de aceite/agua. Cuando el almidón se encuentra suspendido en una solución acuosa el reactivo penetra o se distribuye de la superficie al interior de los gránulos abarcando tres reacciones simultáneas: Succinatación del almidón, la hidrólisis del anhídrido succínico lo que conduce a la formación de succinato de sodio y la hidrólisis del succinato de almidón (Segura, M. y col, 2007).

Los grupos OSA interrumpen la linealidad de la amilosa y de la porción ramificada de la amilopectina, lo que se refleja en el incremento de la viscosidad y la disminución de la temperatura de gelatinización y retrogradación (Thirathumthavorn y col., 2006; Segura, M. y col, 2007).

La modificación de las propiedades físicas del almidón varía dependiendo del origen del almidón y del grado de sustitución que presente. La FDA ha aprobado el tratamiento del almidón con un máximo de anhídrido n-octenil-succínico del 3%. Lo cual corresponde a un grado de sustitución de 0.02. (Rajesh Bhosale, Rekha Singhal, 2006)

Shogren y col. (2000) estudiaron la distribución de los grupos OSA en almidón de maíz waxy encontrando una distribución uniforme de dichos grupos sin verse afectada la estructura cristalina del almidón.

Segura y col. (2007) encontraron que el nivel de la amilosa aparente de *P. lunatus* modificado fue menor (23.6%) con relación al del almidón nativo (32.4%) sugiriendo que la succinatación conlleva a una molécula de almidón más compleja. Esto debido a la introducción de un grupo sustituto con una larga cadena hidrofóbica incrementando las ramificaciones de la molécula y por consecuencia el contenido de amilopectina por diferencia se ve incrementado en los almidones modificados.

En general los almidones OSA son usados en alimentos refrigerados y congelados, como estabilizadores en emulsiones y como agentes encapsulantes sin conferir sabor ya que presentan una buena retención de volátiles de diferentes sustancias como aceites, perfumes, sabores, fragancias y vitaminas en formulaciones secadas por aspersión (Varavinit y col., 2001).

Otros estudios han demostrado que los almidones succinatados después de ser hidrolizados presentan bajos valores de viscosidad y mejoran las propiedades de emulsificación permitiendo su uso en la microencapsulación de compuestos de sabor (Murúa-Pagola y col., 2007; Thirathumthavorn y col., 2006).

2.3 Microencapsulación

Por definición la microencapsulación es un proceso en el cual gotas líquidas, partículas sólidas o gases, son cubiertas con una película polimérica. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la fase interna o núcleo de la microcápsula, la composición de la pared y la técnica de microencapsulación usada pueden ser obtenidos diferentes formas en las partículas (Fig. 8) (Gibbs y col., 1999).

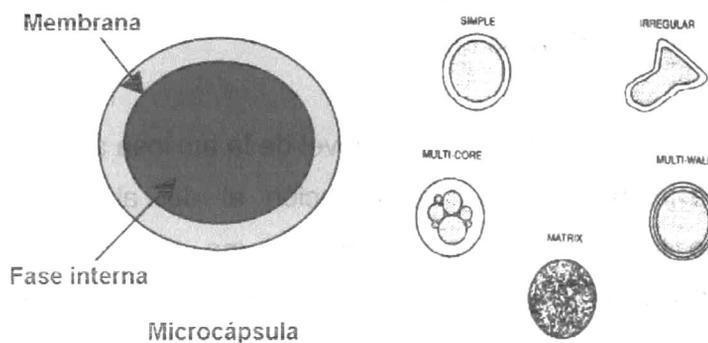


Fig. 8 Morfología de diferentes tipos de microcápsulas (Gibbs y col., 1999)

El desarrollo de un sistema de encapsulación para una aplicación determinada se basa en la necesidad de tener un buen conocimiento acerca de la estabilidad de los componentes seleccionados (enzimas, bacterias, vitaminas, compuestos de sabor entre otros) a encapsular, las propiedades de los materiales usados para la encapsulación (polisacáridos, lípidos o proteínas) y la aplicación final de dicho sistema (bebidas, botanas, cereales). Las tecnologías disponibles para la microencapsulación utilizan un líquido (coacervación compleja, polimerización interfacial e *in situ* o evaporación de disolvente de emulsión) o un gas como medio de suspensión (secado por aspersión, enfriado por aspersión o lecho fluidizado) (Gharsallaoui, y col, 2007; Nazzaro y col, 2012).

Algunas razones por las cuales la microencapsulación se aplica en la industria alimenticia son:

- Reducir la reactividad del núcleo con factores ambientales
Decrecer el grado de transferencia del material en el núcleo con el ambiente en el exterior.
Promover un fácil manejo
- Controlar la liberación del material en el núcleo
Enmascarar el sabor del núcleo
Diluir el material de núcleo cuando deba ser usado en cantidades muy pequeñas

Las microcápsulas típicamente presentan un diámetro entre 3 y 800 micrómetros (Shahidi y Han, 1993).

2.3.1 Microencapsulación de Sabores

El sabor juega un importante papel en la satisfacción de los consumidores e influencia en el consumo de los alimentos. Se considera uno de los ingredientes mas valiosos en una formulación alimenticia, pequeñas cantidades de este puede llegar a ser muy caro. Debido a que los saborizantes son delicados y volátiles

buscar técnicas para preservarlos se ha convertido en uno de los puntos principales en la investigación alimentaria. (Madene A., 2006).

El proceso de encapsulación de compuestos sensibles consiste en dos pasos: El primero es la preparación de una emulsión de los compuestos volátiles en una solución acuosa con el material de pared y posteriormente la emulsión debe ser secada bajo condiciones controladas para disminuir la pérdida del material encapsulado por volatilización (Nazzaro F., 2012).

Para elegir el material de pared adecuado para encapsular compuestos de sabor se debe tener algunas consideraciones como no presentar reactividad con este, tener baja viscosidad a elevadas concentraciones, dar la mayor protección contra agentes externos, asegurar buenas propiedades de emulsión y la capacidad de liberar el sabor en el tiempo y lugar deseado (Shahidi y col, 1993).

Existe en el mercado una amplia gama de materiales para encapsular compuestos de sabor entre los que destacan proteínas (Kim y col., 1996; Gourdel y Tronel, 2001; Bakker y col., 1999) y carbohidratos (Smelik, 1991; Golovnya y col., 1998); los cuales han sido estudiados ampliamente. El criterio para la selección de un material de pared está basado principalmente en propiedades fisicoquímicas como solubilidad, peso molecular, cristalinidad, difusibilidad, formación de película, propiedades emulsificantes y poseer baja viscosidad.

El secado por aspersión ha sido ampliamente aplicado para producir cápsulas de sabor en corto tiempo, de acuerdo a Teixeira y col. (2004) este proceso provee una alta retención de compuestos de sabor durante el secado. Diversos estudios se han enfocado en la influencia de la composición del material de pared y las condiciones de operación sobre la retención y la liberación controlada del sabor, sobre este aspecto Soottitantawat (2005) estudió el encapsulado de L-mentol, encontrando que solo una elevada concentración de sólidos en una dispersión de maltodextrinas y goma arábiga permitían una elevada retención del compuesto. Recientemente sabores como orégano, citronela y mejorana fueron encapsulados

usando el secado por aspersión y proteína de trigo como material de pared (Baranauskiené y col., 2006) así como también se ha estudiado al D-limoneno en matrices de goma arábica, soya y almidón modificado (Soottitantawat y col., 2004 y 2005).

Una desventaja del secado por aspersión es que algunos compuestos aromáticos de bajo punto de ebullición se pueden perder durante el proceso y algunos pueden mantenerse en la superficie de la cápsula, lo que puede provocar una oxidación y alteración del sabor.

Por su habilidad de ligar sabores, diversidad y bajo costo los carbohidratos se han convertido en la opción preferida para esta tarea; en especial los almidones modificados (Glenn y col , 1999; Murúa y col, 2009).

2.3.1.1 Secado por aspersión o Spray drying.

El secado por aspersión es una operación unitaria en la cual un producto líquido es atomizado en una corriente de gas caliente donde el líquido es rápidamente evaporado obteniendo instantáneamente partículas sólidas (Geankoplis, 1999).

Comparado con otras técnicas convencionales de microencapsulación esta técnica ofrece la atractiva ventaja de producir microcápsulas en un simple proceso continuo (Shahidi y Han, 1993), encapsular ingredientes alimenticios, fármacos, sabores y otras sustancias sensibles al calor debido a que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto (Deasy, 1983), tiene una buena retención de volátiles y además presenta bajos costos de producción (Risch,1995; Ré,1998). Algunas desventajas que presenta son la producción de capsulas no uniformes, limitación en la elección del tipo de pared, producción de polvos muy finos que dificulta su uso en otros procesos.

La técnica consiste en atomizar un fluido en forma de finas gotas por medio de un secado en caliente (gas), cuando las pequeñas gotas del líquido toman contacto con el gas a temperatura elevada se produce una rápida evaporación del solvente, formándose una fina película del material de recubrimiento disuelto en él (Fig. 9).

Debido al descenso del contenido y actividad de agua, el secado por aspersión es generalmente usado en la industria de los alimentos para asegurar la estabilidad microbiológica de los productos, evitar el riesgo a la degradación química o biológica, reducir los costos de almacenamiento y transporte y finalmente obtener un producto con algunas propiedades específicas, por ejemplo solubilidad instantánea (Garsallaoui y col, 2007).

Durante el proceso de microencapsulación por medio de este método se identifican 3 pasos básicos: Preparación de la dispersión o emulsión a ser procesada, homogenización de la dispersión y atomización de la masa dentro de la cámara de secado.

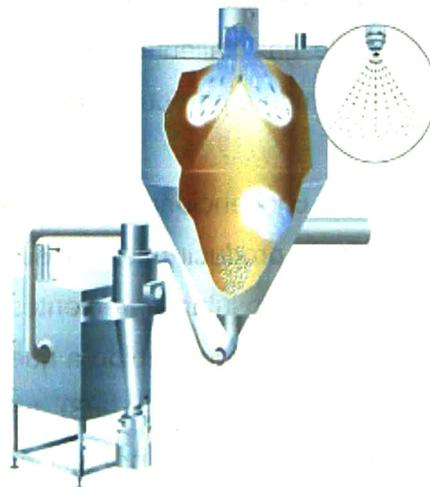


Fig. 9 Equipo para secado por aspersión

2.4 Extrusión

El proceso de extrusión se ha ido desarrollando desde hace ya varios años, en sus inicios aplicado a polímeros sintéticos y actualmente se encuentra bien establecida esta técnica en el área de los alimentos.

Es un proceso termo-mecánico de alta temperatura y corto tiempo (HTST, por sus siglas en inglés) que mediante una combinación de calor, humedad y trabajo mecánico permite modificar las propiedades funcionales de los alimentos y/o texturizarlos dándoles nuevas formas, estructuras y características funcionales y nutricionales.

Las condiciones de operación como temperaturas de barrido y de salida, velocidad de tornillo, geometría del tornillo así como la composición del material de alimentación (relación amilosa:amilopectina en almidones, contenido de humedad) tienen influencia en la disrupción mecánica y la transformación del material. (Meuser and van Lengerich, 1984a,b, Smith and Ben-Gera, 1979; van Lengerich, 1990)

Se considera al extrusor como un reactor químico continuo para el procesamiento de biopolímeros y mezclas de alimentos a altas temperaturas (150 - 170°) durante tiempos cortos (20 a 200 segundos), a altas presiones (25 mPa), bajo elevados esfuerzos de corte (Fig. 10).

Con este método se transforman una gran variedad de materias primas en productos intermediarios o productos finales, tales como harinas precocidas instantáneas, cereales para desayuno, alimentos tipo botanas dulces o saladas, alimentos para animales, proteínas texturizadas, bases para sopas, bebidas instantáneas y almidones pregelatinizados (Riaz, 2000).

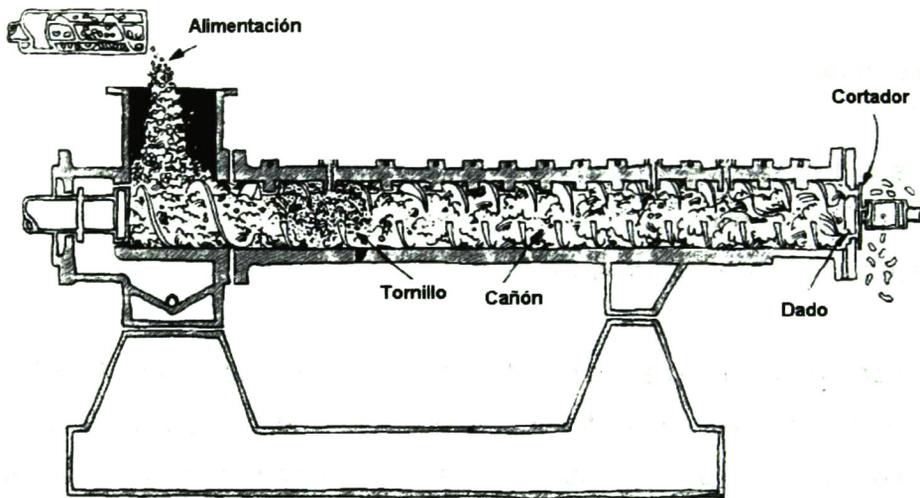


Fig. 10 Esquema del extrusor de tornillo simple y sus componentes (Riaz, 2000).

2.4.1 Cambios Físicoquímicos del almidón durante la extrusión

El esfuerzo de corte, tiempo de residencia y velocidad de cizallamiento, así como las variables de procesamiento, tales como temperatura, velocidad del tornillo, composición de la alimentación y el contenido de humedad pueden causar la gelatinización del almidón, fusión y reacciones de fragmentación.

En diversos estudios se ha visto que el contenido de agua junto con la temperatura presentan un efecto significativo en la conversión del almidón. Bajo un exceso de agua todos los cristales del almidón pueden ser separados por la hinchazón del gránulo impidiendo que estos sean fundidos a temperaturas más altas. En un ambiente de agua limitado, que es la condición normal durante la extrusión, las fuerzas de hinchamiento son mucho menos significativos, y los cristales se funden a una temperatura superior a la temperatura de gelatinización (Donovan, 1979).

La extrusión de productos con base de almidón por lo general se lleva a cabo con un contenido de humedad que varía entre el 12 y 16%, un valor demasiado bajo

para que el material se gelatinice; el tiempo de residencia (20-200s) es tan corto que el calor solo no puede transformar el almidón. Durante la extrusión el esfuerzo de corte físicamente rompe los gránulos de almidón lo que permite la transferencia de agua en el interior, la disrupción mecánica de los enlaces moleculares debido a los intensos campos de cizallamiento con el extrusor causan la pérdida de la cristalinidad del gránulo. Por lo tanto, durante este proceso existe una mezcla de pequeñas cantidades de almidón gelatinizado y fundido así como fragmentado simultáneamente.

El gránulo de almidón se desintegra completa o parcialmente, dependiendo del nivel de energía mecánica del sistema, del efecto de cizallamiento y la presión alcanzada durante la extrusión. El material extrudido presenta una disminución bastante elevada de la viscosidad en comparación con el almidón nativo y una dextrinización (almidón hidrolizado) excesiva del almidón resultando en un incremento de productos solubles en agua; características ideales para ser utilizado como material de pared durante la microencapsulación usando un secador por aspersión.

Los cambios estructurales del almidón incrementan la susceptibilidad a las acciones enzimáticas, la reducción de puentes de hidrógeno, el incremento de grupos hidroxilo libres y además afecta a la amilopectina mas que a la amilosa, el peso molecular promedio de la amilosa y amilopectina decrece en factores de 1.5 a 15 respectivamente (Lai, 1991).

2.4.2 Productos directamente expandidos.

La expansión de matrices con base de almidón es la base para la producción de una gran variedad de cereales y botanas, la textura resultante por la expansión hace a estos productos apetecibles y crocantes.

El expandido por extrusión es un fenómeno complejo que ocurre usualmente durante el procesado del alimento a alta temperatura y baja humedad. Es la consecuencia de una serie de eventos que tienen lugar desde los cambios fisicoquímicos dentro del extrusor, la nucleación, hinchamiento del extrudido, hasta el crecimiento de burbujas y el colapso de las mismas (Fig. 11) (Chang, 1992).

Varios estudios reconocen que el almidón juega un rol importante en la expansión, mientras que otros ingredientes como proteínas, azúcares, fibra y grasas actúan como diluyentes. Como se ha explicado anteriormente el almidón está compuesto por la amilosa (lineal) y la amilopectina (ramificada) que afectan de manera diferente a la expansión, se ha reportado que los almidones ricos en amilopectina producen productos expandidos mas elásticos y homogéneos mientras que los ricos en amilosa producen extrudidos duros y menos expandidos, esto es debido a que las cadenas de amilosa se alinean así mismas por el cizallamiento de tal manera que se dificulta la separación durante la expansión, mientras que la amilopectina no es tan dura favoreciendo así la expansión (Della Valle y col, 1996)

Como ya se menciona anteriormente cerca del centro del gránulo del almidón existen unos poros microscópicos de aproximadamente $5\ \mu m$ llamados hilums. Los hilums han sido considerados por diversos autores como los núcleos donde inicia la expansión de burbujas de vapor.

La nucleación de las burbujas consiste en la formación de pequeños "embriones" de gas dentro de la fase metastable de líquido. Una vez que el embrión alcanza un tamaño crítico, crece espontáneamente en una burbuja estable y permanente llamada núcleo.

Una vez que el producto comienza a salir del extrusor, el tamaño del dado juega un papel importante para que este comience a expandir, mientras más grande sea la abertura se disminuye la expansión y aumenta la densidad aparente.

Cuando la masa fundida sale por el dado, el agua se evapora, la temperatura baja debido al enfriamiento por evaporación, el producto extrudido alcanza un estado vítreo y la expansión se detiene.

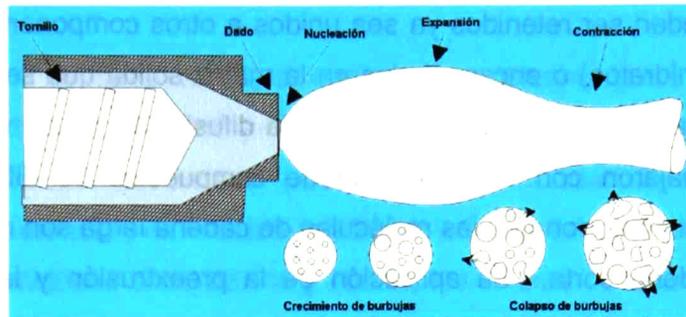


Fig. 11 Etapas en la formación de un producto expandido (Kokini y col., 1992).

2.4.3 Saborizado de productos extrudidos.

La creciente aceptación de los productos extrudidos es debido principalmente a su textura crujiente y sabor. La incorporación del sabor sigue siendo una operación separada en los sistemas de manufactura de productos extrudidos. El sabor debe ser agradable, enmascarar o complementar el sabor base del extrudido además de que debe distribuirse a lo largo del producto.

Se han reportado cuatro tipos de saborizado: post-extrusión, pre-extrusión, Incorporación externa e interna e Inyección al final del cañón.

La Post-Extrusión requiere la adición externa del sabor mediante un asperjado, por lo general se utiliza una emulsión aceite-sabor lo que confiere un aumento en peso del producto en 25%, la distribución del sabor sobre el producto no es uniforme y además al aplicarse de manera externa el sabor se expone al ambiente lo que puede provocar una oxidación acelerada.

La incorporación del sabor previa a la extrusión es el método mas deseado ya que puede proveer una distribución uniforme y una mejor estabilidad del sabor contra la oxidación debido a la encapsulación del sabor en la matriz sólida del extrudido.

Durante la extrusión, el material se encuentra en contacto con una elevada temperatura y presión dentro del cañón; al salir, el vapor rápidamente es removido al exterior arrastrando a los volátiles del sabor resultando en una pérdida de propiedades sensoriales del extrudido. Algunos volátiles, aunque en pequeñas cantidades, pueden ser retenidos ya sea unidos a otros componentes (proteínas, grasas o carbohidratos) o encapsulados en la matriz sólida que se forma cuando el material se va enfriando reduciéndose así la difusividad de los volátiles. Kim y col (1994) trabajaron con una variedad de compuestos de diferentes pesos moleculares y encontraron que las moléculas de cadena larga son mejor retenidas que las de cadena corta. La aplicación de la preextrusión y la retención de volátiles de sabor ha sido estudiado y ha demostrado que la recuperación de los sabores en el extrudido varía entre 4% – 22% (Palkert y Fagerson, 1980).

El uso de una técnica que acople las mencionadas anteriormente da la ventaja de complementar al sabor que se adicionó inicialmente aunque no es necesariamente económica debido a las pérdidas durante la extrusión.

La inyección a la salida del extrusor provee una mejorada retención del sabor aunque puede afectar de manera adversa la expansión del extrudido y no se distribuye de manera adecuada a lo largo del producto.

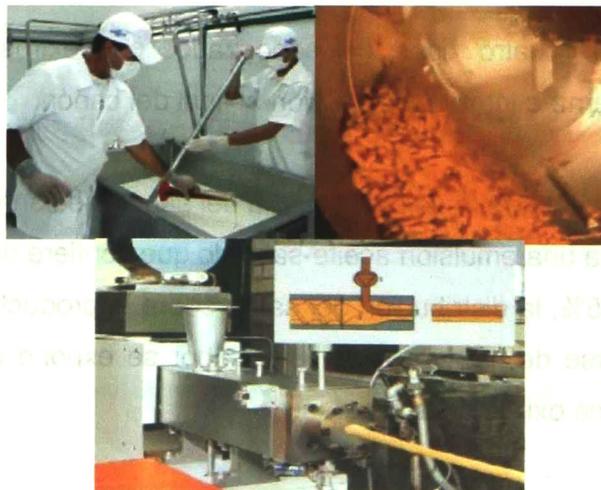


Fig. 12 Métodos de saborizado de productos extrudidos.

Los sabores se pueden volver vulnerables ya sea debido a efectos de la temperatura o a través de interacciones con otro constituyente en el alimento, y ambos pueden dar lugar a cambios en el carácter del sabor (Villota and Hawkes, 1994).

Algunos estudios se han enfocado a resolver los problemas que trae saborizar un producto de extrusión. Plunkett y Ainsworth (2007) estudiaron la influencia de la temperatura del cañón del extrusor (75 – 150° y la velocidad del tornillo (100-300 rpm) sobre la retención de L-ácido ascórbico en una base de harina de arroz, obteniendo retenciones entre 56.4% y 79.2%, los valores más altos se asociaron con bajas velocidades de tornillo y baja temperatura. Kollengode y Hanna (1997b) mezclaron cinamaldehído, eugenol, ácido nonanoico o 3-octanona con harina de maíz (25% amilosa) inyectando líquidos de bajo punto de ebullición (acetona e isopropanol) en el tercer puerto del cañón, se obtuvieron retenciones entre 44.5-48% y una disminución significativa en el índice de expansión de los productos.

Una alternativa promisoriosa para la protección del sabor durante la extrusión es la adición de microcápsulas. Un sistema de encapsulamiento debe ser capaz de proteger al sabor contra degradaciones térmicas y evaporación a la salida del extrusor. Si el sabor encapsulado es adicionado en la mezcla previa a la extrusión las cápsulas se vuelven parte de esta y también pasan por el calentamiento y corte, esto normalmente destruye la cápsula y la protección se pierde. Sin embargo, si las cápsulas son resistentes al calor y no se solubilizan en el cañón existe una posibilidad de que el sabor sea protegido.

Las publicaciones sobre el uso de microcápsulas en la extrusión son limitadas. Kollengode y Hanna (1997a) sometieron a extrusión mezclas de almidón de maíz (25% amilosa) con complejos de ciclodextrina y cinamaldehído, eugenol, ácido nonanoico y 3-octanona encontrando retenciones de 100 y 99% en cinamaldehído y eugenol respectivamente. Yuliani y col. (2006a) investigaron la retención de los volátiles de sabor (limoneno) encapsulados en sistemas insolubles en agua (proteína de leche) en mezclas de almidón de maíz durante la extrusión.

Encontrando valores promedio de 67.5% de retención, indicando que la proteína de leche proveyó una buena protección contra las condiciones del proceso. Yuliani y col. (2006b) estudiaron también el efecto de la extrusión en microcápsulas de ciclodextrina y limoneno encontrando valores promedio de retención de hasta 92.2%.

2.5 Microextracción en fase sólida (SPME).

El incremento de la demanda del consumidor por alimentos inocuos y nutritivos en conjunto con una elevada competencia en el mercado remarca la importancia de su análisis.

El análisis de alimentos es importante para la evaluación de su valor nutritivo, control de calidad, el monitoreo de aditivos e incluso contaminantes tóxicos presentes.

Los métodos analíticos involucran procesos como muestreo, preparación de la muestra, detección y análisis de datos; y es en la etapa de preparación de muestra en la que se lleva poco más del 80% del tiempo del análisis ya que requiere de una extracción, concentración, fraccionamiento y un aislamiento de los analitos.

Se han desarrollado diversos métodos de preparación de muestra como son destilación, extracción con solventes orgánicos, surfactantes o líquidos supercríticos y extracción en fase sólida. Sin embargo, estos métodos presentan inconvenientes algunos requieren grandes cantidades de muestra y de solventes, estos últimos pueden tener influencia a nivel de trazas y riesgos a la salud, otros métodos requieren mucho tiempo para llevarse a cabo y costos extra de operación para tratamiento de residuos.

La microextracción en fase sólida (SPME) es una nueva técnica de preparación de muestra que usa una fibra de sílica fundida recubierta por una fase estacionaria que permite la adsorción de los analitos a los que es expuesta.

Existen en el mercado una gran variedad de fibras, el tipo de recubrimiento que se requiere depende del compuesto a extraer; la afinidad de esta a un analito depende básicamente de un principio químico conocido como "igual disuelve a igual", un ejemplo es el compuesto no polar Polidimetilsiloxano (PDMS) que atrae en su mayoría analitos no polares como los compuestos de sabor.

Las primeras fibras eran fabricadas de PDMS el cual es un compuesto hidrofóbico fabricado a base de siloxanos, no provoca la formación de artefactos (compuestos que no se encuentran previamente en una muestra analizada) y no es afín a compuestos que tienden a ser mas hidrofílicos como la 2-3 butanediona, esta limitante permitió la creación de fibras con características afines para el resto de los compuestos como el Poliacrilato (PA) y el Carboxeno (CAR; Carbón activado); el primero es un compuesto mas polar y se prefiere para atrapar compuestos mas polares como fenoles y alcoholes y el segundo aunque presenta un buen atrapamiento para volátiles a niveles traza y compuestos de bajo peso molecular, forma artefactos (Balasubramanian, 2010).

Posteriormente se comienzan a crear fibras con varias fases para extraer muestras que contengan una mezcla de materiales polares y no polares, de tal forma que se pudieran atrapar la mayor variedad de compuestos posibles, se pueden encontrar fibras de recubrimientos como PDMS-DVB, CAR-DVB e incluso una con tres fases (PDMS/DVB/CAR), siendo la de esta ultima la fibra con mas amplio espectro en el mercado.

Las fibras se comercializan en diferentes espesores (Tabla 3) que van desde los 7 μ m a los 100 μ m, varían dependiendo del tipo de fibra del que se trate. En general, se recomienda utilizar las fibras de mayor espesor para compuestos con coeficientes de partición bajos y de poco espesor para los que presenten coeficientes de partición elevados.

La reducción del espesor de la fibra de 100 μ m a 7 μ m limita su aplicación a un número más reducido de analitos, aunque permite trabajar a mayores

temperaturas, lo que extiende su aplicación a compuestos con temperaturas de ebullición más elevadas (Pawliszyn, 1997).

Fase estacionaria	Polaridad	Espesor de la película (μm)	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)
Polidimetilsiloxano (PDMS)	No Polar	100	280
		30	280
		7	340
Polimetilsiloxano/Divinilbenceno (PDMS/DVB)	Bi-polar	65	270
		60	
		65	
Poliacrilato (PA)	Polar	85	320
Carboxeno/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS)	Bi-Polar	75	320
		85	
Divinilbenceno/Carboxeno/Polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS)	Bi-Polar	50/30	270

Tabla 3 Características de algunas fibras comerciales

El dispositivo SPME opera como una jeringa modificada Fig. 13. La fibra se encuentra en el interior de un tubo de acero inoxidable que le provee resistencia y solo permite la salida de la fibra cuando es expuesta a la muestra y al equipo de análisis.

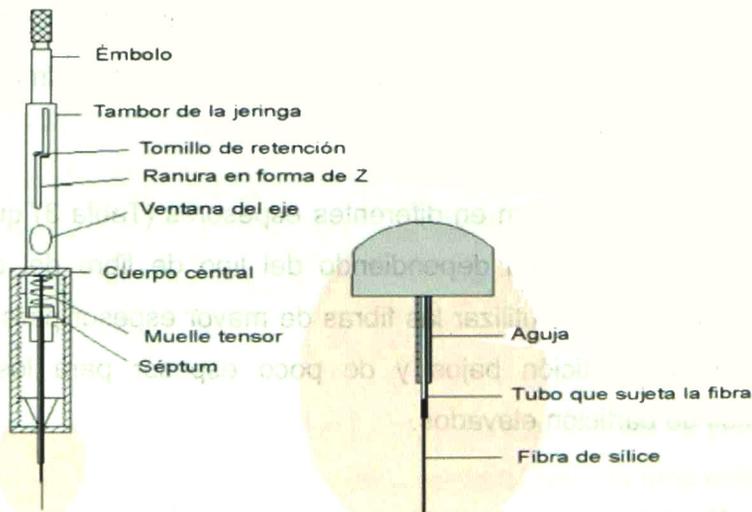


Fig. 13 Dispositivo SPME

La muestra es colocada en un vial sellado con una septa, cuando la aguja SPME penetra la septa expone la fibra al contacto con los analitos. El recubrimiento de la fibra actúa como una esponja concentrando los analitos sobre su superficie hasta alcanzar un equilibrio (Fig. 14).

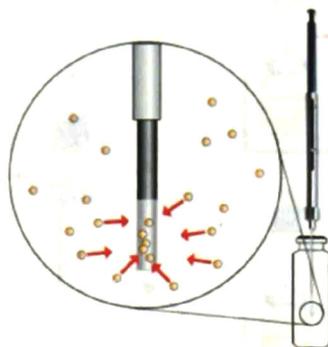


Fig. 14 Concentración de compuestos en la fibra SPME

Existen dos tipos de técnicas de SPME para la extracción de los analitos: Headspace (HS)-SPME e Inmersión directa (DI)-SPME. En la primera, la fibra es expuesta en la fase de vapor sobre una muestra; en la segunda, la fibra es sumergida directamente en la muestra (Fig. 15).

El DI-SPME tiene la ventaja de extraer los compuestos menos volátiles debido a que el contacto es directo, la limitante de este método es el agua presente en la muestra ya que fibras con 2 o 3 fases pueden provocar al absorción de esta provocando que la fibra se hinche y que libere el agua dentro del equipo de análisis, y también la caída de la fase. Únicamente se utilizan fibras de PDMS debido a que es la única que no liga al agua, mas sin embargo, estas no pueden ser usadas en muestras con un alto contenido de grasa ya que se puede llegar a adherir a la fibra. De tal manera que este método únicamente se utiliza para muestras muy simples, como bebidas carbonatadas, hidratantes, tequila, aguas residuales con tratamientos previos, fluidos humanos entre otros. Aunque también para muestras mas complejas se prefiere el uso del HS-SPME.

Una vez que la fibra es expuesta en la muestra y se alcanza un estado de equilibrio, la fibra es retraída a la aguja y posteriormente insertada en el puerto de inyección del equipo encargado de analizar los analitos extraídos, para esta tarea es utilizado por lo general un Cromatógrafo de Gases.

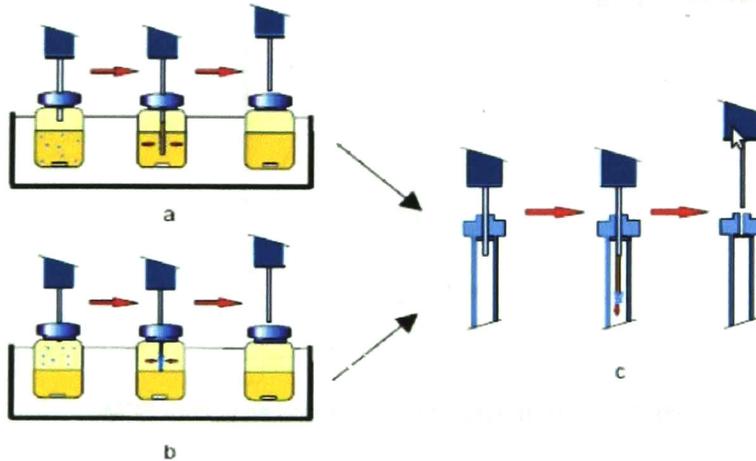


Fig. 15 Esquema de los tipos de SPME: a) DI-SPME; b) HS-SPME y c) Desorción en CG (Schimming y col., 1999)

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del proceso de extrusión termoplástica sobre un saborizante comercial microencapsulado en la obtención de un producto tipo botana de almidón de maíz.

3.2 Objetivos específicos

Elaborar microcápsulas con almidón de maíz ceroso (waxy) y almidón de haba succinatados usando el proceso de secado por aspersion.

Estudiar el efecto del contenido de humedad y de la temperatura de extrusión sobre una botana saborizada previa extrusión.

Analizar mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas los efectos en los compuestos de sabor presentes en el saborizante encapsulado y no encapsulado durante el proceso de extrusión

Comparar la protección que proveen los dos tipos de almidones modificados durante las condiciones severas del proceso de extrusión.

4. METODOLOGÍA

Se utilizó almidón nativo de maíz para la elaboración de un producto directamente expandido saborizado previa extrusión por dos métodos: el primero asperjando el saborizante directamente sobre el almidón y el segundo mezclando microcápsulas del saborizante obtenidas mediante secado por aspersion.

Para la elaboración de las microcápsulas se utilizó almidón de maíz ceroso (*waxy*) de CPI ingredients México, y almidón de haba extraído de granos adquiridos en la central de abastos de la ciudad de Querétaro, Querétaro. Se llevó a cabo la modificación química de ambos almidones con anhídrido n-octenil succínico, de grado reactivo marca Sigma-Aldrich.

Como fase interna de las microcápsulas se usó un saborizante comercial de vainilla de Ricap.

Para la preparación de la técnica de cuantificación se utilizaron Metanol, Nonanal (95%), Heptanoato de etilo (99%), 2,3-Butanediona (97%) y Octanol (99%) marca Sigma-Aldrich (USA).

4.1 Modificación de Almidón

Se inició con una hidrólisis ácida de ambos almidones seguida de una esterificación con anhídrido n-octenil succínico.

4.1.1 Hidrólisis Ácida

Se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Murúa y col. (2009). Se preparó una dispersión de almidón al 40% de sólidos con respecto al almidón y se adicionó una solución de HCl a una concentración final de 3.4 gr de HCl puro/100 gr de almidón en base seca. Se llevó a cabo en un baño de agua a 50°C con agitación constante durante 6 hrs. Se ajustó el pH a 5.0 con una solución de NaOH al 5%. Posteriormente se realizaron 3 lavados del material hidrolizado en una centrifuga Hermle Z200 durante 10 min a 2000 r.p.m y se dejó secar en una estufa a 40°C durante 24 hrs. Una vez seco el almidón se tamizó en una malla del N°60.

4.1.2 Succinación

De acuerdo a Murúa y col. (2009), se preparó una dispersión al 30% de sólidos de almidón previamente hidrolizado y se adicionó por goteo y con agitación constante anhídrido n-octenil succínico (2mL/100 g de almidón en base seca X 2 horas, pH de 8.5-9). Se completo la reacción a un tiempo total de 6 horas. Posteriormente se ajustó el pH a 5.0 con una solución de HCl al 5%. Se realizaron 3 lavados del material en la centrifuga (10 min a 2000 r.p.m), se dejó secar en una estufa a 40°C durante 24 hrs. Una vez seco el almidón se tamizó en una malla del N°60.

4.1.3 Extrusión

Una vez modificado el almidón este fue extrudido en un extrusor de tornillo simple diseñado en CINVESTAV unidad Qro. La temperatura del cañón se mantuvo en 60°, 140° y 160° C en las zonas de alimentación, transición y de alta presión respectivamente. La velocidad del tornillo fue de 70 rpm y la velocidad de alimentación de 70 g/min. Se utilizó un tornillo con una relación de compresión de 3:1 y un dado de 4mm de diámetro.

4.2 Extracción del almidón de Haba

Para la extracción del almidón de haba utilizado como material de pared de las microcápsulas se utilizó la metodología de Escobar (2007) con algunas modificaciones:

- 1.- Se inició con la limpieza manual de los granos de haba.
- 2.- Posteriormente se utilizó un molino Pyrex para la obtención de harina.
- 3.- Se dejó macerar la harina en una solución de NaOH 0.05N en una relación 3:1 y además se adicionó una solución de Bisulfito de sodio al 0.2% en una relación 1:1, por un lapso de 16 hrs en una cámara de refrigeración.
- 4.- Transcurrido el tiempo de maceración se procedió a una molienda del material agregando hielo.
- 5.- El producto obtenido se tamizó en repetidas ocasiones hasta pasar por la malla #200 y fue colocado nuevamente en una solución de Bisulfito de sodio al 0.2% en una relación 1.5:1 durante 16 hrs.
- 6.- Se dejó decantar el material y se realizaron 8 lavados.
- 7.- El producto sedimentado se colocó en charolas en una estufa a 40°C por 48hrs. Una vez seco el almidón se molió y tamizó en una malla #60.
- 9.- Se almacenó en bolsas hasta el momento de su modificación química, la cual siguió las mismas etapas que el almidón de maíz waxy.

4.3 Caracterización de los almidones modificados

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

Una vez extrudidos ambos almidones se determinaron ambos índices de acuerdo al método descrito por Anderson y col. (1969) con algunas modificaciones. Se pesaron 0.5 g de muestra en un tubo falcon de 50 mL y se adicionaron 10 mL de agua destilada. Los tubos fueron mantenidos a una temperatura de 30°C y en agitación constante por 30 minutos, posteriormente fueron centrifugados a 3000 rpm durante 10 minutos. Se registró el peso del residuo sólido y el sobrenadante

se evaporó en un crisol de aluminio (residuo de evaporación) en una estufa a temperatura de 105°C. Se realizaron tres repeticiones para cada análisis y los valores se reportaron como un promedio.

El índice de absorción de agua (IAA) e índice de solubilidad en agua (ISA) se calcularon de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$IAA = \frac{\text{Peso del residuo de centrifugación}}{\text{Peso de la muestra} - \text{Peso del residuo de evaporación}}$$

$$ISA = \frac{\text{Peso del residuo de evaporación}}{\text{Peso seco de la muestra}} \times 100$$

4.3.2 Grado de sustitución

Se disolvieron 0.1gr de muestra en 10 mL de dimetil sulfóxido (DMSO) calentando 10 minutos a 70°C de acuerdo a lo reportado por Jeon y col. (1999). Después de enfriar, se adicionaron 5 gotas de fenolftaleína como indicador. La solución fue titulada con una solución estándar de hidróxido de sodio 0.05 M hasta obtener un color rosa pálido.

Aplicando la siguiente ecuación se obtuvo el grado de sustitución

$$GS = \frac{0.162 \times (A \times M) / W}{1 - (0.210 \times (A \times M) / W)}$$

Donde

A = Volumen de titulación de la solución de NaOH (mL),

W = peso seco de la muestra (g)

M = Molaridad de la solución de NaOH.

0.0162 = Peso molecular de la glucosa anhidra

0.210 = Peso molecular del anhídrido n-octenil succínico

Se llevaron a cabo tres repeticiones por cada análisis y se reportó como promedio.

4.3.3 Perfil de Viscosidad

Fue utilizado el equipo 3C Rapid Visco Analyzer (Newport Scientific PTY LTD, Sydney Australia). Para el análisis se pesaron 3.5 g de muestra y se adicionaron 24.5 mL de agua destilada.

Las mediciones se realizaron de acuerdo a las especificaciones del método de la AACC 61-02 (1999), con una temperatura inicial de 50°C mantenida durante un minuto, posteriormente la temperatura fue elevada a 92°C a una velocidad de calentamiento de 5.6°C/min, y mantenida durante 5 minutos; el enfriamiento se llevó a cabo a la misma velocidad de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 50°C. La temperatura final se mantuvo constante durante dos minutos.

El tiempo total de la prueba fue de 23 minutos.

4.4 Elaboración de Microcápsulas

Las microcápsulas fueron preparadas usando un secador por aspersion en un secador Mini Spray Dryer SD-Basic de LabPlant (Huddersfield, UK).

Las cápsulas de almidón de maíz waxy se prepararon con emulsiones con 30% de sólidos y una proporción del 20% (p/p) de un saborizante comercial (vainilla) con respecto a los sólidos de almidón. Las cápsulas de almidón de haba se prepararon con emulsiones con 20% de sólidos y una proporción del 20% (p/p) de un saborizante comercial (vainilla) con respecto a los sólidos de almidón.

La temperatura de la emulsión se mantuvo a 30°C momentos antes del secado.

Las mezclas fueron homogeneizadas con una batidora Braun y con un Ultraturrax IKA T-18 Basic a 14000 rpm una vez adicionado el sabor, durante cuatro minutos.

El equipo se mantuvo a una temperatura del aire de entrada de 180°C y a una temperatura del aire de salida de 100°C +/- 5°C.

Las microcápsulas obtenidas de diferentes lotes fueron recolectadas y homogenizadas en una sola muestra, almacenada a -48°C para su posterior análisis y aplicación en el extrusor.

4.5 Caracterización de microcápsulas

4.5.1 Contenido de sabor en microcápsulas con curva de calibración.

La curva de calibración fue realizada con 5 puntos, se prepararon viales de acuerdo al método propuesto por Jeon y col. en 2003 adicionando una cantidad total de 0.1gr de muestra (almidón-sabor) y 7.5 gr de agua.

Para la extracción y concentración de los compuestos de sabor se utilizó una fibra SPME de 2 cm de longitud recubierta con una triple fase de PDMS/DVB/CAR en modo Headspace, las condiciones de extracción fueron a 45° por 15 minutos.

Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas de Agilent Technologies modelo 7890A y 5975C VL MSD, con una columna DB-WAX 250°C : 30 m x $250\ \mu\text{m}$ x $0.25\ \mu\text{m}$, con un tiempo de desorción de 5 min, y en modo Split de 5:1

Se realizó el análisis por triplicado.

Una vez obtenidas las capsulas se prepararon viales con 0.1 gr de muestra y 7.5 gr de agua y se analizó bajo las mismas condiciones que las de la curva de calibración. El análisis se realizó por triplicado.

4.5.2 Morfología

Se evaluó la estructura de las microcápsulas mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (ESEM EDDAX, GSE detector), usando un voltaje de aceleración de 10 kV. Las microcápsulas fueron fijadas en un porta muestras con

una cinta adhesiva de doble cara y cubiertas con un baño de oro en un evaporador Balzers (SCD 050, Baltec Lichtenstein, Austria), a una corriente de 40 mA, tiempo de exposición de 180 segundos, temperatura de 28°C, con una presión de vacío de 2×10^{-1} mbar).

4.6 Productos directamente expandidos

4.6.1 Saborizado directamente

Se utilizó el extrusor prototipo de CINVESTAV U. Qro. bajo las mismas condiciones utilizadas en la modificación de los almidones, con una temperatura en zona de salida del cañón variando de 165 – 175 °C y con una humedad de 16-18% de acuerdo al diseño experimental (Tabla 5).

Se asperjo una concentración del 0.8% del saborizante sobre almidón de maíz en cada tratamiento y se homogenizó durante 1 minuto.

Tabla 4 Diseño de composición central con tres puntos centrales, $\alpha = 1$ para productos expandidos saborizados directamente

SDirecto	Factor 1	Factor 2
	A:Temperatura	B:Humedad
1	170	18
2	165	17
3	170	17
4	175	17
5	175	16
6	165	18
7	170	16
8	175	18
9	165	16
10	170	17
11	170	17

4.6.2 Saborizado con microcápsulas

Se usaron las mismas condiciones en el extrusor que el saborizado directamente. Se adicionó una concentración del 0.8% del sabor encapsulado con almidón waxy y almidón de haba, previamente calculado mediante una curva de calibración.

Tabla 5 Diseño de composición central con tres puntos centrales, α 1 para productos expandidos saborizados con microcápsulas de almidón de maíz waxy

WAXY	Factor 1	Factor 2
	A:Temperatura	B:Humedad
1	170	18
2	165	17
3	170	17
4	175	17
5	175	16
6	165	18
7	170	16
8	175	18
9	165	16
10	170	17
11	170	17

Tabla 6 Diseño de composición central con tres puntos centrales, α 1 para productos expandidos saborizados con microcápsulas de almidón de haba.

HABA	Factor 1	Factor 2
	A:Temperatura	B:Humedad
1	170	18
2	165	17
3	170	17
4	175	17
5	175	16
6	165	18
7	170	16
8	175	18
9	165	16
10	170	17
11	170	17

4.7 Caracterización de producto expandido

4.7.1 Índice de expansión (IE)

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

4.7.2 Densidad aparente (DA)

La densidad aparente se determinó en los productos extrudidos de acuerdo a lo reportado por Gujska y Khan (1991). Se determinó el peso y diámetro de 10 piezas de aproximadamente 5 cm de largo deshidratadas a 45°C por 24 horas. El volumen aparente (V) fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{\pi \times d^2 \times l}{4}$$

Donde:

d = diámetro promedio del producto extrudido (mm),

l = longitud del producto extrudido (mm).

La densidad aparente (g/cm³) se calculó dividiendo el peso (g) de la pieza entre su volumen aparente (cm³).

4.7.3 Fuerza de penetración (FP).

Fue empleado un texturómetro universal Texture Analyzer TA-XT2 (Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY/Stable MicroSystems, Haslemere, Surrey, UK), en modo de compresión-punción, utilizando una aguja plana de 2mm, se realizaron 5 mediciones en 10 extrudidos por tratamiento y el valor se reportó en Newtons como promedio.

4.7.4 Curvas de calibración para la cuantificación de los compuestos de sabor

Se desarrolló una técnica de cuantificación mediante una curva de calibración con la adición de estándares múltiples en matriz real para 5 puntos a diferentes concentraciones (1, 5, 10, 15, 20 ppm).

Se inició con la preparación de un stock de los compuestos representativos para cada grupo funcional presente en el saborizante (nonanal, heptanoato de etilo, 2,3 butanediona y octanol) a las concentraciones antes mencionadas.

La preparación de las muestras se realizó de acuerdo al método propuesto por Majcher y col. (2009) con algunas modificaciones, se pesaron 1.25 gr de producto extrudido (blanco) y 48.75 gr de agua, la mezcla se homogenizó en un Ultraturrax a 11000 r.p.m durante un minuto.

A cada vial se le adicionó 1.25 gr de sal y 5 gr de la mezcla del blanco, además de 1 gota de los compuestos de calibración (dependiendo del punto de la curva).

Para la extracción y concentración de los compuestos de sabor se utilizó una fibra SPME de 2 cm de longitud recubierta con una triple fase de PDMS/DVB/CAR en modo Headspace, las condiciones de extracción fueron a 45° por 160 minutos.

Para el análisis se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas de Agilent Technologies modelo 7890A y 5975C VL MSD, con una columna DB-WAX 250 °C: 30 m x 250 µm x 0.25 µm, con un tiempo de desorción de 5 min.

4.7.5 Identificación de los compuestos de sabor.

Para cada tratamiento se pesaron 1.25 gr de producto extrudido saborizado y 48.75 gr de agua, la mezcla se homogenizó en un Ultraturrax a 11000 r.p.m durante un minuto, se pesaron 5 gr de la mezcla por vial (por triplicado) con 1.25g de sal y se sellaron con una septa.

Se realizó la extracción por la técnica de Microextracción en fase sólida (SPME) y para el análisis se utilizó cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Las condiciones de análisis fueron las mismas que las de la curva de calibración

5 RESULTADOS

5.1 Caracterización de almidones modificados

5.1.1 Índices de absorción y solubilidad en agua (IAA e ISA)

La tabla 7 muestra los resultados del Índice de absorción y solubilidad de agua de los almidones waxy y haba después de su modificación química y su subsecuente extrusión.

ID	IAA	ISA	ID	IAA	ISA
Waxy	2.97 ± 0.06	2.39 ± 0.29	Haba	3.11 ± 0.17	2.09 ± 0.13
Waxy Suc	3.16 ± 0.11	4.92 ± 0.43	Haba Suc	4.71 ± 0.22	3.63 ± 0.51
Waxy Suc y Extr	4.92 ± 0.83	70.23 ± 0.63	Haba Suc y Extr	6.8 ± 0.22	58.28 ± 0.51

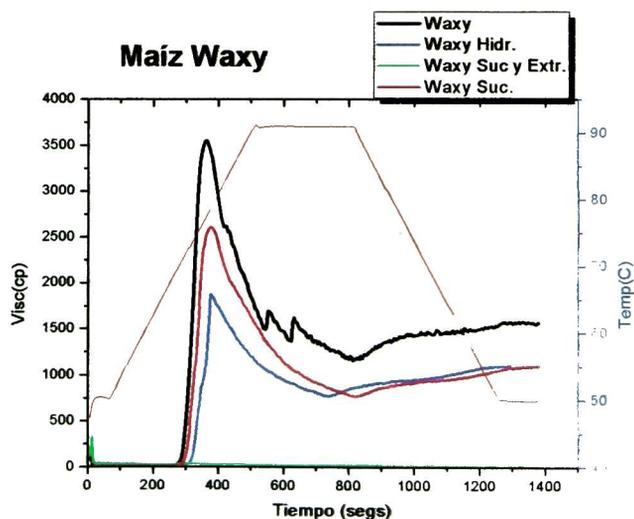
Tabla 7 IAA e ISA en almidones modificados

Los valores correspondientes al IAA mostraron un incremento en cada una de las etapas de modificación. El IAA se relaciona con la viscosidad de la pasta en frío debido a que únicamente el almidón modificado absorbe agua y se hincha, modificando así su viscosidad. De acuerdo a Kim y Rotter (1980) la absorción de agua decrece con el aumento de la dextrinización del almidón. Sin embargo, la introducción de ciertos grupos en los gránulos del almidón mediante las modificaciones químicas reduce la fuerza de enlace dentro de estos ocasionando el incremento de la absorción y de la solubilidad en agua (Sitahy y col, 2000).

Después de la modificación química de ambos almidones, estos presentaron un ligero incremento del valor del ISA de 4.92 para el almidón waxy y de 3.63 para el de haba con respecto a los nativos, esto probablemente se debió a la parte hidrofílica del anhídrido octenil succínico.

Después de llevarse a cabo la extrusión este valor se vio aumentado considerablemente, debido a que las condiciones severas de la extrusión que provocaron una dextrinización excesiva del almidón resultando en un incremento de productos solubles en agua. Se ha reportado que el ISA aumenta con la severidad del tratamiento térmico y mecánico del extrusor y bajos contenidos de humedad de la muestra (Colonna y col, 1998). La solubilidad del material encapsulante es de suma importancia en la retención de volátiles durante el secado por aspersion, un nivel bajo de solubilidad afecta la dispersión del material y por lo tanto el contacto e interacción del mismo con el saborizante durante la formación de la emulsión.

5.1.2 Perfil de Viscosidad



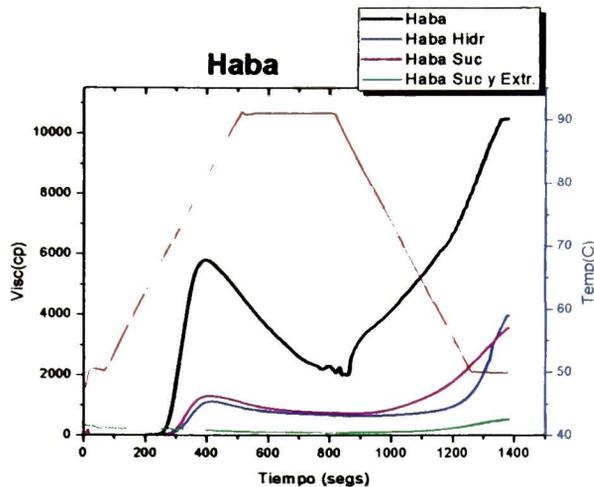


Fig. 16 Perfiles de viscosidad en almidones modificados

Existe en el mercado una amplia gama de materiales para encapsular compuestos de sabor entre los que destacan proteínas (Kim y col., 1996; Gourdel y Tronel, 2001; Bakker y col., 1999) y carbohidratos (Smelik, 1991; Golovnya y col., 1998). El criterio para la selección de un material de pared está basado principalmente en sus propiedades fisicoquímicas como solubilidad, difusibilidad, formación de película, propiedades emulsificantes y principalmente el poseer baja viscosidad.

Los almidones nativos producen pastas con elevada viscosidad al ser suspendidos en agua y calentados. Chio y col. (2004) señalaron que los gránulos de gran tamaño tienden a generar viscosidades mayores, el almidón de haba nativo ($20\text{-}40\ \mu\text{m}$) presentó una viscosidad mayor con relación al del almidón de maíz waxy ($5\text{-}10\ \mu\text{m}$).

Se observó también en el almidón de haba una alta tendencia a la retrogradación, esto debido a su elevado contenido de amilosa en comparación al almidón waxy (Pérez y col. 1993).

Cuando el almidón fué sometido a una hidrólisis ácida la viscosidad disminuyó por el rompimiento de las cadenas de glucosa.

Los almidones succinatados sin previa hidrólisis presentan viscosidades más elevadas en suspensión acuosa, bajas temperaturas de gelatinización y baja tendencia a la retrogradación en comparación a los almidones nativos (Bao y col, 2003; Ortega-Ojeda y col, 2005; Thomas y col, 1999). Este fenómeno puede ser causado por un efecto asociativo de las cadenas hidrofóbicas y la formación de un complejo de amilosa-succinato (Ortega-Ojeda y col, 2005).

Cuando se llevó a cabo la succinatación después de la hidrólisis ácida se pudo observar un ligero incremento de la viscosidad, esto puede deberse a que al momento de incorporarse los grupos alquenoil hidrofobos se interrumpió la linealidad de la amilosa y de la porción ramificada de la amilopectina permitiendo filtraciones de agua y así provocando la hinchazón de los gránulos. (Thirathumthavorn, 2006). Trabajos en almidón de maíz waxy (Murúa y col., 2009) y almidones de yuca y arroz (Thirathumthavorn, 2006) confirman lo mencionado anteriormente, presentando bajos valores de viscosidad y mejorando las propiedades de emulsificación, permitiendo su uso en la microencapsulación de compuestos de sabor.

La subsecuente extrusión de los almidones una vez modificados provocó que no se desarrollara viscosidad, lo que puede ser atribuido a la desintegración de la estructura del almidón debido al elevado esfuerzo de corte, presión y temperatura en el interior del extrusor.

5.1.3 Grado de sustitución

El grado de sustitución para los almidones modificados se muestra en la tabla 8. Se realizó un comparativo con los respectivos almidones sin modificar encontrando un incremento en dicho valor, denotando con ellos que se llevó a cabo la modificación.

Tabla 8 Grado de sustitución en almidones modificados

	GS		GS
Maíz Waxy Nativo	0.012 ± 0.005	Haba Nativo	0.016 ± 0.001
Maíz Waxy Modificado	0.034 ± 0.006	Haba Modificado	0.038 ± 0.005

Murúa y col. (2009) determinaron un grado de sustitución en almidón de maíz waxy de 0.042 a una concentración de 4% de succinato, bajo las mismas condiciones de este estudio. Thirathumthavorn y col. (2006) determinaron valores de 0.0137 y 0.0128 en arroz y yuca respectivamente (no se indica la concentración inicial del succinato), en ambos estudios se llevó a cabo una hidrólisis previa a la modificación permitiendo con ello la disminución de su viscosidad.

Es posible que se haya producido un mejor atrapamiento del octenilsuccinato en almidón de haba debido al tipo de estructura de sus cristalitos (Tipo C, mezcla de A y B) (Fig. 17). El contenido de "B" en almidón de haba es de alrededor de 20.6-26.3% y se ha observado (Cairns y col., 1997) que son mas largas (14nm) que las correspondientes a los cristalitos tipo A (10 nm). Los cristalitos tipo A (presentes en cereales) son inferiores (menos perfectos) que los tipo B debido a la presencia de puntos de ramificación α (1 → 6) dentro de las laminillas cristalinas, debido a lo cual ligan en menor proporción agua y ligandos que los tipo B (Naknean y Meenune, 2010)

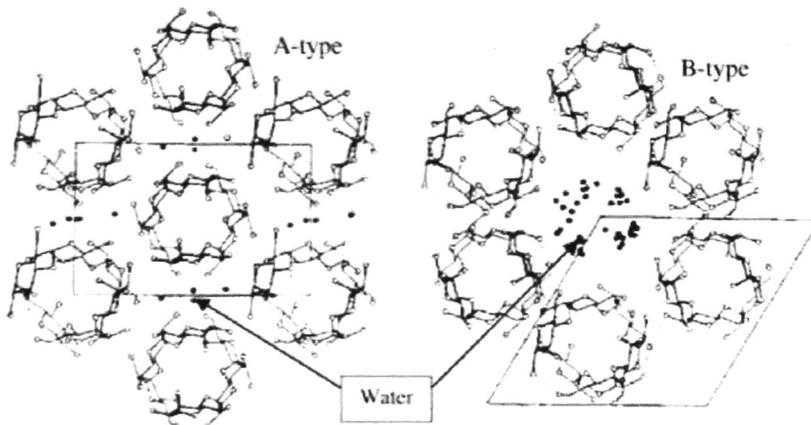


Fig.17 Empaquetamiento cristalino tipo A y B (Walter, 1998)

5.1.4 Morfología

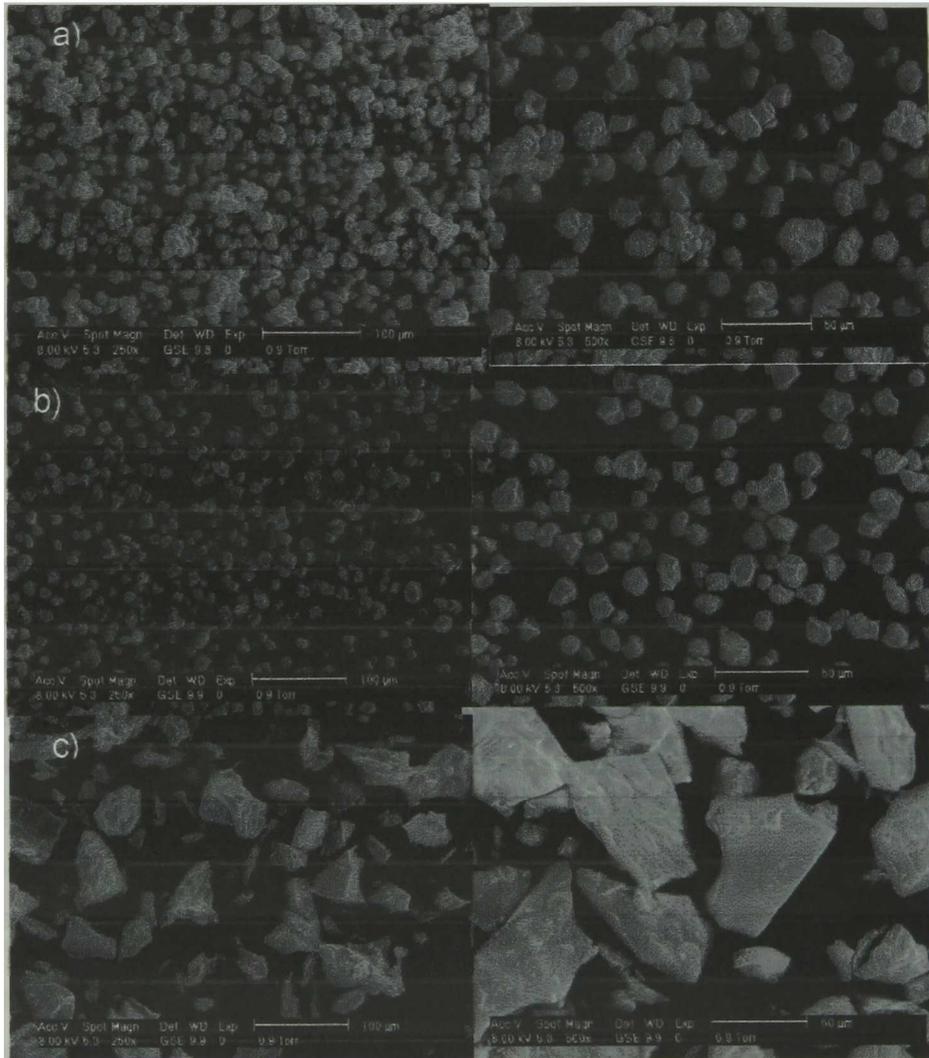


Fig 18 Micrografías de almidón de maíz waxy en sus diferentes etapas de modificación

Las figuras 18 y 19 obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) ilustran (a) el tamaño y forma de los almidones de maíz waxy y haba en su estado nativo, (b) sus respectivas modificaciones con el succinato y (c) los almidones una vez extrudidos.

Los gránulos del almidón de maíz waxy presentaron formas poligonales redondeadas y tamaños entre 15 y 30 μm , mientras que los gránulos del almidón de haba presentaron formas ovaes esféricas y tamaños de 20 a 50 μm . Los

almidones modificados no mostraron ningun cambio morfológico, indicando que la succinatación no causó cambios detectables. Otros trabajos confirman los resultados obtenidos (Bhosale y col., 2006; Kaur y col., 2004, Lawal, 2004)

Una vez extrudidos se observan cambios en los productos debido a que dentro del extrusor la estructura granular del almidón se pierde y sus componentes (amilosa y amilopectina) son parcialmente desordenados, además al momento de salir del extrusor, el agua presente, sometida a presión pasa a la forma de vapor y el almidón sufre un proceso de alineamiento y rompimiento. (Colonna y col., 1989).

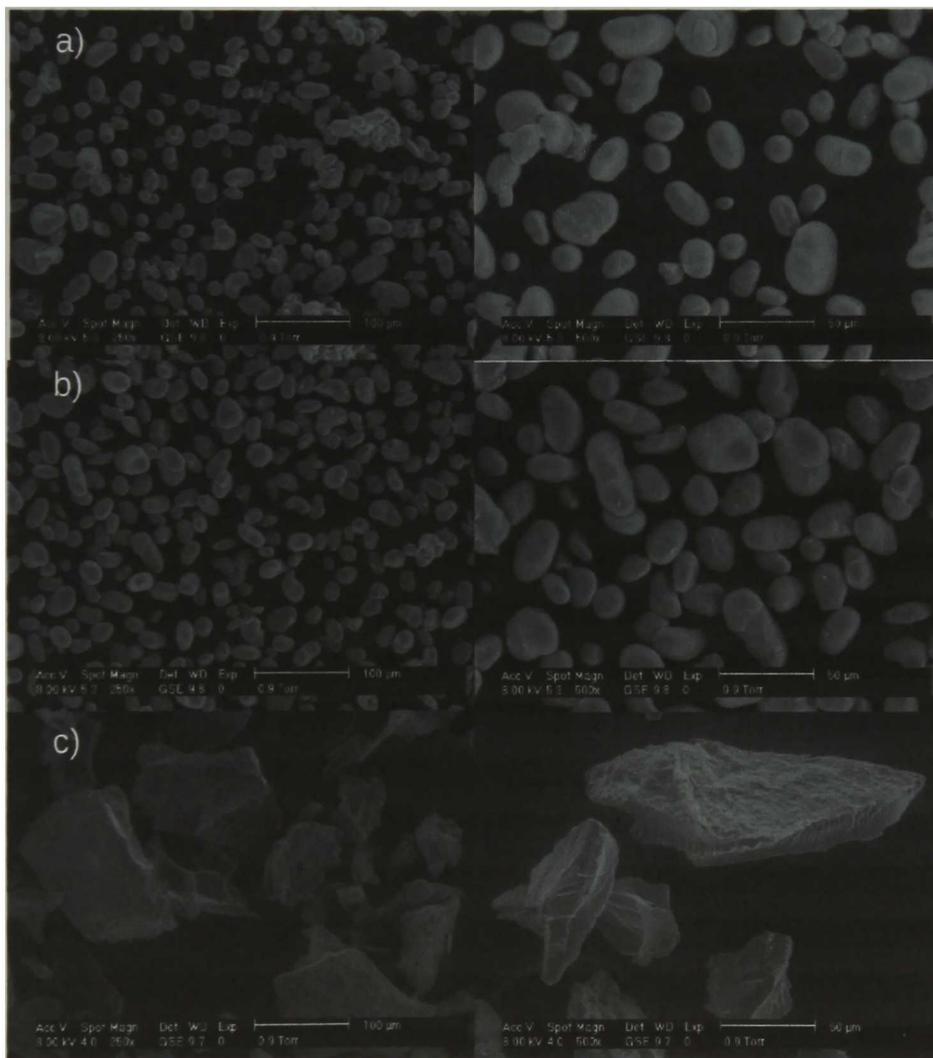


Fig. 19 Micrografías de almidón de haba en sus diferentes etapas de modificación

5.2 Caracterización de microcápsulas

5.2.1 Curvas de calibración para la determinación del contenido de sabor

Fueron preparadas dos curvas de calibración, cada una correspondiente a cada tipo de almidón modificado.

Para la construcción de cada punto de la curva una sumatoria de las áreas correspondientes a cada compuesto identificado del sabor vainilla.

Las figuras 20 y 21 muestran las curvas utilizadas en la determinación del contenido de sabor en las microcápsulas.

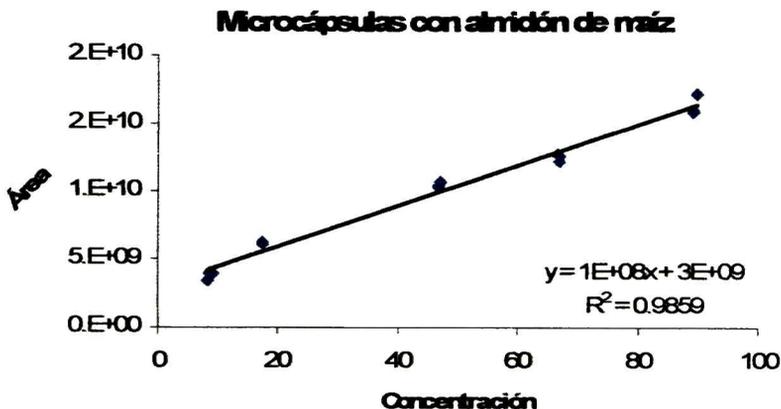


Fig. 20 Curvas de calibración para determinación del contenido de sabor en microcápsulas de almidón de maíz waxy

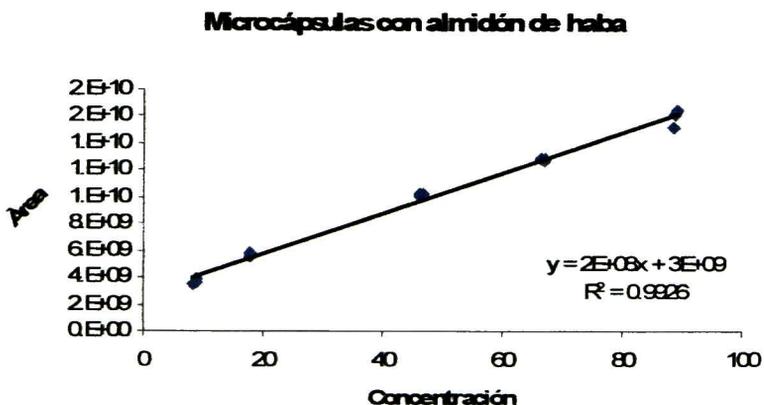


Fig. 21 Curvas de calibración para determinación del contenido de sabor en microcápsulas de haba

5.2.2 Contenido de Sabor

De acuerdo a la literatura las microcápsulas obtenidas por medio de secado por aspersión con almidones succinatados como material de pared han demostrado tener una buena retención de compuestos de sabor al ser comparados con otros métodos de modificación química (fosfatación o acetilación) (Múrua y col., 2005).

Los materiales encapsulantes que exhiben buenas características emulsificantes o formación de películas, típicamente muestran una mayor retención del sabor comparados con aquellos que carecen de ellas (Reineccius 1988). En el almidón de maíz waxy se encontró un valor más elevado de solubilidad en agua que en el de haba (respectivamente), este resultado permite tener un mejor entendimiento sobre el porcentaje de sabor encontrado en las microcápsulas de este trabajo (Tabla 9).

Tabla 9 Contenido de sabor en microcápsulas

Cápsulas	Porcentaje de Sabor
Maíz Waxy	17.4536 ± 0.6158
Haba	5.0739 ± 0.3645

Se encontró que las microcápsulas preparadas con almidón de maíz waxy fueron más efectivas al momento de retener el conjunto de compuestos que constituyen el sabor vainilla. Esto es atribuido a la mayor proporción de amilopectina en los gránulos de almidón waxy y una mayor interacción con los grupos succinato originando una mayor hidrofobicidad. Jeon y col. (2003) encontraron una tendencia similar al comparar la retención de almidón de maíz waxy y almidón de cebada succinatados sobre un sabor modelo.

Reineccius (2004) enfatizó la importancia del porcentaje de sólidos en emulsión para obtener una buena retención de volátiles durante el secado por aspersión. Soottitantawat y col. (2005) lo confirman al encontrar un incremento en la retención de mentol al incrementar la concentración de sólidos. Tonon y col. (2011) encontraron que el tamaño de partícula de las gotas de la emulsión juega

un importante papel en la protección contra la oxidación lipídica en aceites encapsulados mediante secado por aspersión, encontrando mejores retenciones y bajas concentraciones superficiales en emulsiones con 30% de sólidos y 20% de aceite con relación a los de 20% de sólidos y 20% de aceite (proporciones similares a las de este estudio). El incremento en el contenido de sólidos totales resulta en un tamaño de gota menor para la misma concentración de fase interna.

Con relación al contenido de sabor encontrado en las microcápsulas se adicionó un 4.7% y un 16% de microcápsulas de almidón de maíz waxy y almidón de haba respectivamente, en mezclas con almidón de maíz para obtener los extrudidos con un contenido de sabor de 0.8% de acuerdo a las indicaciones del fabricante para su uso recomendado en alimentos.

5.2.3 Morfología

La morfología de los polvos de sabor encapsulado durante el secado por aspersión afecta algunas de sus propiedades, tales como la velocidad de liberación del sabor y las propiedades de flujo del polvo seco.

Las características de liberación del sabor dependerán de la porosidad y la integridad de la superficie. Las propiedades de flujo de polvos secados por aspersión están estrechamente vinculadas a la topografía externa de las partículas (Soottitantawat y col., 2003). La presencia de indentaciones o abolladuras afecta negativamente al libre flujo de las partículas debido a que conduce a la formación de agregados (Murúa y col., 2007).

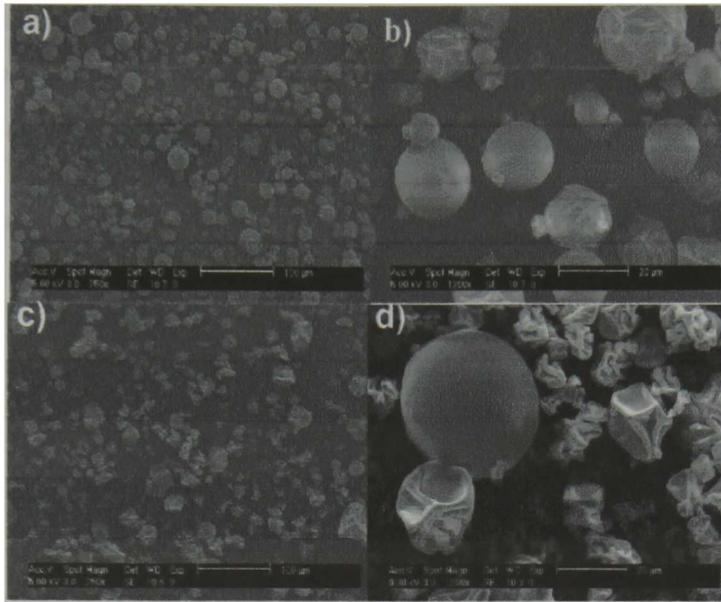


Fig. 22 Microfotografías de microcápsulas: a) y b) microcápsulas de almidón de maíz waxy; c) y d) microcápsulas de almidón de haba

La figura 22 muestra las estructuras externas de las microcápsulas de almidón de maíz waxy (a y b) y almidón de haba (c y d), se puede observar que en ambos se presentaron abolladuras, siendo mayor en las microcápsulas de haba; se postula que las abolladuras pueden ser formadas por la contracción de las partículas durante el secado y enfriado. Las microcápsulas de almidón de maíz waxy presentaron tamaños de 20 – 35 μ m y las microcápsulas de haba 19 - 30 μ m. El tamaño de los polvos resultantes fueron influenciados por la cantidad de sólidos en emulsión durante el secado. Elevadas concentraciones de sólidos en emulsión podrían contraer menos durante el secado. Mortenson y Reineccius (2008) encontraron que productos con 40% de sólidos mostraban diámetros de partícula mayores que los preparados con 30% de sólidos. Chang y col. (1988) reportaron que un tamaño grande de partícula en los polvos resulta en una mejor protección contra los efectos de la oxidación.

Las microcápsulas pueden presentar diversos tamaños y múltiples formas dependiendo del material con que sean preparadas (Balass y Fonger, 1971). Microcápsulas obtenidas con goma arábica han presentado estructuras casi

esfericas y algunas lisas a condiciones de secado similares a las de este estudio (Krishnan y col., 2005) y otras preparadas con almidones modificados como CAPSUL o HI CAP 100 mostraron estructuras mas lisas (Sootitawat., 2005).

5.3 Caracterización de producto expandido

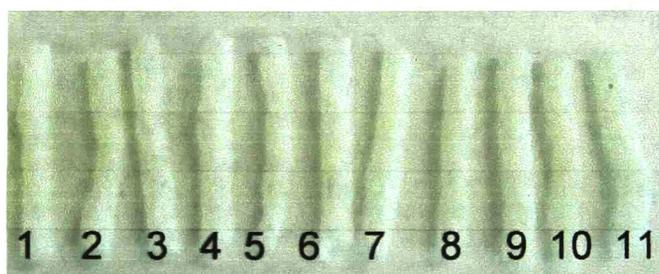


Fig. 23 Extrudidos de maíz con microcápsulas de almidón de maíz waxy

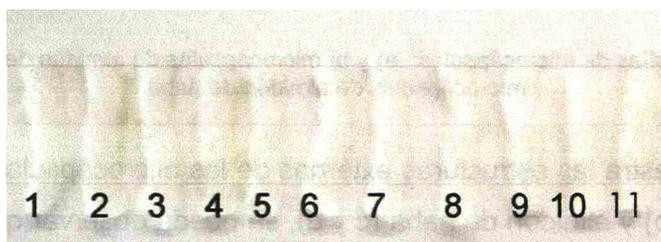


Fig. 24 Extrudidos de maíz con microcápsulas de almidón de haba

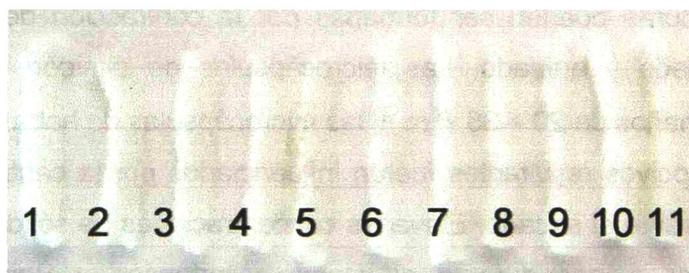


Fig. 25 Extrudidos de almidón de maíz saborizado directamente

Las figuras 23 – 25 muestran el aspecto de los productos expandidos y se puede observar que son similares entre tratamientos. En la tabla 10 se pueden observar las variables de respuesta de cada uno de los tratamientos evaluados.

Tabla 10 Variables de respuesta del diseño experimental: índice de expansión (IE), densidad aparente (DA), fuerza de penetración (FP) y Retención de compuestos de sabor (%) para productos directamente expandidos.

Extrudidos con microcápsulas de almidón de Maíz Waxy						
TRT	Variables independientes		Variables dependientes			
	H	T	IE ± 0.06	DA (gr/cm3) ± 0.04	F. Penetración (N) ± 0.38	Retención (%) ± 0.11
1	17	175	2.27	0.32	32.41	23.14
2	17	170	2.13	0.27	23.43	25.87
3	17	165	2.00	0.32	28.04	28.59
4	18	175	1.98	0.38	37.68	23.34
5	16	170	2.19	0.31	25.54	26.39
6	18	165	1.99	0.38	34.23	26.81
7	17	170	2.17	0.35	24.11	25.95
8	16	165	2.18	0.30	24.87	27.58
9	18	170	1.96	0.35	30.31	27.58
10	17	170	2.24	0.31	24.07	25.74
11	16	175	2.15	0.28	23.10	21.38

Extrudidos con microcápsulas de almidón de Haba						
TRT	Variables independientes		Variables dependientes			
	H	T	IE ± 0.09	DA (gr/cm3) ± 0.02	F. Penetración (N) ± 0.31	Retención (%) ± 1.15
1	17	175	2.49	0.29	7.98	26.88
2	17	170	2.29	0.32	10.35	39.79
3	17	165	2.02	0.27	8.52	41.57
4	18	175	1.79	0.30	8.29	34.99
5	16	170	2.54	0.22	8.33	32.72
6	18	165	2.33	0.32	10.95	35.00
7	17	170	2.23	0.32	9.80	42.00
8	16	165	2.25	0.23	6.80	35.79
9	18	170	2.29	0.32	9.31	49.89
10	17	170	2.41	0.28	9.83	41.46
11	16	175	1.79	0.26	6.79	30.89

Extrudidos Saborizados Directamente						
TRT	Variables independientes		Variables dependientes			
	H	T	IE ± 0.07	DA (gr/cm3) ± 0.01	F. Penetración (N) ± 2.05	Retención (%) ± 0.66
1	17	175	2.32	0.28	32.54	16.94
2	17	170	2.44	0.28	34.61	21.42
3	17	165	2.39	0.29	36.93	21.55
4	18	175	1.97	0.37	25.82	16.04
5	16	170	2.73	0.20	18.44	19.47
6	18	165	2.17	0.49	52.62	19.42
7	17	170	2.57	0.28	35.94	21.01
8	16	165	2.75	0.30	38.28	22.28
9	18	170	1.97	0.39	39.90	18.33
10	17	170	2.52	0.28	31.90	20.13
11	16	175	2.56	0.23	21.92	13.15

5.3.1 Índice de expansión y Densidad aparente

La expansión está relacionada con la textura del producto. Productos altamente expandidos pueden ser masticados más fácilmente debido a las paredes delgadas que presentan, mientras que los productos más densos son a menudo más duros.

El índice de expansión de los extrudidos varió entre 1.79 y 2.75 a lo largo de todos los tratamientos evaluados.

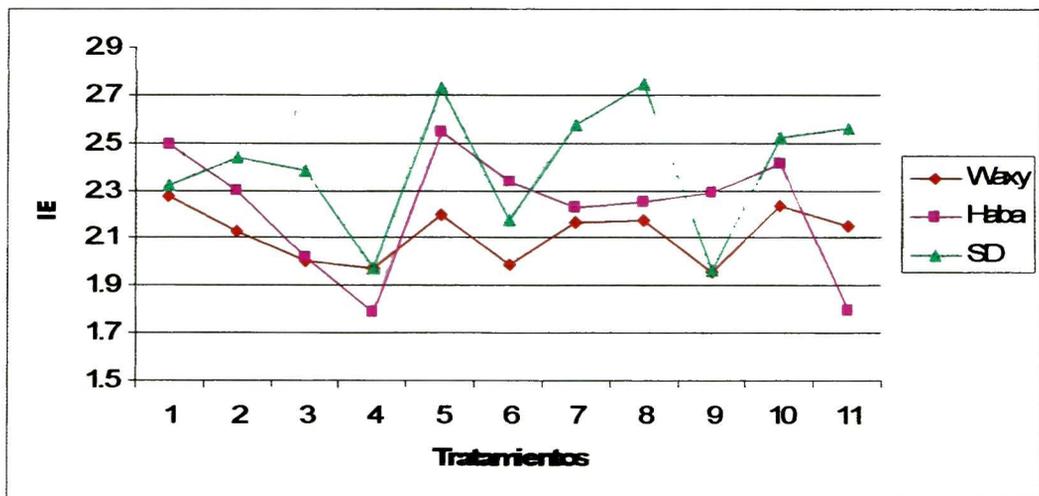


Fig 25 Comparación del índice de expansión entre tratamientos

Se puede observar en la figura 25 que los extrudidos sin microcápsulas presentan valores de expansión más altos que el resto, esto puede ser debido a que las microcápsulas confieren protección al sabor permitiendo que la liberación del saborizante se de en etapas cercanas a la salida del extrusor provocando un efecto lubricante en la mezcla, pudiéndose impedir la ruptura mecánica del almidón o la posible disminución del grado de gelatinización, reduciendo así la expansión (Lin y col.,1997; Yuliani y col.,2006).

		Coefficientes	Valor de F	P>F	
Extrudido con microcápsulas de almidón de maíz waxy	Análisis de varianza		2.5281	0.1658	
	Falta de ajuste		3.2048	0.2468	
		Intercepto	2.1689		
		A	-0.1000	8.3604	0.0341*
	Efectos de la prueba	B	0.0387	1.2535	0.3138
		A2	-0.0814	2.3374	0.1868
		B2	-0.0208	0.1526	0.7121
AB		0.0022	0.0029	0.9593	
Extrudido con microcápsulas de almidón de haba	Análisis de varianza		0.5293	0.7491	
	Falta de ajuste		15.6152	0.0608	
		Intercepto	2.3879		
		A	-0.0302	0.0643	0.8099
	Efectos de la prueba	B	-0.0889	0.5588	0.4884
		A2	-0.0616	1.1134	0.7500
		B2	-0.2260	1.5230	0.2720
AB		-0.0220	0.0228	0.8858	
Extrudido saborizado directamente	Análisis de varianza		15.3885	0.0047*	
	Falta de ajuste		2.4813	0.3002	
		Intercepto	2.4745		
		A	-0.3211	69.2287	0.0004*
	Efectos de la prueba	B	-0.076	3.8795	0.1067
		A2	-0.0032	1.5229	0.2720
		B2	-0.0733	1.2876	0.3079
AB		-0.0674	0.0048	0.9474	

Tabla 11 Análisis estadístico sobre el Índice de expansión

Estadísticamente únicamente los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy y los saborizados directamente mostraron diferencias significativas efecto de la humedad (A) ($p \leq 0.05$) y no por la temperatura (Tabla 11), ninguno de los términos de interacción fueron significativos.

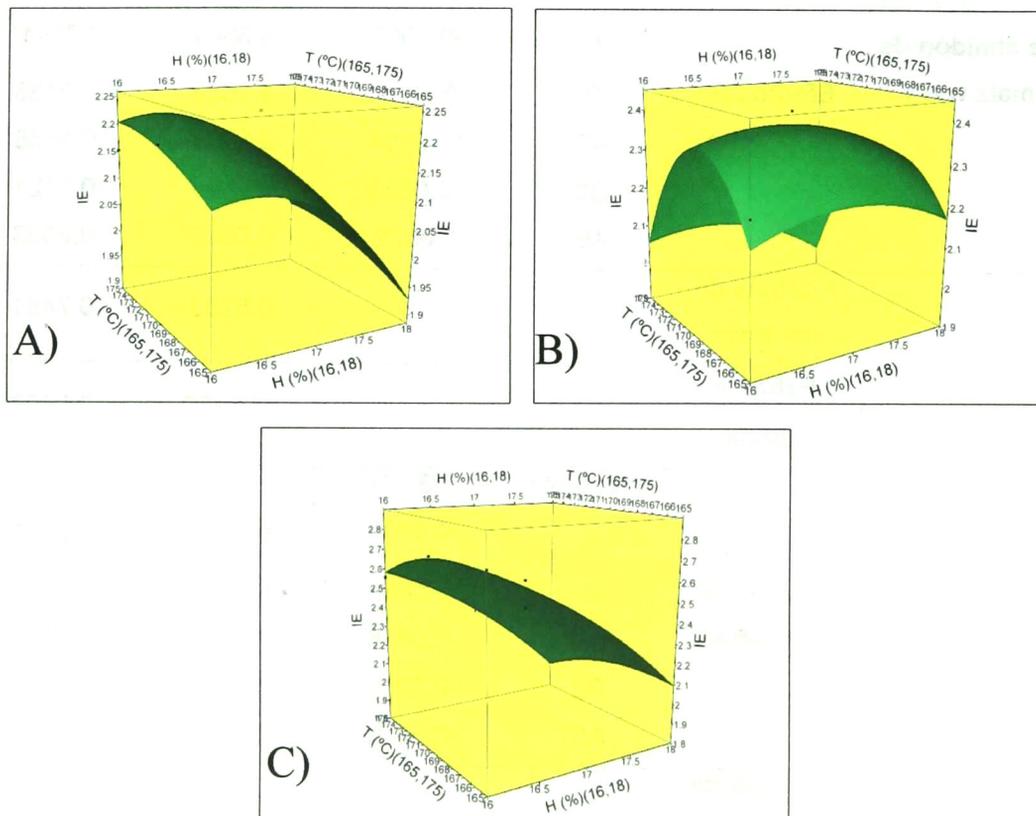


Fig. 27 Diagramas de superficie de respuesta en el índice de expansión en extrudidos. A) Con microcápsulas de almidón de maíz waxy, B) Con microcápsulas de almidón de haba y C) Saborizado directamente.

En los diagramas de superficie de respuesta, se puede observar que en los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy (Fig. 27A) y los saborizados directamente (Fig. 27C) la expansión fue mayor a contenidos elevados de humedad, la variación de la temperatura de salida no mostró cambios en la tendencia. Esto es atribuido a la fragilidad estructural del almidón y a la pérdida de su integridad debido a la presión y a la gran cantidad de vapor

generado durante la extrusión en estas condiciones de procesamiento (Marshall y col., 1992; Faubion y col., 1982).

Con relación a los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba (Fig. 27B) es posible observar que la expansión aumentó hasta temperaturas de 170° y después comenzó a decender, mientras que el contenido de humedad pareciera no tener un efecto significativo en la expansión. La disminución en la expansión a elevadas temperaturas puede estar relacionada a un rápido colapso de las burbujas que se forman después de la expansión inicial a la salida del extrusor. A elevadas temperaturas la viscosidad de la mezcla disminuye facilitando el crecimiento de estas burbujas, sin embargo, bajo estas condiciones las paredes de las burbujas son muy delgadas, impidiendo que estas pueden soportar la presión de vapor en su interior provocando el colapso del extrudido (Yuliani y col. 2006a).

Es posible que el almidón de haba aún después de la extracción conservara cierta cantidad de proteína haciendo que esta interactúe con el almidón formando una red que gelifica en temperaturas altas, incrementando la fuerza de las paredes y disminuyendo así su fractura, mejorando la expansión a 170°C. Un comportamiento similar fue observado por Yuliani y col. (2006a) al introducir microcápsulas de proteína de leche (material de pared) a los efectos del extrusor. La disminución de la expansión a altas temperaturas probablemente está relacionada al colapso rápido de las burbujas que se producen después de la expansión inicial a la salida del extrusor (Campanella, 2002).

Con relación a la densidad aparente esta refleja la compactación del producto, los extrudidos que muestran valores elevados de expansión generalmente presentan valores menores en densidad aparente.

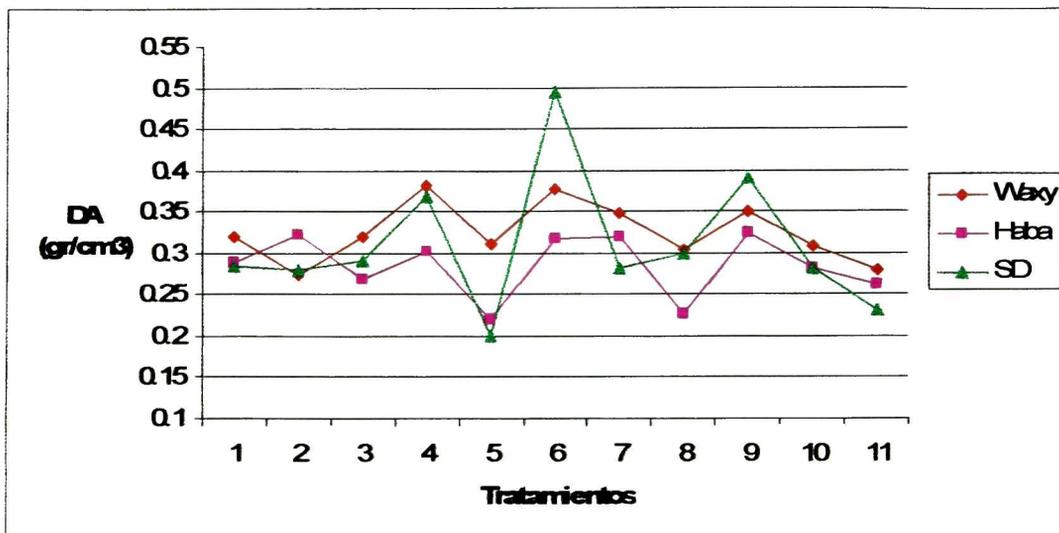


Fig. 28 Comparación de la densidad aparente entre tratamientos.

Los valores de densidad se mantuvieron en un rango de 0.2 y 0.4 en los extrudidos analizados (Fig.28).

Para los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy, los coeficientes de regresión del modelo para la DA (Tabla 12) muestran que únicamente la humedad presentó diferencias significativas en su término lineal (A) ($p \leq 0.05$). Los términos de interacción no fueron significativos. El diagrama de superficie de respuestas (Fig. 29A) muestra como la DA disminuye a medida que la humedad es mas baja.

En los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba los coeficientes de regresión del modelo muestran que solo la humedad presentó diferencias significativas en su término lineal (A) ($p \leq 0.05$). Los términos de interacción no fueron significativos. El diagrama de superficie de respuestas (Fig. 29B) muestra que la DA disminuye a medida que disminuye la humedad, mientras que, se observó un incremento en la DA a una temperatura de 170°.

		Coefficientes	Valor de F	P>F	
Extrudido con microcápsulas de almidón de maíz waxy	Análisis de varianza		2.4760	0.1712	
	Falta de ajuste		0.1804	0.9017	
		Intercepto	0.3106		
		A	0.0358	10.3575	0.0235*
	Efectos de la prueba	B	-0.0035	0.0996	0.7651
		A2	0.0178	1.0843	0.3454
		B2	0.0076	0.1968	0.6757
AB		0.0071	0.2764	0.6216	
Extrudido con microcápsulas de almidón de haba	Análisis de varianza		5.2178	0.0470*	
	Falta de ajuste		0.8460	0.5817	
		Intercepto	0.3009		
		A	0.0391	20.6372	0.0062*
	Efectos de la prueba	B	0.0062	0.5221	0.5023
		A2	-0.0178	1.8251	0.2346
		B2	-0.0117	0.7791	0.4178
AB		-0.0126	1.4413	0.2837	
Extrudido saborizado directamente	Análisis de varianza		14.5701	0.0053*	
	Falta de ajuste		2155.065	0.0005*	
		Intercepto	0.2715		
		A	0.0873	54.0714	0.0007*
	Efectos de la prueba	B	-0.0335	7.9841	0.0369*
		A2	0.0388	4.5290	0.0866
		B2	0.0304	2.7648	0.1572
AB		-0.0138	0.9113	0.3836	

Tabla 12 Análisis estadístico en la densidad aparente

Los coeficientes de regresión del modelo en los extrudidos saborizados directamente presentaron diferencias significativas en la temperatura y humedad únicamente en sus términos lineales (A) (B) ($p \leq 0.05$). Por otro lado, ninguno de los términos de interacción fue significativo. El diagrama de superficie de respuestas (Fig. 29C) muestra un comportamiento similar a los extrudidos con microcápsulas de almidón waxy con respecto a la humedad, además al ir aumentando la temperatura también se puede observar una disminución en los valores de DA.

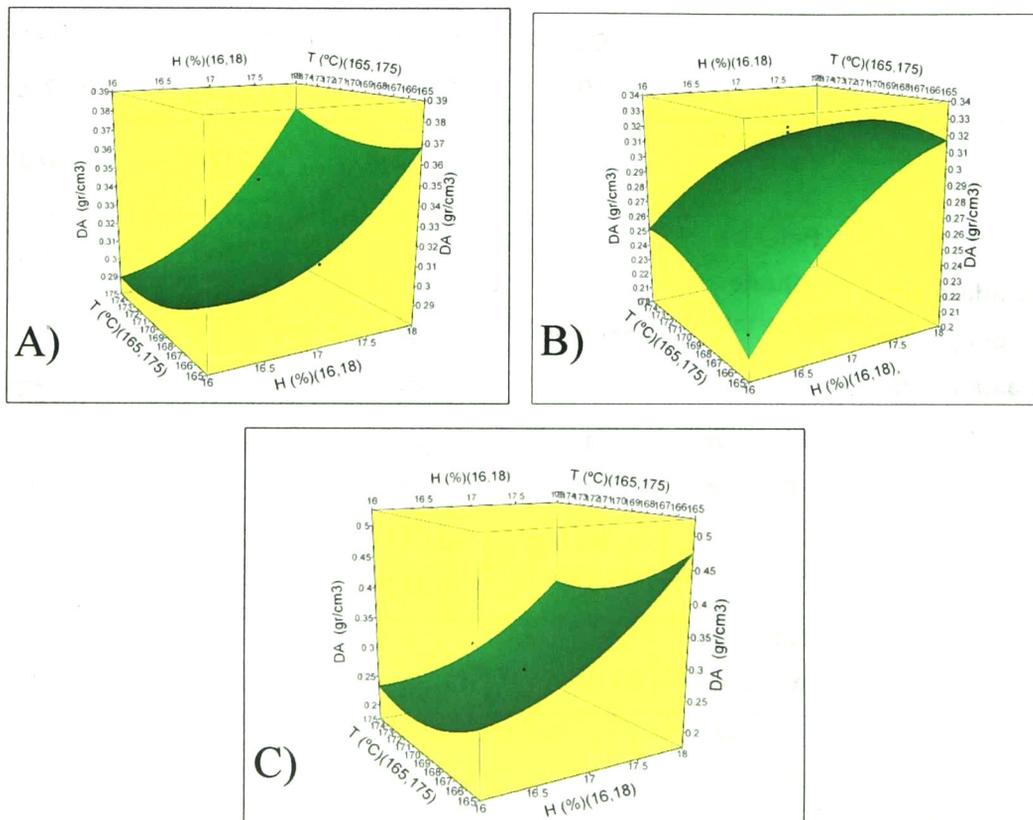


Fig. 29 Diagramas de superficie de respuesta en la densidad aparente en extrudidos. A) Con microcápsulas de almidón de maíz waxy, B) Con microcápsulas de almidón de haba y C) Saborizado directamente.

En los extrudidos con microcápsulas de almidón waxy y los saborizados directamente (Fig. 29A y C) la tendencia fue inversa a los valores de expansión, (productos mas expandidos fueron menos densos). En los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba (Fig. 29 B), la tendencia fue similar al

observado en el correspondiente diagrama de expansión, estos presentaron un ligero aumento del valor a los 170°C y a medida que fue en aumento el contenido de humedad el valor de la densidad también fue mayor. Chayakal y col. (2009) encontraron un comportamiento similar en extrudidos de harina de arroz adicionados con proteínas.

5.3.2 Fuerza de penetración

La fuerza de penetración es la fuerza requerida para quebrar los extrudidos, este valor es inversamente proporcional a la expansión, principalmente debido a que la densidad es baja a expansiones elevadas.

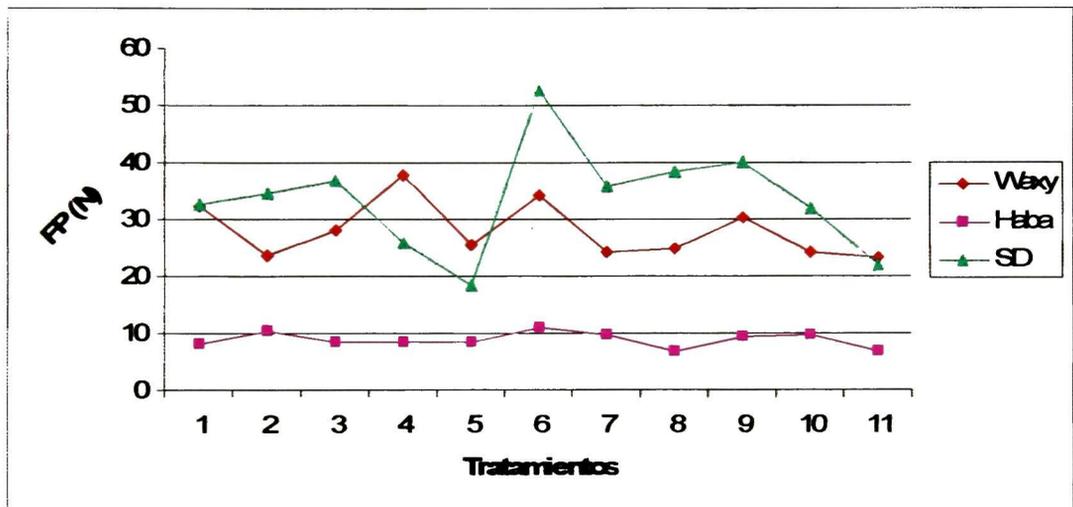


Fig. 30 Comparación de la fuerza de penetración entre tratamientos.

En la figura 30 se puede observar que la fuerza de penetración se mantuvo entre 20 y 50 N en los extrudidos con microcápsulas de almidón waxy y los saborizados directamente, mientras los extrudidos con microcápsulas de haba presentaron los valores mas bajos, alrededor de 10 N. Es probable que el nivel de microcápsulas presente un efecto en la dureza del producto ya que se ha reportado que a elevados niveles se pueden generar mas poros en los extrudidos provocando con ello un debilitamiento de la microestructura (Yuliani y col., 2006). Si bien, cabe recordar que en los extrudidos con microcápsulas los que contenían las elaboradas con almidón de maíz waxy presentaron un nivel de 5.5% mientras que los preparados con almidón de haba 16.6%.

		Coefficientes	Valor de F	P>F	
Extrudido con microcápsulas de almidón de maíz waxy	Análisis de varianza		6.4295	0.0310*	
	Falta de ajuste		75.8582	0.0310*	
		Intercepto	24.7740		
		A	4.7862	20.5201	0.0062*
	Efectos de la prueba	B	1.0026	0.9095	0.3840
		A2	1.7873	1.2083	0.3218
		B2	4.0900	6.3267	0.0535
	AB	1.3057	1.0182	0.3593	
Extrudido con microcápsulas de almidón de haba	Análisis de varianza		6.9381	0.0266*	
	Falta de ajuste		7.5871	0.1187	
		Intercepto	9.7568		
		A	1.1056	15.6159	0.0108*
	Efectos de la prueba	B	-0.5342	3.6455	0.1145
		A2	-0.5834	1.8356	0.2335
		B2	-1.1468	7.0931	0.0447*
	AB	-0.6631	3.7452	0.1107	
Extrudido saborizado directamente	Análisis de varianza		4.0426	0.0757	
	Falta de ajuste		12.9852	0.0723	
		Intercepto	33.1175		
		A	6.6167	7.5976	0.0400*
	Efectos de la prueba	B	-7.9261	10.9022	0.0214*
		A2	-2.4011	0.4224	0.5444
		B2	3.1682	0.7355	0.4303
	AB	-2.6073	0.7865	0.4158	

Tabla 13 Análisis estadístico sobre la fuerza de penetración

En los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy los coeficientes de regresión del modelo para la fuerza de penetración (Tabla 13) muestran que solo la humedad presentó un efecto significativo en su forma lineal (A) ($p \leq 0.05$). Las interacciones entre las variables estudiadas no presentaron efecto significativo. El diagrama de superficie de respuesta (Fig 31A) muestra que a medida que disminuye el contenido de humedad la fuerza de penetración es menor, con relación a la temperatura el valor medio de 170° muestra este valor mas bajo en comparación con las otras temperaturas evaluadas.

Los coeficientes de regresión del modelo para la FP en los extrudidos con microcápsulas de haba muestran que la humedad tuvo un efecto significativo en su forma lineal (A) ($p \leq 0.05$), mientras que, la temperatura tuvo un efecto significativo en su forma cuadrática (B2) ($p \leq 0.05$). No se mostró efecto significativo entre las interacciones de las variables estudiadas. En el diagrama de superficie de respuesta (Fig. 31B) se observa que la fuerza requerida para penetrar los extrudidos disminuye a humedades bajas y presenta un incremento a la temperatura media estudiada (170°).

Con relación a los extrudidos saborizados directamente los coeficientes de regresión mostraron un efecto significativo tanto en la humedad y la temperatura únicamente en su forma lineal (A)(B) ($p \leq 0.05$). No se encontró un efecto significativo entre las interacciones de las variables. En el diagrama de superficie de respuesta (Fig. 31C) se observa que la fuerza de penetración es menor a medida que la temperatura aumenta y la humedad disminuye.

En los diagramas de superficie de respuesta se muestra de manera general que a temperaturas altas y bajos contenidos de humedad la fuerza requerida para fracturar los extrudidos es menor, el incremento en la temperatura disminuye la viscosidad de la mezcla permitiendo un crecimiento mayor de burbujas con paredes más delgadas y de esta manera facilitando que sus estructuras puedan ser fracturadas. (Yuliani y col., 2006).

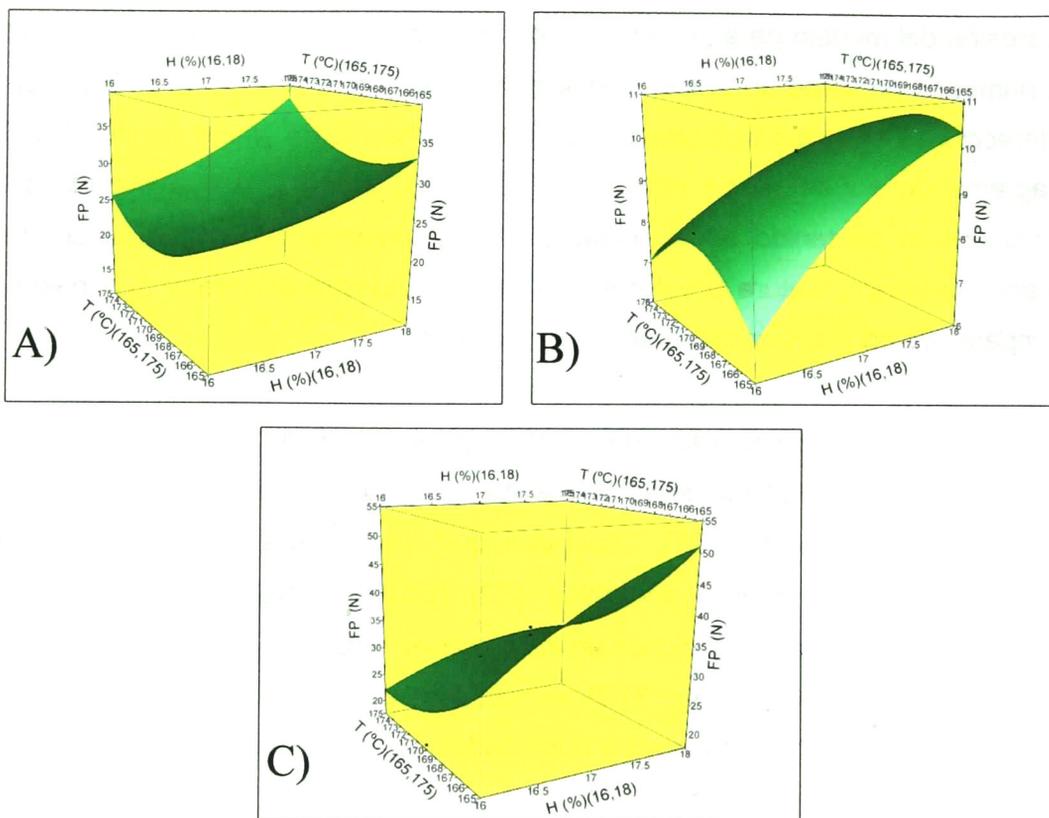


Fig. 31 Diagramas de superficie de respuesta sobre la fuerza de penetración en extrudidos. A) Con microcápsulas de almidón de maíz waxy, B) Con microcápsulas de almidón de haba y C) Saborizado directamente.

Las propiedades físicas de los extrudidos adicionados con microcápsulas de almidón de haba mostraron tendencias muy diferentes al resto de los extrudidos estudiados, es posible que la protección brindada por las microcápsulas permitiera que algunos compuestos resistieran mejor el proceso y por consiguiente tuviesen influencia en dichas propiedades. Kollengode y Hanna (1997) estudiaron el efecto de compuestos de sabor con diferente grupo funcional (cinamaldehído, eugenol, ácido nonanoico y 3-octanona) sobre un producto extrudido y encontraron mejores propiedades en extrudidos adicionados con eugenol.

5.3.3 Curvas de calibración para la cuantificación de compuestos de sabor

Las figuras 32 – 35 muestran las curvas de calibración por grupo funcional (aldehído, éster, cetonas y alcohol) presentes en los productos extrudidos.

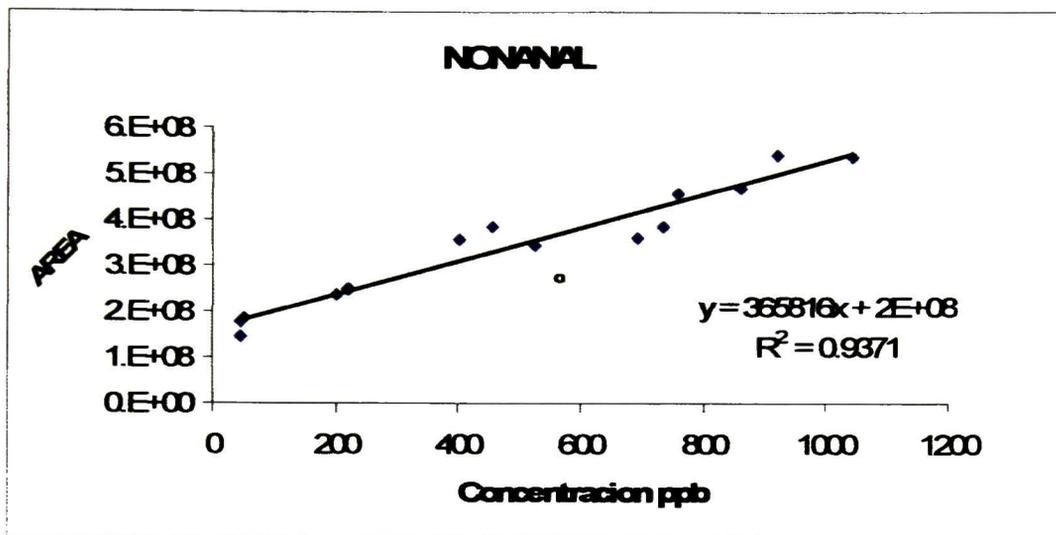


Fig. 32 Curva de calibración para aldehídos

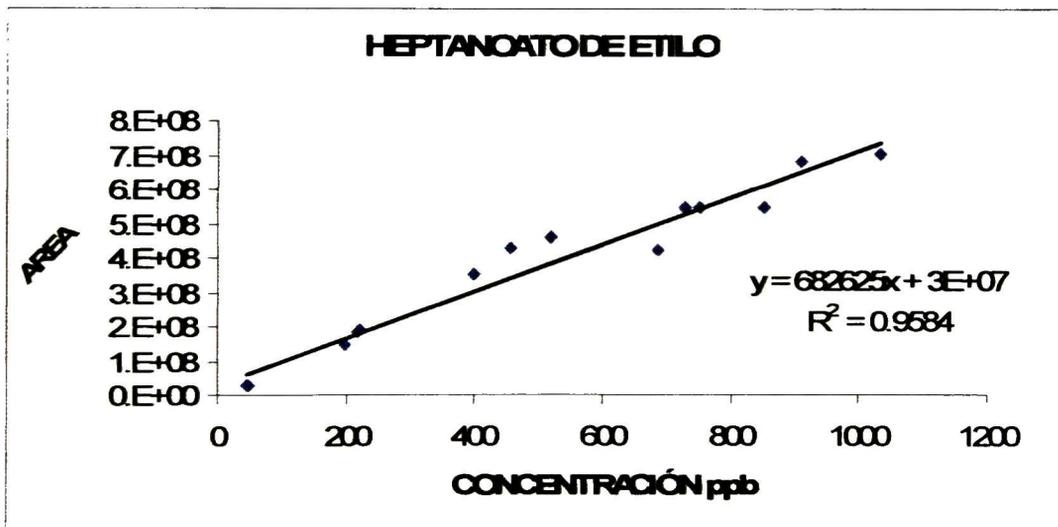


Fig. 33 Curva de calibración para ésteres

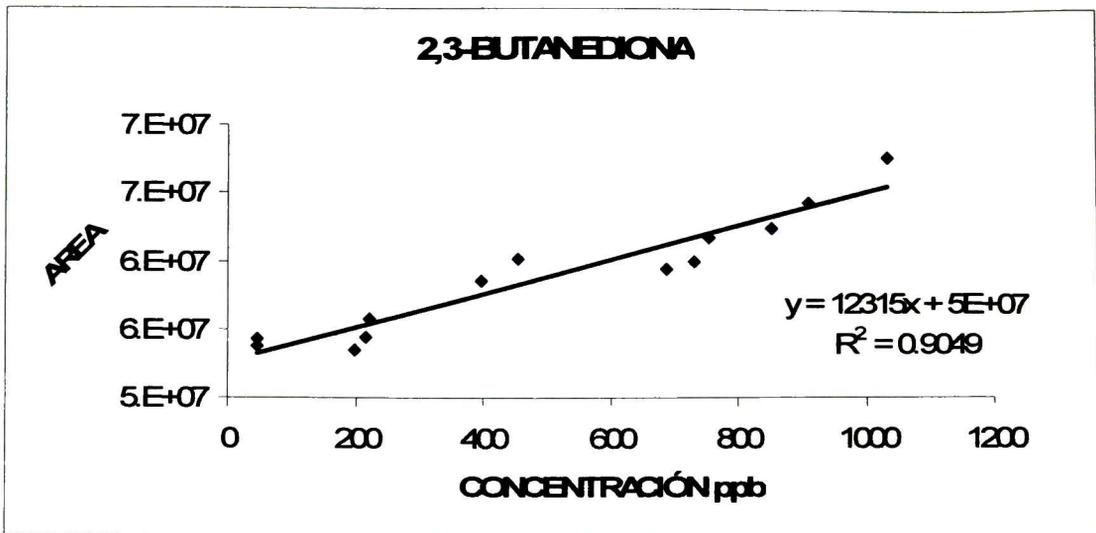


Fig. 34 Curva de calibración para cetonas

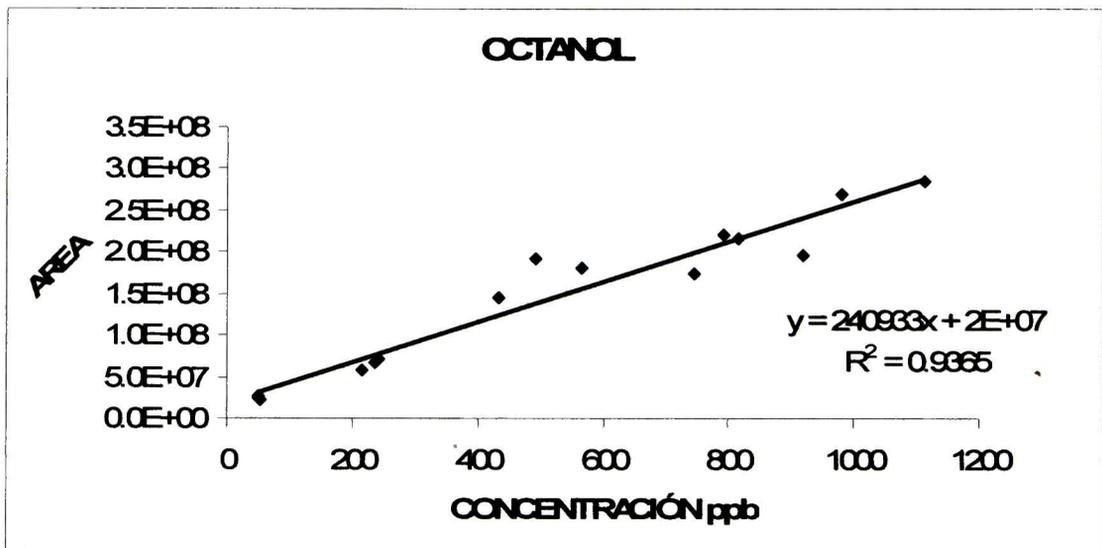


Fig. 35 Curva de calibración para alcoholes

Todas las curvas presentan coeficientes de correlación arriba de 0.9, por lo que pueden ser utilizados favorablemente para la cuantificación de los compuestos de sabor presentes en los extrudidos.

5.3.4 Retención del sabor

El sabor es una de las características más importantes de un alimento, afectado por las condiciones de procesamiento, especialmente por tratamientos que involucran elevadas temperaturas como en el caso de la extrusión, ya que puede causar degradación térmica, oxidación, polimerización y pérdida del sabor al ser evaporado durante la expansión del producto final (Yuliani, 2004); debido a lo cual el uso de microcápsulas para saborizar un producto podría incrementar su resistencia a las condiciones de extrusión.

La retención promedio del sabor vainilla en este estudio fue de 26%, 37% y 19% en los extrudidos con microcápsulas de almidón waxy, microcápsulas de almidón de haba y los saborizados directamente respectivamente.

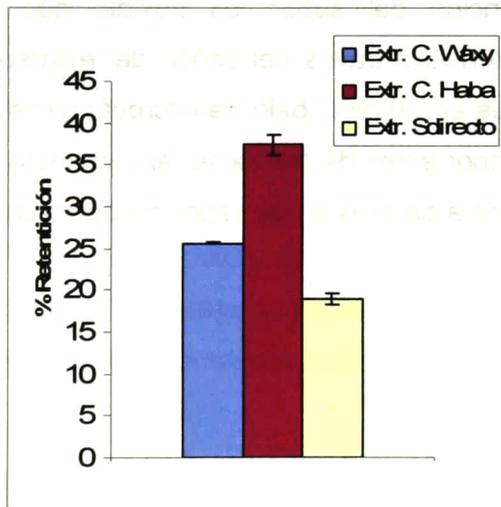


Fig. 36 Retención promedio de sabor en extrudidos

Cuando el extrudido emerge del extrusor experimenta un repentino cambio de presión resultando en la evaporación del agua y la expansión del producto; algunos volátiles pueden ser evaporados junto con el agua durante la expansión resultando en una baja retención cuanto mas expandido se obtiene el producto, en

este estudio en promedio los extrudidos saborizados directamente presentaron una índice de expansión de 2.4 un valor un poco mayor a los extrudidos con microcápsulas (2.1 de maíz waxy y 2.2 de haba); estas pérdidas pueden minimizarse controlando las diferencias de presión a la salida del extrusor provocando con ello que las características deseables del producto final se vean afectadas (Yuliani y col., 2004; Bhandari y col., 2001).

Cuando las microcápsulas son introducidas como parte de la formulación de alimentación experimentan el mezclado, el calentamiento y el esfuerzo de corte del proceso, provocando la destrucción de la cápsula y la pérdida de la protección del sabor.

Como se muestra en la figura 36 las microcápsulas de almidón de haba confirieron una mayor protección en comparación con las microcápsulas de almidón de maíz waxy, es posible que la cantidad de microcápsulas adicionadas tuviesen una influencia en la retención del sabor; es posible que a un nivel alto de microcápsulas la resistencia a través del cañón del extrusor es mayor; Yuliani y col. (2006) sugieren que en un nivel bajo de microcápsulas la fase interna podría entrar a una fase de vapor antes de saturarse, en contraste una elevada cantidad puede reducir la diferencia de presión de vapor reduciendo con eso la pérdida de volátiles.

En la figura 37 se muestra una comparación de la retención del sabor vainilla a través de los diferentes tratamientos.

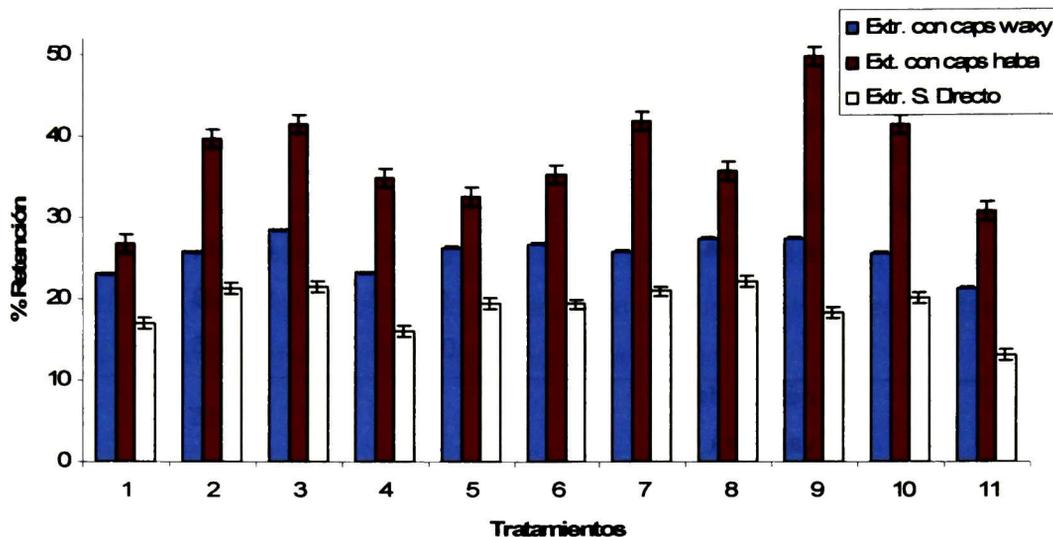


Fig. 37 Retención de sabor por tratamiento

Se puede observar que los extrudidos con microcápsulas de haba presentan los valores de retención más altos (27 – 50 %) siendo el tratamiento 9 (T 170C°, H 18%) el que muestra la retención mas elevada, seguidos por los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy (21 – 29%) y finalmente los saborizados directamente (13 – 22%), de los cuales los tratamientos 3 (T 165°C, H 17%) y 8 (T 165°C, H 16%) presentaron las retenciones mas elevadas respectivamente.

		Coefficientes	Valor de F	P>F	
Extrudido con microcápsulas de almidón de maíz waxy	Análisis de varianza		13.2275	0.0066*	
	Falta de ajuste		97.2580	0.0102*	
		Intercepto	26.320605		
		A	0.3975	1.4051	0.2891
	Efectos de la prueba	B	-2.5196	56.4618	0.0007*
		A2	-0.0341	0.0044	0.9499
		B2	-1.1573	5.0293	0.0750
AB		0.6831	2.7666	0.1571	
Extrudido con microcápsulas de almidón de haba	Análisis de varianza		1.9316	0.2437	
	Falta de ajuste		34.8432	0.0280*	
		Intercepto	41.2485		
		A	3.4131	2.4676	0.1770
	Efectos de la prueba	B	-3.4346	2.4989	0.1748
		A2	-0.1898	0.0032	0.9569
		B2	-6.7680	4.0968	0.0989
AB		1.2247	0.2118	0.6647	
Extrudido saborizado directamente	Análisis de varianza		32.2094	0.0008*	
	Falta de ajuste		1.0904	0.5111	
		Intercepto	20.7577		
		A	-0.1753	0.4004	0.5547
	Efectos de la prueba	B	-2.8534	106.1030	0.0001*
		A2	1.7409	16.6777	0.0095*
		B2	-1.3683	10.3015	0.0237*
AB		1.4383	17.9725	0.0082*	

Tabla 14 Análisis estadístico sobre la retención del sabor

Los coeficientes de regresión del modelo para la retención (Tabla 14) en extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy muestran que solo la temperatura tuvo un efecto significativo en su forma lineal (B) ($p \leq 0.05$). Las interacciones entre las variables estudiadas no presentaron un efecto significativo. El diagrama de superficie de respuesta (Fig 38A) muestra que a medida que disminuye la temperatura de salida el porcentaje de retención es mayor.

Con relación a los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba, los coeficientes de regresión del modelo no mostraron efectos significativos en ninguna de las variables estudiadas. El diagrama de superficie de respuestas (Fig. 38B) muestra una retención mayor a temperaturas bajas.

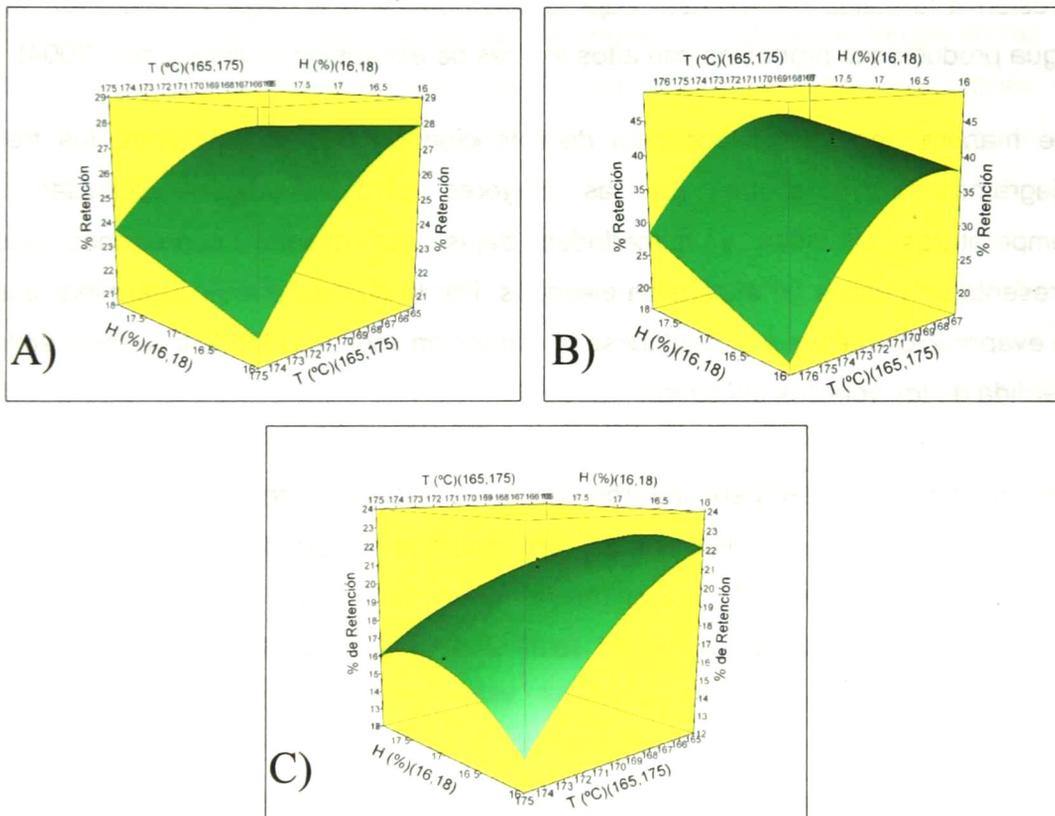


Fig. 38 Diagramas de superficie de respuesta en el % de retención del sabor vainilla en extrudidos. A) Con microcápsulas de almidón de maíz waxy, B) Con microcápsulas de almidón de haba y C) Saborizado directamente.

En los extrudidos saborizados directamente los coeficientes de retención mostraron que la humedad en su forma lineal no presentó efectos significativos aunque si, en su forma cuadrática (A2) ($p \leq 0.05$), con relación a la temperatura se observaron efectos significativos en su forma lineal (B) ($p \leq 0.05$) y cuadrática (B2) ($p \leq 0.05$) y las interacciones entre las variables estudiadas también mostraron efectos significativos (AB) ($p \leq 0.05$). En el diagrama de superficie de respuestas (Fig. 38C) se puede observar que la retención es mayor a temperaturas bajas.

El contenido de humedad y la temperatura de extrusión son considerados los factores mas importantes en la viscosidad de la mezcla, lo cual determina la presión en la salida del extrusor, materiales con baja viscosidad producen una presión a la salida del extrusor baja lo que permite una mejor vaporización del agua produciendo productos con altos índices de expansión (Yuliani y col., 2004).

De manera general, la tendencia de retención es muy similar entre los tres diagramas. Se encontró que las mayores pérdidas fueron obtenidas a temperaturas elevadas y humedades bajas, las mismas condiciones que presentaron índices de expansión elevados. Por lo cual se puede determinar que la evaporación del agua al producirse la expansión tiene una fuerte influencia en la perdida de los volátiles del sabor.

Kollengode y col. (1997) encontraron una mayor reducción en la difusividad de los volátiles en almidón extrudido a bajos contenidos de humedad (9%) con relación a humedades elevadas (17%). Sus resultados muestran que el incremento de la humedad incrementa la volatilidad relativa de los compuestos de sabor con respecto al agua.

Yuliani y col. (2006a) encontraron retenciones de D-limoneno encapsulado en proteína de leche de hasta 81.5% a medida que incrementaban la temperatura de extrusión (125 - 145°) y velocidades de tornillo de 145 rpm bajo dichas condiciones encontraron los valores mas bajos de expansión, indicando con ello una fuerte relación entre la retención del sabor y las propiedades de expansión de los

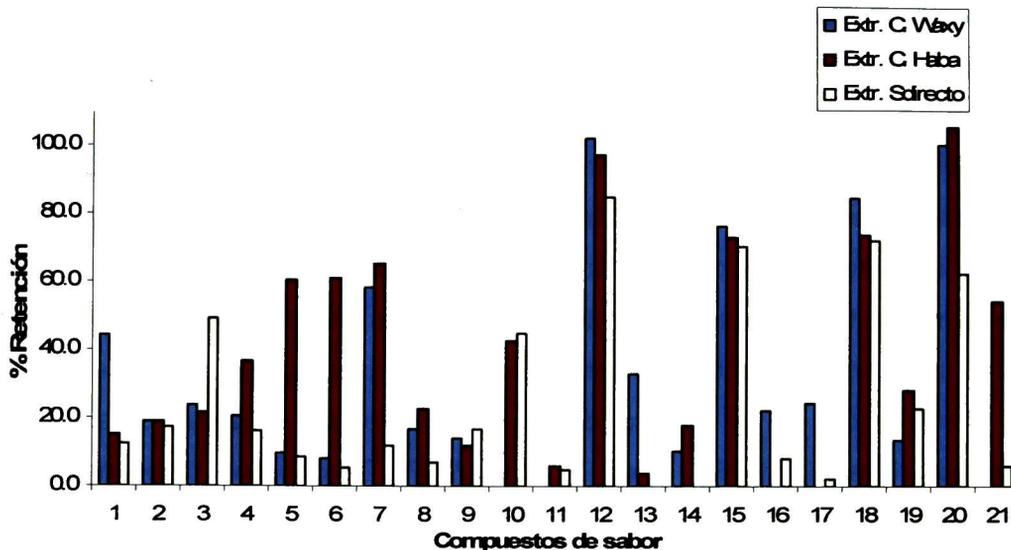
productos extrudidos. Un segundo estudio llevado a cabo por dichos investigadores (Yuliani y col., 2006b) mostró la misma tendencia al encapsular D-limoneno en β -ciclodextrinas, obteniendo retenciones de hasta 92.2% en los productos menos expandidos.

Es posible que los elevados contenidos de humedad mejoren la retención de los compuestos de sabor al funcionar como lubricante, reduciendo así la fricción durante la extrusión (Asp y Bjorck, 1989). A bajos contenidos de humedad se incrementa la temperatura local debido a fuerzas de cizallamiento intensas o efectos mecánicos específicos (la división de los enlaces glucosídicos del almidón o la disminución en la barrera de difusión existente a bajos contenidos de humedad) (Cheftel, 1986). Singh y col. (2007) Encontraron bajos niveles de retención de lisina a bajos contenidos de humedad y elevadas temperaturas, lo que puede ser debido a la alta energía requerida bajo estas condiciones de extrusión, resultando en una alta fricción y por consecuencia el alto grado de fragmentación molecular.

Plunkett y Ainsworth (2007) encontraron un incremento en la pérdida de ácido ascórbico a medida que la temperatura de extrusión y la velocidad del tornillo aumentaban, probablemente el resultado de la destrucción del ácido ascórbico debido a las condiciones severas del proceso. Se observó también un aumento en la evaporación de agua a temperaturas elevadas a la salida del extrusor con la subsecuente disminución en la retención del ácido ascórbico.

La retención de los volátiles del sabor vainilla se puede incrementar suprimiendo la expansión a la salida del extrusor variando las condiciones del proceso (temperaturas menores y mayores porcentajes de humedad) afectando por consiguiente la apariencia del producto final.

La figura 39 muestra un comparativo de las retenciones promedio de cada compuesto presente en el sabor vainilla.



G. Funcional	Compuesto
Esteres	1 Ethyl Acetate
	2 Butanoic acid, ethyl ester
	3 Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-
	4 Butanoic acid, 2-butoxy-1-methyl-2-oxoethyl ester
	5 Maltol
	6 4H-Pyran-4-one, 2-ethyl-3-hydroxy-
	7 2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl-
	8 2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl
Alcoholes	9 1-Butanol
Cetonas	10 2,3-Butanedione
	11 2-Butanone, 3-hydroxy-
Aldehídos	12 2-Propenal, 3-phenyl-
	13 Ethyl Vanillin
	14 Vanillin
	15 Benzaldehyde
Otros	16 1,3-Dioxolane-2-methanol, 2,4-dimethyl-
	17 1,3-Benzodioxole, 5-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-
	18 Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-
Azufrados	19 Pyrazine, 2,5-dimethyl-
	20 3H-1,2,4-Triazole-3-thione, 1,2-dihydro-
	21 5-Thiazoleethanol, 4-methyl-

Fig. 39 Retenciones por compuesto

Aunque el panorama general de la figura 36 muestra que la retención es mucho mayor en los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba, la situación por compuestos es diferente, estos extrudidos se caracterizan por retener en mayor medida los compuestos 5, 6 y 21 en comparación con los otros extrudidos evaluados.

En la figura 39 se puede observar que los extrudidos con microcápsulas de almidón de haba se caracterizan por retener en mayor medida los compuestos 5, 6 y 21; mientras que los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy mostraron una retención mayor en los compuestos 1, 13, 16 y 17 y los saborizados directamente solo en el compuesto 3.

Las diferencias entre matrices encapsulantes pudieron haber sido el resultado de una combinación de diferentes factores, como el grado de sustitución (un valor más elevado en el almidón de haba incrementando su hidrofobicidad permitiendo la mejor retención de los compuestos), el porcentaje de sólidos en la emulsión previa al secado (una concentración mas elevada de sólidos en la encapsulación con almidón de maíz waxy promoviendo una rápida formación de una membrana semi-permeable en la superficie de la gota formada por la emulsión mejorando la retención de algunos compuestos (Mortenson y Reineccius, 2008; soottiantawat y col., 2005) o también debido al contenido de microcápsulas adicionadas previa extrusión (la elevada proporción de microcápsulas de almidón de haba pudieron haber proporcionado una cierta protección sobre algunos compuestos permitiendo su paso a través del extrusor (Yuliani, 2006ab)).

Cuando se procesa un sabor sin previa protección es posible que este se vea afectado por la severidad del proceso reduciendo su retención en el producto final, sin embargo, algunos compuestos mostraron porcentajes más altos que los encapsulados es posible que dichos compuestos presentaran pérdidas desde el encapsulado o por la retención individual por tratamiento (los menos severos presentando retenciones mas altas dando como resultado promedios de retención

altos). En este trabajo no se muestra una comparación individual por tratamiento por la complejidad para su análisis.

Se han estudiado los diferentes factores que afectan la estabilidad y la retención de los compuestos de sabor durante la extrusión y entre ellos se encuentran la diferencia de presiones a la salida del extrusor causando la evaporación del vapor junto con los volátiles de sabor, la difusividad de los volátiles a través de la matriz del extrudido, la interacción entre los compuestos de sabor con los constituyentes de la matriz y la descomposición térmica, oxidación y polimerización de los volátiles (Bhandari y col, 2004).

Cuando los volátiles se convierten en vapor debido a un repentino cambio de presión estos se difunden a través de la masa semi-sólida extrudida, sin embargo, el enfriamiento instantáneo trae como resultado un incremento en la viscosidad de la matriz con la formación de una estructura cristalina en corto tiempo (Bredie y col., 1998), inmovilizando los volátiles y reduciendo así su difusividad. Algunos autores han estudiado la relación del peso molecular, la longitud de la cadena, el grupo funcional y la hidrofobicidad de los compuestos con su retención (Kim y Maga, 1994; Goubet y col., 1998), encontrando mejores retenciones en compuestos con pesos moleculares y cadenas más largas; en relación a los grupos funcionales, los alcoholes han mostrado mejores retenciones en extrudidos de almidón de alta amilosa y en β -Ciclodextrinas; con relación a la hidrofobicidad, la retención de los compuestos polares se espera que sea bajo, el limoneno (log P=4.57) por ejemplo ha mostrado mejores retenciones que el trans-3-hexanal (log P=1.58) en soluciones de goma arabiga y propilen glicol alginato (Terta y col., 2006).

La clasificación de los compuestos de este estudio con base a un solo factor de retención es bastante complejo, las tendencias de algunos compuestos no son correspondientes a los comportamientos previamente mencionados, probablemente debido a algún tipo de competencia entre compuestos por los sitios de enlace tanto en las cápsulas como en la matriz.

En el Anexo 2 se reporta un cuadro con las propiedades físicas de los compuestos del sabor vainilla.

De acuerdo a la figura 39. , en los compuestos correspondientes a los extrudidos con almidón de haba se encontró una mayor retención en el orden de Aldehídos >ésteres>cetomas>alcoholes. La retención en los aldehídos fue del orden 12>15>14>13, en este caso la retención fue más correspondiente a su valor de hidrofobicidad que a la longitud de cadena o peso molecular ya que estos últimos valores son mas grandes en los compuestos 13 y 14. La retención en los ésteres fue del orden 7>6>5>4>8>3>2>1, la retención se encontró mayormente favorecida por el peso molecular a excepción del compuesto 4 que presenta el peso molecular mas grande de todos (216.27) con un punto de ebullición más bajo (90°C) que el de los otros compuestos lo que pudo causar la menor retención de dicho compuesto. Con relación a las cetomas el compuesto 10 mostró una retención muy elevada en comparación con el compuesto 11, contrario a lo esperado al comparar sus propiedades físicas, dicho comportamiento puede deberse a la presencia de dos dobles enlaces en el compuesto 10. Con relación al alcohol presente en el sabor vainilla se mostró un comportamiento contrario a lo reportado (mejores retenciones en comparación a los aldehídos, cabe destacar que la longitud de cadena y peso molecular es menor a los reportados en otros estudios (Kim y Maga, 1994)). La serie de compuestos clasificados como otros muestran una elevada retención en el compuesto 18 seguido por el compuesto 19, aunque el segundo muestra una hidrofobicidad mas elevada, el primero presenta un mayor longitud de cadena, peso molecular y punto de ebullición provocando su mejor retención. Los compuestos 16 y 17 no se detectaron, sus propiedades físicas pudieron permitir que la afinidad por la microcápsula fuera alta impidiendo la liberación a lo largo del proceso; es posible que si el almidón de haba aún conservase alguna proporción de proteína, los grupos amino o sulfhídricos pudieron causar una pérdida en la percepción de dichos compuestos (Fares y col, 1998). En los compuestos azufrados, la mayor retención se mostró en el compuesto 20 que en el 21, esto debido a la diferencia entre los pesos

moleculares y posiblemente al número de N en sus cadenas cíclicas (3 en el compuesto 20 y 1 en el compuesto 21).

En los compuestos correspondientes a los extrudidos con microcápsulas de almidón de maíz waxy, se encontró una mayor retención en el orden aldehídos>ésteres>alcoholes, mientras que las cetonas no pudieron ser identificadas. En los aldehídos la retención fue del orden 12>15>13>14, correspondiente a sus valores de hidrofobicidad (similar a la tendencia con almidón de haba). En los ésteres la retención fue del orden 7>1>3>4>2>8>5>6, no se encontró una relación conforme a las propiedades físicas de cada compuesto, es posible que la retención de cada compuesto se encuentre más relacionada con las condiciones de extrusión, para algunos compuestos la retención pudo ser mayor a bajas temperaturas y para otros a bajas humedades, Kim y Maga (1994) encontraron menores retenciones de compuestos enlazados en matriz de almidón con el incremento de la temperatura (115 – 135°C). Con relación al alcohol la retención fue muy similar a la presente en las microcápsulas de haba. Las cetonas no pudieron ser identificadas probablemente debido a algún tipo de interacción con los constituyentes de los otros compuestos impidiendo su liberación de la matriz encapsulante. Los compuestos clasificados como otros mostraron una retención del orden 18>17>16>19 correspondiente a sus valores de punto de ebullición, por lo que la temperatura de extrusión mostró una mayor influencia que el peso molecular y la longitud de la cadena. Con relación a los compuestos azufrados el compuesto 20 mostró una tendencia similar a la encontrada en las cápsulas de haba, salvo que el compuesto 21 no pudo ser identificado.

Con la retención en los extrudidos saborizados directamente se puede notar que tanta protección proveen las microcápsulas al ser adicionadas como parte de la mezcla a extrudir.

En estos extrudidos se encontró una mayor retención en el orden de aldehídos >ésteres>cetonas>alcoholes, similar a la que presentan los extrudidos con cápsulas de haba. En relación con los aldehídos, la retención fue mayor en el

compuesto 12 y 15, mientras que en los compuestos 13 y 14 no se identificó retención. La retención en los compuestos 12 y 15 fue únicamente un poco mayor en los extrudidos con microcápsulas, denotando con ello que la matriz de maíz fue en mayor parte responsable del buen atrapamiento de los compuestos. Con relación a los compuestos 13 y 14, pudieron perderse con facilidad durante la evaporación a la salida del extrusor debido a la solubilidad en agua que presentan. La retención en ésteres mostró una alta retención en el compuesto 3, es posible que se haya formado un complejo de inclusión con la amilosa al tratarse de un compuesto sencillo. Aunque los compuestos 1 y 2 también pudiesen formar complejos de inclusión, presentan pesos moleculares y puntos de ebullición más bajos que el compuesto 3, debido a lo cual pudieron presentar bajas retenciones que dicho compuesto. Los compuestos 4, 5 y 6 presentaron retenciones muy similares a la de los encapsulados con almidón de maíz waxy, por lo que es probable que la baja cantidad de cápsulas impidieran la protección de los compuestos a la severidad del proceso. Por último los compuestos 7 y 8 mostraron retenciones mayores al estar encapsulados, las propiedades físicas (altos pesos moleculares y puntos de ebullición) de los compuestos indican que la baja retención fue debido a la falta de formación de enlaces a lo largo de la matriz. En las cetonas, la tendencia fue igual a la de los extrudidos con capsulas de haba. En los compuestos 18-21 es posible que la retención se vea mayormente influenciada por el tipo de componentes presentes en los ciclos, el compuesto 18 con una estructura mas simple y únicamente con carbonos en su ciclo fue el mejor retenido, seguido por los compuestos 20, 19 y 21 en los cuales la retención varió por el número de nitrógenos presentes en la molécula y por último los compuestos 16 y 17 (éteres) presentaron los valores más bajos de retención.

La figura 40 muestra un comparativo de los compuestos nuevos encontrados en todos los extrudidos a lo largo de los diferentes tratamientos.

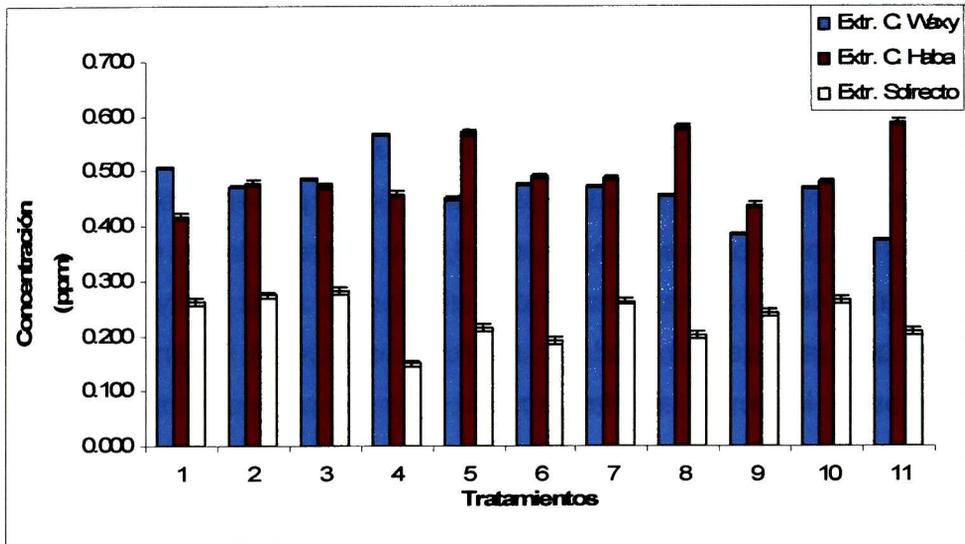
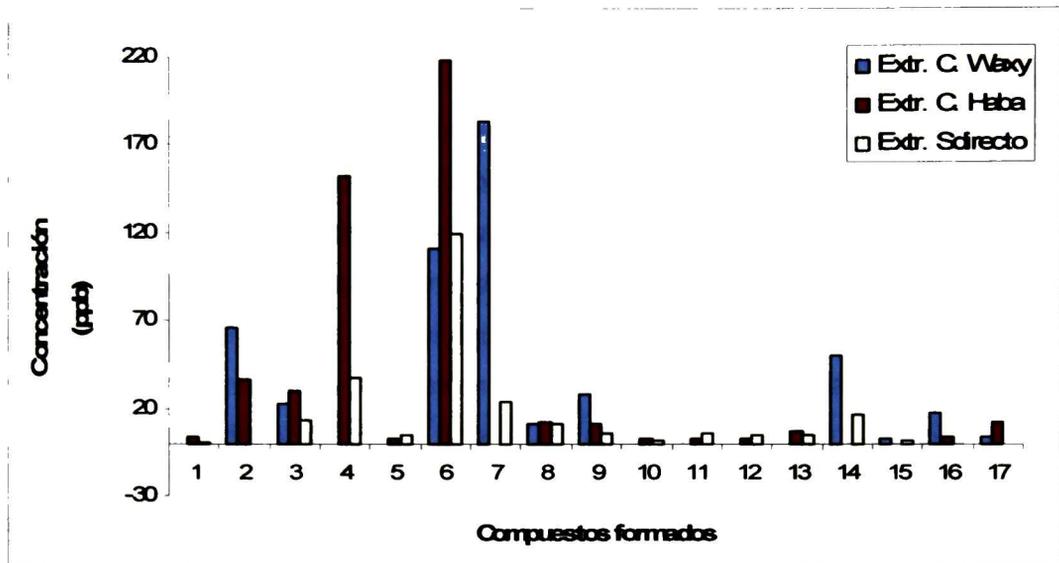


Fig. 40 Compuestos formados por tratamiento

Aunque parece ser que los dos encapsulados forman una concentración mayor, no es una cantidad relevante. Pareciera ser que se forman más compuestos cuando se encapsulan sugiriendo que puede ser una consecuencia del efecto combinado entre la extrusión y el secado por aspersion.

La figura 41 muestra un comparativo de la concentración promedio de cada compuesto formado.



G. Funcional	Compuesto
Esteres	1 Octanoic acid, ethyl ester
Alcoholes	2 Ethanol, 1-(2-butoxyethoxy)-
	3 Benzeneacetaldehyde, .alpha.-ethylidene-
Aldehídos	4 Decanal
	5 Benzaldehyde, 3-ethyl-
Cetonas	6 2-Heptanone
	7 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
	8 Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl) bis-
	9 Butylated Hydroxytoluene
	10 Decane
	11 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptane, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
Otros	12 Benzene
	13 Tridecane
	14 Furan, tetrahydro-
	15 Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-
	16 3',4'-(Methylenedioxy)acetophenone
	17 Disulfide, dimethyl

Fig. 41 Concentración de cada compuesto formado

De acuerdo a la gráfica anterior se observó la influencia de la extrusión en la formación de la mayoría de los compuestos, a excepción del 2, 16 y 17, en algunos otros se encontró una influencia adicional influenciada por el secado por aspersion.

Las concentraciones encontradas en los extrudidos con microcápsulas son mayores a las de los saborizados directamente, apareciendo un mayor número de compuestos en los extrudidos con cápsulas de almidón de haba. Es posible que la baja eficiencia de encapsulación encontrada en las cápsulas de haba permitieran una concentración elevada del saborizante en la superficie de las partículas en comparación a las cápsulas de almidón de maíz waxy (valor no calculado por suponer una concentración no significativa), permitiendo una mayor susceptibilidad a la oxidación formando compuestos no deseados. Tonon y col. (2011) encontraron que el tamaño de partícula en la emulsión juega un importante papel en la protección contra la oxidación lipídica en aceites encapsulados por secado por aspersión encontrando mejores retenciones y bajas concentraciones superficiales en emulsiones con 30% de sólidos y 20% de aceite los de 20% de sólidos y 20% de aceite (proporciones similares a las de este estudio).

6 CONCLUSIONES

Se evaluó el efecto de la extrusión sobre un saborizante microencapsulado con almidones (maíz waxy y haba) succinatados en la obtención de productos directamente expandidos.

Aunque ambos almidones una vez modificados presentaron características deseables para ser utilizados como materiales de pared en secado por aspersión (bajas viscosidades y un elevado índice de solubilidad), los contenidos de sabor fueron mayores en las microcápsulas de almidón maíz waxy con relación a las de haba relacionando esto con la proporción de sólidos presentes en la emulsión.

El contenido de sabor determinó el porcentaje de microcápsulas adicionadas previa extrusión para saborizar al 0.8%, las microcápsulas del almidón de haba proveyeron de una mejor protección del saborizante a lo largo del proceso dando un promedio de retención mayor.

Las condiciones de extrusión evaluadas mostraron efectos significativos al combinar elevadas temperaturas y bajos contenidos de humedad obteniendo un producto más expandido, con una crocancia deseable aunque con un bajo porcentaje de sabor. La adición de microcápsulas mostró influencia en los parámetros de los productos obtenidos, modificando aparentemente el comportamiento de la mezcla, obteniendo IE menores debido a los posibles efectos lubricantes del sabor liberado casi a la salida del extrusor y FP bajos debido a los posibles sitios de nucleación formados a partir de las microcápsulas. Debido a que las variaciones de las propiedades físicas entre los extrudidos no mostraron una diferencia aparente, es posible sugerir que al saborizar con microcápsulas a humedades de hasta 18% y 165°C de temperatura se podría obtener un producto con buenas características físicas y de sabor.

Con relación a los efectos sobre los compuestos del sabor, ninguna de las matrices de encapsulación proporciono la protección adecuada para mantener la nota a vainilla del saborizante sin procesar, principalmente sobre la vainillina y etil vainillina.

7 BIBLIOGRAFÍA

AACC. *Methods of the AACC*, third ed. American Association of Cereal Chemists, Academic Press Inc., St. Paul Minnesota, USA. 1999.

Adedeji, J.; Hartman, T. G.; Ho, C. Flavor characterization of different varieties of vanilla beans. *Perfumer and Flavors*. 1993, 18, 115–133.

Anklam, E.; Gaglione, S.; Muller, A. Oxidation behaviour of vanillin in dairy products. *Food Chemistry*. 1997, 60, 43–51.

Anderson, R.A.; Conway, H.F.; Pfeife, F.F.; and Griffin Jr.; E.L. Gelatinization of corn grits by roll-and extrusion-cooking. *Cereal Sci. Today*. 1969, 14:4–7, 11–12.

Anonymous. King of the ring. *Food Manufacture*. 1989, 64:33-34.

Asp, N. G.; Bjorck, I. Nutritional properties of extruded foods. In *Extrusion Cooking*; Mercier, C., Linko, P., Harper, J. M., Eds.; American Association of Cereal Chemists: St. Paul, MN, 1989; pp 399–434.

Bakker, M.A.E.; Galema, S.A.; Visser, A. Microcapsules of Gelatin and Carboxy Methyl Cellulose. European Patent Application EP 0 937 496 A2, Unilever NV, NL; Unilever PLC, GB. 1999

Bhandari, B., D'Arcy, B., Young, G. Flavour retention during high temperature short time extrusion cooking process: a review. *International Journal of Food Science and Technology*. 2001, 36:453 – 461.

Bhosale, R., Singhal, R. Effect of octenylsuccinylation on physicochemical and functional properties of waxy maize and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*. 2007, 68:447–456.

Bredie, W.L.P.; Mottram, D.S.; Guy, R.C.E. Aroma volatiles generated during extrusion cooking of maize flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, 46, 1479-1487.

Cairns, P.; Bogracheva, T. Y.; Ring, S. G.; Hedley, C. L.; Morris, V. J. Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch. *Carbohydrate Polymers*. 1997, 32, 275–282.

Chang, Y. I.; Scire, J.; Jacobs, B. Effect of particle and microstructure properties on encapsulated orange oil. *In Flavor Encapsulation*; Risch, S. J., Reineccius, G. A., Eds.; ACS Symposium Series 370; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, 87-102.

Cheftel, J. C. Nutritional effects of extrusion cooking. *Food Chem*. 1986, 20, 263–283.

Choi, S.-G.; Kerr, W. L. Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. *Starch*. 2004, 56, 181–189.

De Jager, L.S.; Perfetti, G.A.; Diachenko, G.W. Determination of coumarin, vanillin, and ethyl vanillin in vanilla extract products: liquid chromatography mass spectrometry method development and validation studies. *Journal of Chromatography A*. 2007, 1145, 83–88.

Drusch, S., Schwarz, K. Microencapsulation properties of two different types of n-octenylsuccinate-derivative starch. *European Food Research and Technology* 2006 222(1-2):155-164.

Escobar, Ramírez, M.C. Tesis "Influencia de Almidón Resistente y sus Efectos como Prebiótico en la Sobrevivencia de Bacterias Lácticas y Bifidobacterias en

Queso Fresco Mexicano. Programa de Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos del PROPAC. 2007.

Falfán-Cortés, R.N., Gaytán-Martínez, M., Verdalet-Guzmán, I., Amaya-Llano, S. L., Grosso, C. R. F., Martínez-Bustos, F. Evaluation of modified amaranth starch as shell material for encapsulation of probiotics. *Cereal Chemistry (enviado)*. 2013

Fares, K.; Landy, P.; Guilard, R.; Voilley, A. Physicochemical interaction between aroma compounds and milk proteins: effect of water and protein modification. *Journal of Dairy Science*. 1998, 81, 82-91.

Fricko, P.; Holocher-Ertl, M.; Kratzl, K. Zur Oxidation von kreosol mit sauerstoff in alkalischer losung-modellversuche zum sauerstoffaufschlub des Holzes. *Monatshefte fur Chemie*. 1980, 111, 1025–1031.

García-Rodríguez, A.P. Obtención y caracterización de almidones modificados y su aplicación como agentes encapsulantes del bioinsecticida *Bacillus thuringiensis*. Tesis de ingeniero químico en alimentos. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro. 2011.

Gibbs, B. F.; Kermasha, S.; Alli, I.; Mulligan, C. N. Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 1999, 50, 213–224.

Gharsallaoui A.; Rondaut G.; Chambin O. ; Voilley A. , Saurel R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food research international*. 2007, 40:1107-1121.

Glenn, G.M.; Stern, D.J. Starch-Based Microcellular Forms. US Patent Serial 5958589, Washington, D.C. 1999.

Golovnya, R.V.; Misharina, T.A.; Terenina, M.B. GC evaluation of flavour compound sorption from water solutions by corn starch cryotextures obtained by freezing. *Nahrung*. 1998, 42, 380–384

Goubet, I.; Le Quere, J.L.; Voilley, A.J. Retention of aroma compounds by carbohydrates: influence of their physicochemical characteristics and of their physical state. A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998, 46, 1981-1990.

Gourdel, Y.; Tronel, J. Flavoured Gelatin Capsules Capable of Containing Various Substances Used in the Food, Animal Feed, Dietetic and Pharmaceutical Sectors. French Patent Application FR 2 807 677 A1, Gourdel Tronel Man, France. 2001

Gujaska, E., Khan, K. Effect of temperature on properties of extrudates from high starch fractions of navy, pinto bean meal (*Phaseolus vulgaris L.*). *J. Food Sci.* 1991, 55:466-469.

Hermansson, A. M.; Svegmak, K. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science & Technology*. 1996, 7(11): 345-353.

Hoseney, R. C. Principles of Cereal Science and Technology. A.A.C.C. St.Paul Minnesota. USA. De la edición en lengua Española Ed. Acribia S.A. Zaragoza España. 1991

Jeon, Y.S., Viswanathan, A., Gross, R.A. Studies of starch esterification: reactions with alkenyl-succinates in aqueous slurry systems. *Starch/Stärke*. 1999, 51(2-3): 90-93.

Jeon Y-J., Vasanthan T., Temellib F., Song B-K. The suitability of barley and corn starches in their native and chemically modified forms for volatile meat flavor encapsulation. *Food Research International*. 2003, 36:349-355.

- Jin, Z., Hsieh, F. U., Jiff, J.E. Extrusion cooking of corn meal with soy fiber, salt and sugar. *Cereal Chem.* 1994, 71:227-234.
- Kim, C.H.; Maga, J.A. Chain length and functional group impact on flavour retention during extrusion. *In: Thermally Generated Flavours* (edited by T. H. Parliament, M. J. Morello & R. J. McGorin). Washington DC: American Chemical Society. 1994, 380-384.
- Kim, Ch-T.; Kyonggi, D. ; Shin, F. F. ; Champagne, E. T. , Diagle, K. Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch/Stärke.* 1999. 51(8-9):260-286.
- Kim, H. R.; Muhrbeck, P.; Eliasson, A.-C. Changes in rheological properties of hydroxypropylated potato starch pastes during freeze-thaw treatments. III. Effect of cooking conditions and concentration of the starch paste. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 1993, 61, 109–116.
- Kim, Y.D., Morr, C.V. & Schenz, T.W. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: liquid orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 44, 1308–1313.
- Kokini JL, Chang CN, Lai LS. (1992). The role of rheological properties on extrudate expansion. *In: Kokini JL, Ho C-T, Karwe MV, editors. Food extrusion science and technology.* New York, N.Y.: Marcel Dekker Inc., 631-53.
- Kollengode, A.N.R; Hanna, M.A. Cyclodextrin Complexed Flavors Retention in Extruded Starches. *JOURNAL OF FOOD SCIENCE.* 1997a, 62(5), 1057 – 1060.
- Kollengode, A.N.R; Hanna M.A. Effect of Low Boiling Point Liquids on Volatile Retentions in Starch Extrudates. *Food Science and Technology- Lebensm. Wiss. U. Technol.* 1997b, 30, 814-818.

Kollengode, A.N.R., Hanna, M.A. Flavor retention in pregelatinized and internally flavored starch extrudates. *Engineering and Processing* 1997c, 74(4):396-399.

Krishnan S.; Kshirsagar A.; Singhal R. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydrate Polymers*. 2005, 62:309-315

Liu, H.; Ramsden, L., Corke, H. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx and normal maize starch. *Carbohydrate Polymers*. 1999a, 40, 175-182.

Liu, H.; Ramsden, L.; Corke, H. Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch*. 1999b, 51,249-252.

Lyon, B.G. Development of chicken flavor descriptive attribute terms aided by multivariate analysis. *Journal of Sensory Studies*. 1980, 2 (1): 55-67

Majcher, M., Jelen H.H. Comparison of suitability of SPME, SAFE and SDE methods for isolation of flavor compounds from extruded potato snacks. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2009, 22:606-612.

Miller, R. A., Jeong, J., Clodualdo, C. M. Effect of RS4 resistant starch on extruded ready-to-eat (RTE) breakfast cereal quality. *Cereal Chemistry*. 2001, 88(6), 584-588.

Mortenson M.A.; Reineccius G.A. Encapsulation and release of menthol. Part 1: the influence of OSAn modification of carriers on the encapsulation of L-menthol by spray drying. *Flavour Fragrance Journal*. 2008; 23: 392-397.

Murúa, B.; Beristain, C.; Martínez, F Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for

encapsulation of flavoring agents by spray drying. *Journal of Food Engineering* 2009, 91(3): 380–386.

Naknean, P.; Meenune, M. Factors affecting retention and release of flavour compounds in food carbohydrates. A review. *International Food Research Journal* 2010, 17: 23-34.

Nazzaro, F.; Orlando, P.; Fratianni, F.; Coppola, R. Microencapsulation in food science and biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*. 2012, 23:182-186

Palkert, P. E.; Fagerson, I. S. Determination of retention in pre-extrusion flavoured texturized soy protein. *J. Food Sci.* 1980, 45:526–533.

Perera, C.; Hoover, R.; Martin, A. M. The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat- moisture treated potato starches. *Food Research International*. 1997, 30, 235–247

Plunkett A.; Ainsworth P. The influence of barrel temperature and screw speed on the retention of L-ascorbic acid in an extruded rice based snack product. *Journal of Food Engineering*. 2007, 78, 1127–1133.

Qi, A. H., Xu, A. Starch-based ingredients for flavor encapsulation. *Cereal Foods World*. 1999, 44:460-465.

Reineccius GA. The spray drying of food flavours. *Drying Technol.* 2004; 22: 1289–1324.

Riaz, Mian N. Extruders in food applications. Head, extrusion technology program, Food protein research and development center. Texas A&M University. 2000.

Rubens, P., Heremans, K. Pressure-temperature gelatinization phase diagrams of starch: An in situ Fourier transform infrared study. *Biopolymers* 2000, 54:524-530.

Sadafian, A., Crouzet, J. Aroma compounds retention during extrusion cooking. In: *Frontiers of Flavour* (edited by G. Charalambous). Westport: Elsevier Science Publishers. 1988, 623–637.

Samaddar, H.; Banerjee, A. Use of potassium bromate: Oxidation of aldehydes. *Journal of the Indian Chemical Society*. 1982, 59, 905–911.

Segura-Campos, M.; Chel-Guerrero, L., Betancour-Ancona, D. Synthesis and partial characterization of octenylsuccinic starch from *Phaseolus lunatus*. *Food Hydrocolloids*. 2008, 22:1467-1474.

Seow, C. C.; Thevamalar, K. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation: Effects on phase transitions associated with gelatinization. *Starch*. 1993, 45, 85–88.

Shahidi, F.; Han, X. Q. Encapsulation of food ingredients. *Critical Review in Food Science and Nutrition*. 1993, 33, 501–547.

Shogren, R. L.; Viswanathan A.; Felker F.; Gross R. A. Distribution of octenyl succinate groups in octenyl succinic anhydride modified waxy maize starch. *Starch*. 2000, 52:196-204.

Singh, S.; Wakeling, L.; Gamlath, S. Retention of Essential Amino Acids during Extrusion of Protein and Reducing Sugars. *J. Agric. Food Chem*. 2007, 55, 8779–8786.

Soottitantawat, A.; Yoshii H.; Furuta T.; Ohkawara M.; Linko P. Microencapsulation by Spray Drying: Influence of emulsion size on the retention of volatile compounds. *Journal of food science*. 2003, 68:2256-2262.

Soottitantawata, A.; Takayamaa, K.; Okamura, K.; Muranaka, D.; Yoshiia, H.; Furutaa, T.; Ohkawarab, M.; Linkoc, P. Microencapsulation of L-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2005, 6:163 – 170.

Terta, M.; Blekes, G.; Paraskevopoulou, A. Retention of selected compounds by polysaccharide solution: A Thermodynamic and kinetic approach. *Food Hydrocolloids*. 2006, 20: 863-871.

Thies, C. How to make microcapsules. *Combined Lecture and Laboratory Manual*. Chapter 2. Thies Thecnology. St. Lois Missouri. U.S.A. 1995, 8.

Thompson, D.B. On the non-random nature of amylopectin branching. *Carbohydrate Polymers*. 2000, 43: 223–239.

Thompson, R. D.; Hoffmann, T. J. Determination of coumarin as an adulterant in vanilla flavoring products by high-performance liquid-chromatography. *Journal of Chromatography*. 1988, 438(2), 369–382.

Thirathumthavorn, D; Charoenrein, S. Thermal and pasting properties of native and acid-treated starches derivatized by 1-octenyl succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*. 2006, 66: 258–265

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

Villota, R., Hawkes, J. G. Flavouring in extrusion. In: Parliament, T. H., Morello, M. J., McGorin, R. J., eds. *Thermally Generated Flavours: Maillard, Microwave, and Extrusion Processes*. ACS Sym Ser 543. Washington, DC:American Chemical Society. 1994, 280–295.

8 ANEXOS

8.1 Perfilado completo del sabor vainilla

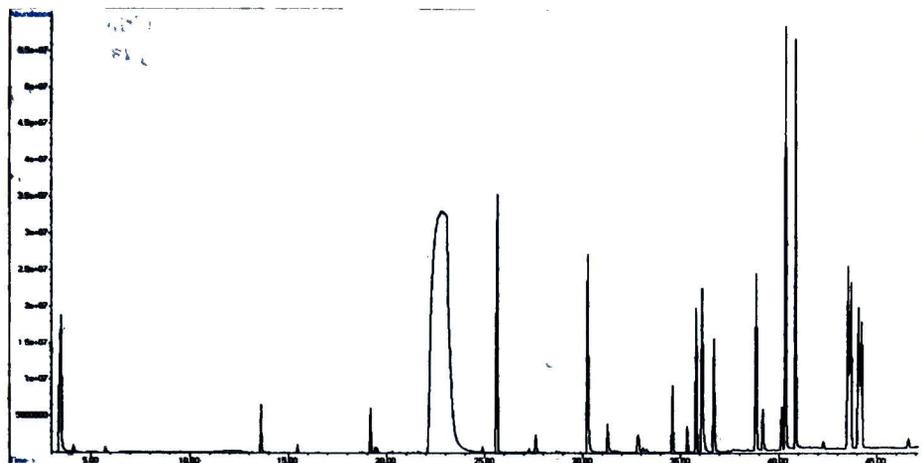
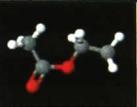
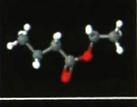
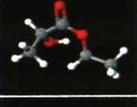
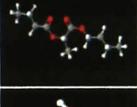
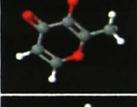
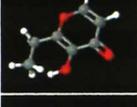
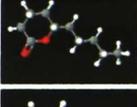
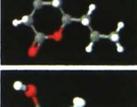
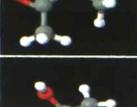
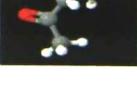


Fig. 42 Cromatograma de sabor vainilla

Tiempo de retención	Nombre del compuesto
2.676	Ethyl Acetate
3.498	Ethanol
3.73	Hydrazine, 1,1-diethyl-2-(1-methyl ethyl)-
4.004	Indole
4.115	2,3-Butanedione
5.735	Butanoic acid, ethyl ester
9.489	1-Butanol
13.619	2-Butanone, 3-hydroxy-
14.785	Pyrazine, 2,5-dimethyl-
15.471	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester
19.19	3H-1,2,4-Triazole-3-thione, 1,2-di hydro-
20.107	Benzaldehyde
20.69	1,3-Dioxolane-2-methanol, 2,4-dimethyl
25.634	Butanoic acid, 2-butoxy-1-methyl-2-oxoethyl ester
27.263	Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-
29.242	2-Butanol, 3,3'-oxybis-
30.254	Maltol
31.256	4H-Pyran-4-one, 2-ethyl-3-hydroxy-
31.591	2-Propenal, 3-phenyl-
33.956	1,4-Dioxane-2,5-dione, 3,6-dimethyl-, (3S-cis)-
34.042	3H-Pyrazol-3-one, 2,4-dihydro-2,4,5-trimethyl-
34.59	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl
36.707	5-Thiazoleethanol, 4-methyl-
38.875	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl
40.161	1,3-Benzodioxole, 5-(4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-
40.375	Ethyl Vanillin
40.88	Vanillin

8.2 Propiedades de los compuestos del sabor vainilla

G. Funcional	Nombre del Compuesto	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua	Estructura Química
Esteres	Ethyl Acetate	C4H8O2	88.11	78	Soluble	
	Butanoic acid, ethyl ester	C6H12O2	116.16	120	Insoluble	
	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-	C5H10O3	118.13	154	Soluble	
	Butanoic acid, 2-butoxy-1-methyl-2-oxoethyl ester	C11H20O4	216.27	90	Insoluble	
	Maltol	C6H6O3	126.11	170	Insoluble	
	4H-Pyran-4-one, 2-ethyl-3-hydroxy-	C7H8O3	140.14	290	Insoluble	
	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-pentyl-	C10H18O2	170.25	283	Insoluble	
Alcoholes	2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-propyl	C8H14 O2	142.22	238	Insoluble	
	1-Butanol	C4H10O	74.14	117	Soluble	
Cetonas	2,3-Butanedione	C4H6O2	86.09	88	Soluble	
	2-Butanone, 3-hydroxy-	C4H8O2	88.11	148	Soluble	

G. Funcional	Nombre del Compuesto	del	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en agua	Estructura Química
Aldehídos	2-Propenal, phenyl-	3-	C ₉ H ₈ O	132.16	251	Insoluble	
	Ethyl Vanillin		C ₉ H ₁₀ O ₃	166.17	285	Ligeramente soluble	
	Vanillin		C ₈ H ₈ O ₃	152.14	285	Soluble	
	Benzaldehyde		C ₇ H ₆ O	106.12	179	Ligeramente soluble	
Otros	1,3-Dioxolane-2-methanol, dimethyl-	2,4-	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.16	180	Ligeramente soluble	
	1,3-Benzodioxole, (4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-	5-	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.21	234	Ligeramente soluble	
	Benzene, methoxy-4-(1-propenyl)-	1-	C ₁₀ H ₁₂ O	148.2	299	Ligeramente soluble	
Azufrados	Pyrazine, dimethyl-	2,5-	C ₆ H ₈ N ₂	108.14	155	Insoluble	
	3H-1,2,4-Triazole-3-thione, dihydro-	1,2-	C ₂ H ₃ N ₃ S	220.13	SDD	Ligeramente soluble	
	5-Thiazoleethanol, 4-methyl-		C ₆ H ₉ NOS	143.21	272	Ligeramente soluble	

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL (LA) C. LAURA SUSANA MONTIEL SALDAÑA TITULADA: EFECTO DEL PROCESO DE EXTRUSIÓN TERMOPLÁSTICA SOBRE UN SABORIZANTE ENCAPSULADO CON ALMIDONES MODIFICADOS, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 26 DÍAS DEL MES DE JULIO DE 2013.



DR. FERNANDO MARTÍNEZ BUSTOS



DR. PEDRO ALBERTO VAZQUEZ LANDAVERDE



DR. JUAN DE DIOS FIGUEROA CÁRDENAS



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0011980