

**Doctorado en Ingeniería**

**Mención en Ciencia y Tecnología de Alimentos**



**Universidad Nacional  
de Entre Ríos**

**Resumen extendido de Tesis**

**"Modelos matemáticos para la simulación de procesos de obtención de sistemas de transporte de componentes activos en alimentos"**

Doctoranda: Ing. Mercedes C. Rasia

Directora: Dra. Susana E. Zorrilla

Co-director: Dr. Osvaldo D. Tisocco

La producción cítrica es una de las principales actividades económicas de la provincia de Entre Ríos y su epicentro está ubicado al noreste, comprendiendo los departamentos de Concordia, Federación y Colón. La fruta que no alcanza los estándares de calidad para ser comercializada en el mercado en fresco es industrializada. De esta industrialización se obtienen productos como jugos concentrados y aceites esenciales, entre otros. A su vez, la provincia de Entre Ríos es la segunda productora de arroz del país. Esta actividad económica es muy importante, ya que moviliza grandes capitales por tratarse de una producción primaria que es procesada e industrializada dentro de la provincia. Estas dos producciones de importancia regional generan materias primas y subproductos que resultan interesantes para ser aprovechados en el proceso de microencapsulación de compuestos activos. La microencapsulación es un proceso mediante el cual un componente activo es cubierto con otro material. Este proceso previene o retarda los procesos de degradación hasta que el producto es transportado al sitio donde se desea su liberación. Como método de estabilización final de las cápsulas se puede usar la liofilización. Como ésta es una operación costosa, es importante disponer de un modelo de predicción para implementar procesos adecuados.

El objetivo de este trabajo fue obtener modelos matemáticos para la representación de un proceso de encapsulación de componentes activos en alimentos. Para ello se caracterizó el aceite esencial de mandarina verde como material a encapsular; se obtuvo y se caracterizó el almidón de arroz modificado químicamente como material encapsulante; se elaboraron y caracterizaron emulsiones formuladas a partir del aceite esencial y los gránulos de almidón modificado de arroz; se estudió la estabilidad de las emulsiones elaboradas; se obtuvieron modelos matemáticos para predecir las principales variables del proceso de encapsulación seleccionado considerando diferentes configuraciones; y por último, se validaron experimentalmente los modelos matemáticos propuestos para representar el proceso de encapsulación.

Para este estudio se utilizaron las variedades de arroz (*Oryza sativa*) Yeruá PA y Gurí INTA CL cultivadas en la zona de Concordia (Entre Ríos, Argentina). El aceite esencial de mandarina verde se obtuvo de la fruta inmadura mediante el método conocido como FMC.

La caracterización del aceite esencial fue realizada por cromatografía gaseosa. Además se determinaron el índice de refracción y la densidad del aceite esencial siguiendo las normas de la AOAC.

El almidón de arroz se extrajo a partir de la separación alcalina de las proteínas presentes en el arroz. La modificación química se realizó con anhídrido octenil succínico (OSA) mediante una reacción de esterificación en un medio levemente alcalino, con las siguientes condiciones de reacción: concentración de almidón de arroz 30 % p/p, concentración de OSA 3 % p/p (con respecto al peso del almidón), pH 8,5, temperatura 35 °C, tiempo de reacción 4 h. La modificación química fue caracterizada mediante la determinación del grado de sustitución (DS) y la eficiencia de reacción (RE). El almidón modificado y el almidón nativo de las dos variedades de arroz estudiadas fueron caracterizados determinando la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, el tamaño de los gránulos de almidón mediante difracción láser, la temperatura de gelatinización mediante calorimetría diferencial de barrido y las propiedades de pastificación utilizando un analizador rápido de viscosidad.

Las emulsiones Pickering fueron preparadas utilizando un buffer de fosfatos como fase continua y aceite esencial de mandarina verde como fase dispersa. La relación fase dispersa:fase continua fue de 1:2. El almidón modificado se agregó en ocho niveles de concentración: 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500 y 600 mg de almidón por mL de aceite. Para las emulsiones con almidón nativo se trabajó solamente con cuatro concentraciones: 50, 100, 150 y 200 mg por mL de aceite. Las emulsiones Pickering fueron caracterizadas determinando: el índice de emulsificación (IE)

mediante el método de separación gravitacional, la estabilidad mediante la técnica de dispersión múltiple de luz, la distribución del tamaño de las gotas mediante difracción láser, la microestructura de las emulsiones mediante microscopía óptica, el comportamiento reológico mediante ensayos rotacionales y dinámicos, y la estabilidad durante el ciclo de congelación-descongelación.

Las emulsiones que resultaron más estables fueron liofilizadas y se determinó el contenido de humedad remanente para realizar las curvas de secado. Para modelar el proceso de liofilización de los compuestos activos microencapsulados se estudió un modelo sencillo de placa infinita con frente de sublimación definido, en donde el flujo de vapor ocurre a través de la capa seca de material. Con este modelo se determinó el coeficiente de difusión efectivo para el vapor de agua en la matriz encapsulante. Además, se estudió un modelo de liofilización considerando un frente de sublimación distribuido, en donde las ecuaciones de transferencia de materia involucradas fueron resueltas mediante un método de diferencias finitas.

Los aceites esenciales son mezclas complejas de compuestos volátiles. El monoterpeno presente en mayor cantidad para el aceite esencial de mandarina verde fue el D-limoneno (66,21 %) y fue acompañado por el  $\gamma$ -terpineno (21,21 %). Entre los compuestos minoritarios y característicos del aceite esencial de mandarina verde se encontró al N-metil antranilato de metilo (0,77 %). El índice de refracción fue 1,474 y la densidad fue 0,853 kg m<sup>-3</sup>.

El contenido de proteínas presentes en el arroz fue 6,41 y 8,45 % para Yeruá y Gurí, respectivamente. Luego de la extracción del almidón por el método alcalino, el contenido de proteínas residual para Yeruá fue de 0,44 % y para Gurí fue 0,48 %. Estos valores indicaron que el método de extracción aplicado fue adecuado para la separación del almidón a partir del arroz.

El grado de sustitución obtenido para Yeruá fue de 0,0208 y para Gurí 0,0210, y la eficiencia de reacción fue de 69,46 % y 69,86 %, respectivamente. La microestructura de los almidones nativos de ambas variedades presentaron una forma poligonal con los bordes bien definidos y superficies suaves. En los almidones modificados se observaron las superficies de los gránulos ligeramente rugosas y con los bordes menos definidos que sus respectivos almidones nativos. El parámetro D<sub>4,3</sub> no mostró diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) entre las variedades de almidones nativos, presentando un valor de 9,05  $\mu\text{m}$  para la variedad Gurí y 10,40  $\mu\text{m}$  para la variedad Yeruá. Sin embargo, se observó un aumento del tamaño del gránulo de almidón luego de la modificación química. La temperatura de gelatinización de los almidones nativos fue de 67,4 °C y 67,2 °C, mientras que para los almidones modificados fue 65,4 °C y 64,5 °C, para la variedad Gurí y la variedad Yeruá, respectivamente. La viscosidad pico es una medida de la capacidad de retención de agua y del poder espesante de un almidón; se observó una diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) tanto entre las dos variedades de almidones nativos como en los dos almidones modificados.

Se evaluó la capacidad emulsificante de los gránulos mediante la preparación de emulsiones Pickering. Se observó que los almidones nativos resultaron ineficientes para estabilizar las emulsiones, lo que puede deberse a su escasa hidrofobicidad. Las emulsiones se separaron en dos fases inmediatamente después de formadas. En cambio, los gránulos de los almidones modificados de las dos variedades presentaron una mejor capacidad de emulsificación. El IE fue afectado significativamente por todos los factores estudiados: variedad de arroz, concentración de almidón y tiempo de almacenamiento. Se observó que el IE aumentó con el aumento de la concentración de almidón modificado, por lo que el fenómeno de cremado disminuyó. Por encima de la concentración de 300 mg/mL para la variedad Yeruá y por encima de 500 mg/mL para la variedad Gurí, el IE llegó a su valor máximo (1,00) después de 1 h de preparada la emulsión. Con el estudio

de la estabilidad mediante retrodispersión de luz se pudo identificar tres regiones diferenciadas: una región en el fondo del tubo que se corresponde con el almidón que no participó en la formación de la emulsión y sedimentó, una región ubicada en el centro del tubo y fue variando según la concentración de almidón que se corresponde con la fase continua que clarificó debido al cremado de la emulsión, y una región ubicada en la parte superior del tubo que corresponde a la emulsión que cremó. El  $D_{4,3}$  fue afectado significativamente ( $p < 0,05$ ) por todos los factores estudiados: variedad de arroz, concentración de almidón y tiempo de almacenamiento. Este parámetro disminuyó con el aumento en la concentración de almidón. Cuando se utilizó la variedad Yeruá, se obtuvieron emulsiones con tamaños más pequeños, donde el rango de tamaño de partículas estuvo entre 29,9  $\mu\text{m}$  para una concentración de 600 mg/mL y 69,1  $\mu\text{m}$  para una concentración de 50 mg/mL, a 1 h desde su preparación. La observación de la microestructura de las emulsiones Pickering mostró las gotas esféricas de aceite esencial y los gránulos de almidón cubriendo la superficie de las gotas. Los ensayos de fluidez mostraron que las emulsiones estudiadas presentaron un comportamiento pseudoplástico ( $n < 1$ ) y, en algunos casos, presentaron tensión de fluencia ( $\sigma_0$ ). Los valores de  $\sigma_0$  aumentaron con el aumento de la concentración de almidón modificado. Para las emulsiones elaboradas con el almidón modificado de la variedad Yeruá, el módulo de almacenamiento fue mayor que el módulo de pérdida ( $G' > G''$ ) por lo que estas emulsiones Pickering se comportaron como un gel típico.

El coeficiente de difusión efectivo del vapor de agua ( $D'$ ) de las emulsiones se determinó aplicando un modelo matemático de frente de sublimación definido. Los valores de  $D'$  obtenidos para las emulsiones estudiadas estuvieron en el orden de  $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . El valor de los coeficientes se mantuvo en el mismo orden independientemente del espesor de la emulsión, de la concentración de almidón, del tipo de aceite o del estado del almidón modificado.

El modelo matemático que considera un frente de sublimación distribuido permitió simular el proceso de liofilización considerando varias condiciones de operación. Las curvas de secado presentaron una forma sigmoidea que se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos. Además el modelo permite estudiar el comportamiento de variables tales como la presión del vapor de agua, la velocidad del gas, la saturación del hielo y la velocidad de sublimación. Se analizó el efecto de los principales parámetros involucrados como el espesor de la placa liofilizada, la constante de no equilibrio asociada a la velocidad de sublimación, el coeficiente de difusión del vapor de agua, la saturación inicial del hielo y la permeabilidad al vapor de agua. Así por ejemplo, cuando el espesor varió de 3 a 1 mm, el tiempo de liofilización disminuyó un 80 %; cuando la constante de no equilibrio varió de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , el tiempo de liofilización disminuyó un 45 %; cuando el coeficiente de difusión varió de  $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , el tiempo de liofilización disminuyó un 80 %; cuando la saturación inicial del hielo varió de 0,95 a 0,7, el tiempo de liofilización disminuyó un 45 %.

En el presente trabajo, se obtuvieron modelos matemáticos que representaron satisfactoriamente el proceso de microencapsulación de aceite esencial de mandarina verde basado en la liofilización de emulsiones Pickering formuladas con almidón de arroz modificado y que permitieron estimar los valores de los principales parámetros relacionados con la transferencia de materia. La caracterización de los materiales involucrados permitió establecer un conjunto de condiciones adecuadas para un protocolo de formulación desde las materias primas hasta la obtención del material liofilizado. Los resultados de esta Tesis permiten establecer las bases para la profundización del proceso de microencapsulación de materiales sensibles a los efectos térmicos.