

## RETENCIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN LA MICROENCAPSULACIÓN MEDIANTE SECADO POR ATOMIZACIÓN

Jorge A. Pino<sup>1\*</sup>, Madai Bringas-Lantigua<sup>1</sup>, Yojhansel Aragüez<sup>1</sup> y Luis A. Montero<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera al Guatao km 3 ½, La Habana, Cuba.

<sup>2</sup>Facultad de Química. Universidad de La Habana. Cuba.

E-mail: jpino@iiaa.edu.cu

### RESUMEN

La retención de compuestos volátiles del aroma (6-metilcumarina,  $\gamma$ -nonalactona,  $\gamma$ -decalactona y heptanoato de etilo) fue estudiada en sistemas modelos con maltodextrina durante el secado por atomización en un secador Niro Mobile Minor de disco centrífugo. La influencia de las propiedades físico-químicas y de las temperaturas del aire de entrada y salida en la retención fueron evaluadas. A mayor volumen molecular y mayores temperaturas del aire de entrada y salida se favorece una mayor retención. La influencia de estos parámetros se discute de acuerdo a su efecto en la difusión de los compuestos volátiles.

**Palabras clave:** compuestos volátiles, microencapsulación, secado por atomización.

### ABSTRACT

#### Retention of volatile compounds in spray drying microencapsulation

The retention of volatile flavor compounds (6-methylcoumarin,  $\gamma$ -nonalactone,  $\gamma$ -decalactone and ethyl heptanoate) in model systems during spray drying using a centrifugal atomizer Niro Mobile Minor was studied. The influence of physicochemical properties and inlet and outlet air temperatures on the retention of the volatiles were evaluated. High molecular volume and inlet and outlet air temperatures enhance retention. The influence of these parameters is discussed according to their effect on the diffusion of the volatiles.

**Keywords:** volatile compounds, microencapsulation, spray drying.

### INTRODUCCIÓN

La microencapsulación es un procedimiento donde un líquido es empaquetado en partículas sólidas entre 1 y 5 000  $\mu\text{m}$ . Aplicaciones importantes de la microencapsulación en la industria alimentaria incluyen materiales tales como compuestos volátiles del aroma y aceites esenciales. La encapsulación de estos materiales permite su incorporación en forma sólida dado que están protegidos por un caparazón o pared exterior (soporte) contra la evaporación, oxidación y otras reacciones químicas. De esta forma, la calidad sensorial del producto se preserva hasta el momento del consumo con lo que se garantiza un alto valor comercial.

Diferentes procesos se han desarrollado para encapsular compuestos volátiles, dentro de los que se destaca el secado por atomización, con el empleo como soportes de maltodextrinas, gomas y almidones modificados, entre otros (1).

---

\***Jorge A. Pino:** Doctor en Ciencias Técnicas (CNIC, La Habana, 1980) y Doctor en Ciencias (IFAL, La Habana, 2011). Es investigador titular del Dpto. de Aromas del IIIA. Investiga en la química y tecnología del aroma de los alimentos y aceites esenciales.

Para garantizar la calidad sensorial del producto seco, se hace necesario comprender los mecanismos involucrados en la retención de los compuestos volátiles. Esto permite conocer las causas por la que algunos compuestos son más retenidos que otros, causando un desbalance en el aroma y por las que algunos soportes son más eficientes en esta retención. Numerosos estudios han abordado este tema (1-17), en los que se plantea que las condiciones de operación del secador, la naturaleza de los compuestos volátiles y el soporte usado son factores determinantes. Sin embargo, todos estos trabajos tienen la limitación de que se han hecho sin la presencia de algún disolvente como es usual que ocurra cuando se microencapsulan los saborizantes y de esta forma, se desprecia la interacción compuesto volátil-disolvente que puede afectar la volatilidad relativa del compuesto saborizante. La volatilidad relativa es la capacidad de un compuesto para alcanzar la fase gaseosa cuando este es introducido en solución o en una mezcla (11).

En el presente trabajo se estudió la influencia de las temperaturas de secado y la naturaleza química de algunas sustancias volátiles en su retención durante el secado por atomización.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron cuatro compuestos químicos, todos con más de 98 % de pureza: 6-metilcumarina (punto de ebullición 303 °C a 97,7 kPa),  $\gamma$ -nonalactona (pto. eb. 121 a 122 °C a 0,8 kPa),  $\gamma$ -decalactona (pto. eb. 281 °C) y heptanoato de etilo (pto. eb. 188 °C), los que se disolvieron en propilenglicol (Robertet, Grasse, Francia) en concentraciones de 0,2; 8,0; 0,3 y 0,5 % m/m; respectivamente. Se usó maltodextrina DE 12 (IMSA, Guadalajara, México), goma arábiga (Dallant, Barcelona) y agua suavizada mediante resina de intercambio iónico en ciclo sódico (dureza total: 0 mg/L expresado como CaCO<sub>3</sub>).

La mezcla de soportes en base seca (goma arábiga/maltodextrina 1:2 m/m) se disolvió en agua (relación soportes/agua de 1:2 m/m) a temperatura ambiente, se mezcló con agitación mecánica y dejó reposar durante 24 h antes de emulsionar la mezcla de compuestos volátiles en una licuadora comercial por 2 min. Esta emulsión quedó constituida por 35 % de sólidos en base seca, de los cuales correspondieron el 0,14; 0,56; 0,21 y 0,35 % (en base seca) a la 6-metilcumarina,  $\gamma$ -nonalactona,  $\gamma$ -decalactona y heptanoato de etilo, respectivamente.

La emulsión (0,5 kg en cada experiencia) se alimentó a un secador por atomización Mobile Minor (Niro Atomizer Ltd., Copenhagen) de disco centrífugo (3 x 10<sup>4</sup> min<sup>-1</sup>). Se evaluaron temperaturas de entrada del aire entre 150 y 190 °C, así como temperaturas de salida del aire entre 70 y 90 °C; intervalos seleccionados de acuerdo a reportes anteriores (16, 18, 19).

A los productos sólidos se le determinó humedad por el método de destilación azeotrópica con tolueno (20). Los análisis se hicieron por duplicado y los resultados se promediaron.

El contenido total de compuestos volátiles fue determinado, mediante microextracción en fase sólida del espacio de cabeza, a partir de 0,1 g de producto microencapsulado en un vial de 15 mL, al que posteriormente se le adicionaron 7 mL de agua destilada. Se utilizó una fibra de PDMS 100  $\mu$ m y un soporte manual (Supelco, Bellefonte, CA). Las condiciones analíticas fueron: agitación magnética, 100 min<sup>-1</sup>; tiempo de pre-extracción, 10 min; tiempo de extracción, 20 min y temperatura de extracción, 35 °C (21). Los resultados se expresaron en base seca al considerar la humedad de cada muestra. La retención del total de compuestos volátiles y de cada compuesto individual fue calculada teniendo en cuenta el contenido inicial de compuestos volátiles en la emulsión alimentada. Los análisis se hicieron en un cromatógrafo de gases Konik 4000A (Konik, Barcelona) con detector de ionización por llama de hidrógeno y con una columna capilar (25 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) del tipo DB-5 (J & W Scientific, Rancho Cordova, CA). El programa de temperatura fue de 50 °C por 2 min y luego hasta 230 °C a 4 °C/min. Como gas portador se utilizó hidrógeno (1 mL/min). Las temperaturas de inyección y detección fueron 220 y 250 °C, respectivamente. La inyección se hizo en modo splitless con un tiempo de 2 min. En la cuantificación se utilizó el método de estándar externo, con patrones preparados con concentraciones conocidas de los compuestos volátiles disueltos en propilenglicol a 0,1 g de la mezcla de soportes usada. La medición de las áreas de los picos cromatográficos se hizo con el programa EZChrom ver. 6.7 (Konik, Barcelona). Los análisis se hicieron por triplicado y los resultados se promediaron.

El cálculo de las geometrías y optimización de las moléculas estudiadas se hizo mediante el método semiempírico AM1 y el valor del volumen molecular teórico se obtuvo con técnicas de integración numérica de rejillas usando un programa estándar.

La determinación de los modelos con las temperaturas del aire de entrada y salida (factores) se realizó mediante las técnicas de superficie de respuesta. Se utilizó un modelo de diseño factorial de tres niveles (modelo 3<sup>2</sup>). Las variables de respuesta fueron la retención de cada uno de los compuestos volátiles. La adecuación de los modelos obtenidos se evaluó mediante la prueba F-Fisher para  $p \leq 0,05$ . Se utilizó el programa Design-Expert ver. 7.1.5 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La retención del total de compuestos volátiles para cada combinación de temperatura del aire de entrada y salida se muestra en la Fig. 1. La retención se incrementó con el aumento de ambos parámetros operacionales.

Estos resultados están de acuerdo con reportes anteriores (7, 9, 14). La pérdida de compuestos volátiles durante el secado por aspersión es inevitable.

Además de las propiedades del material usado como soporte, las características de los compuestos volátiles, tales como el peso molecular y presión de vapor, tienen una influencia en la retención durante el secado, como ha sido discutido en la literatura (1, 6, 11, 12).

La Fig. 2 muestra el comportamiento para cada uno de los compuestos volátiles. La retención de cada compuesto también se incrementó con el aumento de las temperaturas del aire de entrada y salida, pero no fue igual para todos, con un orden  $\gamma$ -decalactona > heptanoato de etilo >  $\gamma$ -nonalactona > 6-metilcumarina.

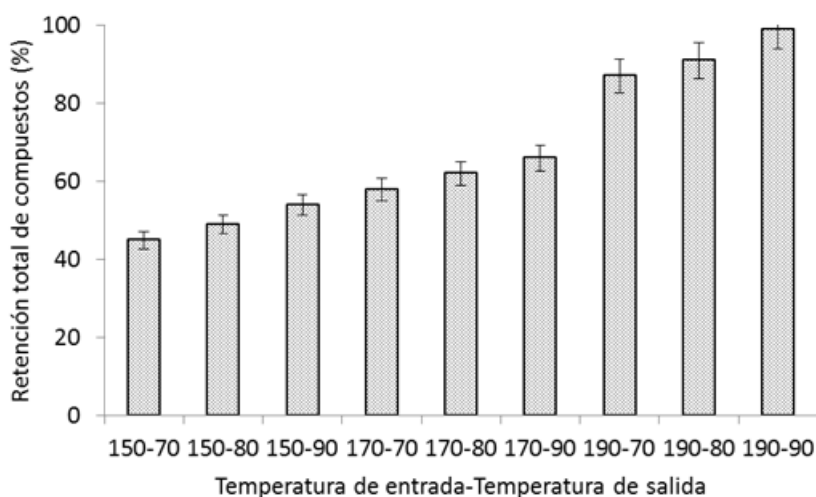


Fig. 1. Retención del total de compuestos volátiles.

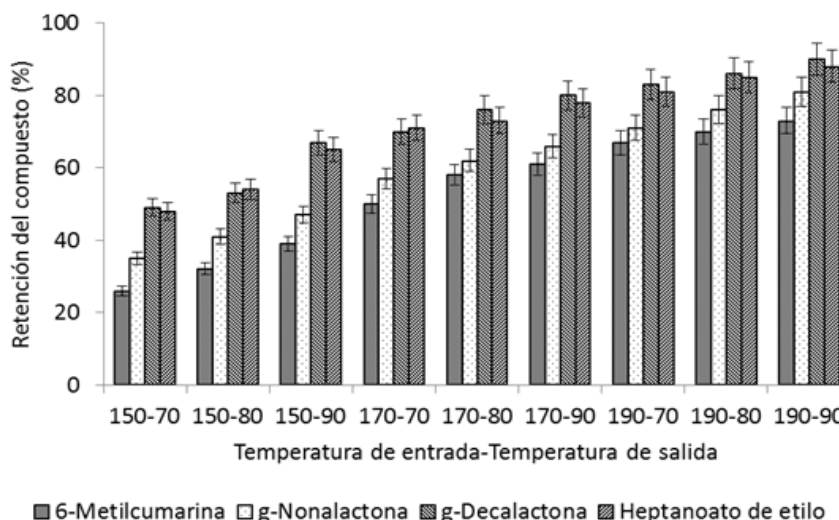


Fig. 2. Retención de los compuestos volátiles evaluados.

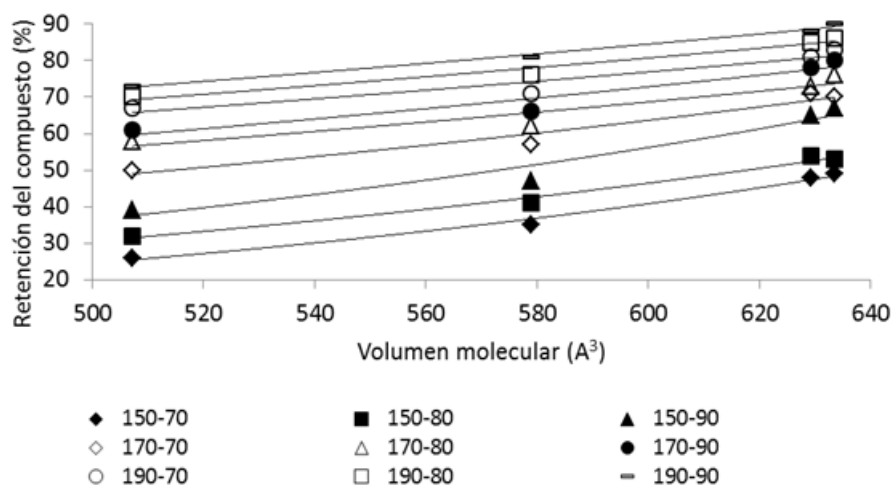
De acuerdo a la teoría de difusión selectiva (2), los coeficientes de difusión del agua y los compuestos volátiles se reducen en la medida que el agua es evaporada. Como resultado de las diferencias en pesos moleculares entre el agua y los compuestos volátiles, la reducción de la difusividad de estos últimos es más pronunciada que la del agua. Una vez que se ha formado la corteza de la partícula, la difusividad de los compuestos volátiles es tan baja que estos son atrapados en la matriz sólida, mientras que el agua puede aún difundirse a través de la pared, que actúa como una membrana selectiva. Por tanto, al aumentar la temperatura del aire de entrada se incrementa la velocidad de formación de la pared por una mayor velocidad de evaporación del agua, lo que trae consigo una mayor retención del compuesto volátil.

La retención de los compuestos volátiles también se incrementó con el aumento de la temperatura del aire de salida. Este parámetro es una función de la temperatura del aire de entrada y la velocidad de evaporación del agua. Alcanzar una alta temperatura del aire de salida por reducción de la evaporación del agua resulta en una mayor retención de compuestos volátiles. Esto es un resultado de la formación rápida de la película debido a una baja humedad en el aire de secado. Esto significa que la temperatura del aire de salida a seleccionar es también un compromiso, pues aunque altos valores mejoran la retención del compuesto volátil, esto causará una disminución de la capacidad de producción. Ade-

más, una alta temperatura del aire de entrada puede contribuir a cambios termoquímicos. Por todo lo anterior, la selección de esta temperatura estará en dependencia de la retención de compuestos volátiles, pero también de la capacidad productiva y la posibilidad de daños térmicos.

El orden de retención observado no está de acuerdo con el orden de sus puntos de ebullición, pero es sabido que las volatilidades relativas del compuesto volátil se corresponden más con este efecto que las propias volatilidades de las sustancias puras. Tampoco existe una relación con el peso molecular del compuesto volátil, pues la 6-metilcumarina y el heptanoato de etilo poseen pesos moleculares muy similares y sus diferencias en las retenciones son significativamente diferentes. Sin embargo, existe una relación exponencial significativa ( $r > 0,90$ ) entre la retención de cada compuesto volátil y su volumen molecular (Fig. 3), lo que confirma que el diámetro molecular es decisivo en la difusividad de las moléculas.

La Tabla 1 reporta los modelos codificados del diseño experimental para la retención de los compuestos volátiles. Los modelos obtenidos fueron altamente significativos ( $p \leq 0,001$ ) y en todos los casos la falta de ajuste no fue significativa, por lo que los modelos pueden ser utilizados para representar el comportamiento de estas variables de respuesta. Ambos factores resultaron significativos y con signo positivo, lo que confirma que la retención se incrementa con su aumento.



**Fig. 3. Retención de los compuestos volátiles en función del volumen molecular.**

**Tabla 1. Modelos codificados del diseño experimental para la retención**

	6-Metilcumarina	$\gamma$ -Nonalactona	$\gamma$ -Decalactona	Heptanoato de etilo
Intercepto	57,96	62,33	75,79	74,54
X <sub>E</sub>	18,83***	17,50***	15,00***	14,50***
X <sub>S</sub>	5,00***	5,17***	5,83***	5,17**
X <sub>E</sub> <sup>2</sup>	-5,88***	-3,50*	-4,88*	-4,63
X <sub>S</sub> <sup>2</sup>	-1,37	-0,50	0,63	0,38
X <sub>E</sub> X <sub>S</sub>	-1,75	-0,50	-2,75	-2,50
R <sup>2</sup>	0,989	0,989	0,976	0,947
F modelo	107,87***	116,55***	49,68***	21,26***
F falta de ajuste	0,41	0,11	1,10	0,17

X<sub>E</sub> y X<sub>S</sub>: temperaturas del aire de entrada y salida codificadas, respectivamente.

\*Valor significativo para  $p \leq 0,05$  \*\*Valor significativo para  $p \leq 0,01$  \*\*\*Valor significativo para  $p \leq 0,001$

## CONCLUSIONES

Este estudio demuestra que el incremento del volumen molecular de los compuestos volátiles y de las temperaturas del aire de entrada y salida tienen una influencia importante en su retención durante la microencapsulación mediante secado por atomización, por lo que en la producción comercial de cada saborizante deberá tenerse en cuenta este hecho para lograr productos con una alta calidad sensorial.

## REFERENCIAS

1. Reineccius, G.A. *Flavor Chemistry and Technology*, Boca Raton, FL., CRC Press, Taylor y Francis Group, 2006.
2. Rulkens, W.H. y Thijssen, H.A.C. *J. Food Technol.* 7: 95-105, 1967.
3. Rulkens, W.H. y Thijssen, H.A.C. *J. Food Technol.* 7: 95-105, 1972.
4. Voilley, A. y Simatos, D. *Retention of aroma during freeze and air-drying. En Food Process Engineering*, Linko, P., Mälkki, Y., Olkku, J., Larinkari, J. (Eds.), London, Applied Sciences, 1980, pp. 371-384.
5. Bangs, W.E. y Reineccius, G.A. *J. Food Sci.* 47:254-259, 1981.
6. Reineccius, G.A.; Anandaraman, S. y Bangs, W.E. *Perfumer & Flavorist* 7(4):1-8, 1982.
7. Rosenberg, M.; Kopelman, I. J. y Talmon, Y. *Int. Fruchtsaft-Union, Wiss. Tech. Komm.* 18:293-304, 1984.
8. Clarke, R.J. *Drying. En Coffee. Technology*, Vol. 2, Clarke, R.J. y Macrae, R. (Eds.), New York, Elsevier Science Publisher, 1987; pp. 147-199.
9. Rosenberg, M.; Kopelman, I.J. y Talmon, Y. *J. Agric. Food Chem.* 38:1288-1294, 1990.
10. Rosenberg, M. y Sheu, T.Y. *Int. Dairy J.* 6:273-284, 1996.
11. Goubet, I.; Le Quere, J.-L. y Voilley, A.J. *J. Agric. Food Chem.* 46:1981-1990, 1998.
12. Ré, M.I. *Drying Technol.* 16:1195-1236, 1998.
13. Gunning, Y.M., Gunning, P.A.; Kemsley, E.K.; Parker, R.; Ring, S.G., Wilson, R.H. y Blake, A. *J. Agric. Food Chem.* 47:5198-5205, 1999.
14. Liu, X.-D.; Furuta, T.; Yoshii, H. y Linko, P. *Food Sci. Technol. Res.* 6(4):335-339, 2000.
15. Reineccius, G.A.; Liardon, R. y Liu, X.-D. The retention of aroma compounds in spray dried matrices during encapsulation and storage. *En Flavor Research at the Dawn of the Twenty-First Century*, Paris, Lavoisier, 2003, pp. 3-8.
16. Soottitantawat, A.; Yoshii, H.; Furuta, T.; Ohkawara, M. y Linko, P. *J. Food Sci.* 68:2256-2262, 2003.
17. Jafari, S.M.; Assadpoor, E.; He, Y. y Bhandari, B. *Drying Technol.* 26:816-835, 2008.
18. Bringas-Lantigua, M.; Expósito-Molina, I.; Reineccius, G.A.; López-Hernández, O. y Pino, J. *Drying Technol.* 29:520-526, 2011.
19. Bringas-Lantigua, M.; Valdés, D. y Pino, J. *Int. J. Food Sci. Technol.* 47:1511-1517, 2012.
20. Baranauskienė R., Bylaitė E., Žukauskaitė J. y Venskutonis R.P. *J. Agric. Food Chem.* 55:3027-3036, 2007.
21. Ruíz-García, Y.; Pino, J.; Lami, L. y Martínez-Pérez, Y. *Food Anal. Meth.* 8:2228-2234, 2015.