

# CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS CO-CRISTALIZADOS DE SACAROSA MEDIANTE RAYOS X Y DSC

Lorena Deladino<sup>1\*</sup>, Alba Navarro<sup>1</sup> y Miriam Martino<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET, Fac. Ciencias Exactas, Argentina

<sup>2</sup>Dpto. Ing. Qca, Fac. Ingeniería, (UNLP), 47 y 116, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina.

E-mail: [loredeladino@gmail.com](mailto:loredeladino@gmail.com)

## RESUMEN

El objetivo del trabajo fue caracterizar mediante las técnicas de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM), productos co-cristalizados en una matriz de sacarosa. En dichos productos se incluyeron minerales, lactato de calcio, sulfato de magnesio y un extracto liofilizado de yerba mate (*Ilex paraguariensis*). Las técnicas estudiadas permitieron comparar las estructuras de los distintos productos y el estado de hidratación de las sales luego del proceso. Los productos co-cristalizados presentaron la estructura cristalina básica del control de sacarosa. En el caso de las sales minerales, la deshidratación debido al proceso de co-cristalización fue parcial.

**Palabras clave:** encapsulación, co-cristalización, yerba mate, sales minerales, calorimetría diferencial de barrido, rayos X.

## ABSTRACT

**Co-crystallized products with sucrose characterized by X-rays and DSC**

The objective of the work was to characterize through X-rays, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), co-crystallized products within a sucrose matrix. These products contained mineral salts, calcium lactate, magnesium sulphate and a lyophilized yerba mate extract (*Ilex paraguariensis*). The studied techniques allowed comparing the structure of the different products and the hydration state of the salts after the process. The co-crystallized products showed the basic crystalline structure of control sample of sucrose. In the case of the minerals, dehydration was not totally accomplished since different salt hydrate structures were detected.

**Key words:** encapsulation, co-crystallization, yerba mate, mineral salts, differential scanning calorimetry, X-rays.

## INTRODUCCIÓN

La co-cristalización es un proceso de encapsulación en el cual un ingrediente activo es incorporado en una solución supersaturada de sacarosa con calentamiento, hasta alcanzar la cristalización simultánea de ambos componentes (1). Sin embargo, estudios en co-cristalizados de miel, glucosa y fructosa demostraron que el segundo ingrediente puede encontrarse en un estado amorfo (2).

\*Lorena Deladino: Licenciada en Ciencia y Tecnología de Alimentos, 2005. Ha publicado numerosos artículos en revistas internacionales y libros. Ha asistido a Congresos Nacionales e Internacionales. Es docente en la cátedra de Diseño de Experimentos de la Facultad de Ciencias Exactas y en la cátedra Propiedades fisicoquímicas y funcionales de los alimentos, de la Facultad de Ciencias Agrarias (Universidad Nacional de Mar del Plata), Argentina.

Así, la cristalización del componente activo podría tener lugar durante el almacenamiento dependiendo de las condiciones de humedad y temperatura (3,4).

La yerba mate contiene antioxidantes que pueden proteger al organismo contra el daño ocasionado por los radicales libres y las enfermedades degenerativas. El proceso de co-cristalización, además de proteger estos antioxidantes, evita la absorción de agua durante el almacenamiento del extracto liofilizado, facilitando así su manipulación (5).

El calcio y el magnesio son minerales muy utilizados en la fortificación de alimentos, sin embargo, su gusto amargo o metálico limita su aplicación en estos productos. Además, en el caso del lactato, existe una limitación extra debido a su escasa fluidez. Estudios previos han demostrado que la encapsulación con sacarosa mejora sus propiedades de palatabilidad y fluencia, entre otras (5).

El objetivo del trabajo fue caracterizar productos co-cristalizados con diferentes ingredientes activos (yerba mate, lactato de calcio y sulfato de magnesio) a través de las técnicas de DSC, rayos X y SEM.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales empleados fueron: azúcar comercial (Ledesma, Argentina), sales minerales: sulfato de magnesio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) de grado alimentario (Parafarm, China) y lactato de calcio ( $CaC_6H_{10}O_6 \cdot 5H_2O$ ) de grado alimentario (Parafarm, China) y un liofilizado de yerba mate obtenido en nuestro laboratorio a partir de la extracción acuosa de yerba mate comercial (La Merced, Las Marías, Corrientes, Argentina). Se preparó un jarabe de sacarosa de 71,5 % m/m en un recipiente metálico y se sometió a calentamiento con agitación constante. Una vez que se observó la aparición de turbidez en el jarabe, lo cual indica el comienzo de la cristalización, se agregó rápidamente el ingrediente activo sin interrumpir la agitación: 5 g de sulfato de magnesio, 2 g de lactato de calcio ó 0,7 g del extracto antioxidante, en todos los casos agregados sobre la base de 100 g de sacarosa. Luego del agregado del componente activo, se retiró el calentamiento y se continuó la agitación a temperatura ambiente hasta obtener un producto sólido. La máxima temperatura alcanzada durante el

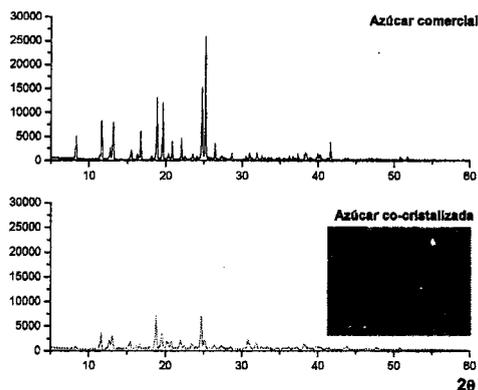
proceso fue de 140 °C. El producto co-cristalizado se trasvasó a un cristizador de vidrio y se mantuvo 24 h en desecador. Transcurrido este tiempo se procedió al secado en estufa (60 °C), y luego al molido y tamizado del producto final. Una muestra con sacarosa sin el agregado de componente activo fue procesada de la misma forma (control).

Se estudió el comportamiento térmico por DSC (Polymer Laboratories, Reino Unido), utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 50 a 300 °C. El análisis de la estructura cristalina de los co-cristalizados se llevó a cabo por difracción de rayos X (X'Pert PRO, Holanda) a 40 kV, 40 mA,  $2\theta$  entre 5 y 60 °C. Las muestras de las sales fueron secadas en estufa con vacío a 60 °C previo al análisis de rayos X. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con las bases de datos disponibles. La observación microscópica se realizó en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-6360LV (Japón). Para esta evaluación, las muestras se colocaron sobre una cinta doble faz adherida al portamuestra, fueron recubiertas por un baño de oro y luego analizadas bajo un voltaje de 10 kV.

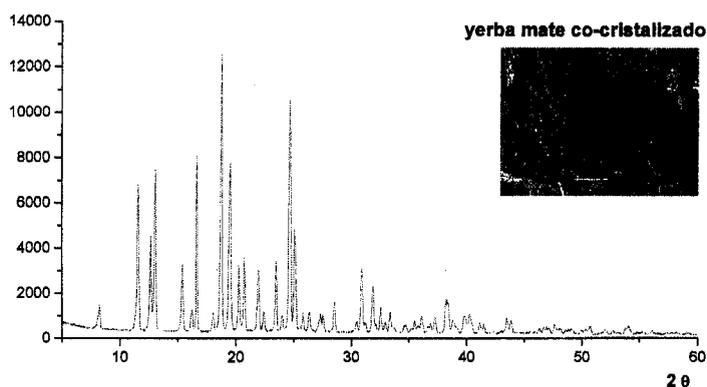
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 refleja que los patrones de difracción de rayos X de las muestras del azúcar comercial (sin co-cristalizar) y del azúcar co-cristalizado sin el agregado de agente activo, no mostraron diferencias en la posición de los picos. Las Figs. 2 y 3 muestran que todos los co-cristalizados con el ingrediente activo poseen la estructura cristalina de la sacarosa.

La Fig. 2 muestra que el extracto liofilizado de yerba mate co-cristalizado no contribuye con otro tipo de cristal a la estructura del aglomerado. En cambio, la Fig. 3 refleja que en el caso de los minerales encapsulados, la presencia de los mismos se denota mediante algunos picos característicos de los distintos hidratos de las sales encapsuladas. Con respecto a las micrografías SEM, en el caso del extracto co-cristalizado, se observa una red cubriendo los cristales que evidencia la presencia del extracto en la matriz (Fig. 3) que no estaba presente en la muestra control de sacarosa co-cristalizado (Fig. 1b).



**Fig. 1. Espectros de difracción de rayos X de azúcar comercial y co-cristalizada sin agregado de componente activo. Der. Abajo: fotografía SEM de azúcar co-cristalizada, escala: 50 μm.**



**Fig. 2. Espectros de difracción de rayos X de co-cristalizados de yerba mate. Der. arriba: fotog SEM de la misma muestra. Escala: 50 μm.**

Las Fig. 3a y 3b muestran los patrones de difracción del lactato de calcio control y co-cristalizado, observándose cristalinidad sólo en la muestra co-cristalizada. Según estudios realizados, la sal pentahidratada del lactato de calcio presenta un alto grado de cristalinidad, mientras que la sal anhidra es amorfa (6). En el presente estudio, la muestra control fue previamente deshidratada en estufa por lo que no se evidenció la presencia de cristales (Fig. 3a). A diferencia de lo esperado, la aparición de picos luego del proceso de co-cristalización revelaría que la sal de calcio no alcanzó una deshidratación total durante este proceso. La muestra co-cristalizada presentó picos característicos de la sal anhidra y de la pentahidratada (Fig. 3b), por lo que el producto final co-cristalizado podría contener una

mezcla de ambas formas salinas. Por otro lado, en las micrografías SEM de la sal co-cristalizada, se observa una superficie lisa, con hebras, lo cual concuerda con otros autores (6) que hallaron una estructura similar para la sal pentahidratada (Fig. 3b).

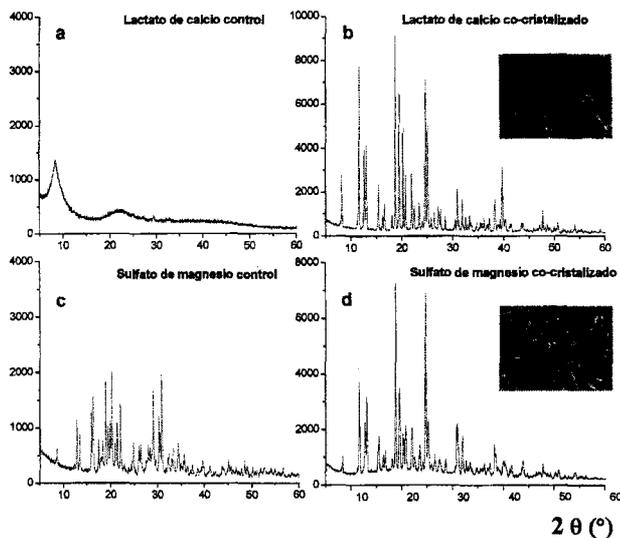
Del análisis de los picos de difracción surge que el  $Mg_2SO_4$  mostró un mayor grado de cristalinidad en el control que en el producto co-cristalizado (Fig. 3c y 3d). Otros autores (7), estudiando el proceso de deshidratación del  $Mg_2SO_4$  heptahidratado, encontraron que durante el calentamiento se producen deshidrataciones sucesivas que conducen a diferentes formas hidratadas de la sal. En el presente estudio, el secado en estufa a 60 °C (muestra control) mostró un estado de deshidratación correspondiente en su mayoría a la forma

trihidratada de la sal. De acuerdo a la literatura (7), esta forma, se descompone a 115 °C (temperatura similar a la máxima alcanzada en el proceso de co-cristalización) en una mezcla que contiene los mono- y dihidratos de la sal. Esto concuerda con lo observado en el patrón de difracción (Fig. 3b), pues la mayoría de los picos corresponden al estado monohidratado. En la micrografía SEM correspondiente al co-cristalizado de  $Mg_2SO_4$  (Fig. 3d), puede observarse que la superficie es más brillante y posee cristales de forma cúbica, bien definida respecto al control de sacarosa co-cristalizada (Fig. 1).

La Fig. 4 muestra que en relación al comportamiento térmico de las muestras, tanto el azúcar comercial como el co-cristalizado presentaron dos transiciones con valores de temperatura de pico de alrededor de 190 y 235 °C, respectivamente. Sin embargo, en el azúcar co-cristaliza-

do se observó un tercer pico a 255 °C, el cual también se encuentra, con algunas variaciones, en los demás productos co-cristalizados. Estos valores fueron coincidentes con los reportados en un estudio anterior (4). Al analizar los productos co-cristalizados, las mayores diferencias en cuanto a temperatura de pico y calor de fusión respecto al control, se registraron en los co-cristalizados de minerales, mientras que el extracto de yerba mate sólo mostró diferencias en la magnitud del calor de fusión. A través de comparaciones con trabajos realizados sobre las sales puras (7, 6), estas diferencias podrían atribuirse a las transformaciones entre los distintos hidratos que presentan el sulfato de magnesio y el lactato de calcio.

Los productos co-cristalizados obtenidos podrían ser utilizados como endulzantes fortificados o como ingredientes para suplementar alimentos elaborados.



**Fig. 3.** Espectros de difracción de rayos X de: a) y c): sales control; b) y d): productos co-cristalizados de las sales, con sus respectivas fotografías SEM. Escalas: b) 5  $\mu m$ , y d): 20  $\mu m$ .

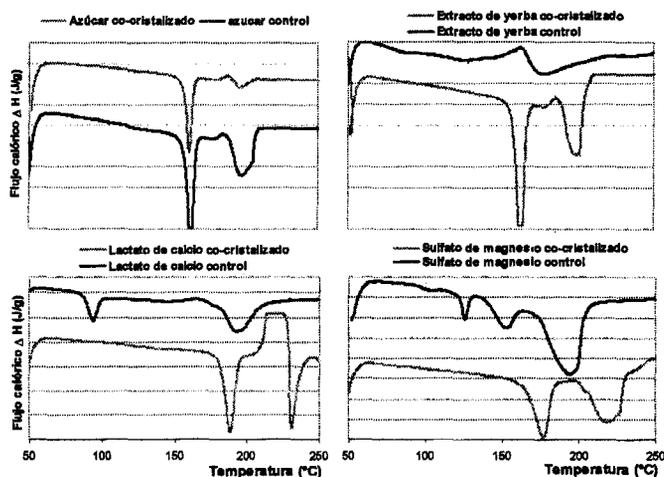


Fig. 4. Termogramas de compuestos activos puros y co-cristalizados.

## CONCLUSIONES

Las técnicas empleadas permitieron caracterizar la microestructura de los productos co-cristalizados. Mediante rayos X se pudo observar que el tipo de estructura cristalina de las sales se modificó durante el proceso de co-cristalización, obteniéndose deshidrataciones parciales que también se evidenciaron en los termogramas de DSC.

## REFERENCIAS

- (1) Hartel, R. *Food Technol.*, 11: 99-107, 1993.
- (2) Maulny, A.; Beckett, S. y Mackenzie, G. *J. Food Sci.*, 70: 567-572, 2005.
- (3) Bhandari, B.; Datta, N.; D'Arcy, B. y Rintoul, G. *Lebensmittel-Weissenchaft uUnd-Technologie*, 31: 138-142, 1998.
- (4) Bhandari, B. y Hartel, R. *J. Food Sci.*, 67, 1797-1802, 2002.
- (5) Deladino, L.; Anbinder, P.; Navarro, A. y Martino, M. *J. Food Eng.*, 80: 573-580, 2007.
- (6) Sakata, Y.; Shiraishi, S. y Otsuka, M. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 46: 135-141, 2005.
- (7) Paulik, J.; Paulik, F. y Arnold, M.. *Thermochimica Acta*, 50: 105-110, 1981.