

Encapsulación de ácido fólico en matrices poliméricas diferentes

Florencia Veloso, Patricia Della Rocca

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química, Grupo IDETQA, Medrano 951 (C1179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

patriciadellarocca@hotmail.com

Recibido el 15 de junio de 2015, aprobado el 20 de julio de 2015

Resumen

La harina de arroz, empleada asiduamente por la población celíaca, no es actualmente en nuestro país enriquecida con nutrientes como el hierro, el cinc y las vitaminas. Sin embargo, este método se ha implantado en muchos países por iniciativa de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Un proceso adecuado de microencapsulado permite proteger cada uno de estos nutrientes de la oxidación, humedad y la exposición a la luz, y/o para enmascarar sus aromas o sabores desagradables. Un estudio completo puede incluir también la evaluación del material de encapsulamiento que mejore la biodisponibilidad de estos micronutrientes en el organismo humano. En este trabajo se muestra la caracterización de la harina de arroz usada como base y los resultados obtenidos a partir del encapsulamiento de ácido fólico por dos métodos: secado por atomización o *spray* y gelificación iónica y empleando dos polímeros de recubrimiento en cada caso: goma arábiga y alginato de calcio, respectivamente.

PALABRAS CLAVE: MICROENCAPSULACIÓN - SECADO POR ATOMIZACIÓN - GELIFICACIÓN IÓNICA

Abstract

The rice flour, often employed by celiac population, is not in our country yet fortified by nutrients (like iron, zinc or vitamins) addition. However, this method is applied in many other countries as an initiative taken by World Health Organization (WHO).

A proper microencapsulation process allows protecting each one of the said nutrients from oxidation, moisture and light exposure damages and/or masking their unpleasant aromas and flavors. Also it involves the ability of an encapsulation medium to improve the bioavailability of micronutrients in human organisms.

In this article chemical and physical characteristics of the rice flour base are shown. Also, the results of two folic acid encapsulation methods: spray or atomizer drying and ionic gelation are presented. Two different polymeric coatings were tested, gum Arabic and calcium alginate, respectively.

KEYWORDS: MICROENCAPSULATION - SPRAY DRYING - IONIC GELATION

Introducción

La encapsulación es el recubrimiento de componentes activos, como vitaminas, minerales, antioxidantes, aceites esenciales, pigmentos, prebióticos, microorganismos como probióticos, enzimas, etc. que integran el núcleo y que pueden encontrarse en estado sólido, líquido o gaseoso mediante cápsulas consistentes en diferentes polímeros que liberan su contenido de manera controlada bajo determinadas condiciones. En el caso de vitaminas y minerales es importante su protección, no sólo para preservar su valor nutricional sino también para enmascarar los aromas y sabores desagradables. La matriz polimérica o capa externa genera un ambiente capaz de controlar su interacción con el exterior. El polímero más adecuado dependerá de sus características químicas y del entorno en el cual son incorporados. La encapsulación es una técnica que actúa como barrera retardando las reacciones químicas entre el componente recubierto y el ambiente exterior. Se puede llevar a cabo a través de procesos químicos o mecánicos. Entre los procesos químicos se encuentran: la coacervación, la polimerización interfacial, la gelificación iónica, el encapsulado con liposomas y la inclusión molecular. Entre los procesos mecánicos están las técnicas de co-cristalización, enfriamiento por *spray*, recubrimiento por lecho fluidizado, extrusión y el secado por atomización o por *spray*, siendo esta última la más utilizada hasta el momento en la industria alimenticia por su menor costo (Madene y col., 2006).

Shahidi y Han (1993) propusieron seis razones para aplicar la microencapsulación en la industria alimenticia:

1. Reducir la reactividad del núcleo con los diferentes efectos ambientales como la humedad, la oxidación, la acción de la luz, etc.
 2. Disminuir la velocidad de transferencia del componente activo que forma parte del núcleo hacia el exterior.
 3. Promover un fácil manejo o manipulación.
 4. Controlar la liberación del material del núcleo.
 5. Enmascarar aromas o sabores desagradables.
 6. Diluir el material del núcleo cuando éste deba ser usado sólo en pequeñas cantidades.
- Los biomateriales encapsulantes comúnmente utilizados son carbohidratos, celulosas, gomas, proteínas y lípidos. En la Tabla 1 se presentan las características principales de algunos de ellos. Los mismos pueden emplearse en forma individual o combinados con otros materiales, a fin de generar sinergias favorables (Goh y col., 2012; Wandrey y col., 2010).

Los hidrocoloides son empleados como matriz debido a su capacidad para absorber agua, fácil manipulación e inocuidad. Además de comportarse como gelificantes y estabilizantes. En el proceso de gelificación iónica se suele usar el alginato.

El alginato es un polisacárido lineal proveniente de algas marinas constituido por dos monómeros en su estructura, el ácido α -L-gulurónico (G) y el ácido β -D-manurónico (M) que se distribuyen constituyendo homopolímeros o heteropolímeros. La distribución de sus monómeros en la cadena polimérica como la carga y volumen de los grupos carboxílicos otorgan al gel de la matriz características de flexibilidad o rigidez dependiendo del contenido en ácido α -L-gulurónico (G). En presencia de iones divalentes como el

Material de recubrimiento	Características
Maltodextrina	Formador de película
Sólidos de jarabe de maíz	Formador de película
Almidón modificado	Muy buen emulsionante
Goma arábica	Emulsionante, formador de película
Celulosa modificada	Formador de película
Gelatina	Emulsionante, formador de película
Ciclodextrina	Emulsionante, encapsulante
Lecitina	Emulsionante
Proteína de suero	Buen emulsionante
Grasa hidrogenada	Barrera al oxígeno y a la humedad

Tabla 1. Materiales de recubrimiento de cápsulas y sus características principales (Madene, 2006)

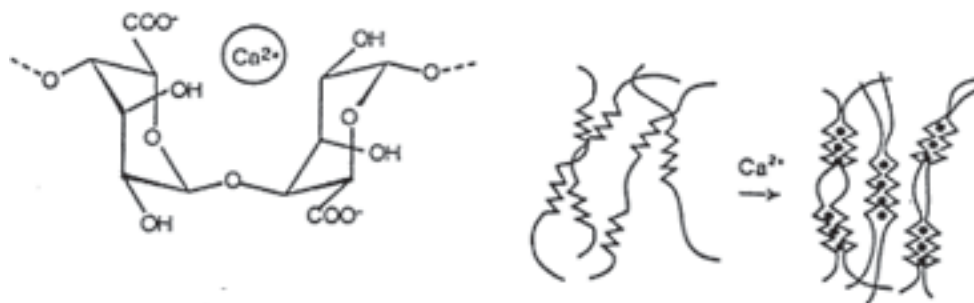


Fig. 1. Uniones α (1 \rightarrow 4) entre moléculas y uniones de cadenas de alginato con iones calcio divalentes (los puntos negros representan estos cationes)

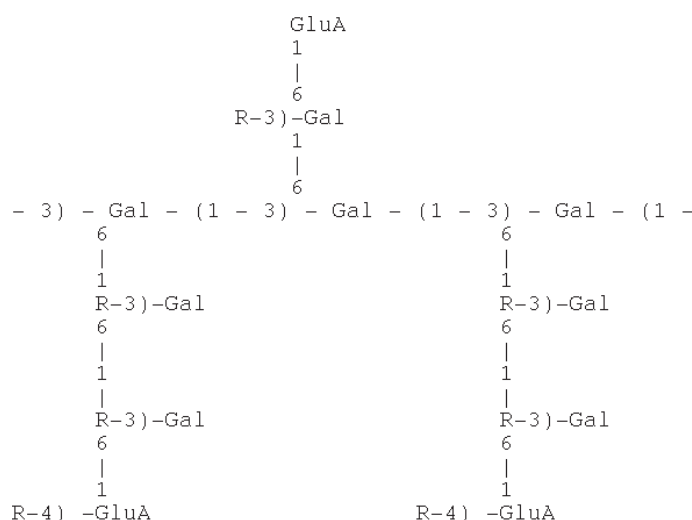


Fig. 2. Estructura de la goma arábica. Gal es D-Galactopiranososa, GluA es ácido B glucurónico y R pueden ser residuos de arabinosa, ramnosa, galactosa y ácido glucurónico

calcio producen una solución espesa con aspecto de gel. El gel se forma por acción de varias cadenas situadas de manera paralela en las que se alojan iones divalentes en sus huecos. Cuanto más grande es el radio iónico más rígida resulta la estructura. El magnesio con radio iónico bastante menor que el del calcio y el del estroncio no logra formar un gel. Estas estructuras se denominan cajas de huevos por su similitud con ellas, tal como puede apreciarse en la Figura 1.

La goma arábica es un exudado gomoso obtenido de varias especies de árboles de Acacia, de la familia de las Leguminosas. Es también conocida como goma acacia, de Turquía o de Senegal.

La goma arábica existe en la naturaleza como una sal neutra o ligeramente ácida de un polímero compuesto por unidades de B galactopiranososa unida a través de uniones beta 1-3 con cadenas terminadas en residuos de ácido

glucurónicos o 4-o-metilglucurónico como se observa en la Figura 2. La hidrólisis produce 4 azúcares principales: D-galactosa, L-ramnosa, L-arabinosa y D- ácido glucurónico.

El núcleo de las cápsulas puede estar compuesto por uno o varios ingredientes y la pared o el recubrimiento o la también denominada matriz podría estar integrada por una única capa o multicapas.

El núcleo podría ser un material cristalino, una emulsión, una suspensión de sólidos o una suspensión de micropartículas de menor dimensión que la que las contiene. Los tamaños y las formas de las micropartículas dependen de los materiales y los métodos que se utilizan para prepararlas.

Los diferentes tipos de microcápsulas se producen a partir de una amplia variedad de materiales de pared (monómeros y/o polímeros) y por



Fig. 3. Diferentes tipos de atomizadores: de izquierda a derecha: centrífugos, boquilla a presión y boquilla neumática

Atomizador	Tamaño de partícula (μm)
Discos Rotatorios	1-600
Boquillas de Presión	10-800
Boquillas Neumáticas	5-300

Tabla 2. Tipos de atomizadores y los tamaños de partículas producidos

distintas técnicas de microencapsulación (Desai y Park, 2005; Gibbs y col., 1999; Gouin, 2004; King, 1995). El secado por atomización, uno de los más comunes, se empleó por primera vez en 1930 para preparar los primeros microencapsulados de aromas en el que se utilizaba goma arábica como material de pared. Se trata de una operación unitaria en la que un producto líquido se atomiza en una corriente de gas caliente para obtener instantáneamente un polvo. Generalmente se emplea aire o un gas inerte como el nitrógeno. En el secado por atomización el polvo que se produce resulta de un tamaño de partícula que depende del material de alimentación y de las condiciones de operación.

Existen distintos tipos de atomizadores (Figura 3):

1. Centrífugos: El líquido entra por el centro del atomizador constituido por un cilindro redondo y egresa del mismo por el borde en forma de una nebulización homogénea de gotitas.
2. Boquilla a presión: El líquido es impulsado a elevada presión (700-200 kPa) a través de una pequeña abertura. De esta manera se genera una nebulización de gotas de líquido.
3. Boquilla neumática: Se logra la aspersion del líquido mediante aire u otro gas a elevada velocidad que se pone en contacto directo con la alimentación.

La Tabla 2 presenta los tamaños de partícula típicos obtenidos con los diferentes atomizadores

o aspersores (Filková y col., 2006)

Si bien la velocidad y el tiempo requerido para el secado depende del tamaño de partícula, también son función de la temperatura del aire de secado y del coeficiente de transferencia de calor.

La elección de la configuración del atomizador depende de la naturaleza y viscosidad de la alimentación y de las características deseadas del producto seco. El tamaño de la partícula formada aumenta con un incremento del caudal de la alimentación. Además el tamaño de partícula aumenta cuando son mayores la viscosidad y la tensión superficial del líquido.

La corriente de fluido caliente puede direccionarse en el mismo sentido en que es atomizado el líquido (cocorriente) o en sentidos opuestos (contracorriente). La temperatura del aire caliente de entrada se encuentra en un rango de temperatura entre 150-220 °C, la evaporación del agua ocurre instantáneamente. Sin embargo, la principal ventaja del proceso en contracorriente es que consume menos energía y por consiguiente es más económico que el cocorriente. Si bien, las temperaturas alcanzadas son altas, los tiempos de proceso son muy cortos, por consiguiente puede trabajarse con materiales sensibles al calor (Ángeles, 2009).

Durante el contacto de las gotitas de líquido con el aire caliente, se establece un balance de

temperatura y de presiones parciales de vapor entre el líquido y el gas. La energía es transferida desde el aire caliente hacia el producto como resultado de la diferencia de temperatura mientras que el agua se transfiere en la dirección opuesta debido a la diferencia de presión de vapor, la que es superior en el líquido que en el gas caliente.

La aplicación del proceso de secado *spray* involucra cuatro etapas básicas:

1. Formación de una emulsión fina y estable del material del núcleo en la solución de la pared. La mezcla formada por el material del núcleo, usualmente de naturaleza hidrofóbica, se dispersa en la solución del material de pared o recubrimiento con el cual es inmiscible.
2. Homogeneización de la dispersión con o sin la adición de emulsionante.
3. Atomización de la emulsión.
4. Deshidratación de las partículas atomizadas.

La viscosidad de la emulsión y la distribución del tamaño de partícula tiene efectos significativos en la microencapsulación por secado *spray*. La viscosidad alta produce la formación de gotas más grandes que afectan adversamente el secado por atomización (Rosenberg y col., 1990). La retención de material de núcleo durante la microencapsulación mediante secado por atomización depende de la composición y las propiedades de la emulsión y de las condiciones de secado. Los principales factores en el secado *spray* a optimizarse son: la temperatura de la alimentación, la temperatura del aire caliente de entrada y de salida (Liu y col., 2004). La temperatura de la alimentación modifica la viscosidad

de la emulsión, su fluidez y por consiguiente la capacidad de ser homogéneamente atomizada.

Por ello un incremento de la temperatura de alimentación ocasiona una disminución en la viscosidad y en el tamaño de las gotas pero temperaturas muy altas pueden producir volatilización o degradación de algunos componentes sensibles al calor. El caudal de alimentación se ajusta para que cada gota atomizada alcance el nivel de secado deseado antes de entrar en contacto con la superficie de la cámara. La temperatura del aire de entrada es directamente proporcional a la velocidad de secado de la microcápsula y al contenido final de agua. Cuando la temperatura de entrada del aire es baja, la velocidad de evaporación produce microcápsulas con membranas de alta densidad, mayor contenido de agua, baja fluidez y mayor facilidad para aglomerarse. El objetivo principal de este trabajo fue encapsular al ácido fólico en distintas matrices poliméricas, para protegerlo de las condiciones ambientales y facilitar su biodisponibilidad en el organismo. En esta primera etapa se trabajó con dos polímeros: goma arábiga y alginato de calcio y dos técnicas diferentes de encapsulación: secado *spray* y gelificación iónica, respectivamente.

Parte Experimental

Microcápsulas de ácido fólico como componente activo en goma arábiga como matriz

Se realizaron dos experiencias en secador *spray* en las condiciones indicadas en la Tabla 3.

Experiencia	1	2
Temperatura del aire de entrada (°C)	150	165
Caudal de alimentación	20	25
Concentración de ácido fólico en la alimentación (% m/m)	0,05	0,05
Concentración del material de pared (goma arábiga) (% m/m)	0,09	0,09
Caudal de aire (l/h) en condiciones normales de presión y temperatura	1052	1052

Tabla 3. Condiciones de Operación de las experiencias de secado *spray* 1 y 2

En la Figura 4 se presenta el esquema de equipo de secado por atomización o *spray*, marca Büchi Mini Spray Dryer- Modelo B-290 y en la Figura 5 una foto del equipo usado.

1. Boca de aspiración que produce la entrada de aire. Consta de una resistencia que permite el calentamiento del aire y de esta manera modifica la temperatura del aire de entrada.
2. Entrada de corriente de aire estabilizada a la cámara de secado y a la boquilla que produce la aspersión de la emulsión líquida.
3. Cámara de secado que recoge el producto atomizado proveniente de la boquilla.
4. Ciclón para separar el producto (polvo) de la corriente de aire. Debajo se halla el recipiente de recolección del producto.
5. Filtro que evita que el aire expulsado a la atmósfera arrastre polvo.
6. Aspirador que genera la entrada de aire necesaria para el secado.

Microcápsulas de ácido fólico como núcleo en alginato de calcio como matriz

También se llevó a cabo la microencapsulación

del ácido fólico con alginato de calcio mediante la técnica de gelación o gelificación iónica. El esquema del procedimiento se detalla en la Figura 6.

El método de gelificación iónica consiste en suspender el compuesto que se va a encapsular en una solución acuosa de alginato sódico, adicionando esta mezcla, mediante goteo, sobre una solución de cloruro cálcico, que se encuentra sometida a una velocidad de agitación adecuada. Al entrar la gota de alginato sódico en contacto con el calcio, se produce la gelificación instantánea de la misma. La reacción que se produce es la siguiente:



Se preparó una solución acuosa de alginato de sodio al 2 % m/m y se suspendió en esta solución el ácido fólico en una concentración del 0.025% m/m. Con jeringa y aguja se goteó la solución de alginato de sodio con el principio activo sobre una solución del cloruro cálcico al 5 % m/m, siempre bajo agitación magnética

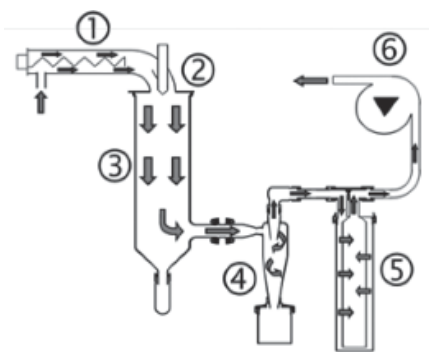


Fig. 4. Esquema del equipo de secado por atomización o *spray*



Fig. 5. Foto de equipo de secado *spray*

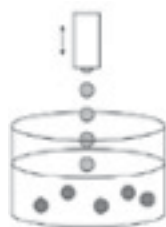


Fig. 6. Equipo para producir microcápsulas por gelificación iónica

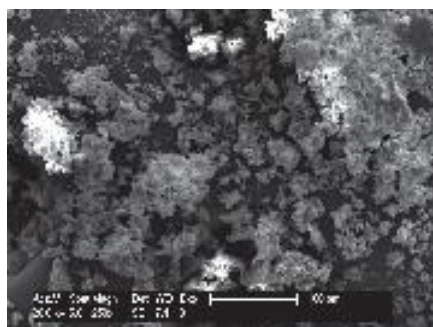


Fig. 7. Fotomicrografía correspondiente a las microcápsulas de ácido fólico y goma arábica en las condiciones de operación del secador *spray* 1

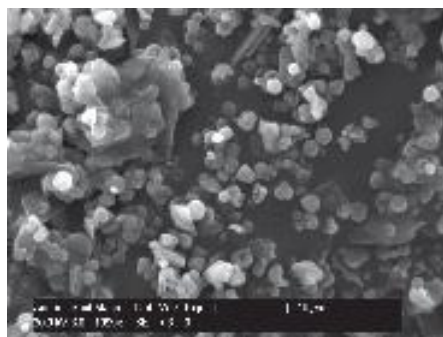


Fig. 8. Fotomicrografía correspondiente a las microcápsulas de ácido fólico y goma arábica en las condiciones de operación del secador *spray* 2

(700 rpm). Al finalizar el goteo, se filtraron las cápsulas y se enjuagaron con agua para arrastrar los restos de iones calcio de su superficie. Finalmente se secaron en estufa a 65°C hasta peso constante.

Se observaron las microcápsulas en un microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505 y se obtuvieron las fotomicrografías correspondientes. Los datos que figuran al pie de las fotomicrografías indican de izquierda a derecha: el voltaje de trabajo, la magnificación y el valor del segmento en micrones.

Resultados y Discusión

En las condiciones de la experiencia de secado *spray* 2 se trabajó a una mayor temperatura de entrada al secadero con el propósito de disminuir la humedad del producto final y evitar la aglomeración de las microcápsulas que se produce en la experiencia 1, como puede observarse en las fotomicrografías (Figuras 7 y 8). Además, se incrementó la velocidad de alimentación al secadero para aumentar el tamaño de las partículas ya que en las condiciones de secado *spray* 1, el polvo obtenido era demasiado fino y por consiguiente, indeseable

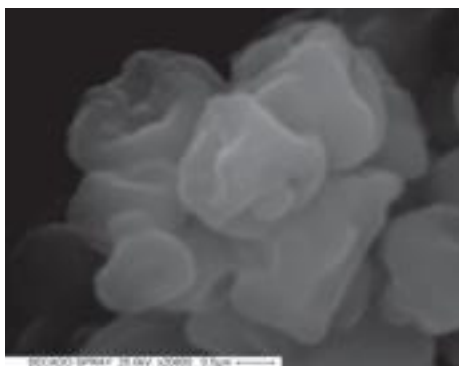
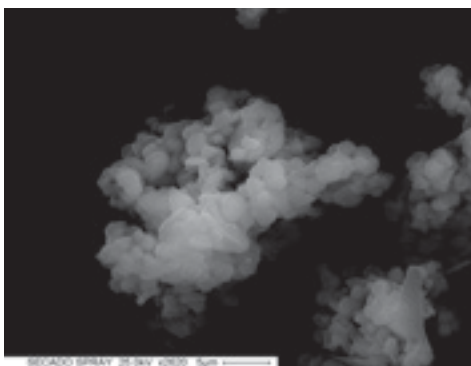


Fig. 9. a) Grupo de microcápsulas b) Parte del grupo de microcápsulas

en el caso que se utilice para enriquecer harinas que poseen mayor tamaño de grano. En la Figura 9 se presentan dos fotomicrografías a) y b) en la que se observaron un grupo de microcápsulas con mayor magnificación. Con el secado *spray* se obtuvieron microcápsulas del orden de 1 – 2 μm .

Las cápsulas con alginato de calcio como recubrimiento poseen paredes con poros en su superficie, tal como se puede apreciar en la Figura 10. En la Figura 11 se observa la estructura de uno de los poros superficiales y se pueden distinguir a su vez poros internos. La Figura 12 muestra las paredes internas del poro con

zonas más oscuras que se corresponden con elevadas concentraciones de ácido fólico distribuido de manera bastante regular en toda la superficie de los poros internos. La superficie externa de la cápsula con algunas grietas o fracturas se puede apreciar en la Figura 13. No se observan puntos de concentración de ácido fólico, sólo alginato de calcio. También se observan algunos cristales de calcio sobre la superficie de las cápsulas tal como se puede distinguir más nítidamente en la Figura 14. Las dimensiones de las partículas obtenidas por gelificación iónica son del orden de 800-900 μm y bastante similares en tamaño y porosidad.

Micrografías gelificación iónica

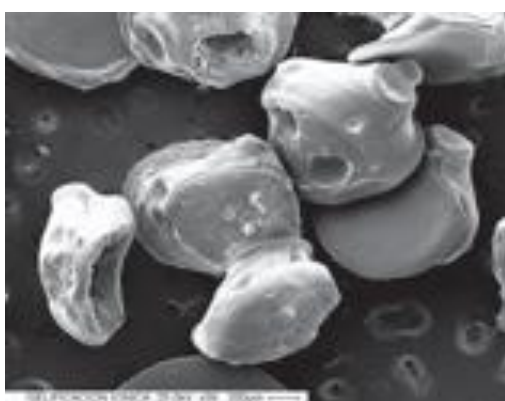


Fig. 10.

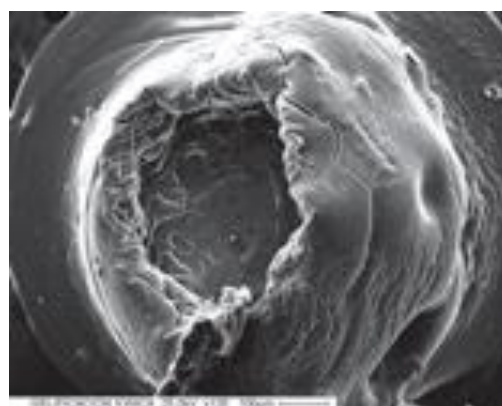


Fig. 11.

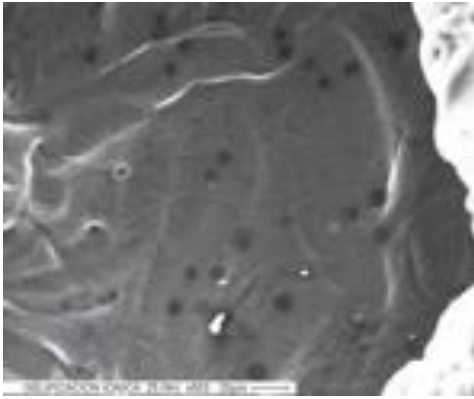


Fig. 12.

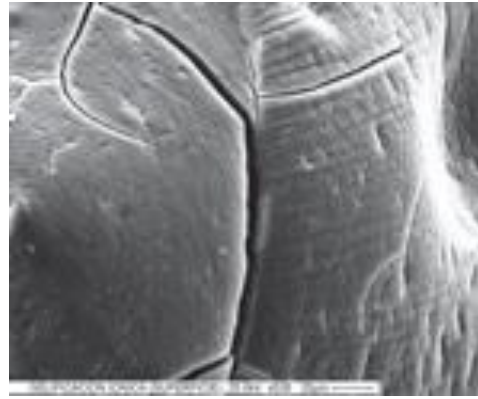


Fig. 13.

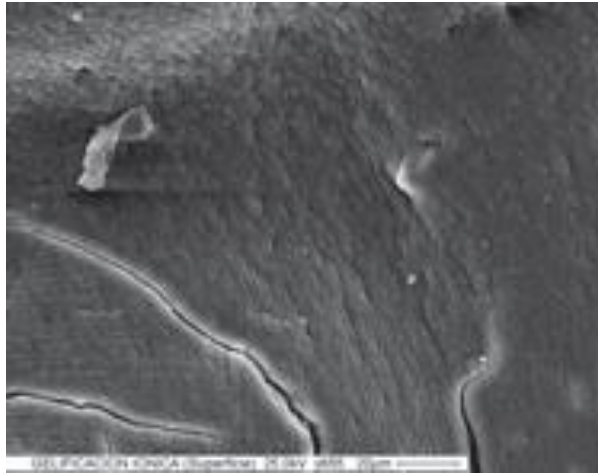


Fig. 14.

Conclusiones

En posteriores experiencias de secado *sprays* deberá disminuir la velocidad del aire, incrementar la velocidad de alimentación y aumentar la concentración de sólidos en la emulsión de alimentación para producir partículas de tamaño superior, de granulometría similar al material con el que se quiera mezclar las cápsulas de ácido fólico. De este modo, el ácido fólico se podrá distribuir de manera homogénea en el producto que quiera enriquecerse, como puede ser el caso de una harina.

Agradecimientos

A la Lic. Ana Celeda y a la Srta. Elizabeth Cáceres del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR), por permitirnos el uso del equipo de secado por atomización.

Referencias

- ÁNGELES, L., (2009) Dimensionamiento y Simulación de un Secador por Aspersión de Nivel Piloto. México: Tesis de Maestría en Ciencias en Bioprocesos. México D.F. Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología.
- DESAI, K. G. H. y PARK, H. J., (2005) Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361-1394.
- GIBBS, B. F.; KERMASHA, S.; ALLI, I. y MULLIGAN, C. N., (1999) Encapsulation in the food industry: A review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50, 213-224.
- GOUIN, S., (2004) Micro-encapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 330-347.
- KING, Y. D. y MORR, C. V., (1996) Microencapsulation properties of gum Arabic and several food proteins: Spray-dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1314-1320.
- KING, A. H., (1995) Encapsulation of food ingredients. A review of available technology, focusing on hydrocolloids. In S.J. Risch and G. A. Reineccius (Eds.), *Encapsulation and controlled release of food ingredients*. ACS symposium series (vol. 590, pp 26-39), Washington, DC: American Chemical Society.
- LIU, Z.; ZHOU, J.; ZENG, Y. y OUYANG, X., (2004) The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor. *Journal of Food Engineering*. 65, 301-396
- MADENE, A.; SCHER, J. y DESORBY, S., (2006) Flavour encapsulation and controlled release- a review. *International Journal of Food Science and Technology* 4 (1): 1-21.
- ROSENBERG, M.; KOPELMAN, I.J. y TALMON, Y., (1990) Factors affecting retention in spray drying microencapsulation of volatile materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1288-1294.
- SHAHIDI, F. y HAN, X. Q., (1993) Encapsulation of food ingredients. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 33, 501-547.