



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO TÉRMICO Y TERMODINÁMICO DEL
MUCÍLAGO EXTRAÍDO DE LA SEMILLA DE CHÍA (*Salvia
hispanica* L) PARA ESTABLECER CONDICIONES DE
ESTABILIDAD Y FUNCIONALIDAD”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

I.Q. SANDRA KARINA VELÁZQUEZ GUTIÉRREZ

DIRIGIDA POR:

DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO

DR. JULIÁN CRUZ OLIVARES

DRA. ANGÉLICA ROMÁN GUERRERO



TOLUCA, MÉXICO

OCTUBRE DE 2014

OFICIO EVALUACIÓN



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 390/2014

Toluca, México, 14 de Agosto de 2014

MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
SANDRA KARINA VELAZQUEZ GUTIERREZ
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Armando Ramírez Serrano
PRESIDENTE

FIRMA

Dr. Ramiro Baeza Jiménez
SECRETARIO

Dr. César Pérez Alonso
PRIMER VOCAL

Dr. Julián Cruz Olivares
SEGUNDO VOCAL

Dra. María Eva Rodríguez Huezco
TERCER VOCAL

Dr. Oscar Fernando Olea Mejía
SUPLENTE

M. en C. José Francisco Barrera Pichardo
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"

M. en A.P. **GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**
DIRECTORA



c.c.p.Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

DEDICATORIA

A mis papás por haberme dado la vida, motivarme para emprender el camino a éste objetivo y siempre brindarme incondicionalmente su apoyo, su consejo, comprensión, confianza, paciencia, fe y amor.

A mis hermanos, Bety por ser la mejor hermana que podría tener y hacerme reír siempre que lo necesito, e Iván por su cariño y estar siempre al pendiente de mí.

A Ricardo por su amor, respeto, confianza, paciencia y motivación constante para cumplir esta meta.

Al Dr. César por haberme permitido de nuevo trabajar con él, agradezco infinitamente sus enseñanzas, sus experiencias, sus consejos, su disposición, su paciencia, su confianza y sobre todo su amistad, sin usted no habría podido lograr éste triunfo.

AGRADECIMIENTOS

A Héctor Carrillo Navas y Vera Gonçalves por su amistad, disposición, paciencia y compartir sus conocimientos conmigo, porque sin su apoyo habría sido difícil terminar con éxito este proyecto.

A la Dra. Ana Cristina Figueira por darme la oportunidad de realizar la estancia de investigación en la Universidad de Algarve, por su tiempo y sus consejos.

A mis asesores Dr. Julián y Dra. Angélica, y a todos y cada uno de los doctores y compañeros que me brindaron siempre apoyo y compartieron conmigo sus conocimientos, experiencias o simplemente una sonrisa.

A los doctores integrantes del H. Jurado por su tiempo, paciencia y amabilidad para revisar mi trabajo, aclarar mis dudas y darme sugerencias para mejorarlo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y a la Universidad de Algarve por las facilidades para llevar a cabo la experimentación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Universidad Autónoma del Estado de México por financiar éste proyecto mediante la beca 3457/2013 CHT.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1. PROTOCOLO DE TESIS | |
| Resumen..... | 2 |
| Abstract..... | 3 |
| Introducción | 5 |
| 1.1. Antecedentes..... | 7 |
| 1.1.1. Microencapsulación..... | 7 |
| 1.1.2. Proceso de secado | 8 |
| 1.1.3. Agentes encapsulantes | 10 |
| 1.1.4. Propiedades de los agentes encapsulantes | 11 |
| 1.1.4.1. Difusividad efectiva | 11 |
| 1.1.4.2. Energía de activación | 13 |
| 1.1.4.3. Temperatura de transición vítrea | 13 |
| 1.1.4.4. Propiedades termodinámicas..... | 14 |
| 1.1.5. Semilla de chía | 16 |
| 1.2. Justificación..... | 19 |
| 1.3. Hipótesis | 21 |
| 1.4. Objetivos | 21 |
| 1.4.1. General..... | 21 |
| 1.4.2. Específicos..... | 21 |
| 1.5. Metodología | 23 |
| 1.5.1. Materiales | 23 |
| 1.5.2. Extracción del mucílago de la semilla de chía | 23 |
| 1.5.3. Propiedades térmicas del mucílago de la semilla de chía..... | 23 |
| 1.5.4. Secado del mucílago | 25 |
| 1.5.5. Isotermas de adsorción | 25 |
| 1.5.6. Temperatura de transición vítrea..... | 26 |
| 1.5.7. Propiedades termodinámicas..... | 27 |
| | |
| CAPÍTULO 2. ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN | 32 |
| | |
| CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES..... | 64 |
| | |
| CAPÍTULO 4. REFERENCIAS | 66 |
| | |
| CAPÍTULO 5. ANEXOS | |
| Anexo I. Propiedades térmicas | 73 |
| Anexo II. Viscosidad | 75 |
| Anexo III. Propiedades funcionales | 81 |

RESUMEN

RESUMEN

Existe un interés creciente en la industria alimentaria por promover la utilización de insumos, materias primas y productos de fuentes naturales libres de químicos, ya que en la actualidad se prefieren productos alimenticios convenientes y seguros para la salud humana. Consciente de esto y de la necesidad de mejorar los procesos productivos que permitan el desarrollo de tecnología a escala industrial, se continúan desarrollando líneas de investigación que permitan poner en funcionamiento nuevos procedimientos dirigidos a la mejora y obtención de productos mínimamente procesados.

En el caso particular de la tecnología de microencapsulación, continuamente se están desarrollando metodologías para la obtención de nuevos agentes microencapsulantes provenientes de fuentes vegetales o animales, conocidos como biopolímeros, que presenten características específicas para ser considerados como potenciales biomateriales en la microencapsulación de aditivos alimenticios (colorantes, oleorresinas, aceites esenciales, etc.).

Los biopolímeros que son considerados como potenciales agentes microencapsulantes en sistemas dispersos (emulsiones, microcápsulas, películas, geles, etc.) deben tener propiedades térmicas eficientes (baja difusividad, alta energía de activación, alta temperatura de transición vítrea), alta solubilidad, baja viscosidad, baja tensión interfacial y tener la capacidad de formar membranas biopoliméricas lo suficientemente robustas para retardar mecanismos de desestabilización y de degradación de los materiales microencapsulados.

La chía (*Salvia hispánica L.*) es una planta que pertenece a la familia de las *Labiatae*, nativa de las áreas montañosas que se extienden desde el oeste central de México hasta el norte de Guatemala. Las semillas de chía contienen mucílago que es considerado como un hidrocoloide por su alta capacidad de retención de agua y potencialmente podría ser empleado como agente emulsionante, estabilizante, microencapsulante o gelante.

El presente proyecto de investigación tiene como objetivo general establecer una metodología teórica-experimental que permita establecer las condiciones de estabilidad y funcionalidad del mucílago de la semilla de chía (*Salvia hispánica L.*), mediante un estudio térmico y termodinámico, con la finalidad de analizar su posible factibilidad para ser considerado como una molécula activa de superficie en la tecnología de microencapsulación.

ABSTRACT

In the food industry, there is an increasing interest in encourage the use of supplies, raw materials and products from natural chemical free sources because nowadays it is preferred convenient food products which are safe to human health. Aware of this and the need to improve production processes that allow the development of industrial scale technology, there is a continuous research that allows the implementation of new procedures to improve and obtain minimally processed products.

Particularly, in microencapsulation technology, methodologies are continuously being developed to obtain new encapsulating materials obtained from animal and vegetal sources, known as biopolymers, which have specific characteristics to be considered as potential biomaterials in microencapsulation of food additives (colorants, oleoresins, essential oils, etc.).

Biopolymers considered as potential wall materials in disperse systems (emulsions, microcapsules, films, gels, etc.) must have efficient thermal properties (low diffusivity, high activation energy, high glass transition temperature), high solubility, low viscosity, low interfacial tension and capacity to form films strong enough to delay destabilization mechanisms and degradation of microencapsulated materials.

Chia (*Salvia hispanica* L.) is a plant member of the family *Labiatae* native from mountains of southern Mexico and northern Guatemala. Chia seeds contain mucilage that is considered as hydrocolloid by its high water retention capacity and it could be used as emulsifier, stabilizer, microencapsulant or gellant.

The main objective of this work was to establish a theoretical-experimental methodology that allowed us to determine conditions of stability and functionality of chia mucilage using thermal and thermodynamic studies to analyze its feasibility to be considered as an active surface molecule in microencapsulation technology.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la industria alimentaria, la tecnología de microencapsulación ha sido utilizada como método de protección y recubrimiento de materiales de alto valor agregado (susceptibles a deteriorarse por factores ambientales) con la finalidad de prolongar su vida de anaquel e incorporarlos a diferentes procesos para obtener productos de liberación controlada que brinden beneficios a la salud del consumidor. Debido a las condiciones del proceso de secado utilizado para la formación de microcápsulas, el estudio, diseño, selección y aplicación de las moléculas activas de superficie sigue siendo una premisa de constante estudio y desarrollo en el área de alimentos.

Diversos estudios realizados en los últimos años se han enfocado al uso de la semilla de chía (*Salvia hispanica* L.) como una fuente rica en aceites omega 3 y 6 dejando de lado el aprovechamiento sustentable de los residuos generados en la extracción del aceite, éstos son ricos en compuestos antioxidantes y además tienen alto contenido de fibra dietética, la cual incluye celulosas, pectinas, gomas, mucílago y otros polisacáridos, por lo que estos pueden ser aprovechados como una fuente natural de agentes encapsulantes a partir del mucílago y dejando en segundo término su aplicación como abono para la tierra de cultivo o alimento para ganado.

Debido a que se obtendría de residuos agroindustriales de una fuente natural, el aislamiento del mucílago, su caracterización y su aplicación en la formación de microcápsulas permitiría incrementar las opciones de sustitución de agentes encapsulantes comúnmente utilizados, los cuales por su alto precio y escasez pueden llegar a representar altos costos de producción.

Éste trabajo de investigación tiene como objetivo general establecer las condiciones de estabilidad y funcionalidad del mucílago aislado de la semilla de chía, con la finalidad de precisar si es posible emplearlo o considerarlo como agente encapsulante y así, proponerlo como un nuevo material de barrera para la microencapsulación de compuestos bioactivos.

ANTECEDENTES

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. MICROENCAPSULACIÓN

La microencapsulación es una técnica que consiste en el recubrimiento de pequeñas cantidades de un determinado compuesto (núcleo, fase interna, agente activo) mediante un material protector (agente encapsulante o microencapsulante, material de barrera, molécula activa de superficie) que es generalmente de naturaleza polimérica. La microencapsulación sirve para proteger a un sustrato importante de los factores ambientales tales como el oxígeno, el calor y la humedad, se ha utilizado también como barrera contra malos olores y sabores, y además provee mayor estabilidad, por lo que ayuda a que los materiales lábiles resistan las condiciones de procesamiento y empaqueo, mejorando así el sabor, aroma, estabilidad, valor nutritivo y apariencia. El mecanismo de protección es mediante la formación de una membrana de agente encapsulante (sistema de pared) para encerrar las gotas o partículas del agente activo (Villena *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2011).

La mayoría de las microcápsulas son esferas con diámetros que van desde pocos micrómetros hasta algunos milímetros. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del núcleo, la composición del material de pared (monómero y/o polímero) y la técnica de microencapsulación, se pueden obtener diferentes tipos de partículas: esferas simples cubiertas de una película uniforme, partículas de núcleo irregular, microcápsulas de pared múltiple, partículas de núcleos múltiples y microcápsulas de varios núcleos atrapados en una matriz continua del material de pared (Figura 1.1) (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

En el caso de fármacos cuya liberación se lleve a cabo en el estómago o en el intestino, la microencapsulación permite una máxima absorción de los compuestos con un mínimo de reacciones adversas, además protege a los probióticos de los bacteriófagos y de los ambientes adversos, como la congelación y las soluciones gástricas, y facilita la manufacturación de productos fermentados debido a que proporciona condiciones más constantes (Villena *et al.*, 2009).

En la industria de los alimentos, ésta técnica se ha utilizado ampliamente para reducir la reactividad del núcleo ante los factores ambientales, para disminuir la velocidad de transferencia del núcleo al exterior, para ocultar el sabor del ingrediente, para proveer un fácil manejo, para controlar la liberación del material y para diluir el núcleo cuando éste se va a utilizar en pequeñas cantidades. De éste ramo se han encapsulado diversos materiales incluyendo aminoácidos, vitaminas, minerales,

antioxidantes, colorantes, enzimas y edulcorantes (Zheng *et al.*, 2011; Gharsallaoui *et al.*, 2007).

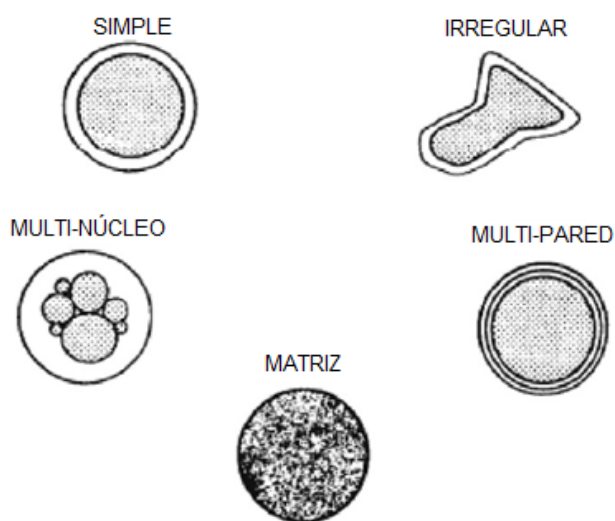


Figura 1.1. Morfología de diferentes tipos de microcápsulas

Existen diversos métodos para la producción de microcápsulas, en general, se pueden dividir en tres grupos: Físicos (secado por aspersion, cristalización, etc.), químicos (polimerización interfacial e inclusión molecular) y fisicoquímicos (coacervación simple o compleja, evaporación de solvente, etc.) (Souza y Oliveira, 2012). Sin embargo, la tecnología más utilizada en la microencapsulación a nivel industrial es el secado por aspersion debido a su simplicidad y a que es apropiado para materiales sensibles al calor, ya que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto (Villena *et al.*, 2009).

1.1.2. PROCESO DE SECADO

El secado es una técnica de conservación de alimentos que se basa en la remoción de agua bajo condiciones controladas de un alimento sólido a niveles en los que el crecimiento microbiano es inhibido o la posibilidad de una reacción química adversa es minimizada (Mc Cabe *et al.*, 2002; Martínez de la Cuesta y Rus-Martínez, 2004). La remoción de agua reduce el contenido de humedad y la actividad de agua, por lo que afecta la fluidez y la pegajosidad e incrementa la estabilidad de almacenamiento debida al efecto de la temperatura de transición vítrea y el comportamiento de cristalización del producto deshidratado (Souza y Oliveira, 2012).

Los procesos de secado consisten en la transferencia simultánea de masa y calor, esto ocasiona cambios significativos en la estructura, composición física y química, que

dependen de los mecanismos de transporte aplicados. Por lo tanto, la microestructura y morfología de los alimentos, así como la calidad final del producto, están relacionadas con el método de secado y las condiciones aplicadas (Oikonomopoulou *et al.*, 2011).

Como proceso de conservación, el secado se usa debido a la necesidad de proveer mejores propiedades físicas del material para un fácil manejo o para disminuir su peso y por lo tanto reducir los costos de transporte (Smith, 2003; Casp-Vanaclocha y Abril-Requena, 2003).

Entre los diferentes tipos de secado que existen, el secado por aspersión es uno de los procesos comerciales ampliamente usados para la producción de aditivos alimenticios microencapsulados (saborizantes, colorantes, aceites, etc.). Este tipo de secado consiste en atomizar la dispersión (material a encapsular - agente encapsulante) hacia la cámara de secado y mediante una corriente de aire caliente evaporar el disolvente, generando así la formación de las microcápsulas. Las ventajas de este proceso incluyen el bajo costo del proceso, la estabilidad del producto terminado, la producción continua a nivel industrial, la formación de partículas sólidas a partir de una disolución en un proceso de una sola etapa y los altos rendimientos (Smith, 2003; Madene *et al.*, 2006).

Otro de los métodos utilizados para el procesamiento en la industria de los alimentos, es la liofilización, considerada una de las técnicas más avanzadas para secar productos de alto valor sensibles al calor, ya que previene el apelmazamiento y produce materiales con alta porosidad, calidad nutricional inigualable, mejor sabor y aroma, mayor retención de color y sabor, y mejores propiedades de rehidratación. Éste método se lleva a cabo en dos etapas: la primera consiste en congelar el producto y la segunda en remover el hielo mediante sublimación; debido a que el método incluye el procesamiento a temperaturas bajas, sus productos se consideran mejores que los obtenidos bajo técnicas convencionales, además, la deshidratación casi completa, minimiza las reacciones de deterioro como el oscurecimiento no enzimático, la desnaturalización de proteínas y las reacciones enzimáticas que causan la degradación química del producto. Durante la liofilización, la sublimación genera cambios significativos en la forma y el volumen de los productos alimenticios, la estructura es altamente afectada por el tamaño de los cristales de hielo formados durante la etapa de congelación dependiendo de la velocidad y la temperatura de congelamiento, además, dependiendo de las condiciones del proceso, los cristales de hielo que subliman crean poros o espacios de características variables (Oikonomopoulou *et al.*, 2011).

1.1.3. AGENTES ENCAPSULANTES

Una de las etapas críticas del proceso de microencapsulación es la selección del material de barrera. Los agentes encapsulantes son una variedad de materiales naturales y sintéticos que tienen propiedades específicas, entre ellas, capacidad emulsificante, buena habilidad para la formación de película, baja viscosidad, toxicidad nula, insípidos, inodoros, no reactivos con el agente activo (o bioactivo), económicos y sustentables al medio ambiente (Gharsallaoui *et al.*, 2007; Beirão-da-Costa *et al.*, 2011).

Un sistema de pared se diseña para proteger un agente activo (material a encapsular) de los factores que pueden causar su deterioro, para prevenir una interacción prematura entre él y otros ingredientes, para limitar pérdidas de volátiles y también para permitir una controlada o prolongada liberación del material microencapsulado bajo ciertas condiciones (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

Dependiendo del material a encapsular y las características deseadas del producto final (estabilidad contra la oxidación, fácil manejo, mejor solubilidad, liberación controlada, extensión de la vida de anaquel) se selecciona el material de pared, entre los que más se emplean para la microencapsulación se encuentran (Pérez-Alonso *et al.*, 2003; Beirão-da-Costa *et al.*, 2011):

- ✓ Carbohidratos: Se consideran buenos agentes encapsulantes porque presentan bajas viscosidades a un alto contenido de sólidos y buena solubilidad (Beirão-da-Costa *et al.*, 2011); sin embargo, el uso de los carbohidratos de bajo peso molecular está asociado a problemas de apelmazamiento, colapso y recristalización después del almacenamiento (Gharsallaoui *et al.*, 2007).
- ✓ Gomas: El uso de estos biopolímeros en la microencapsulación se debe a sus propiedades de estabilización de emulsiones y formación de película (Gharsallaoui *et al.*, 2007). La goma de acacia, comúnmente llamada goma arábiga, ha sido el agente encapsulante más utilizado por muchos años debido a sus excelentes propiedades emulsificantes. Tiene un sabor débil, produce soluciones de baja viscosidad con alto contenido de sólidos, es estable en medio ácido y generalmente es utilizado como un agente estabilizante de emulsiones (Beirão-da-Costa *et al.*, 2011). Además tiene una buena habilidad para producir películas con características plásticas más que vítreas (Adamiec *et al.*, 2012). Sin embargo, su alto costo, el suministro limitado y sus variaciones cualitativas han restringido este material y han generado la búsqueda de nuevas alternativas como la goma de mezquite (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

- ✓ Proteínas: Sus propiedades funcionales les permiten ser un excelente material de barrera debido a que son buenos estabilizantes en emulsiones y poseen gran capacidad de enlace con los saborizantes. Las más utilizadas son: la proteína de suero de leche y la proteína de soya. Cabe mencionar que en ocasiones existen ciertos problemas al utilizarlas, por ejemplo, la pérdida de aldehído, precipitación cuando se añaden a productos de pH cercano a su punto isoeléctrico y en algunas personas producen alergia (Gharsallaoui *et al.*, 2007; Jayasundera *et al.*, 2009).

En los últimos años, la demanda de hidrocoloides naturales ha incrementado considerablemente debido a que son ingredientes notables en los alimentos líquidos y semisólidos. Varias partes de las plantas (pared celular, semillas, raíces, etc.) contienen goma, mucílago, fibra y proteína. Los hidrocoloides naturales se pueden usar como fibra dietética, modificadores de textura, agentes gelantes, espesantes, estabilizantes, emulsificantes, agentes encapsulantes y películas de empaque. Las propiedades fisicoquímicas y funcionales de los biopolímeros, están influenciadas por su composición química, estructura molecular, extracción y otras condiciones de procesamiento (Tabatabaee y Mirhosseini, 2012). Recientemente, se han estudiado varios hidrocoloides vegetales como la goma de semilla de Durian (Tabatabaee y Mirhosseini, 2012), goma de semilla de Balangu (Amini y Razavi, 2012), goma Angum (Jafari *et al.*, 2012), mucílago de *Hylocereus undatus* (García-Cruz *et al.*, 2013) y mucílago de nopal (Medina-Torres *et al.*, 2000).

1.1.4. PROPIEDADES DE LOS AGENTES ENCAPSULANTES

Los biopolímeros para ser considerados como potenciales agentes encapsulantes en sistemas dispersos (emulsiones, microcápsulas, películas, geles) deben de poseer propiedades térmicas eficientes (baja difusividad, alta energía de activación, alta temperatura de transición vítrea), alta solubilidad, baja viscosidad a altas concentraciones, alta tensión interfacial y tener la capacidad de formar membranas biopoliméricas lo suficientemente robustas para retardar mecanismos de desestabilización y de degradación de los materiales a encapsular (Pérez-Alonso *et al.*, 2003).

1.1.4.1. DIFUSIVIDAD EFECTIVA

La difusividad es una propiedad de transporte que permite diseñar y optimizar el proceso de secado, así como cuantificar y dar un indicativo de qué tan lento se lleva a cabo (Báez-González *et al.*, 2004).

La tendencia de los materiales de barrera para formar una red compleja durante el secado es difícil de evaluar. El secado isotérmico de una solución de materiales de pared se caracteriza por la dependencia de la rapidez del secado isotérmico sobre el contenido de humedad. Matsuno y Adachi (1993) describieron las curvas características de los materiales de pared durante el secado isotérmico y su relación con el grado de protección contra la oxidación de lípidos y las agruparon en 4 tipos, como se muestra en la figura 1.2.

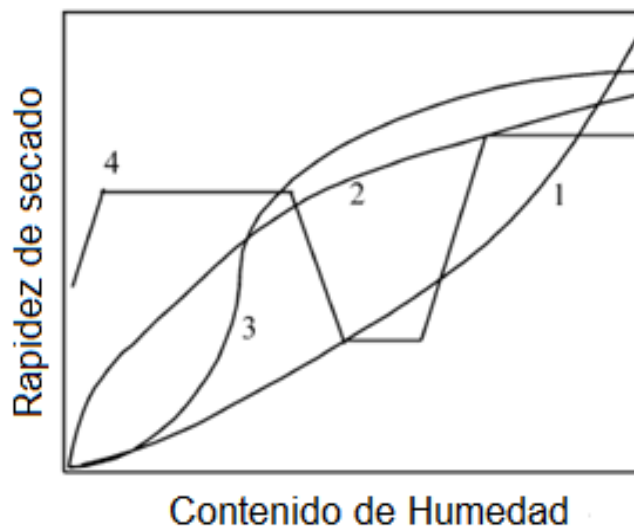


Figura 1.2. Curvas de secado isotérmico características de varios materiales de pared (Matsuno y Adachi, 1993)

La curva tipo 1 es característica de aquellos materiales que al inicio del secado presentan rapidez de secado alta y disminuye rápidamente conforme el contenido de humedad decrece, presentando pendientes positivas que disminuyen conforme el material se seca. Estos materiales tienden a formar una película fina y densa inmediatamente después de que se inicia el proceso de secado, la cual actúa como barrera contra la transferencia de las moléculas de oxígeno previniendo así la oxidación lipídica. Algunos materiales que presentan este tipo de comportamiento son la maltodextrina, la goma arábica y la gelatina.

Las curvas tipo 2, 3 y 4, corresponden a materiales que no forman películas densas al inicio del proceso de secado, y son inadecuadas para la encapsulación eficiente de lípidos. Materiales característicos del tipo 2 son sustancias de alto peso molecular y con una estructura tridimensional como el caseinato y la albumina, los materiales del tipo 3 son sacáridos de bajo peso molecular que no cristalizan fácilmente, y los materiales del tipo 4 son aquellos que forman cristales dendríticos, como el manitol.

Báez-González *et al.* (2004) desarrollaron un método basado en la determinación de coeficientes de difusividad como parámetro para seleccionar materiales para la microencapsulación de aceite omega 3, Adhikari *et al.* (2002) determinaron la difusividad efectiva del contenido de humedad de disoluciones de fructuosa, maltodextrina 5 DE (cinco equivalentes de dextrosa) y cinco mezclas a diferentes relaciones, manteniendo condiciones isotérmicas de secado de 30 a 50 °C.

Sin embargo, este método cualitativo no permite hacer una selección adecuada de los mejores materiales de barrera cuando varios de ellos forman curvas de secado isotérmico tipo 1 (Matsuno y Adachi, 1993).

1.1.4.2. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Otro método de selección de agentes encapsulantes contra la oxidación de materiales lípidicos se hace mediante la determinación de la energía de activación usando una ecuación tipo Arrhenius (Ec. (1.1)) y partiendo de la solución numérica de la ley de Fick y de las curvas de secado isotérmico del biopolímero (Pérez-Alonso *et al.*, 2003; Pérez-Alonso *et al.*, 2008). La energía de activación representa la energía mínima para que una mol de agua se difunda a través de la membrana polimérica; entre más energía se requiere, más adecuado es el biopolímero para la microencapsulación (Pérez-Alonso *et al.*, 2003; Ré, 2006).

$$\overline{D_{ef}} = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (1.1)$$

donde $\overline{D_{ef}}$ es el coeficiente de difusión efectiva promedio (m^2/s), D_0 es el factor de Arrhenius (m^2/s), E_a es la energía de activación (kJ/mol), R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} kJ/mol K$), y T es la temperatura absoluta (K).

1.1.4.3. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La pegajosidad es el mayor obstáculo en el secado por aspersión de los productos ricos en azúcar tales como jugos y pulpas de fruta, esto puede generar bajos rendimientos y problemas operativos durante el proceso de secado. El problema de la pegajosidad de estos productos se relaciona con su baja temperatura de transición vítrea (T_g) que es característica de los materiales amorfos, además, éste tipo de productos no solo presentan problemas en el secado sino que también son muy susceptibles a apelmazarse durante su almacenamiento (Fabra *et al.*, 2011).

Un material amorfo carece de orden molecular, el estado amorfo se puede dividir en: estado vítreo y estado gomoso. Un material amorfo vítreo tiene una viscosidad interna

alta y una movilidad interna baja, descrito como rígido pero frágil. La conversión de un amorfo vítreo a uno gomoso ocurre a la T_g y se logra al incrementar la temperatura y/o al adicionar sustancias de bajo peso molecular como el agua (Bell y Labuza, 1984). La temperatura de transición vítrea es característica de cada material, para los azúcares amorfos está entre 10 a 20 °C y para algunos polímeros alimenticios está por arriba de los 50 °C (Telis y Martínez-Navarrete, 2010), además depende de muchos factores como el tamaño y preparación de la muestra, la velocidad de calentamiento o enfriamiento, el contenido de humedad, etc. (Mosquera *et al.*, 2010).

Debido a que el comportamiento pegajoso de los materiales amorfos se observa a varios grados sobre la T_g , se recurre a agregar aditivos con alto peso molecular (como las maltodextrinas o almidones) para elevar la T_g de la mezcla en el secado por aspersión. El conocimiento de la T_g es una herramienta muy útil para la optimización, el rendimiento y la eficiencia del proceso, así como para prevenir el apelmazamiento, pegajosidad y aglomeración y mejorar la calidad del producto (Fabra *et al.*, 2011).

Los factores que afectan las propiedades mecánicas afectarán la medida de la T_g que se utiliza para caracterizar los cambios en la textura de los alimentos; las fases y estados de transición de los alimentos son importantes en la caracterización de su calidad y en el diseño de procesos. Muchos autores usan la teoría de la transición vítrea para explicar el apelmazamiento, el colapso y la cristalización durante el secado. Tonon *et al.* (2009) determinaron que cuando se tiene una baja T_g aumenta el contenido de humedad en el polvo de jugo de açai y genera que se haga pegajoso. Si la temperatura de los productos está por arriba de la T_g , la viscosidad disminuirá y el material colapsará o se apelmazará (Oikonomopoulou *et al.*, 2011).

1.1.4.4. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

La actividad de agua ha sido considerada por mucho tiempo como uno de los factores de calidad más importantes, especialmente para el almacenamiento a largo plazo. Por lo tanto, la determinación de la actividad de agua y su relación con el contenido de humedad es significativo, ésta relación está descrita por los isothermas de adsorción de humedad.

Las relaciones termodinámicas entre el agua y los alimentos nos permiten estimar los requerimientos de calor para ciertos procesos, y predecir las condiciones óptimas de almacenamiento para la máxima estabilidad de los alimentos deshidratados (Venir *et al.*, 2007). Dicha estabilidad está fuertemente influenciada por las características de su adsorción y/o desorción de humedad; en la mayoría de las ocasiones, las isothermas de adsorción no representan un verdadero estado de equilibrio termodinámico,

existiendo un estado de pseudo-equilibrio (Nunes y Rotstein, 1991) cuyos valores numéricos no son exactos, pero se consideran como buenas aproximaciones.

De las isotermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas (entalpía, entropía y energía libre diferencial e integral), las cuales permiten una interpretación teórica de los resultados experimentales. La energía libre, necesaria para transferir una molécula de agua del estado de vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad agua-alimento seco; la variación de la entropía puede usarse para interpretar procesos de disolución, cristalización e hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos, el punto mínimo de la entropía integral se puede interpretar como el contenido de humedad requerido para la formación de una monocapa y se espera que sea el punto en el que los enlaces entre el agua y el alimento son más fuertes, por lo que, el agua está menos disponible para participar en reacciones de deterioro; y finalmente, la variación de la entalpía indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre moléculas de agua (Pérez-Alonso *et al.*, 2006; Venir *et al.*, 2007; Pavón-García *et al.*, 2011).

La teoría de la compensación entalpía – entropía sostiene que para minimizar los cambios en la energía libre debida a las reacciones de adsorción, surge la compensación de la naturaleza de la interacción de la reacción entre el soluto y el solvente que originan la reacción y que la relación entre la entalpía y la entropía para una reacción específica es lineal (Tunç y Duman, 2007). El efecto de compensación cinética ha sido ampliamente observado en varias áreas como física, química, biología y análisis térmicos (Pérez-Alonso *et al.*, 2006). Beristain *et al.* (1996) demostraron que dicha compensación es una herramienta útil para obtener información acerca del mecanismo que controla la adsorción de agua en alimentos.

Las propiedades estructurales, como la porosidad y la densidad, caracterizan la textura y la calidad del producto deshidratado controlando la apariencia y el sabor. La formación de poros en los alimentos durante su procesamiento causa cambios en las propiedades de transporte como la conductividad y difusividad térmicas y el coeficiente de difusión másico, entre otras (Oikonomopoulou *et al.*, 2011).

El número y tamaño de poros que hay en una matriz de carbohidrato determinan el área superficial de adsorción, la cual juega un papel importante en la determinación del agua ligada de un material y está determinada por el contenido de humedad de la monocapa. Las propiedades superficiales de los poros influyen en la velocidad de hidratación del material. Los biopolímeros suelen tener áreas superficiales de adsorción grandes debido a la existencia de una estructura intrínseca microporosa

(Singh *et al.*, 2006; Rosa *et al.*, 2010). Labuza (1968) señaló que los productos alimenticios tienen un área superficial en el rango de 100 a 250 m²/g.

Los mecanismos de difusión dependen de las propiedades de la estructura porosa de cada material. En los microporos (< 2 nm) la difusión está dominada por las interacciones entre las moléculas de agua y las paredes del poro, es decir, los efectos entrópicos y otros asociados con la proximidad de las paredes del poro (efectos entrópicos) se vuelven importantes y el proceso está controlado por las barreras; en los mesoporos (2 – 50 nm) la difusión está controlada por las fuerzas superficiales y capilares; y cuando existen macroporos, la capacidad de adsorción es prácticamente independiente de las características del poro (Moraes y Pinto, 2012; Viganó *et al.*, 2012; Azuara y Beristain, 2006).

1.1.5. SEMILLA DE CHÍA

La chía (*Salvia hispanica* L.) es una planta que pertenece a la familia de las *Labiatae*, nativa de las áreas montañosas que se extienden desde el sur de México hasta el norte de Guatemala, fue uno de los principales cultivos de la cultura Mesoamericana. Se ha cultivado en regiones tropicales y subtropicales y ha sido conocida y utilizada como alimento, medicina y para la manufactura de pinturas por indios americanos y mexicanos rurales (Rodea-González *et al.*, 2012; Moreira *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 1994; Martínez *et al.*, 2012). Actualmente en México su producción se lleva a cabo en Jalisco, Puebla y Sinaloa (SAGARPA, 2014).

A pesar de que la chía no es un alimento muy utilizado actualmente, su producción global está en incremento debido a sus propiedades saludables y al incremento de su popularidad. La semilla de chía es una fuente potencial de nutrientes para la industria de los alimentos para consumo humano y animal debido a que posee una cantidad significativa de aceite (aprox. 40%), casi 60% de ácido α linoléico (omega 3), fibra dietética (aprox. 30%), proteínas de alto valor biológico (aprox. 19%), vitaminas y minerales. Además, contiene antioxidantes, como los ácidos fenólico glucósido Q y el clorogénico K, ácido caféico, quercetina y kaempferol que protegen al consumidor contra condiciones adversas como enfermedades cardiovasculares y algunos tipos de cáncer (Capitani *et al.*, 2012; Muñoz *et al.*, 2012a; Martínez *et al.*, 2012).

En el 2009 la semilla de chía fue aprobada por el Parlamento y el Consejo Europeo como alimento nuevo, no hay evidencia de efectos adversos o alergénicos por la semilla de chía completa o por partes de la misma, por lo tanto, ésta semilla y sus derivados son fuentes prometedoras de alimentos (Muñoz *et al.*, 2012a).

Cuando las semillas se sumergen en agua, un gel transparente mucilaginoso es exudado y permanece fuertemente ligado a la semilla. El mucílago de *Salvia hispanica* varía en su peso molecular desde 0.8 a 2.0 x 10⁶ daltons, está principalmente compuesto por xilosa, glucosa y ácido glucurónico, formando un polisacárido ramificado. Una unidad estructural tentativa propuesta es la de un tetrasacárido con residuos de 4-O-metil- α -D-glucoronopiranosil generando ramas en O-2 de algunos residuos de β -D-xilopiranosil en la cadena principal que consiste en unidades de (1 \rightarrow 4)- β -D-xilopiranosil-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucoronopiranosil-(1 \rightarrow 4)- β -D-xilopiranosil (Lin *et al.*, 1994).

En 1996, la FAO describió al mucílago de chía como una fuente potencial de polisacárido debido a sus propiedades mucilaginosas excepcionales en soluciones acuosas a bajas concentraciones (Muñoz *et al.*, 2012b).

En un estudio al mucílago de nopal se observó que al secarlo por aspersión produce un polvo estable de baja higroscopicidad que bien podría usarse como agente encapsulante (León-Martínez *et al.*, 2010). Muñoz *et al.* (2012b) reportaron que la chía contiene alrededor de 7% de mucílago y que al mezclarlo con concentrados de proteína de soya puede formar películas y recubrimientos con mejores propiedades.

JUSTIFICACIÓN

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la industria alimentaria, la tecnología de microencapsulación ha sido utilizada como método de protección y recubrimiento de materiales de alto valor agregado (susceptibles a deteriorarse por factores ambientales) con la finalidad de prolongar su vida de anaquel e incorporarlos a diferentes procesos para obtener productos de liberación controlada que brinden beneficios a la salud del consumidor. Debido a las condiciones del proceso de secado utilizado para la formación de microcápsulas, el estudio, diseño, selección y aplicación de las moléculas activas de superficie sigue siendo una premisa de constante estudio y desarrollo en el área de alimentos.

Diversos estudios realizados en los últimos años se han enfocado al uso de la semilla de chía (*Salvia hispanica* L.) como una fuente rica en aceites omega 3 y 6 dejando de lado el aprovechamiento sustentable de los residuos generados en la extracción del aceite, éstos son ricos en compuestos antioxidantes y además tienen alto contenido de fibra dietética, la cual incluye celulosas, pectinas, gomas, mucílago y otros polisacáridos, por lo que estos pueden ser aprovechados como una fuente natural de agentes encapsulantes a partir del mucílago y dejando en segundo término su aplicación como abono para la tierra de cultivo o alimento para ganado.

Debido a que se podría obtener de residuos agroindustriales de una fuente natural, el aislamiento del mucílago, su caracterización y su aplicación en la formación de microcápsulas permitiría incrementar las opciones de sustitución de agentes encapsulantes comúnmente utilizados, los cuales por su alto precio y escasez pueden llegar a representar altos costos de producción.

Éste trabajo de investigación tiene como objetivo general establecer las condiciones de estabilidad y funcionalidad del mucílago aislado de la semilla de chía, con la finalidad de precisar si es posible emplearlo o considerarlo como agente encapsulante y así, proponerlo como un nuevo material de barrera para la microencapsulación de compuestos bioactivos.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.3. HIPÓTESIS

El mucílago extraído de la semilla de chía posee propiedades térmicas y termodinámicas semejantes a las de los biopolímeros tradicionales que se emplean como agentes encapsulantes, por lo que se puede considerar como material de barrera de compuestos bioactivos.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. GENERAL

Establecer las condiciones de estabilidad y funcionalidad del mucílago extraído de la semilla de chía (*Salvia hispanica L*) mediante un estudio térmico y termodinámico.

1.4.2. ESPECÍFICOS

- ✓ Extraer el mucílago de la semilla de chía mediante técnicas fisicoquímicas.
- ✓ Determinar las propiedades térmicas del proceso de secado del mucílago (difusividad efectiva y energía de activación).
- ✓ Obtener el mucílago de la semilla de chía (*Salvia hispanica L.*) en polvo mediante un proceso de secado.
- ✓ Determinar la temperatura de transición vítrea del mucílago en polvo a distintas actividades de agua.
- ✓ Determinar las isotermas de adsorción del mucílago en polvo.
- ✓ Determinar las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales (ΔG , ΔH , y ΔS) para establecer las condiciones de estabilidad del mucílago en polvo.

METODOLOGÍA

1.5. METODOLOGÍA

1.5.1. MATERIALES

Para la extracción del mucílago se utilizaron semillas de chía abastecidas por los productores de la región de Atlixco, Puebla.

Los reactivos utilizados fueron grado analítico, adquiridos en la compañía Sigma Aldrich S.A. de C.V., Toluca, Estado de México.

El agua destilada fue proporcionada por la planta piloto de Ingeniería Química de la Unidad Cerrillo, de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

1.5.2. EXTRACCIÓN DEL MUCÍLAGO DE LA SEMILLA DE CHÍA

La extracción del mucílago de la semilla de chía se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita por Muñoz *et al.* (2012a) con algunas modificaciones. 40 g de semilla de chía se colocaron en un matraz de 1 L, y en una relación 1:20 p/p se añadió agua destilada. La dispersión formada se ajustó a un pH de 8 empleando soluciones 0.1 M de HCl ó NaOH y se mantuvo a una temperatura de 80 °C durante 2 h bajo agitación constante mediante un agitador magnético. Posteriormente el mucílago se separó de la semilla empleando como filtro manta de cielo equivalente a una malla de 40 y se centrifugó a 2500 rpm (524 xg) por 8 min para eliminar las impurezas.

1.5.3. PROPIEDADES TÉRMICAS DEL MUCÍLAGO DE LA SEMILLA DE CHÍA

La determinación de las propiedades térmicas del mucílago tanto la parte experimental como la parte teórica se llevaron a cabo de acuerdo a la metodología descrita por Pérez-Alonso *et al.* (2008). Mediante un Analizador Termogravimétrico TA Instruments modelo TGA 2950 (New Castle, DE, EUA) se obtuvieron cinéticas de secado. De 100 a 110 mg de solución acuosa de mucílago se colocaron en el horno del equipo y la solución se secó a 50, 60, 70 y 80 °C durante 90 min, usando aire como gas de purga con una humedad relativa de 0.008 kg H₂O/kg a.s. y con una velocidad de flujo de 100 cm³/min.

La estimación de los coeficientes de difusión y de la energía de activación se determinaron de acuerdo a la metodología descrita por Pérez-Alonso *et al.* (2008). Los coeficientes de difusión efectiva (D_{ef}) en función del contenido de humedad, se

determinaron aplicando una solución analítica aproximada para la segunda ley de Fick de una geometría esférica isotrópica y considerando un contenido de humedad constante en la superficie (Ec. (1.2)).

$$M = \frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{r^2} \right] \quad (1.2)$$

donde M es el cambio de humedad (adimensional), X es el contenido de humedad a un tiempo t (kg H₂O/kg s.s), X_0 y X_e son los contenidos de humedad al inicio y en el equilibrio (kg H₂O/kg s.s), respectivamente, y r es el radio de la gota de mucílago.

El procedimiento para determinar el coeficiente de difusión efectiva fue:

1. Obtener las curvas de secado isotérmico experimentales a las diferentes temperaturas.
2. Determinar el cambio de humedad experimental (M_{exp}).
3. Determinar el radio de la gota de mucílago (r).
4. Sustituir la ecuación 1.2
5. Asumir un valor de D_{ef} usando los primeros 50 términos de la ecuación 1.2 para calcular M .
6. Comparar M_{exp} con M , si $|M - M_{exp}| > 1 \times 10^{-10}$ regresar al paso 4 y suponer un nuevo D_{ef} , si $|M - M_{exp}| < 1 \times 10^{-10}$ terminar y asumir el último valor de D_{ef} .

La energía de activación (E_a) se determinó calculando el D_{ef} del mucílago, el cual es función de la temperatura y sigue una relación del tipo Arrhenius (Ec. (1.1)). El procedimiento realizado fue el siguiente:

1. Obtener la gráfica X vs. D_{ef} para el mucílago a las diferentes temperaturas.
2. Determinar un coeficiente de difusión efectiva promedio ($\overline{D_{ef}}$) para cada temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$(\overline{D_{ef}}) = \frac{\int_{X_0}^{X_1} D_{ef}(X) dX}{\int_{X_0}^{X_1} dX} \quad (1.3)$$

donde X_1 es el contenido de humedad al final del secado (kg H₂O/kg s.s), y $D_{ef}(X)$ es la difusividad efectiva a un contenido de humedad específico (m²/s).

3. Se realiza una gráfica de $\ln \overline{D_{ef}}$ vs. $1/T$, de acuerdo con la ecuación (1.1) se obtiene una línea recta con una pendiente de $-E_a/R$ de la cual se determina la energía de activación.

1.5.4. SECADO DEL MUCÍLAGO

El mucílago extraído se deshidrató utilizando un equipo de liofilización a nivel laboratorio que se localiza en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Las muestras se congelaron a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando acetona previamente enfriada con hielo seco, posteriormente se colocaron en el equipo durante 72 h para remover el contenido de agua mediante condiciones constantes de vacío de 5 mm Hg. El producto deshidratado se almacenó en un desecador con P_2O_5 para prevenir el aumento de humedad hasta utilizar el polvo.

1.5.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción de agua en el mucílago se determinaron a 25, 35 y 40 $^{\circ}\text{C}$, utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de actividad acuosa entre 0.11 a 0.85 descrito por Lang *et al.* (1981). Aproximadamente 0.5g de muestra se pesaron por duplicado en una balanza analítica marca Ohaus. Estas muestras se colocaron en pequeños desecadores de vidrio de 10 cm de diámetro conteniendo soluciones saturadas de diferentes sales en el fondo en el intervalo de actividad acuosa (a_w) de 0.11 a 0.90 (ver Tabla 1.1) (Labuza *et al.*, 1985). Se utilizó papel filtro Whatman No. 1, tanto para colocar la muestra por encima de las soluciones salinas como para permitir la transmisión de humedad.

Tabla 1.1. Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.

| Sales | T = 25 $^{\circ}\text{C}$ | T = 35 $^{\circ}\text{C}$ | T = 40 $^{\circ}\text{C}$ |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| LiCl | 0.115 | 0.108 | 0.105 |
| KC₂H₃O₂ | 0.237 | 0.215 | 0.206 |
| MgCl₂ | 0.329 | 0.318 | 0.313 |
| K₂CO₃ | 0.443 | 0.436 | 0.433 |
| MgNO₃ | 0.536 | 0.515 | 0.506 |
| NaNO₂ | 0.654 | 0.628 | 0.614 |
| NaCl | 0.765 | 0.743 | 0.734 |
| KCl | 0.846 | 0.821 | 0.806 |

Después, los desecadores se introdujeron en 3 estufas de convección forzada (marca Felisa) y se mantuvieron a las temperaturas previamente mencionadas. Las muestras se pesaron cada 5 días en una balanza electrónica Ohaus, y su actividad acuosa se midió con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA) hasta alcanzar el estado de pseudo-equilibrio. Aunque un verdadero estado de equilibrio en términos termodinámicos es difícil de alcanzar, un estado de pseudo-equilibrio puede ser considerado como estable para fines prácticos. El contenido de humedad de las

muestras se determinó por diferencia de peso después de secarlas en una estufa al vacío (marca Felisa, México, D.F.) a 60 °C por 24 h, usando perclorato de magnesio como desecante.

Se utilizó el modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) para ajustar los datos de las isotermas. Este es un modelo con tres parámetros que tienen significado físico, se ha sugerido como el modelo más versátil para explicar el proceso de adsorción en los alimentos y matemáticamente se expresa como (Pérez-Alonso *et al.*, 2006):

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (1.4)$$

donde M es el contenido de humedad en el equilibrio [kg H₂O/100 kg s.s.], M_0 es el contenido de humedad de la monocapa [kg H₂O/100 kg s.s.], a_w es la actividad de agua, C es la constante de Guggenheim y K es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido.

Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB (M_0 , C , K) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software Polymath versión 6.0. Para asegurar que se realizó una buena regresión, se evaluó el porcentaje de error (módulo de desviación relativo promedio, E) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad mediante la siguiente ecuación (Bonilla *et al.*, 2010; Sánchez-Sáenz *et al.*, 2011):

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (1.5)$$

donde M_i son los valores experimentales del contenido de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.], M_{Ei} son los valores de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.] estimados por el modelo de GAB y N es el número de datos experimentales. Se supone como un buen ajuste cuando $E < 5\%$.

1.5.6. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido modulado modelo Q1000 (TA-Instruments, New Castle, DE, EUA) equipado con un sistema mecánico de refrigeración (RSC-refrigerated cooling accessory). 2mg de mucílago seco acondicionado a las diferentes actividades de agua (0.11-0.85) y temperaturas (25, 35 y 40 °C) se calentaron en celdas herméticas de aluminio desde -50 a 150 °C, dependiendo la actividad de agua de la muestra, a 2 °C/min, empleando un flujo de nitrógeno de 100 cm³/min. Se utilizó como referencia

una celda de aluminio vacía. La temperatura del equipo DSC se calibró usando los estándares de indio y agua destilada.

Los datos fueron analizados con el software Universal Analysis 2000 versión 4.7a (TA Instruments, New Castle, EUA), La T_g se tomó como el punto medio del escalón obtenido mediante el DSC. Las mediciones se llevaron a cabo por triplicado.

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron al modelo de Gordon y Taylor (Ec. (1.6)) (Moraga *et al.*, 2011):

$$T_g = \frac{(1-X_w)T_{g(as)} + kX_wT_{g(w)}}{(1-X_w) + kX_w} \quad (1.6)$$

donde X_w es la fracción masa de agua [g agua/g mucílago], T_g es la temperatura de transición [°C], $T_{g(w)}$ es la temperatura de transición del agua amorfa (-135 °C), $T_{g(as)}$ es la temperatura de transición del mucílago anhidro [°C] y k es la constante del modelo.

1.5.7. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs), las condiciones de estabilidad máxima basadas en el relación temperatura - actividad de agua - contenido de humedad, así como la compensación entalpía - entropía se determinaron de acuerdo a la metodología descrita por Sánchez-Sáenz *et al.* (2011) y Pérez-Alonso *et al.* (2006).

La energía libre de adsorción de agua se calculó a partir de la ecuación de Gibbs (Beristain *et al.*, 2001):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (1.7)$$

donde R es la constante universal de los gases (kJ/mol K), T es la temperatura de adsorción (K), y a_w es la actividad de agua.

El calor isostérico o entalpía diferencial de adsorción es un parámetro termodinámico obtenido de los datos de equilibrio, representa la discrepancia entre el calor latente de adsorción y el calor latente de condensación del agua pura. El calor isostérico se determina por la siguiente ecuación, que fue derivada de la ecuación de Clausius - Clapeyron (Rizvi, 1986):

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial(1/T)}\right)_M = \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial(1/T)}\right)_M = \frac{h_l - H_l}{R} = \frac{\Delta H_{dif}}{R} = \frac{q_{st}}{R} \quad (1.8)$$

donde R es la constante universal de los gases; T es la temperatura absoluta (K); p es la presión en el equilibrio (N/m^2); p_0 es la presión de vapor del agua pura (N/m^2); H_l es la entalpía molar parcial del agua adsorbida a una temperatura y presión constantes (kJ/mol); h_l es la entalpía molar diferencial de agua adsorbida en la pared (kJ/mol) y q_{st} es el calor isostérico (entalpía) neto de adsorción (kJ/mol).

La entalpía diferencial de adsorción es casi igual al calor isostérico de adsorción (Mariwala y Foley, 1994):

$$\Delta H_{dif} = q_{st} - RT \quad (1.9)$$

El uso de la ecuación de Clausius - Clapeyron implica que el contenido de humedad del sistema permanece constante, y que la entalpía de vaporización del agua pura (así como el exceso de calor de adsorción) no cambia con la temperatura (Rizvi, 1986).

El cambio en la entropía diferencial molar de adsorción se calcula a partir de la ecuación de Gibbs - Helmholtz (Beristain *et al.*, 1994):

$$\Delta S_{dif} = s_l - S_l = \frac{\Delta H_{dif}}{T} - R \ln a_w \quad (1.10)$$

donde $s_l = \left(\frac{\partial S}{\partial N_l}\right)_{T,P}$ es la entropía diferencial molar del agua adsorbida en el material (kJ/mol K); S_l es la entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor (kJ/mol K); S es la entropía total del agua adsorbida en el material (kJ/mol K); N_l es el número de moles del agua adsorbida en el alimento; R es la constante universal de los gases (kJ/mol K); a_w es la actividad de agua y T es la temperatura en la escala absoluta (K).

La entalpía molar integral se puede calcular usando una ecuación similar a la ecuación (1.8), pero manteniendo constante la presión de difusión Φ (Pérez-Alonso *et al.*, 2006):

$$\left(\frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T}\right)_\Phi = \frac{H_g - H_s}{RT^2} \quad (1.11)$$

Rearreglando la ecuación y tomando como estado de referencia el agua pura a la temperatura T :

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)}\right)_\phi = \frac{H_s - H_l}{R} = \frac{\Delta H_{int}}{R} \quad (1.12)$$

donde H_s es la entalpía integral molar del agua adsorbida en el material (kJ/mol); ΔH_{int} es la entalpía integral molar (kJ/mol), y ϕ es la presión de difusión o potencial de superficie del material (kJ/mol), el cual se determina como (Nunes y Rotstein, 1991):

$$\phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M dl \ln a_w \quad (1.13)$$

$$\phi = \alpha_1 T \int_0^{a_w} M dl \ln a_w \quad (1.14)$$

donde μ_{ap} es el potencial químico del adsorbente puro (kJ/mol); μ_a es el potencial químico del adsorbente en la fase condensada (kJ/mol); W_{ap} es el peso molecular del adsorbente (g/mol); W_v es el peso molecular del agua (g/mol).

Una vez que los valores para ΔH_{int} son obtenidos, los cambios de la entropía molar integral (ΔS_{int}) [kJ/mol K] se evalúan como:

$$(\Delta S_{int})_T = S_s - S_l = \frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln a_w \quad (1.15)$$

donde $S_s = S/N_1$ es la entropía integral del agua adsorbida en el material (kJ/mol K).

Los valores de $(\Delta H_{int})_T$ y $(\Delta S_{int})_T$ se correlacionaron con la ley de compensación:

$$(\Delta H_{int})_T = T_B (\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad (1.16)$$

donde T_B es la temperatura isocinética con un importante significado físico, ya que representa la temperatura a la que todas las reacciones en la serie se llevan a cabo a la misma velocidad y ΔG_B es la energía libre a la T_B . La temperatura armónica media (T_{hm}) se define como (Viganó *et al.*, 2012; Tunç y Duman, 2007):

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N (1/T)} \quad (1.17)$$

donde N es el número total de isotermas utilizados. La teoría de la compensación solo aplica si $T_B \neq T_{hm}$.

El área superficial de adsorción (S_0) juega un papel importante en la determinación del agua ligada de un material, y está determinada por el contenido de humedad de la

monocapa M_0 como se muestra en la ecuación (1.18) (Moraes y Pinto, 2012). El contenido de humedad de la monocapa usado para calcular el área fue el obtenido del modelo de GAB.

$$S_0 = M_0 \frac{1}{M_w} N_0 A_{H_2O} = 3.5 * 10^3 M_0 \quad (1.18)$$

donde M_w es el peso molecular del agua (kg/mol), N_0 es el número de Avogadro (6.0×10^{23} moléculas/mol) y A_{H_2O} es el área de una molécula de agua (1.06×10^{-19} m²).

La distribución del tamaño de poro a los diferentes contenidos de humedad se calcularon mediante la ecuación de Kelvin (1.19) y Halsey (1.20) (Moraes y Pinto, 2012; Rosa *et al.*, 2010).

$$r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(a_w)} \quad (1.19)$$

donde r_c es el radio crítico (m), σ es la tensión superficial (N/m), V_M es el volumen molar del adsorbato (m³/mol), R es la constante universal de los gases (kJ/mol K), T es la temperatura (K) y a_w es la actividad de agua.

$$t = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln(a_w)} \right)^{1/3} \quad (1.20)$$

donde t es el espesor de la multicapa de agua adsorbida (nm). El radio de poro (r_p) se obtiene sumando el radio crítico, cuando la condensación capilar o la evaporación se llevan a cabo, y el espesor de la multicapa (Ec. (1.21)) (Moraes y Pinto, 2012; Rosa *et al.*, 2010).

$$r_p = r_c + t \quad (1.21)$$

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

2. ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

Ms. Ref. No.: CARBPOL-D-14-01464

Title: Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (Salvia hispanica L.)
Carbohydrate Polymers

Dear Dr. Cesar Pérez-Alonso,

Your submission entitled "Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (Salvia hispanica L.)" has been assigned the following manuscript number: CARBPOL-D-14-01464.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/carbpol/>.

Your username is: cpereza@uaemex.mx

If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/carbpol/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

CarbohydratePolymers

Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.)

Sandra Karina Velázquez-Gutiérrez^a, Ana Cristina Figueira^b, María Eva Rodríguez-Huezo^c, Angélica Román-Guerrero^d, Hector Carrillo-Navas^e, César Pérez-Alonso^{a,*}

^a Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, Col. Residencial Colón, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

^b CIEO, Centro de Investigação sobre o Espaço e Organizações e Departamento de Engenharia Alimentar, Universidade do Algarve – Campus da Penha, Estrada da Penha 8005-139, Faro, Portugal

^c Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Estado de México, México

^d Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F., México

^e Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F., México

ABSTRACT

The adsorption isotherms of freeze-dried chia mucilage were determined at 25, 35 and 40 °C. All isotherms were fitted with the Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) model and the integral thermodynamic properties (enthalpy and entropy) were estimated by the Clausius–Clapeyron equation. The Kelvin and Halsey equations were adequate for calculating the pore size distribution of the mucilage, which varied from 0.87 to 6.44 nm in the temperature range studied. The point of maximum stability (minimum integral entropy) was found between 7.56 and 7.63 kg H₂O per 100 kg of dry solids (corresponding to water activity, a_w , of 0.34–0.53). Enthalpy-entropy compensation for the mucilage showed two isokinetic temperatures. The first isokinetic temperature was observed at low moisture contents (0–7.56 kg H₂O per 100 kg of dry solids) and was controlled by changes in the entropy of water, whereas the second isokinetic temperature was considered to be enthalpy-driven (7.56–24 kg H₂O per 100 kg of dry solids). The glass transition temperature T_g of the mucilage was found between 42.93 and 57.93 °C.

KEYWORDS: Mucilage; Sorption isotherms; Thermodynamic properties; Minimum integral entropy; Enthalpy-entropy compensation; Glass transition temperature.

* Corresponding author. Tel.: +52 722 2173890; Fax: +52 722 2175109. E-mail: cpereza@uaemex.mx, cesar_perezalonso@yahoo.com.mx (C. Pérez-Alonso).

1. Introduction

In the recent years, the demand for hydrocolloids from plant sources has been considerably increased because they are most notable ingredient in liquid and semisolid foods (Koocheki, Reza, & Bostan, 2013). Various parts of plant (e.g. plant cell walls, tree exudates, seeds, tuber/roots, and seaweeds) have surface cells containing gums, mucilage, fiber, and protein compounds. Mucilage and gums are known as rich sources of polysaccharides since ancient times. They are widely used in the food, pharmaceutical and cosmetic industries as thickeners, water retention agents, emulsion stabilizers, suspending agents, binders, coating agents, packing films, etc. Chia seeds from *Salvia hispanica* L. have long been known and used as food by American Indians and rural Mexicans. When seeds are soaked in water, a clear mucilaginous gel is exuded that remains tightly bound to the seed. Its general structure has been examined and found to be high in uronic acid content, as expected for mucilages (Lin, Daniel, & Whistler, 1994). Chia seed mucilage varies in molecular weight from 0.8 to 2.0×10^6 daltons. A tentative structural unit proposed for the polysaccharide is a tetrasaccharide with 4-*O*-methyl- α -D-glucuronopyranosyl residues occurring as branches at *O*-2 of some β -D-xylopyranosyl residues in the main chain consisting of (1 \rightarrow 4)- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-xylopyranosyl units (Lin et al., 1994). Although mucilage gum is not yet commercially available, mucilaginous properties of the gum have qualities that may give it application in the food industry. (Muñoz, Aguilera, Rodríguez-Turiénzo, Cobos, & Diaz, 2012a) reported that chia seeds contain about 7% mucilage that blended with whey protein concentrates can produce films and coatings with improved properties. Biological sources of mucilage that have been studied include nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*) (León-Martínez, Méndez-Lagunas, & Rodríguez-Ramírez, 2010), mucilage isolated from the cladodes of pitahaya (*Hylocereus undatus*) (García-Cruz, Rodríguez-Ramírez, Méndez-Lagunas, & Medina-

Torres, 2013), the okra pods (Archana, Sabina, Babuskin, Radhakrishnan, Fayidh, Saravana, Sivarajan, & Sukumar, 2013), durian (*Durio zibethinus*) seed gum (Tabatabaee & Mirhosseini, 2012), flaxseed gum (Li, Li, Wang, Wu, & Adhikari, 2012), *Aloe vera* mucilage (*Aloe vera barbadensis* Miller) (Cervantes-Martínez, Medina-Torres, González-Laredo, Calderas, Sánchez-Olivares, Herrera-Valencia, Gallegos-Infante, Rocha-Guzman, & Rodríguez-Ramírez, 2014).

The obtention of sorption isotherms provide data about the shelf-life stability of a product and can also be used to investigate structural features of a food product, such as specific surface area, pore size distribution and crystallinity (Spada, Noreña, Marczak, & Tessaro, 2013; Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Calleros, Rodríguez-Huezo, & Vernon-Carter, 2006). The thermodynamics of water vapour sorption provide a reliable criterion for predicting the storage stability and shelf-life of dehydrated food products. Thermodynamic analysis of sorption needs the knowledge of isotherms behaviour as a function of temperature. The minimum integral entropy can be interpreted as the required moisture content for forming a monolayer, where the water activity at which a dry food product is most stable (Pérez-Alonso et al., 2006), and where strong bonding occurs between the water (adsorbate) and the food (adsorbent) which corresponds to less water being available for chemical and spoilage reactions (Nunes & Rotstein, 1991). In processes such as freezing, concentration, air-drying, freeze-drying, spray-drying, baking, extrusion, etc., where removal of water or cooling occur at short time, the formation of an amorphous state which is a non-equilibrium state is usual. On the other hand, it is also important to determine the changes and physical properties of foods. Glass transition temperature (T_g) can be considered as a critical parameter, since collapse, stickiness, caking, agglomeration problems and re-crystallization phenomena may be avoided in the glassy state of the amorphous matrix (Roos, 1995). In this sense, the T_g can be used, together with moisture content and water activity (a_w), as a reference parameter to characterize properties, quality, stability and safety of food systems (Carter & Schmidt, 2012; Mosquera, Moraga, & Martínez-Navarrete, 2012; Roos, 1995).

Based on the above premises, the aims of this work were: (a) to interpret the mechanism of the sorption process; (b) to study the sorption thermodynamic properties of freeze-dried chia mucilage; (c) to obtain information about the enthalpic and entropic mechanisms

during sorption process; (d) to establish the most suitable storage conditions for dried chia mucilage (water activity-temperature) where the minimum integral entropy occurs, and (e) to determine glass transition temperature of the freeze-dried chia mucilage.

2. Materials and methods

Chia seeds (*Salvia hispanica* L.) were provided by farmers in the region Atlixco, State of Puebla, Mexico. Chemical reagents were purchased from Sigma Aldrich S.A. de C.V. (Toluca, State of Mexico, Mexico). Bidistilled water was used in all the experiments.

2.1. Mucilage extraction

Mucilage extraction was performed according to the method proposed by Muñoz, Cobos, Diaz, & Aguilera (2012b) with some modifications. 40 g of chia seeds were placed in 1L beaker and bidistilled water was added in a 1:20 weight ratio. The pH was adjusted to 8 using 0.1 M NaOH or HCl solutions. The mixture was stirred with a magnetic stirrer and hydrated for 2 h at a constant temperature of 80 °C. The mucilage was separated from the seed by rubbing the mixture with a rubber spatula over a 40 mesh screen. The filtrate was centrifuged with a Hermle Z323K highspeed centrifuge (Hermle, Labortechnik, Germany) for 8 min at 524 xg. The supernatant obtained from centrifugation was decanted and it was used for the analysis.

2.2. Freeze-drying

The extracted mucilage was frozen with acetone previously cooled to a temperature of -50 °C using solid CO₂ (dry ice). Then, the sample was dehydrated using a Labconco Bench Lyph-lock 6 laboratory freeze-dryer (Labconco, MO, USA) for 48 h. Freeze-drying was performed under vacuum conditions at 5 mm Hg. Dehydrated products were stored in desiccators above P₂O₅, in order to prevent any increase in absorbed moisture, until required for experiments.

2.3. Sorption isotherms

The adsorption isotherms were determined by the gravimetric method described by Lang, McCune, and Steinberg (1981). Approximately 0.5 g samples of dried mucilage were put

into small glass desiccators of 10 cm diameter which contained saturated solutions of different salts that provided water activities (a_w) in the range of 0.11–0.85 (Labuza, Kaanane, & Chen, 1985). Filter paper (Whatman No. 1), placed above the saturated salt solutions, in a perforated plate used as support for the powders and for allowing moisture transmission. Five desiccators of each sample of dried mucilage were placed into forced convection drying ovens at 25, 35 and 40 (± 0.1) °C. The samples were weighed with an Ohaus electronic balance (model AP210, Pine Brook, NJ, USA) every five days until equilibrium was achieved. Equilibrium was assumed when the difference between two consecutive weightings was less than 1 mg/g of solids. The time to reach equilibrium varied from 20 to 25 days. The water activity was measured with an Aqualab water activity meter with temperature compensation (model series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA). The moisture content of the freeze-dried mucilage was determined by weight difference after vacuum drying (Felisa model FE 100, Mexico City, Mexico) at 60 °C for 24 h, using magnesium perchlorate as a desiccant. All the moisture adsorption experiments were replicated three times. The percentage difference in the equilibrium moisture contents between triplicate samples was, on the average, less than 1% of the mean of the three values. The average values were used in the determination of the moisture adsorption isotherms. The results were adjusted to the GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer) model:

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (1)$$

where M is the equilibrium moisture content (kg per 100 kg of dry solids), M_0 is the moisture content of the monolayer (kg per 100 kg of dry solids), C is the Guggenheim constant, and K is the constant correcting properties of the multilayer molecules with respect to the bulk liquid. The parameters were estimated by fitting the mathematical model to the experimental data, using non-linear regression with OriginPro 8 Software (OriginLab Corp., Northampton, MA, USA). Goodness of fit was evaluated using the relative percentage difference between the experimental and predicted values of moisture content, or mean relative deviation modulus (E), defined by the equation. It is generally assumed that a good fit is obtained when $E < 5\%$.

$$E = \frac{100}{n} \sum \frac{|M_1 - M_{Ei}|}{M_i} \quad (2)$$

where M_i is the moisture content at observation i ; M_{Ei} is the predicted moisture content at that observation and N is the number of observations (Pérez-Alonso et al., 2006).

2.4. Surface area of sorption

The surface area of sorption (S_0) plays an important role in determining the water bond of a particulate material, and is determined from the monolayer moisture values M_0 , as shown in equation (3) (Moraes & Pinto, 2012). The moisture content of the monolayer used to calculate the area was obtained from the GAB model.

$$S_0 = M_0 \frac{1}{M_w} N_0 A_{H_2O} = 3.5 \times 10^3 M_0 \quad (3)$$

where M_w is the molecular weight of water (kg mol^{-1}), N_0 is the Avogadro number (6.0×10^{23} molecules mol^{-1}) and A_{H_2O} is the area of a water molecule (1.06×10^{-19} m^2).

The pore size distribution at different moisture contents was calculated by Kelvin (Eq. (4)) and Halsey equations (Eq. (5)) (Moraes & Pinto, 2012; Rosa, Moraes, & Pinto, 2010)

$$r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(a_w)} \quad (4)$$

where r_c is the critical radius (m), σ is the surface tension (N m^{-1}), V_M is the molar volume of sorbate ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), R is the universal gas constant (8.314×10^{-3} $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T is the temperature (K) and a_w is the water activity.

$$t = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln a_w} \right)^{1/3} \quad (5)$$

where t is the thickness of the adsorbed water multilayer (nm). Pore radius (r_p) may be obtained by the sum of the critical radius when the capillary condensation or evaporation occurs, and the multilayer thickness, shown in equation (6) (Moraes & Pinto, 2012; Rosa et al., 2010).

$$r_p = r_c + t \quad (6)$$

2.5. Thermodynamic properties (Integral enthalpy and integral entropy)

The determination of the integral (enthalpy and entropy) thermodynamic properties, and the water activity-temperature conditions where the freeze-dried mucilage minimum integral entropy occurred, considered as the point of maximum storage stability, was established as indicated by Pérez-Alonso et al. (2006) and Bonilla, Azuara, Beristain, & Vernon-Carter (2010). These authors have provided a thorough description of the procedure followed and equations used for this purpose. Briefly, the integral molar enthalpy was calculated a constant pressure of diffusion (Φ).

$$\left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right)_\Phi = \frac{H_s - H_l}{R} = \frac{(\Delta H_{\text{int}})_T}{R} \quad (7)$$

were H_s is integral molar enthalpy of water adsorbed of the mucilage (kJ mol^{-1}), H_l is the partial molar enthalpy of adsorbed water at constant temperature and pressure (kJ mol^{-1}) and $(\Delta H_{\text{int}})_T$ is the integral enthalpy at a constant temperature (kJ mol^{-1}).

The integral entropy can be calculated using Eq. 9:

$$(\Delta S_{\text{int}})_T = \frac{(\Delta H_{\text{int}})_T}{T} - R \ln a_w \quad (8)$$

were $(\Delta S_{\text{int}})_T$ is the integral entropy at a constant temperature.

2.5.1. Compensation theory

Values for integral enthalpy $(\Delta H_{\text{int}})_T$ and integral entropy $(\Delta S_{\text{int}})_T$ were correlated with the compensation law:

$$(\Delta H_{\text{int}})_T = T_B (\Delta S_{\text{int}})_T + \Delta G_B \quad (9)$$

where T_B is the isokinetic temperature with an important physical meaning as it represents the temperature at which all reactions in the series proceed at the same rate and ΔG_B (J mol⁻¹) is the measure of the free energy at T_B . The mean harmonic temperature (T_{hm}) was defined as (Tunç & Duman, 2007; Viganó, Azuara, Telis, Beristain, Jiménez, & Telis-Romero, 2012):

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_{i=1}^N (1/T)} \quad (10)$$

where N is the total number of isotherms used. The compensation theory only applies if $T_B \neq T_{hm}$. An approximate $(1-\alpha)$ 100% confidence interval for T_B may be calculated from:

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (11)$$

where:

$$T_B = \frac{\sum \left((\Delta H_{\text{int}})_T - (\overline{\Delta H_{\text{int}}})_T \right) \left((\Delta S_{\text{int}})_T - (\overline{\Delta S_{\text{int}}})_T \right)}{\sum \left((\Delta S_{\text{int}})_T - (\overline{\Delta S_{\text{int}}})_T \right)^2} \quad (12)$$

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum \left((\Delta H_{\text{int}})_T - \Delta G_B - T_B (\Delta S_{\text{int}})_T \right)^2}{(m-2) \sum \left((\Delta S_{\text{int}})_T - (\overline{\Delta S_{\text{int}}})_T \right)^2} \quad (13)$$

and m is the number of $((\Delta H_{\text{int}})_T, (\Delta S_{\text{int}})_T)$ data pairs; $(\overline{\Delta H_{\text{int}}})_T$ is the average integral enthalpy, and $(\overline{\Delta S_{\text{int}}})_T$ is the average integral entropy.

2.6. Glass transition temperature (T_g)

The glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry in a TA-DSC Q1000 calorimeter (TA-Instruments, New Castle, DE, USA) equipped with a mechanical refrigeration system (RCS-refrigerated cooling accessory). 2 mg of dried chia mucilage equilibrated at different water activities in the range of the 0.11-0.85 and temperatures (25, 35 and 40 °C) were heated in aluminium hermetic pans. Thermal program consisted in a two cycle-scan model, with the temperature ranging from -50 to 150 °C depending on the water activity at 2 °C min⁻¹. An empty aluminium hermetic pan was used as a reference. The DSC was calibrated for temperature using indium, and distilled water standards. The instrument was purged with nitrogen at a flow rate of 100 cm³ min⁻¹. The data was analyzed using Universal Analysis 2000 software, version 4.7a (TA Instruments, New Castle, USA). The glass transition temperature (T_g) was taken as the midpoint of the baseline shift in the second scan obtained in DSC. All measurements were made by triplicate.

The plasticizing effect of water on glass transition temperature was described by the Gordon-Taylor model:

$$T_g = \frac{X_s T_{g(as)} + k X_w T_{g(w)}}{X_s + k X_w} \quad (14)$$

$$X_s = 1 - X_w \quad (15)$$

where T_g , $T_{g(as)}$, and $T_{g(w)}$ are glass transition temperatures (°C) of the sample (data experimental), mucilage at zero moisture content and water, respectively; X_s is the mass fraction of mucilage (g water/g mucilage), X_w is the mass fraction of water (g water per g mucilage) and k is the Gordon-Taylor parameter, which from the thermodynamic standpoint is equivalent to the ratio of the change of component sample specific heat at

their T_g (Couchman & Karaz, 1978). Glass transition temperature of pure water was taken as $T_{g(w)} = -135$ °C (Moraga, Talens, Moraga, & Martínez-Navarrete, 2011).

2.6. Scanning electron microscopy analysis

A JSM-7600F model scanning electron microscope (Jeol Co. Ltd., Tokyo, Japan) with the GB-H mode at 2 kV accelerating voltage was used to investigate the microstructural properties of the freeze-dried mucilage samples stored at the range of temperatures and water activities used for constructing the sorption isotherms. The samples were mounted on carbon sample holders using double-side sticky tape. Micrographs at 250× magnification are presented. Samples were not metalized since the microscopy equipment operates under ultra-vacuum conditions.

2.7. Statistical analyses

Data were analyzed using a one way analysis of variance (ANOVA) and a Tukey's test for a statistical significance $P \leq 0.05$, using the SPSS Statistics 19.0. All experiments were done in triplicate.

3. Results and discussion

3.1. Sorption isotherms

The experimental sorption isotherms at 25, 35 and 40 °C for freeze-dried chia mucilage are shown in Figure 1. They had typical type II sigmoid shape according to Brunauer's classification (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938), which is characteristic of biopolymers as potato starch (Viollaz & Rovedo, 1999), gum Arabic and mesquite gum (Pérez-Alonso et al., 2006), *Opuntia* sp. (nopal) mucilage (León-Martínez et al., 2010), and chitosan (Rosa et al., 2010).

The experimental sorption data were fitted to GAB model and the model parameters M_0 , C and K determined by non-linear regression procedure (Table 1). The mean relative modulus values (E) were less than 3% and the coefficients of determination (r^2) were over 0.998 for all temperatures. The value of the monolayer (M_0) is of particular interest, as it indicates the amount of water that is strongly adsorbed to specific sites and is considered as the optimum value at which a food is more stable (Pérez-Alonso et al., 2006). The values of the

monolayer for freeze-dried chia mucilage were in the range of 4.05–7.93 kg H₂O per 100 kg of dry solids and decreased as temperature increased from 25 to 40 °C. These results can be attributed to reductions in the number of sites available for water binding as a result of physicochemical changes, topology and structural changes caused by temperature increases. The parameter C is related to the heat of adsorption of water by the mucilage. It is assumed that strong adsorbent-adsorbate interactions are favoured at lower temperatures, resulting in an increase in C with increasing temperature (Diosady, Rizvi, Cai, & Jagdeo, 1996). In this work the value of C increased with increasing temperature suggesting that interactions between mucilage and water vapour were higher at 25 °C than at 35 °C and 40 °C. Alternatively, it is possible that C lacks any physical meaning, and it is the result of mathematical compensation among parameters during the curve-fitting process (Carrillo-Navas, Rodea-González, Cruz-Olivares, Barrera-Pichardo, Román-Guerrero, & Pérez-Alonso, 2011).

The values of K involve interactions between water molecules and the adsorbent (mucilage) in the multilayer. In this study, K values were lower for the freeze-dried mucilage stored at 25 °C, which implies that there were fewer interactions between water molecules and the mucilage in the multilayer. Lewicki (1997) stated that the GAB model describes well sigmoidal-type isotherms when K values fall between 0.24 and 1. Also a value of $K \ll 1$ indicates a structured state of the adsorbate in the layers adjacent to the monolayer. For the freeze-dried mucilage, the K values at the three temperatures studied fell within this range. The complex nature of adsorption behaviour in food materials is difficult to explain. For biopolymers, the process involves both adsorption and structural changes (crystalline or amorphous) of the polymer matrix because of swelling (Pérez-Alonso et al., 2006). Other factors involved in the mechanism of sorption are porosity and the specificity of water molecule attraction to the surface of hydrophilic sites in biopolymer matrices (Viganó et al., 2012).

Moreira, Chenlo, Prieto, & Torres (2012) obtained the experimental sorption isotherms of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Spain at 20, 35, 50 and 65 °C. The sorption isotherms showed a concurrent increase in equilibrium moisture content with increasing water activity at each temperature. This behaviour was manifested by way of a typical type II sigmoid shape according to Brunauer's classification (Brunauer et al., 1938). The experimental data

were fitted using the GAB model. The monolayer moisture content decreased with increasing temperature, indicating that hygroscopic characteristics occurred at high temperatures. The average monolayer moisture content was 1.9 kg H₂O per 100 kg of dry solids. The monolayer moisture content values for chia seed were different to those found in this work for the freeze-dried chia mucilage. The values of parameters C and K also decreased with increasing temperature. The values of C ranged between 2.3 and 15, and the values of K ranged between 0.923 and 0.948.

3.2. Surface area of sorption

The surface area of sorption values of freeze-dried chia mucilage were calculated by Eq. (3) using the monolayer moisture values obtained from the GAB equation at the temperatures of 25, 35 and 40 °C, resulting in 277.52, 186.44 and 141.69 m² g⁻¹, respectively. These results indicate that as temperature increased, the availability of active sites for hydrophilic binding decreased. Such decreasing trends reveal that the binding energies associated with the monolayer and multilayer sorption of water to the mucilage samples decreased with increasing temperature. This fact can be imputed to a reduction in the total sorption ability of the mucilage, which may in turn reflect temperature-induced physical and chemical modifications (McMinn & Magee, 1999). Labuza (1968) indicated that S_0 values of food products are within the range of 100–250 m² g⁻¹. The large sorption surface area of many biopolymers is due to the existence of an intrinsic microporous structure in the biomaterials. The number and size of pores in the carbohydrate matrix determine the total sorption area and the surface properties of pores influences the rate and extent of hydration (Rosa et al., 2010; Singh, Rao, Anjaneyulu, & Patil, 2006). The pore size distribution (r_p) of freeze-dried chia mucilage was determined according to Eqs. (4–6) at different moisture contents and temperatures, and the results are shown in Table 2. These values ranged from 0.87 to 6.44 nm, which according to International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) can be classified as micropores (< 2 nm) and mesopores (2–50 nm) (Moraes & Pinto, 2012). The pore size increased as moisture content and temperature increased. Moraes and Pinto (2012) found a similar pore size range (0.55–8.2 nm) for enzymatic modified paste 14% hydrolysis degree (HD), and Rosa et al. (2010) found a range of pore size between 0.51 and 29.7 nm for chitosan. The diffusion mechanisms depend on the

properties within the local structure of the porous matrix. In micropores, diffusion is dominated by interactions between the water molecules and the pore walls, i.e., steric and other effects associated with the proximity of the pore walls (entropic effects) become important and the process is controlled by barriers. In mesopores, surface forces and capillary forces become important, whereas for the macropores, very little is contributed by the pore characteristics to the adsorption capacity (Azuara & Beristain, 2006; Viganó et al., 2012).

3.3. Thermodynamic properties (Integral enthalpy and integral entropy)

The variation in net equilibrium heat of sorption, or integral enthalpy (ΔH)_{int}, with moisture content indicates the level to which water-solid interaction is greater than the interaction of water molecules. This integral quantity was calculated in a similar manner to the differential enthalpy of sorption, but at a constant pressure of diffusion (Φ). Figure 2 shows that the net equilibrium heat increased to a maximum with increasing moisture content, and then gradually decreased in magnitude with further increase in moisture content. The mucilage showed a maximum equilibrium heat value of 22 kJ mol⁻¹ (approximately) at a moisture content of 7.05 kg H₂O per 100 kg of dry solids. The low enthalpy values, at low moisture content, are an indication of the occupation of highly accessible sites on the mucilage. However, as the moisture content increased the binding of water at higher energy sites (stronger binding) was reflected in the increase in enthalpy. The maximum enthalpy value indicates the covering of the strongest binding sites and the greatest water–mucilage interaction. The covering of less favourable locations and the formation of multi-layers then follows, as shown by the decrease in enthalpy with increasing moisture content. The magnitude of the enthalpy at high moisture contents reflected the presence of free water (Rizvi & Benado, 1983). Such integral enthalpy data are particularly valuable for estimation of the energy requirement to lower the moisture content of the food product from given initial moisture content to specific final moisture content. A similar relationship between net integral enthalpy and moisture content was reported for potatoes (McMinn & Magee, 2003), freeze-dried yogurts and concentrated yogurts (Azuara & Beristain, 2006), and for pineapple pulp powder produced by different drying methods (Viganó et al., 2012).

Figure 3 shows the integral entropy as a function of moisture content at 25, 35 and 40 °C. The mucilage showed a decrease in integral entropy reaching a minimum and then increasing in magnitude as moisture content increased. The decrease in integral entropy represents an increase in the restriction of water molecules mobility as available sites become saturated and higher energy sites are utilized; the subsequent increase implies that water molecules are free to form multilayers. At higher moisture contents, entropy will be approximately the same as liquid water (McMinn & Magee, 2003). The minimum integral entropy is considered as that of maximum stability because it is where water molecules achieve a more ordered arrangement within the solid (mucilage) and strong bonds between the adsorbate and the adsorbent occur, thus, water is less available to participate in spoilage reactions (Pérez-Alonso et al., 2006; Bonilla et al., 2010; Viganó et al., 2012). The conditions for maximum stability of mucilage were 7.56 kg H₂O per 100 kg of dry solids ($a_w = 0.34$) at 25 °C, 7.59 kg H₂O per 100 kg of dry solids ($a_w = 0.41$) at 35 °C, and 7.63 kg H₂O per 100 kg of dry solids ($a_w = 0.53$) at 40 °C as can be appreciated in Figure 3. As temperature increased the moisture content and water activity in the freeze-dried chia mucilage increased. Besides, the integral entropy can be directly related to the order-disorder of water molecules sorbed on food, and therefore is a useful function by which to study the effect of drying method on the stability of the product (Azuara & Beristain, 2006).

3.4. Compensation theory

Enthalpy-entropy compensation theory is used to evaluate physical and chemical phenomena such as sorption reactions. This theory allows one to check whether there will be greater molecular interaction due to freedom reduction or to the link of the molecules in the food, generating larger organization or order (related to enthalpy) over disorganization and greater freedom of the molecules in the food (related to entropy) (Spada et al., 2013). Several authors confirmed the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy for water sorption in some foods. Figure 4 shows the enthalpy-entropy compensation obtained by plotting the integral properties. As can be seen, freeze-dried chia mucilage presented two lines. The first zone at low moisture contents from 0 to 7.56, 7.59 and 7.63 kg H₂O per 100 kg of dry solids at 25, 35 and 40 °C, respectively, with $T_{BI} \approx$

191.70 ± 5.07 K and $\Delta G_{B1} \approx -9.46 \pm 0.22$ kJ mol⁻¹ for the three temperatures. The second line covering the rest of the moisture range studied had T_{B2} of 351.96 ± 1.70 , 360.09 ± 2.53 and 361.07 ± 3.20 K, ΔG_{B2} of 1.14 ± 0.08 , 1.45 ± 0.13 and 1.71 ± 0.18 kJ mol⁻¹ for 25, 35 and 40 °C, respectively. These values were obtained by fitting the data with Eq. (9) which presented coefficients of determination (r^2) up to 0.98, indicating that compensation existed. The isokinetic theory can be confirmed because the mean harmonic temperature (T_{hm}) corresponded to 306.35 K, and this value was significantly different from T_B . According to Leffler (1955), it can be postulated that from very low moisture up to values prior to the minimum entropy the sorption process of water molecules is entropy driven ($T_B < T_{hm}$); at the point of minimum entropy, there is an equilibrium between entropy and enthalpy mechanisms; and after minimum integral entropy, enthalpy controls the sorption process of water molecules ($T_B > T_{hm}$). This explains why in this work the sorption process of water molecules was entropy driven at low moisture contents because micropores were predominant and as pores increased to mesopore sizes the process became enthalpy driven. Azuara and Beristain (2006) found similar results for different yogurts and stated that the adsorption process was controlled by entropy when the water molecules were adsorbed in the micropores and was controlled by enthalpy when the water molecules were adsorbed in the mesopores and macropores. From a thermodynamic point of view, the free energy change (ΔG) is an indicative of the affinity water-adsorbent and provide us a criterion to whether water sorption is a spontaneous ($-\Delta G$) or non-spontaneous ($+\Delta G_B$) process. In this case, the entropic process was spontaneous while enthalpic process was not.

3.5. Glass transition temperature (T_g)

Figure 5 shows dependence of T_g respect to water activity. T_g decreased as water activity increased, behaviour that can be attributed to the plasticizing effect of water, contributing to the storage and stability of the mucilage and of hydrocolloids in general. The experimental data of T_g of freeze-dried chia mucilage equilibrated at different water activities (0.11–0.85) and temperatures (25, 35 and 40 °C) were adjusted to the Gordon and Taylor model, the coefficients of determination (r^2) were over 0.95 and the mean relative modulus values (E) were less than 3% for all temperatures. The estimated values for T_g were 42.93, 48.78 and 57.93 °C. These values of T_g are consistent with those found for others biopolymers

such as the mucilage from *Opuntia* sp. which was of 45 °C for a moisture content of 7.2% d.s. (León-Martínez et al., 2010), gum Arabic (42.6–62.3 °C) between 0.33 to 0.51 of a_w (Righetto & Netto, 2005), maltodextrin solutions (10–25 DE) (45.4 to 54.7 °C) at 32% RH (Cai & Corke, 2000), amylose (43.8 °C). The molecular weight of chia mucilage reported by other researchers ranged from 0.8–2.0 x 10⁶ Da (Lin et al., 1994) and this could explain the values of T_g obtained. Glass transition temperature is related to chain stiffness and polymer chain structure; it increases as cross-linking density increases. A lower T_g implies more free volume, presence of shorter chains and more hydrophilic groups causing higher hygroscopicity. Certain physicochemical and structural processes like stickiness, crispness, collapse and the rates of non-enzymatic browning, are correlated to molecular mobility, therefore, these deteriorative processes are related directly to T_g , which determines precisely the critical moisture content of the system where these changes begin to occur. Below this temperature, the amorphous materials show a texture from chewy to soft-sticky because the free volume allows less movement of the molecule; this state is called “glassy”. On the other hand, in the “rubbery” state (above T_g), the molecules can start wiggling around leading to a soft and flexible material. For example, if we consider a temperature of 70 °C, we could find materials such as maltodextrin or fructans in a glassy state (T_g of 205 and 110 °C, respectively) (Adhikari, Howes, Lecomte, & Bhandari, 2005; Espinosa-Andrews & Urias-Silvas, 2012) but the biopolymers such as chia mucilage or gum Arabic will be in their rubbery state and this would lead to rapid collapse of structure, stickiness and probably to increased rates of deteriorative reactions (Kasapis, 2006; León-Martínez et al., 2010). The results obtained in this work suggest a glassy state of the mucilage in the temperature range studied and at water activities as high as 0.7. Muñoz et al. (2012b) reported that chia mucilage can be hydrated to achieve water retention of 27 times its weight in water; this result confirms that chia mucilage is stable even at high moisture contents. The values of the estimated parameter k were 0.219, 0.367 and 0.646 at 25, 35 and 40 °C, respectively. The k parameter controls the degree of curvature of the glass transition temperature that dependence on water content and can be related to the strength of the interaction between the system components (Gordon & Taylor, 1952).

3.6. Morphology of freeze-dried chia mucilage by scanning electron microscopy (SEM) analysis

SEM micrographs of the freeze-dried chia mucilage at 25 °C and different water activities are shown in Figure 6. All the samples showed coarse and aggregated amorphous regions with pentagonal structure (pointed out in circles) independently of their water activity. SEM micrographs of the mucilage conditioning at other temperatures (35 and 40 °C) and a_w 's showed similar behaviour (not shown here). Therefore, the mucilage appeared to be stable in the range of temperature studied even at high water activity values. The extraction, purification and drying method can significantly affect the microstructure of mucilage. Capitani, Ixtaina, Nolasco, & Tomás (2013) analyzed the morphology of the freeze-dried chia mucilage of Argentina describing that it presented a network structure of open pores with appearance of overlapping sheets. León-Martínez et al. (2010) studied the topology of the spray-dried mucilage of *Opuntia* sp. (nopal) from Mexico and observed that it possessed sphere-like agglomerates with collapsed walls, showing structural changes dependent on moisture content.

4. Conclusions

The sorption isotherms of freeze-dried chia mucilage presented a sigmoidal shape, which is characteristic of glassy biopolymers isotherms on water vapour systems. The GAB equation was useful for modelling moisture sorption of the mucilage in a water activity range of 0.11–0.85 and at 25, 35 and 40 °C. The pore size distribution of freeze-dried chia mucilage presented values in the range from 0.87 to 6.44 nm increasing as moisture content and temperature increment and they are classified as micropores and mesopores. The minimum integral entropy is proposed as indicative of the most suitable conditions for storage, with the corresponding a_w being available from the isotherm; this is in the range of 0.34–0.53 for the temperature range between 25 and 40 °C. The enthalpy-entropy compensation theory suggest that the adsorption processes in the mucilage are entropy driven at low moisture contents up to values prior to the minimum integral entropy and after that, the sorption process is enthalpy driven. The glass transition temperature T_g of the mucilage was found between 42.93 and 57.93 °C, these results suggest a glassy state of the amorphous biopolymer in the range of temperature studied even up to 0.7 of water activity.

According to the micrographs obtained, the mucilage appeared to be stable in the range of temperatures studied even at high values of water activity. Therefore, chia mucilage presented high stability that could be used to encapsulate different bioactive materials of common use in Industry.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support provided for this research by the Universidad Autónoma del Estado de México through grant 3457/2013CHT. Ana Cristina Figueira has been partially financed by the Foundation for Science and Technology (FCT). The authors also would like to thank to the Centro de Investigação sobre o Espaço e Organizações e Departamento de Engenharia Alimentar (CIEO) and the National Funding System by the technological support given during the internship at the University of Algarve of author Velazquez-Gutierrez who received a study grant from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

References

- Adhikari, B., Howes, T., Lecomte, D., & Bhandari, B.R. (2005). A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. *Powder Technology*, 149, 168-179.
- Archana, G., Sabina, K., Babuskin, S., Radhakrishnan, K., Fayidh, M.A., Babu, P.A.S., Sivarajan, M., & Sukumar, M. (2013). Preparation and characterization of mucilage polysaccharide for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, 98, 89-94.
- Azuara, E., & Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, 24, 1501-1507.
- Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C.I., & Vernon-Carter, E.J. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids*, 24, 633-640.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemists' Society*, 60, 309-319.
- Cai, Y.Z., & Corke, H. (2000). Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigment. *Journal of Food Science*, 65(6), 1248-1252.

Capitani, M.I., Ixtaina, V.Y., Nolasco, S.M., & Tomás, M.C. (2013). Microstructure, chemical composition and mucilage exudation of chia (*Salvia hispanica* L.) nutlets from Argentina. *Journal Science and Food Agricultural*, 93, 3856-3862.

Carrillo-Navas, H., Rodea-González, D.A., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J.F., Román-Guerrero, A., & Pérez-Alonso, C. (2011). Storage stability and physicochemical properties of passion fruit juice microcapsules by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(3), 421-430.

Carter, B.P., & Schmidt, S.J. (2012). Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chemistry*, 132, 1693-1698.

Cervantes-Martínez, C.V., Medina-Torres, L., González-Laredo, R.F., Calderas, F., Sánchez-Olivares, G., Herrera-Valencia, E.E., Gallegos-Infante, J.A., Rocha-Guzmán, N.E., & Rodríguez-Ramírez, J. (2014). Study of spray drying of the *Aloe vera* mucilage (*Aloe vera barbadensis* Miller) as a function of its rheological properties. *LWT – Food Science and Technology*, 55, 426-435.

Couchman, P.R., & Karasz, F.E.A. (1978). Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. *Macromolecules*, 11, 117-119.

Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W., & Jagdeo, D.J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal of Food Science*, 61, 204-208.

Espinosa-Andrews, H., & Urias-Silvas, J.E. (2012). Thermal properties of agave fructans (*Agave tequilana* Weber var. Azul). *Carbohydrate Polymers*, 87, 2671-2676.

García-Cruz, E.E., Rodríguez-Ramírez, J., Lagunas, L.L.M., & Medina-Torres, L. (2013). Rheological and physical properties of spray-dried mucilage obtained from *Hylocereus undatus* cladodes. *Carbohydrate Polymers*, 91, 394-402.

Gordon, M., & Taylor, J.S. (1952). Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493-500.

Kasapis, S. (2006). Definition and applications of the network glass transition temperature. *Food Hydrocolloids*, 20, 218-228.

Koocheki, A., Reza, A.T., & Bostan, A. (2013). Studies on the steady shear flow behaviour and functional properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum. *Food Research International*, 50, 446-456.

Labuza, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 263-272.

Labuza, T.P., Kaanane, A., & Chen, J.Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50, 385-391.

Lang, K.W., McCune, T.D., & Steinberg, M.P. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*, 46, 936-938.

Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.

León-Martínez, F.M., Méndez-Lagunas, L.L., & Rodríguez-Ramírez, J. (2010). Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 81, 864-870.

Lewicki, P.P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, 553-557.

Li, X., Li, D., Wang, L., Wu, M., Adhikari, B. (2012). The effect of addition of flaxseed gum on the rheological behavior of mixed flaxseed gum-casein gels. *Carbohydrate Polymers*, 88, 1214-1220.

Lin, K., Daniel, J.R., & Whistler, R.L. (1994). Structure of chia seed polysaccharide exudate. *Carbohydrate Polymers*, 23, 13-18.

McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (1999). Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 113-128.

McMinn, W.A.M., & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.

Moraes, K., & Pinto, L.A.A. (2012). Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy *in natura* and enzymatic modified paste. *Journal of Food Engineering*, 110, 507-513.

Moraga, G., Talens, P., Moraga, M.J., & Martínez-Navarrete, N. (2011). Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *Journal of Food Engineering*, 106, 212-219.

Moreira, R., Chenlo, F., Prieto, D.M., & Torres, M.D. (2012). Water adsorption isotherms of Chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Food Bioprocess Technology*, 5, 1077-1082.

Mosquera, L.H., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47, 201-206.

Muñoz, L.A., Aguilera, J.M., Rodríguez-Turiénzo, L., Cobos, A., & Diaz, O. (2012a). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 111, 511-518.

Muñoz, L.A., Cobos, A., Diaz, O., & Aguilera, J.M. (2012b). Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, 108, 216-224.

Nunes, R.V., & Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology* 9, 113-117.

Pérez-Alonso, C., Beristain, C.I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez Huezo, M.E., & Vernon-Carter, E.J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77, 753-760.

Righetto, A.M., & Netto, F.M. (2005). Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *International Journal of Food Properties*, 8, 337-346.

Rizvi, S.S.H., & Benado, A.L. (1983). Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology*, 2, 471-502.

Roos, Y.H. (1995). *Phase transitions in food*. San Diego, CA: Academic Press.

Rosa, G.S., Moraes, M.A., & Pinto, L.A.A. (2010). Moisture sorption properties of chitosan. *Food Science and Technology*, 43, 415-420.

Singh, R.R.B., Rao, K.H., Anjaneyulu, A.S.R., & Patil, G.R. (2006). Water desorption characteristics of raw goat meat: Effect of temperature. *Journal of Food Engineering*, 75, 228-236.

Spada, J.C., Noreña, C.P.Z., Marczak, L.D.F., & Tessaro, I.C. (2013). Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *Journal of Food Engineering*, 114, 64-69.

Tabatabaee, B.A., & Mirhosseini, H. (2012). Optimisation of aqueous extraction of gum from durian (*Durio zibethinus*) seed: A potential, low cost source of hydrocolloid. *Food Chemistry*, 132, 1258-1268.

Tunç, S., & Duman, O. (2007). Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples. *Journal of Food Engineering*, 81, 133-143.

Viganó, J., Azuara, E., Telis, V.R.N., Beristain, C.I., Jiménez, M., & Telis-Romero, J. (2012). Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochemical Acta*, 528, 63-71.

Viollaz, P.E., & Rovedo, C.O. (1999). Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, 40, 287-292.

Table 1

Estimated GAB parameters for freeze-dried chia mucilage

| <i>T</i> (°C) | <i>M</i> ₀ (kg H ₂ O/100 kg of dry solids) | <i>C</i> | <i>K</i> | <i>r</i> ² | <i>E</i> (%) |
|------------------|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------|
| 25 | 7.93 ± 0.20 ^c | 4.966 ± 0.109 ^a | 0.872 ± 0.016 ^a | 0.998 | 2.97 |
| 35 | 5.33 ± 0.17 ^b | 6.164 ± 0.173 ^b | 0.963 ± 0.024 ^b | 0.999 | 1.01 |
| 40 | 4.05 ± 0.15 ^a | 6.527 ± 0.241 ^b | 1.010 ± 0.032 ^b | 0.999 | 2.93 |

Values are means ± standard error, of three replicates.

Superscripts with different letters in same column indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Table 2

Pore size (nm) distribution of freeze-dried chia mucilage at different moisture contents and temperatures.

| M (kg H ₂ O/100 kg of dry solids) | 25 °C | 35 °C | 40 °C |
|---|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 2.5 | 0.87 ± 0.01 ^a | 0.90 ± 0.02 ^a | 1.00 ± 0.03 ^b |
| 5.0 | 1.17 ± 0.03 ^a | 1.36 ± 0.04 ^b | 1.59 ± 0.06 ^c |
| 7.5 | 1.54 ± 0.02 ^a | 1.85 ± 0.08 ^b | 2.18 ± 0.08 ^c |
| 10.0 | 1.97 ± 0.06 ^a | 2.38 ± 0.05 ^b | 2.77 ± 0.07 ^c |
| 12.5 | 2.47 ± 0.08 ^a | 2.94 ± 0.10 ^b | 3.37 ± 0.13 ^c |
| 15.0 | 3.02 ± 0.10 ^a | 3.54 ± 0.07 ^b | 3.98 ± 0.11 ^c |
| 17.5 | 3.65 ± 0.12 ^a | 4.17 ± 0.19 ^b | 4.59 ± 0.16 ^c |
| 20.0 | 4.34 ± 0.16 ^a | 4.85 ± 0.21 ^b | 5.20 ± 0.20 ^b |
| 22.5 | 5.09 ± 0.14 ^a | 5.55 ± 0.17 ^{ab} | 5.82 ± 0.26 ^b |
| 25.0 | 5.90 ± 0.11 ^a | 6.29 ± 0.19 ^{ab} | 6.44 ± 0.24 ^b |

Values are means ± standard error, of three replicates.

Superscripts with different letters in same column indicate significant differences ($P \leq 0.05$).

Figure Captions

Fig. 1 Water sorption isotherms of freeze-dried chia mucilage

Fig. 2 Integral enthalpy as a function of moisture content of the freeze-dried chia mucilage

Fig. 3 Integral entropy as a function of moisture content of the freeze-dried chia mucilage

Fig. 4 Integral enthalpy-integral entropy compensation for water sorption in freeze-dried chia mucilage

Fig. 5 Effect of a_w on glass transition temperature (T_g) of freeze-dried chia mucilage

Fig. 6 SEM of freeze-dried chia mucilage at 25 °C and different water activities: a) 0.115, b) 0.329, c) 0.536, d) 0.765

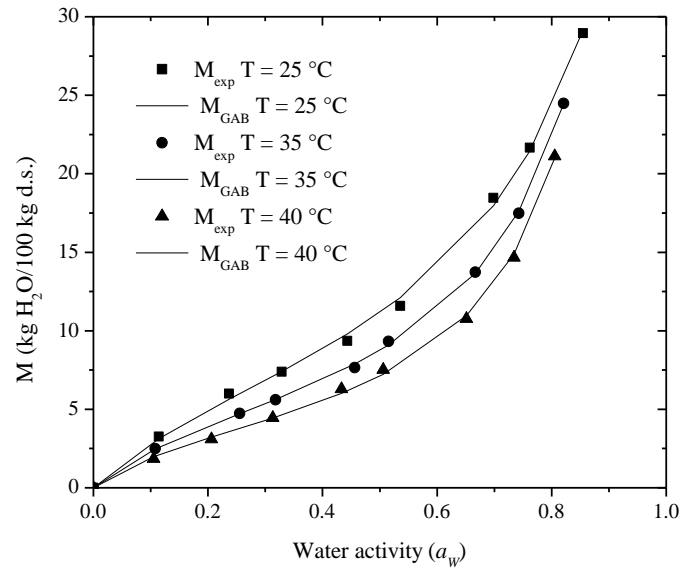


Fig. 1

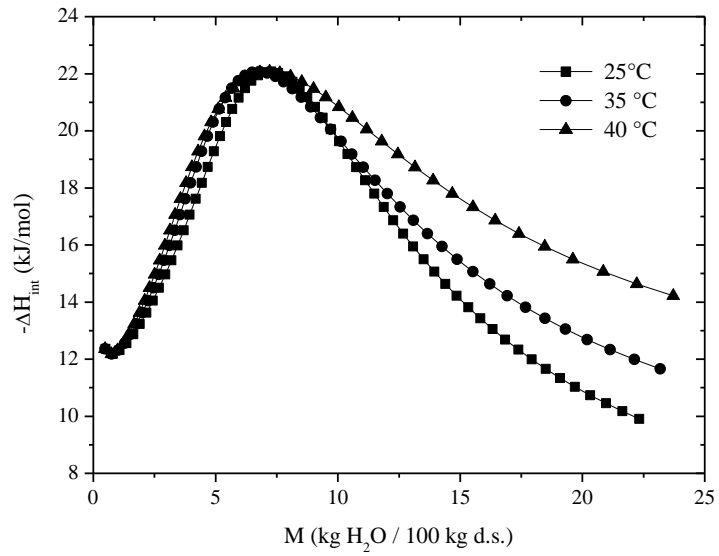


Fig. 2

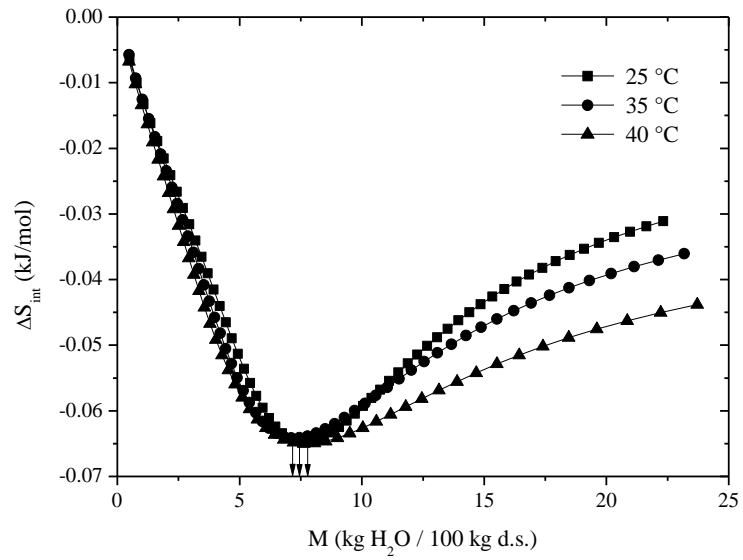


Fig. 3

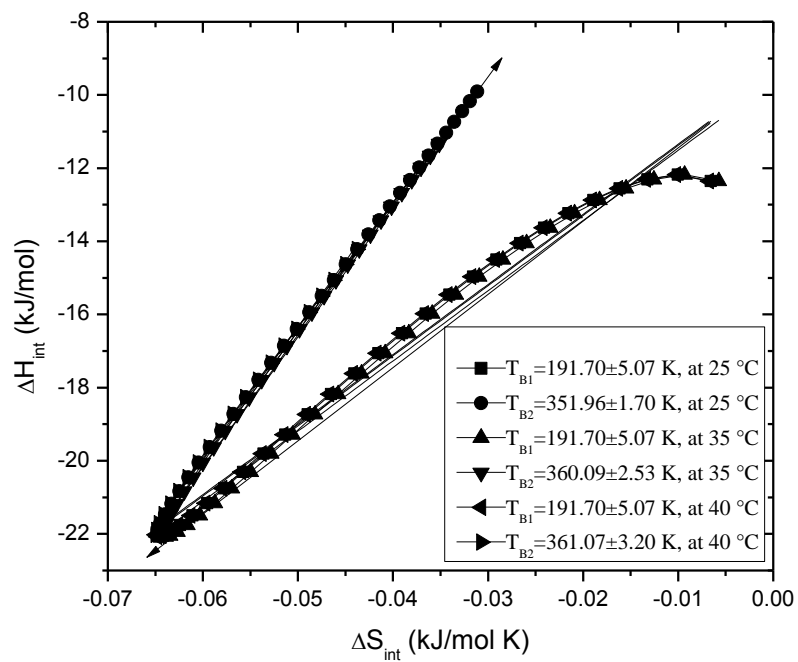


Fig. 4

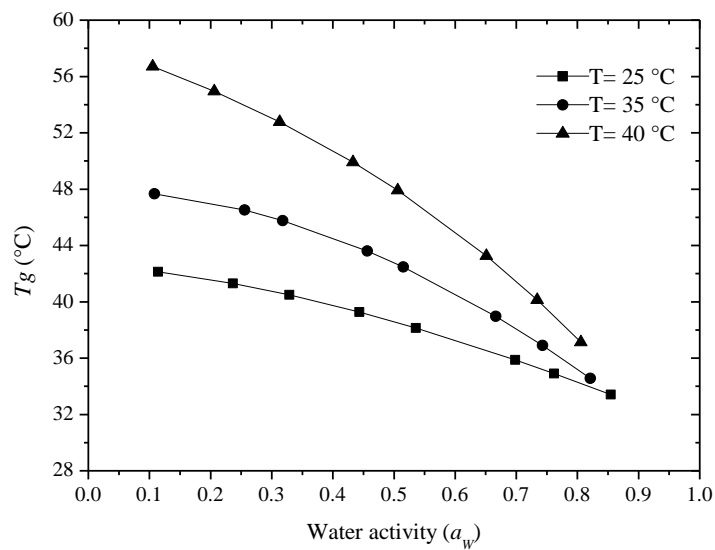


Fig. 5

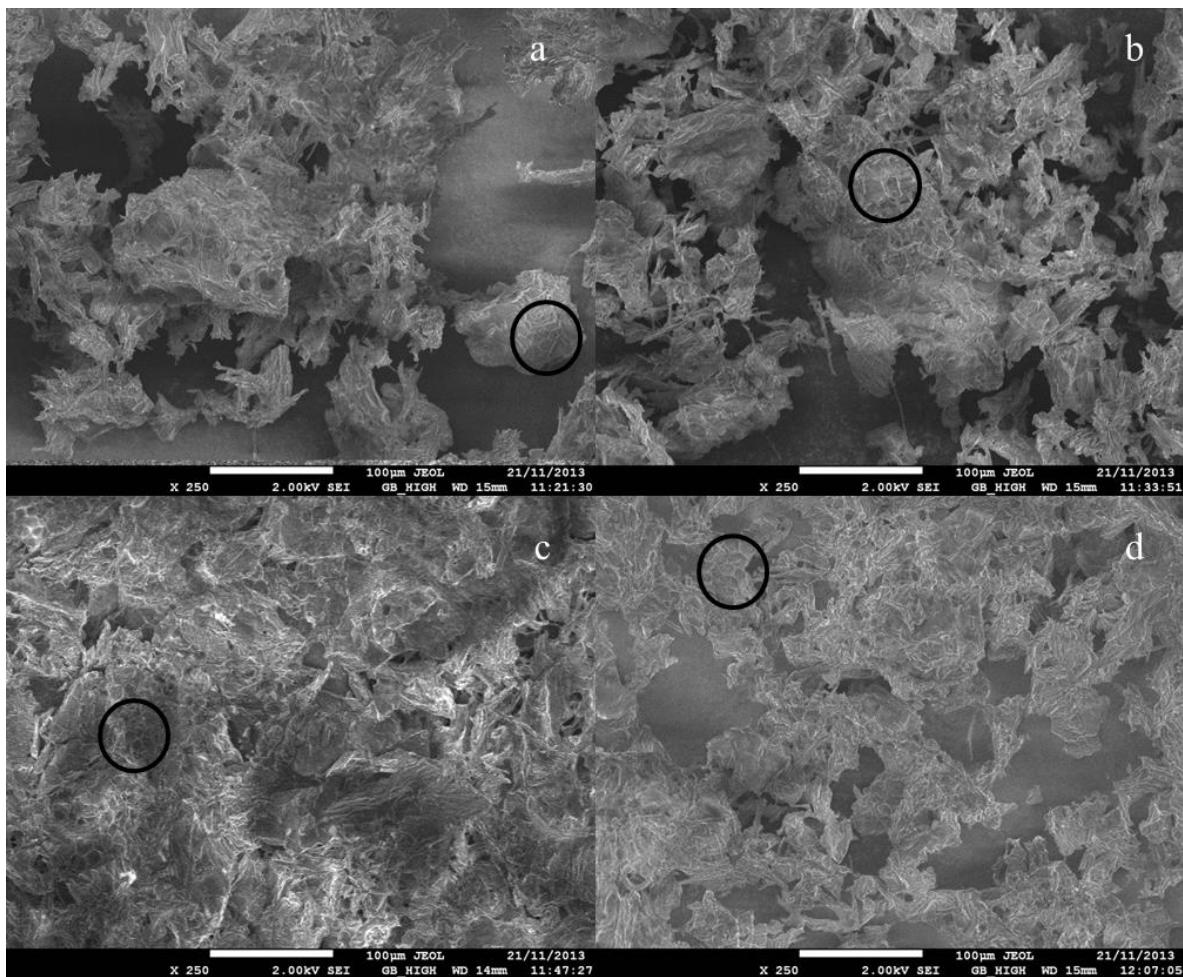


Fig. 6

CONCLUSIONES

3. CONCLUSIONES

- La ecuación de GAB fue útil para modelar las isotermas de adsorción del mucílago de chía liofilizado en el rango de actividades de agua de 0.11 a 0.85 y a las temperaturas de 25, 35 y 40 °C.
- La distribución de tamaño de poro del mucílago liofilizado presentó valores en el rango de 0.87 a 6.44 nm mostrando un incremento a medida que la temperatura y la actividad de agua aumentaron, por lo tanto, su estructura se clasifica como microporosa y mesoporosa.
- Las condiciones de almacenamiento más adecuadas para brindar estabilidad al mucílago de chía liofilizado según con el punto de entropía mínima integral corresponden a una actividad de agua entre 0.34 y 0.53 para el rango de temperaturas entre 25 y 40 °C.
- La teoría de compensación entalpía - entropía sugiere que el proceso de adsorción de agua del mucílago es entrópico a bajos contenidos de humedad hasta llegar al punto de entropía mínima integral y después el proceso de adsorción es entálpico.
- La T_g del mucílago está entre 42.93 y 57.93 °C, esto sugiere un estado vítreo del biopolímero amorfo, además se infiere que éste material es estable en el rango de temperaturas estudiado aún con actividades de agua de hasta 0.7.
- De acuerdo a las cinéticas de secado isotérmico, el mucílago de chía forma una película densa y compacta al inicio del proceso de secado isotérmico y tiene una energía de activación alta respecto a otros materiales utilizados en la técnica de microencapsulación, por lo tanto, es una opción como buena barrera al paso de oxígeno.

REFERENCIAS

4. REFERENCIAS

1. Adamiec, J., Borompichaichartkul, C., Srzednicki, G., Panket, W., Piriya-punsakul, S. y Zhao, J. (2012). Microencapsulation of Kaffir Lime Oil and Its Functional Properties. *Drying Technology: An International Journal*, 30(9), 914-920.
2. Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B. R., Yamamoto, S. y Truong, V. (2002). Application of a simplified method based on regular regime approach to determine the effective moisture diffusivity of mixture of low molecular weight sugars and maltodextrin during desorption. *Journal of Food Engineering*, 54, 157-165.
3. Amini, A. M. y Razavi, M. A. (2012). Dilute solution properties of Balangu (*Lallemantia royleana*) seed gum: Effect of temperature, salt, and sugar. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51, 235-243.
4. Azuara, E. y Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, 24, 1501-1507.
5. Báez-González, J. G., Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Vernon-Carter, E. J. y Vizcarra-Mendoza, M. G. (2004). Effective moisture diffusivity in biopolymer drops by regular regime theory. *Food Hydrocolloids*, 18, 325-333.
6. Beirão-da-Costa, S., Duarte, C., Moldão-Martins, M. y Beirão-da-Costa, M. L. (2011). Physical characterization of rice starch spherical aggregates produced by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, 104(1), 36-42.
7. Bell, L. N. y Labuza, T. P. (1984). Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use. 2a ed. *American Association of Cereal Chemists, Inc.*, 1984, p.16.
8. Beristain, C. I., Diaz, R., García, H. S. y Azuara, E. (1994). Thermodynamic behavior of green whole and decaffeinated coffee beans during adsorption. *Drying Technology*, 12, 1221-1233.
9. Beristain, C. I., García, H. S. y Azuara, E. (1996). Enthalpy – entropy compensation in food vapour sorption. *Journal of Food Engineering*, 63, 405-415.
10. Beristain, C. I., García, H. S. y Vernon-Carter, E. J. (2001). Spray-dried encapsulation of cardamom (*Ellearia cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 34, 398-401.
11. Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C. I. y Vernon-Carter, E. J. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids*, 24, 633-640.
12. Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemists' Society*, 60, 309-319.
13. Cai, Y.Z. y Corke, H. (2000). Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigment. *Journal of Food Science*, 65(6), 1248-1252.
14. Capitani, M. I., Spotorno, V., Nolasco, S. M. y Tomás, M. C. (2012). Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina. *LWT - Food Science and Technology*, 45, 94-112.
15. Capitani, M.I., Ixtaina, V.Y., Nolasco, S.M. y Tomás, M.C. (2013). Microstructure, chemical composition and mucilage exudation of chia (*Salvia hispanica* L.) nutlets from Argentina. *Journal Science and Food Agricultural*, 93, 3856-3862.

16. Carrillo-Navas, H., Rodea-González, D.A., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J.F., Román-Guerrero, A. y Pérez-Alonso, C. (2011). Storage stability and physicochemical properties of passion fruit juice microcapsules by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(3), 421-430.
17. Carter, B.P. y Schmidt, S.J. (2012). Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chemistry*, 132, 1693-1698.
18. Casp-Vanaclocha, A. y Abril-Requena, J. *Procesos de Conservación de Alimentos*. 2a ed. Mundi-Prensa: Madrid (España), 2003; Capítulo 12.
19. Couchman, P.R. y Karasz, F.E.A. (1978). Classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass transition temperatures. *Macromolecules*, 11, 117-119.
20. Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W. y Jagdeo, D.J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal of Food Science*, 61, 204-208.
21. Espinosa-Andrews, H. y Urias-Silvas, J.E. (2012). Thermal properties of agave fructans (*Agave tequilana* Weber var. Azul). *Carbohydrate Polymers*, 87, 2671-2676.
22. Fabra, M. J., Márquez, E., Castro, D. y Chiralt, A. (2011). Effect of maltodextrins in the water content - water activity - glass transition relationships of noni (*Morinda citrifolia* L.) pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 103, 47-51.
23. García-Cruz, E. E., Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L. L. y Medina-Torres, L. (2013). Rheological and physical properties of spray-dried mucilage obtained from *Hylocereus undatus* cladodes. *Carbohydrate Polymers*, 91, 394-402.
24. Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. y Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40, 1107-1121.
25. Gordon, M. y Taylor, J.S. (1952). Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493-500.
26. Jafari, S. M., Beheshti, P. y Assadpoor, E. (2012). Rheological behavior and stability of D-limonene emulsions made by a novel hydrocolloid (Angum gum) compared with Arabic gum. *Journal of Food Engineering*, 109, 1-8.
27. Jayasundera, M., Adhikari, B., Aldred, P. y Ghandi, A. (2009). Surface modification of spray dried food and emulsion powders with surface - active proteins: A review. *Journal of Food Engineering*, 93, 266-277.
28. Kasapis, S. (2006). Definition and applications of the network glass transition temperature. *Food Hydrocolloids*, 20, 218-228.
29. Labuza, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22, 263-272.
30. Labuza, T.P., Kaanane, A. y Chen, J.Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, 50, 385-391.
31. Lang, K. W., McCune, T. D. y Steinberg, M. P. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*, 46, 936-938.
32. Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.

33. León-Martínez, F.M., Méndez-Lagunas, L.L. y Rodríguez-Ramírez, J. (2010). Spray drying of nopal mucilage (*Opuntia ficus-indica*): Effects on powder properties and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 81, 864-870.
34. Levine, H. y Slade, L. (1988). Principles of cryostabilization technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems: A review. *Cryo-Letters*, 9, 21-63.
35. Lewicki, P.P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*, 32, 553-557.
36. Lin, K., Daniel, J.R. y Whistler, R.L. (1994). Structure of chia seed polysaccharide exudate. *Carbohydrate Polymers*, 23, 13-18.
37. Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. y Desorbry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release-a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21.
38. Mariwala, R. K. y Foley, H. C. (1994). Calculation of micropore sized in carbogenic materials from methyl chloride adsorption isotherm. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 77, 2314-2321.
39. Martínez de la Cuesta, P. J. y Rus-Martínez, E. *Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de Cálculo*. Pearson Prentice Hall: España, 2004; 806.
40. Martínez, M.L., Marín, M.A., Salgado, C.M., Revol, J., Penci, M.C. y Ribotta, P.D. (2012). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil extraction: Study of processing parameters. *Food Science and Technology*, 47, 78-82.
41. Matsuno, R. y Adachi, S. (1993). Lipid encapsulation technology—Techniques and application to food. *Trends in Food Science and Technology*, 4, 256-261.
42. Mc Cabe, W. L., Smith, J. C. y Harriot, P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 6a ed. Mc Graw Hill: México, 2002; Capítulo 24.
43. McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A. (1999). Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 113-128.
44. McMinn, W.A.M. y Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60, 157-165.
45. Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B. y Katthain, R. (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, 14, 417-424.
46. Moraes, K. y Pinto, L.A.A. (2012). Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy *in natura* and enzymatic modified paste. *Journal of Food Engineering*, 110, 507-513.
47. Moraga, G., Martínez-Navarrete, N. y Chiralt, A. (2006). Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit. *Journal of Food Engineering*, 72, 147-156.
48. Moraga, G., Talens, P., Moraga, M.J. y Martínez-Navarrete, N. (2011). Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *Journal of Food Engineering*, 106, 212-219.
49. Moreira, R., Chenlo, F., Prieto, D.M. y Torres, M.D. (2012). Water adsorption isotherms of Chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Food Bioprocess Technology*, 5, 1077-1082.

50. Mosquera, L. H., Moraga, G. y Martínez-Navarrete, N. (2010). Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, 97, 72-78.
51. Mosquera, L.H., Moraga, G. y Martínez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47, 201-206.
52. Muñoz, L.A., Aguilera, J.M., Rodríguez-Turienzo, L., Cobos, A. y Diaz, O. (2012b). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *Salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 111, 511-518.
53. Muñoz, L.A., Cobos, A., Diaz, O. y Aguilera, J.M. (2012a). Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. *Journal of Food Engineering*, 108, 216-224.
54. Nunes, R. V. y Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology: An International Journal*, 9, 113-117.
55. Oikonomopoulou, V. P., Krokida, M. K. y Karathanos, V. T. (2011). Structural properties of freeze-dried rice. *Journal of Food Engineering*, 107, 326-333.
56. Pavón-García, L. M. A., Pérez-Alonso, C., Orozco-Villafuerte, J., Pimentel-González, D. J., Rodríguez-Huezo, M. E. y Vernon-Carter, E. J. (2011). Storage stability of the natural colourant from *Justicia spicigera* microencapsulated in protective colloids blends by spray-drying. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(7), 1428-1437.
57. Pérez-Alonso, C., Báez-González, J. G., Beristain, C. I., Vernon-Carter, E. J. y Vizcarra-Mendoza, M. G. (2003). Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for the use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 53, 197-203.
58. Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Calleros-Lobato, C., Rodríguez-Huezo, M. E. y Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blend carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, 77, 753-760.
59. Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J. F., Rodríguez-Huezo, M. E., Báez-González, J. G. y Vernon-Carter, E. J. (2008). DSC thermo-oxidative stability of red chili oleoresin microencapsulated in blended biopolymers matrices. *Journal of Food Engineering*, 85, 613-624.
60. Ré, M. I. Formulating Drug Delivery Systems by Spray Drying. (2006). *Drying Technology: An International Journal*, 24, 433-446.
61. Righetto, A.M. y Netto, F.M. (2005). Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *International Journal of Food Properties*, 8, 337-346.
62. Rizvi, S. S. H. (1986). Thermodynamic properties of foods in dehydration. En: Rao NA, Rizvi SSA. *Engineering Properties of Foods*. Nueva York: Marcel Dekker Inc.; 1986: 133-214.
63. Rizvi, S.S.H. y Benado, A.L. (1983). Thermodynamic analysis of drying foods. *Food Technology*, 2, 471-502.
64. Rodea-González, D. A., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Rodríguez-Huezo, M. E., Vernon-Carter, E. J. y Pérez-Alonso, C. (2012). Spray-dried encapsulation of chia essential

- oil (*Salvia hispanica L*) in whey protein concentrate-polysaccharide matrices. *Journal of Food Engineering*, 111(1), 102-109.
65. Roos, Y.H. (1995). *Phase transitions in food*. San Diego, CA: Academic Press.
66. Rosa, G.S., Moraes, M.A. y Pinto, L.A.A. (2010). Moisture sorption properties of chitosan. *Food Science and Technology*, 43, 415-420.
67. SAGARPA. (2014). Página de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. "Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera". Recuperado el 06 de agosto de 2014, de <http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/>
68. Sánchez-Sáenz, E. O., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Báez-González, J. G. y Rodríguez-Huezo, M. E. (2011). Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymers matrices. *Drying Technology*, 29(8), 863-872.
69. Singh, R.R.B., Rao, K.H., Anjaneyulu, A.S.R. y Patil, G.R. (2006). Water desorption characteristics of raw goat meat: Effect of temperature. *Journal of Food Engineering*, 75, 228-236.
70. Slade, L. y Levine, H. (1991). Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30(2/3), 115-360.
71. Smith, P. G. *Introduction to Food Process Engineering*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: Lincoln (Reino Unido), 2003; Capítulo 12.
72. Souza, C. R. F. y Oliveira W. P. (2012). Microencapsulation of Ketoprofen in Blends of Acrylic Resins by Spray Drying. *Drying Technology: An International Journal*, 30(3), 263-275.
73. Spada, J.C., Noreña, C.P.Z., Marczak, L.D.F. y Tessaro, I.C. (2013). Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolysed *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *Journal of Food Engineering*, 114, 64-69.
74. Tabatabaee, B. A. y Mirhosseini, H. (2012). Optimisation of aqueous extraction of gum from durian (*Durio zibethinus*) seed: A potential, low cost source of hydrocolloid. *Food Chemistry*, 132, 1258-1268.
75. Telis, V. R. N. y Martínez-Navarrete, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 744-751.
76. Tonon, R. V., Baroni, A. F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D. y Hubinger, M. D. (2009). Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 94, 215-221.
77. Tunç, S. y Duman, O. (2007). Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseed samples. *Journal of Food Engineering*, 81, 133-143.
78. Venir, E., Del Torre, M., Stecchini, M. L., Maltini, E. y Di Nardo, P. (2007). Preparation of freeze-dried yoghurt as a space food. *Journal of Food Engineering*, 80, 402-407.

79. Viganó, J., Azuara, E., Telis, V.R.N., Beristain, C.I., Jiménez, M. y Telis-Romero, J. (2012). Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta*, 528, 63-71.
80. Villena, M. J. M., Hernández, M. E. M., Lara, V. G. y Martínez, M. A. R. (2009). Técnicas de microencapsulación: una propuesta para microencapsular probióticos. *ARS Pharmaceutica*, 50, 43-50.
81. Viollaz, P.E. y Rovedo, C.O. (1999). Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, 40, 287-292.
82. Zheng, L., Ding, Z., Zhang, M. y Sun, J. (2011). Microencapsulation of bayberry polyphenols by ethyl cellulose: Preparation and characterization. *Journal of Food Engineering*, 104, 89-95.

ANEXOS

ANEXO I. PROPIEDADES TÉRMICAS

En la figura I.1 se presentan las curvas de secado isotérmico del mucílago de chía a las diferentes temperaturas, en ésta gráfica se puede apreciar el efecto térmico, es decir, a mayor temperatura, mayor velocidad de secado.

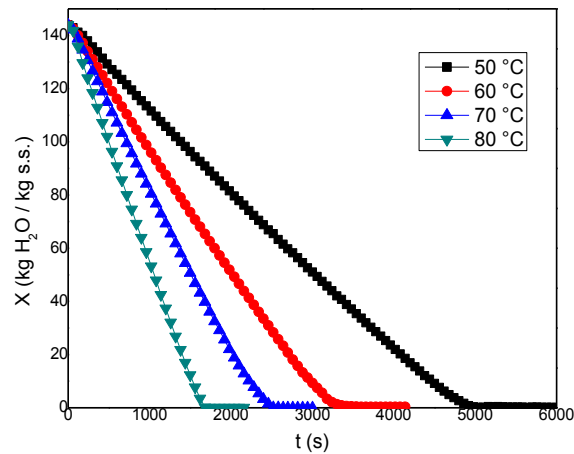


Figura I.1. Curvas de secado isotérmico para el mucílago de chía

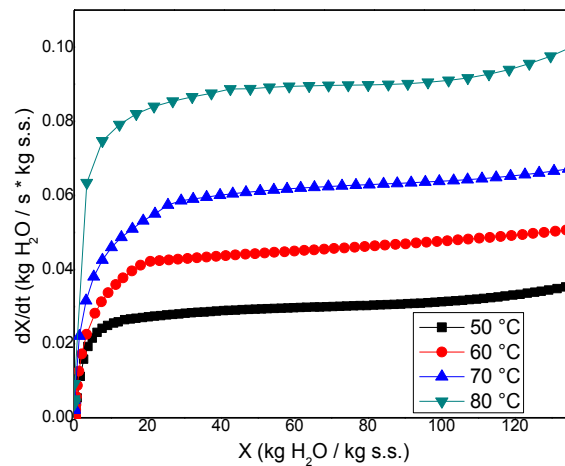


Figura I.2. Cinéticas de secado del mucílago de chía

En la figura I.2 se muestran las cinéticas de secado del mucílago de chía, de aquí se puede observar que presenta una combinación entre las curvas tipo 1 y 2 de acuerdo a la clasificación de Matsuno y Adachi (1993), lo cual indica que al inicio del proceso de secado isotérmico hay formación de película densa, pero en el avance del análisis, la curva pierde poco a poco la concavidad, formándose la curva tipo 2. Curvas similares se han obtenido para la pectina, la carboximetilcelulosa y el almidón, por lo tanto,

aparentemente éste mucílago se puede utilizar como material de pared para microencapsular debido a que presenta curvas de secado características, sin embargo, se calculó posteriormente la difusividad efectiva y la energía de activación para tener un parámetro cuantitativo.

En la tabla I.1 se presentan los coeficientes de difusividad efectiva promedio obtenidos para el mucílago de chía a las diferentes temperaturas, como se puede observar, los coeficientes aumentan a medida que la temperatura se eleva, esto es debido a que las moléculas de agua se mueven más rápido por el calor aplicado.

Tabla I.1. Coeficientes de difusividad efectiva promedio

| T | D_{ef} |
|-----------|-----------------------|
| °C | m ² /s |
| 50 | 1.64 E -10 |
| 60 | 2.34 E -10 |
| 70 | 3.25 E -10 |
| 80 | 4.62 E -10 |

La figura I.3 muestra el ajuste realizado de acuerdo a la ecuación tipo Arrhenius del cual se determinó una energía de activación del mucílago de chía de 32.48 kJ/mol para el rango de temperaturas estudiado. El valor de energía de activación obtenido para este biopolímero es mayor al de la goma arábica (18.1 kJ/mol) y al de la maltodextrina (30.6 kJ/mol) (Pérez-Alonso *et al.*, 2003), los cuales son materiales usados comúnmente para llevar a cabo la técnica de microencapsulación, por lo tanto, dado que el mucílago de chía requiere más energía se puede decir que este material proporciona una buena barrera a la propagación de oxígeno hacia el interior.

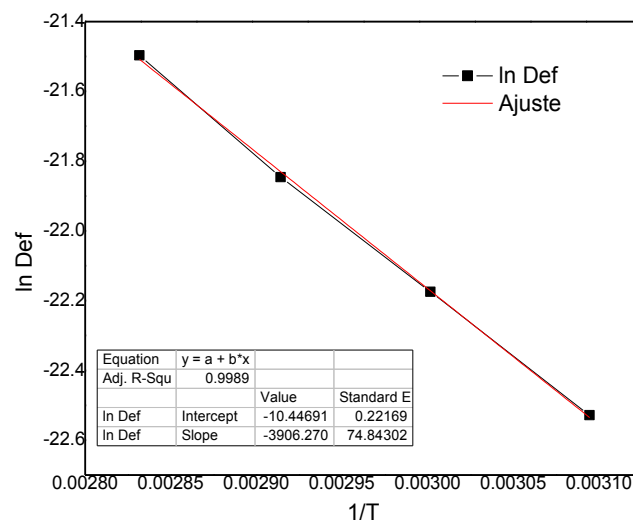


Figura I.3. Ajuste tipo Arrhenius

ANEXO II. VISCOSIDAD

Las siguientes gráficas muestran el comportamiento de flujo del mucílago de chía liofilizado a diferentes condiciones.

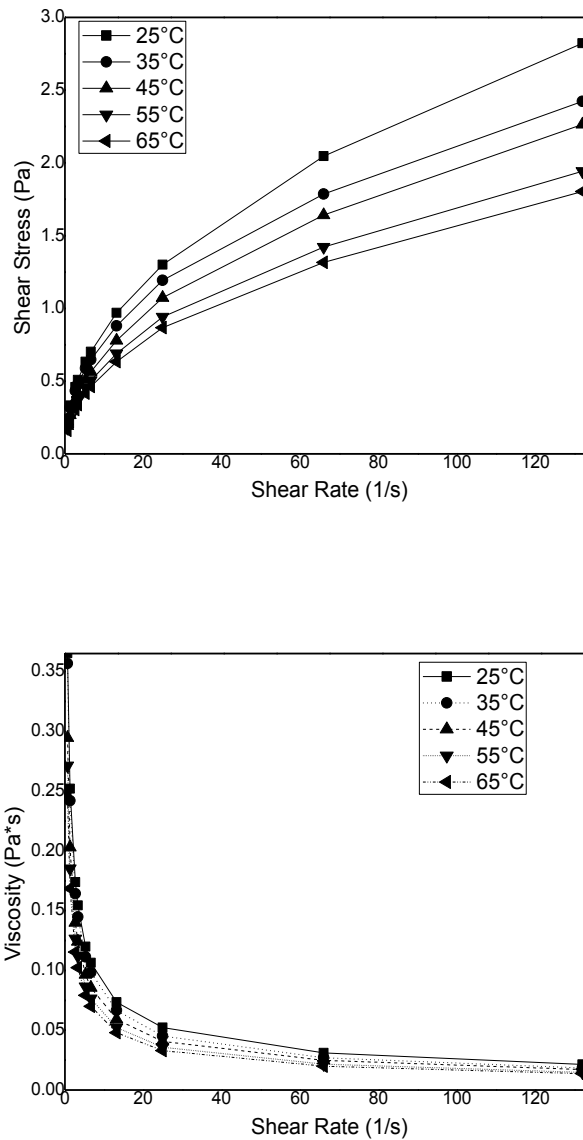


Figura II.1. Comportamiento de flujo a pH de 5 y diferentes temperaturas: a) relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte, b) relación entre viscosidad y tasa de corte

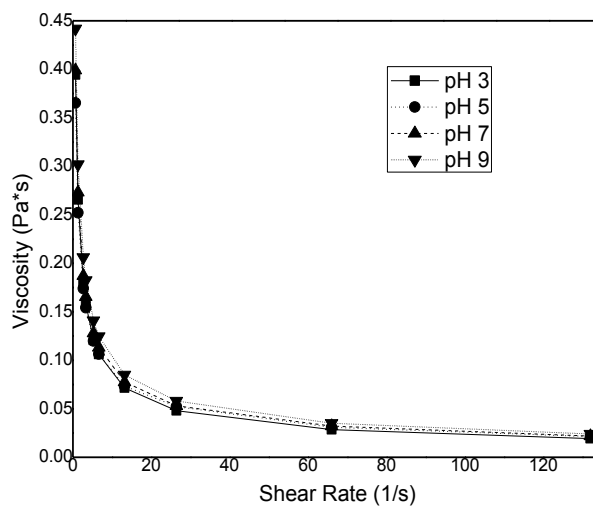
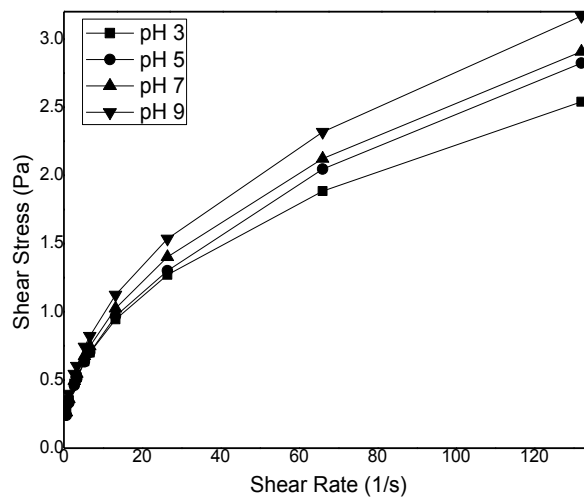


Figura II.2. Comportamiento de flujo a temperatura de 25 °C con diferentes pH: a) relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte, b) relación entre viscosidad y tasa de corte

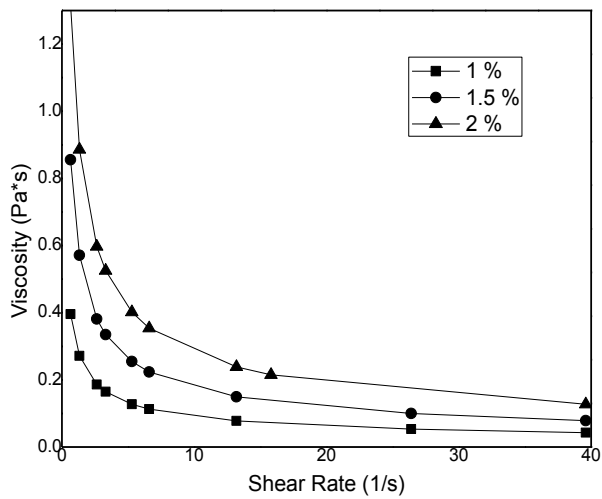
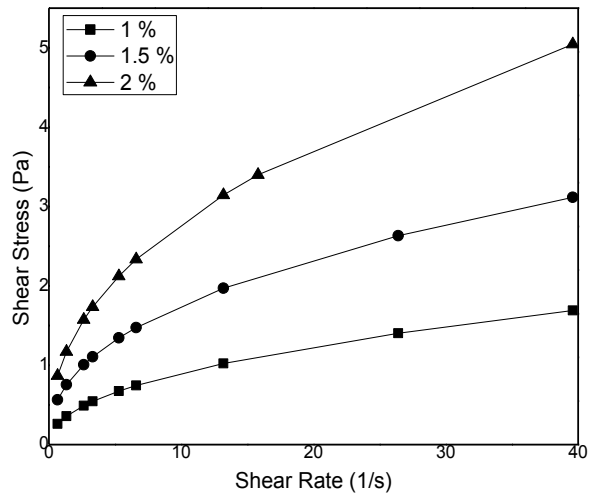


Figura II.3. Comportamiento de flujo a temperatura de 25 °C y diferentes contenidos de sólidos: a) relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte, b) relación entre viscosidad y tasa de corte

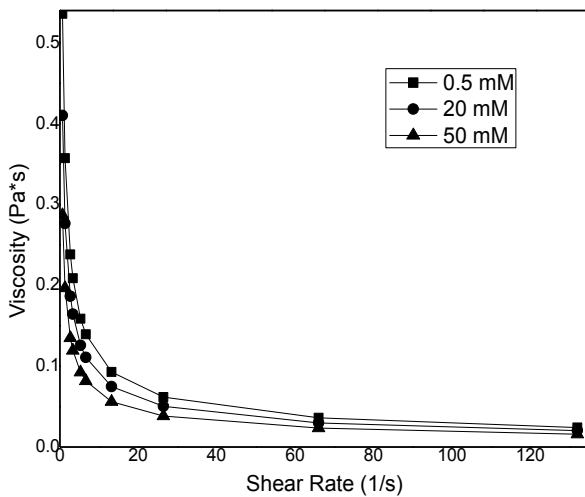
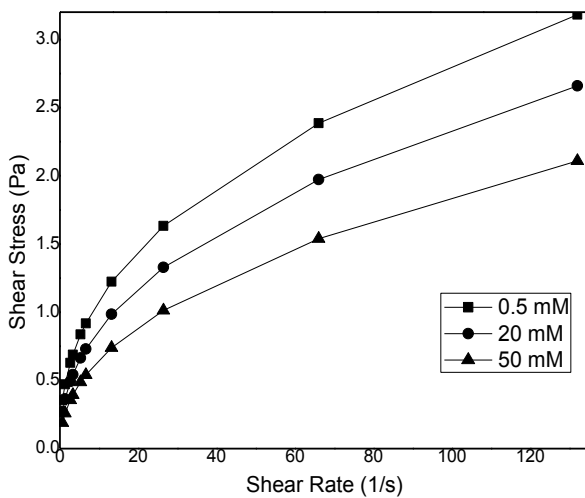


Figura II.4. Comportamiento de flujo a temperatura de 25 °C y diferente fuerza iónica con NaCl: a) relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte, b) relación entre viscosidad y tasa de corte

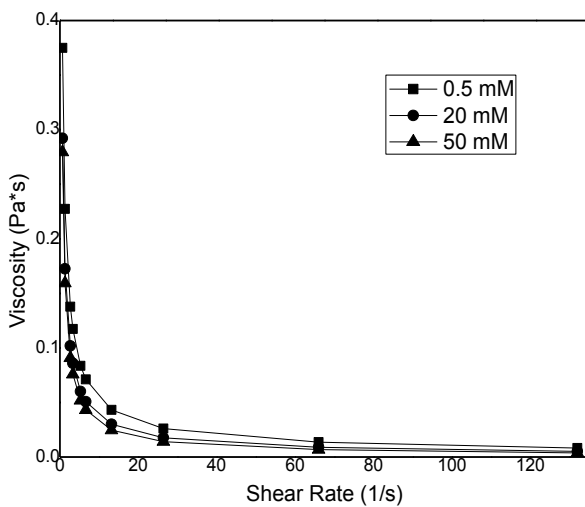
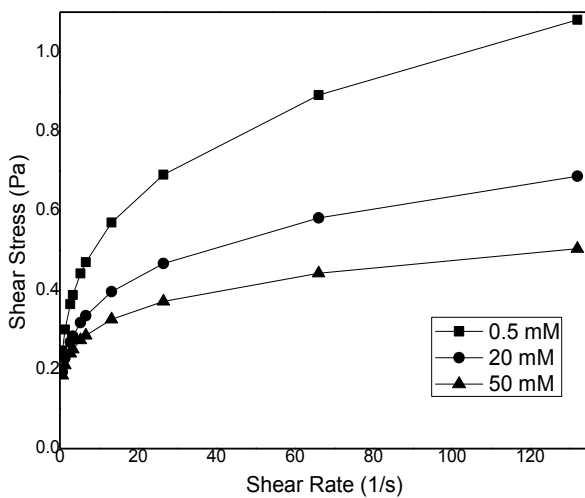


Figura II.5. Comportamiento de flujo a temperatura de 25 °C y diferente fuerza iónica con CaCl₂: a) relación entre esfuerzo de corte y tasa de corte, b) relación entre viscosidad y tasa de corte

En las siguientes tablas se presentan los valores de los parámetros determinados del modelo de la ley de potencia para la viscosidad del mucílago de chíá liofilizado a diferentes condiciones.

Tabla II.1. Parámetros de la ley de potencia a diferentes temperaturas y pH

| pH | T (°C) | K | N | r ² |
|----|--------|-------------|-------------|----------------|
| 3 | 25 | 0.31 ± 0.02 | 0.43 ± 0.02 | 0.99 |
| | 35 | 0.24 ± 0.02 | 0.46 ± 0.02 | 0.98 |
| | 45 | 0.22 ± 0.02 | 0.47 ± 0.02 | 0.98 |
| | 55 | 0.20 ± 0.02 | 0.43 ± 0.02 | 0.97 |
| | 65 | 0.10 ± 0.01 | 0.51 ± 0.02 | 0.99 |
| 5 | 25 | 0.29 ± 0.02 | 0.46 ± 0.01 | 0.99 |
| | 35 | 0.28 ± 0.01 | 0.44 ± 0.01 | 0.99 |
| | 45 | 0.24 ± 0.01 | 0.46 ± 0.01 | 0.99 |
| | 55 | 0.22 ± 0.02 | 0.45 ± 0.02 | 0.98 |
| | 65 | 0.20 ± 0.02 | 0.45 ± 0.02 | 0.98 |
| 7 | 25 | 0.32 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| | 35 | 0.29 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| | 45 | 0.28 ± 0.02 | 0.44 ± 0.01 | 0.99 |
| | 55 | 0.26 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| | 65 | 0.25 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| 9 | 25 | 0.35 ± 0.02 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| | 35 | 0.32 ± 0.02 | 0.45 ± 0.01 | 0.99 |
| | 45 | 0.30 ± 0.02 | 0.46 ± 0.01 | 0.99 |
| | 55 | 0.29 ± 0.02 | 0.45 ± 0.02 | 0.99 |
| | 65 | 0.28 ± 0.01 | 0.44 ± 0.01 | 0.99 |

Tabla II.2. Parámetros de la ley de potencia a diferentes contenidos de sólidos

| Concentración (%) | K | N | r ² |
|-------------------|-------------|-------------|----------------|
| 1 | 0.32 ± 0.02 | 0.45 ± 0.02 | 0.99 |
| 1.5 | 0.67 ± 0.03 | 0.42 ± 0.01 | 0.99 |
| 2 | 1.04 ± 0.03 | 0.43 ± 0.01 | 0.99 |

Los resultados obtenidos muestran que el mucílago de chíá liofilizado es un fluido pseudoplástico no Newtoniano que se ajusta al modelo de la Ley de Potencia en el rango de temperaturas de 25 a 65 °C, pH de 3 a 9 y contenido de sólidos de 1, 1.5 y 2%. El efecto de las sales en la viscosidad del biopolímero sugiere que el mucílago de chíá es una molécula polielectrolita negativamente cargada.

ANEXO III. PROPIEDADES FUNCIONALES

El índice de hinchamiento y la capacidad de retención de agua del mucílago de chíá liofilizado se determinó a diferentes condiciones de temperatura (20, 40 and 50 °C), pH (3, 7 y 9) y concentración de sal (0.5, 20 y 50 mM) y se encontró que a mayor temperatura, mayor pH y menor concentración de sal, dichas propiedades aumentan (Tabla III.1).

Tabla III.1. Índice de hinchamiento y capacidad de retención de agua del mucílago de chíá a diferentes condiciones

| Condición | | Índice de hinchamiento (g gel/g muestra) | Capacidad de retención de agua (g H ₂ O/g muestra) |
|---|-----|--|---|
| Temperatura (°C) | 20 | 24.39 | 23.39 |
| | 40 | 37.92 | 36.92 |
| | 50 | 41.77 | 40.77 |
| pH | 3 | 35.89 | 34.89 |
| | 7 | 38.96 | 37.96 |
| | 9 | 39.43 | 38.43 |
| Concentración de NaCl (mM) | 0.5 | 39.74 | 38.74 |
| | 20 | 35.42 | 34.42 |
| | 50 | 33.82 | 32.82 |
| Concentración de CaCl ₂ (mM) | 0.5 | 35.62 | 34.62 |
| | 20 | 30.01 | 29.01 |
| | 50 | 21.14 | 20.14 |

En la tabla III.2 se presentan los resultados de la capacidad de retención de aceite, se observa que esta disminuyó ligeramente al aumentar la temperatura de 25 a 50 °C.

Tabla III.2. Capacidad de retención de aceite del mucílago de chíá a diferentes temperaturas

| Temperatura (°C) | Capacidad de retención de aceite (g aceite/g muestra) |
|------------------|---|
| 25 | 33.73 |
| 40 | 33.23 |
| 50 | 31.90 |

De acuerdo al índice de estabilidad de emulsión e índice de cremado de las emulsiones formadas con mucílago de chíá liofilizado, las emulsiones formadas con una fracción

volumétrica de aceite de 0.01 fueron más estables que las de 0.001 y 0.005 (ver Tabla III.3 y Figura III.1).

Tabla III.3. Índice de estabilidad de emulsión con mucílago de chía respecto a la fracción volumétrica

| ϕ | IEE (h) |
|--------|------------|
| 0.001 | 77.7762712 |
| 0.005 | 88.7837838 |
| 0.01 | 97.2775665 |

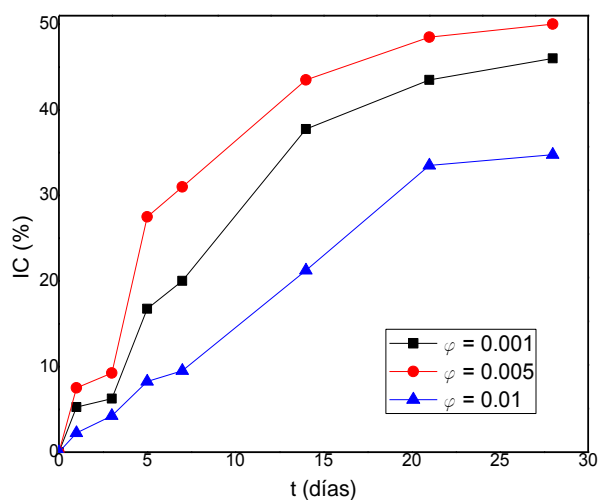


Figura III.1. Índice de cremado respecto al tiempo

De acuerdo a los resultados obtenidos de las propiedades funcionales determinadas para el mucílago de chía liofilizado, se puede decir que este biopolímero es un potencial ingrediente funcional para industria alimentaria.