

ESTIMACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DEL CALOR ISOSTÉRICO EN HARINA DE YUCA

ADSORPTION ISOTHERMS AND ISOSTERIC HEAT ESTIMATION IN CASSAVA FLOUR

ESTIMAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DO CALOR ISOSTÉRICO EM FARINHA DE MANDIOCA

ALFREDO AYALA-APONTE*

PALABRAS CLAVE:

Harina de yuca, Isotermas de adsorción, Modelos matemáticos, Calor isostérico.

KEYWORDS:

Cassava flour, Adsorption isotherms, Mathematic models, Isosteric heat

TERMOS DE INDEXAÇÃO:

Farinha de mandioca, Isotermas de adsorção, Modelos matemáticos, Calor isostérico.

RESUMEN

Se determinaron las isotermas de adsorción de humedad en harina de yuca a 20, 25, 30 y 35°C mediante el método gravimétrico en el intervalo de actividad de agua entre 0.111 y 0.901. Los valores experimentales de adsorción se ajustaron mediante los modelos de GAB, BET, Oswin, Smith, Henderson y Chung and Pfof. El calor isostérico de sorción (Q_{st}) se determinó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Las isotermas obtenidas presentaron una forma sigmoidea (Tipo II). El contenido de humedad de equilibrio (CHE) disminuyó con el aumento de la temperatura para un valor constante de actividad de agua. Los modelos de sorción GAB, Oswin y Smith fueron los que mejor ajustaron los valores experimentales. El Q_{st} disminuyó con el aumento del CHE obteniéndose un valor máximo y un mínimo entre 118.84 y 45.20 kJ/mol para humedades entre 5 y 35 (g agua/g ms) respectivamente.

ABSTRACT

Moisture adsorption isotherms of cassava flour were determined using a gravimetric static method at 20, 25, 30 and 35 °C in the range of water activity from 0.111 to 0.901. The experimental values of sorption were fitted by the models of GAB, BET, Oswin, Smith, Henderson and Chung, and Pfof. The isosteric heat of sorption (Q_{st}) was determined by the Clausius-Clapeyron equation. The isotherms obtained were sigmoid shape (Type II). The equilibrium moisture content (CHE) decreased with increasing temperature to a

Recibido para evaluación: 6 de Enero de 2011. Aprobado para publicación: 25 de Febrero de 2011

* Ingeniero Agrícola. Ph.D en ingeniería de Alimentos. Escuela de Ingeniería de Alimentos. Universidad del Valle. Cali-Colombia:

Correspondencia: alfayala04@gmail.com

constant value of water activity. The sorption models of GAB, Oswin and Smith were found to be the most suitable for description of the sorption data. The Q_{st} decreased with increasing CHE obtaining a maximum and a minimum between 118.84 and 45.20 kJ/mol for moisture between 5 and 35 (g water / g db) respectively.

RESUMO

Se determinaram as isotermas de adsorção de humidade da farinha de mandioca, 20, 25, 30 e 35°C utilizando-se o método estático gravimétrico numa faixa de atividade de água entre 0.111 e 0.90. Os valores experimentais de adsorção foram ajustados pelos modelos de GAB, BET, Oswin, Smith, Henderson e Chung, e Pfost. O calor isotérmico de adsorção (Q_{st}) foi determinado pela equação de Clausius-Clapeyron. Os resultados mostraram que as isotermas obtidas foram de forma sigmoideal (Tipo II). O teor de humidade de equilíbrio (CHE) apresentou dependência com a temperatura, diminuindo com o aumento desta a um valor constante de atividade de água. Os Modelos de adsorção GAB, Oswin e Smith foram os que apresentaram melhor ajuste aos valores experimentais. O Q_{st} diminuiu com o aumento de CHE, obtendo-se um máximo e um mínimo entre 118,84 e 45,20 kJ / mol de humidade entre 5 e 35 (g de água / g bs), respectivamente.

INTRODUCCIÓN

La yuca (*Manihot esculenta*, Crantz) es una raíz rica en almidón y es uno de los vegetales de mayor consumo en Colombia y en otros países del trópico, se procesa en diferentes formas ya sea para el consumo humano o animal. Se han realizado muchas investigaciones sobre la yuca, inicialmente orientados al cultivo, pero desde 1985 se iniciaron estudios sobre el procesamiento, control de calidad y desarrollo de nuevos productos [1]. La yuca fresca se compone de alto contenido de carbohidratos aproximadamente 35%, agua 61%, proteína 1-2 %, grasa 0.3%, fibra 1-2% y minerales 1% [2]. Además de su uso alimentario la yuca tiene ventajas sobre otros productos ricos en almidón por su diversidad de aplicaciones industriales como en textiles, papel, cerveza, industria química y farmacéutica, entre otros [3]. Sin embargo, por ser una raíz perecedera, una vez cosechada debe consumirse o procesarse entre 24 y 72 horas. Después del procesamiento para evitar cambios en sus propiedades físicas y fisicoquímicas debe someterse a procesos de conservación como el secado para reducir su contenido de humedad hasta 12 o 14 % [4]. La yuca

posee un uso potencial en la alimentación humana debido a que puede transformarse en harina después del proceso de secado. Los alimentos transformados en harina para prevenir el deterioro fisicoquímico y microbiano deben almacenarse empacados en condiciones adecuadas de temperatura y humedad relativa.

Algunos investigadores [5], aducen que la vida útil de productos de yuca empacados está influenciada por la temperatura y la humedad relativa de almacenamiento y por lo tanto de la actividad de agua (a_w) del producto. Otros [6] manifiestan que la contaminación microbiana y el deterioro físico-químico de productos de yuca están influenciados por la a_w . La a_w se puede definir como la fracción de contenido de agua de un producto que está libre y disponible para el crecimiento de microorganismos y para llevar a cabo diversas reacciones químicas que afectan a su estabilidad.

El conocimiento de la relación de la a_w y el contenido de humedad de equilibrio (CHE) de los materiales alimenticios es importante para predecir los cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas que ocurren durante el almacenamiento y transformación [7]. Esta relación entre la a_w y el CHE a una temperatura constante es llamada isoterma de sorción de vapor de agua, que hace referencia a procesos de adsorción (hidratación o rehidratación) o de desorción (deshidratación). La isoterma de sorción tiene su aplicación en el análisis y diseño de varios procesos, como el secado, el mezclado y el envasado de alimentos, además sirve para determinar condiciones óptimas de almacenamiento, predicción de vida útil y selección del material de empaque adecuado.

Para describir matemáticamente las isotermas de sorción se han propuesto en la literatura científica diversos modelos, algunos de ellos se han desarrollado con una

base teórica para describir los mecanismos de sorción (por ejemplo, los modelos de GAB y BET) [8,9]; mientras que otros son empíricos o semi empíricos (como Smith, Oswin, entre otros) [10]. Las ecuaciones de BET y GAB predicen el contenido de humedad de la monocapa (x_c) y pueden ser consideradas como las más útiles para determinar las condiciones óptimas de humedad y por consiguiente asegurar la estabilidad durante el almacenamiento especialmente para alimentos secos [11]. La humedad de la monocapa es la cantidad de agua (g agua/g ms) que está fuertemente unida en todos los sitios activos de la fase sólida adsorbente del alimento y es considerada como el valor en la cual el alimento es estable durante el almacenamiento.

La determinación de las isothermas de sorción a diferentes temperaturas proporciona además información sobre las propiedades termodinámicas del sistema alimento-vapor de agua que influye en dichos procesos. El calor isostérico de sorción (Q_{st}) es una propiedad termodinámica llamada también entalpía diferencial de sorción, que indica una medida de la fuerza de enlace o de unión entre las moléculas de agua y la superficie del sustrato del alimento, y es mayor que el calor latente de vaporización del agua pura a una temperatura dada [12].

El Q_{st} es un parámetro de mucha utilidad en los procesos de desorción y adsorción de agua en alimentos. En los procesos de deshidratación representa la energía requerida para romper las fuerzas de enlace entre las moléculas de vapor de agua y la superficie del adsorbente, y en los procesos de rehidratación corresponde a la energía necesaria para que ocurra lo contrario [13]. La cuantificación del calor isostérico de sorción (Q_{st}) para un contenido de humedad de equilibrio constante, proporciona información sobre el estado del agua de sorción y, por tanto, una medida de la estabilidad física, química y microbiológica de los alimentos a unas condiciones determinadas en el almacenamiento [14]. La variación del Q_{st} con el CHE y la magnitud en relación con el calor latente de vaporización del agua pura proporcionan también información para el cálculo de consumo de energía, diseño de equipos de secado, y una comprensión de la magnitud de las interacciones agua-sólido frente a las interacciones agua-agua [14]. Algunos investigadores [15] argumentan que el cambio en Q_{st} con respecto al cambio en el contenido de humedad de la muestra indica la

disponibilidad de los sitios polares al vapor de agua tanto en los procesos de adsorción y de desorción.

Se han reportado escasos estudios sobre isothermas de sorción en yuca, estos están orientados a sémolas, almidón y productos elaborados de yuca, entre otros. [6, 2, 5, 3].

El objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente las isothermas de adsorción de harina de yuca a 20, 25, 30 y 35 °C, modelar los valores experimentales mediante diferentes modelos de sorción y determinar el calor isostérico a distintos contenidos de humedad de equilibrio.

MÉTODO

Materia prima

Se emplearon 10 kg de raíces de yuca (*Manihot esculenta*, Crantz), las cuales se lavaron con agua potable, se pelaron manualmente con cuchillos en acero, se trocearon con una picadora (marca Colombia) y posteriormente se secaron en un horno con recirculación de aire a $60 \pm 0.45^\circ\text{C}$ hasta alcanzar peso constante. Los trozos secos se molieron con un molino de martillos con criba de 1/8 de pulgada. El 97 % de la harina obtenida pasó la malla N° 70 (0.210 mm) de un juego de serie de tamices Tyler. Para mantener la harina de yuca seca con el mismo contenido de humedad inicial se empacaron en bolsas de polietileno y se colocaron en desecadores que contenían P_2O_5 .

Determinación de las isothermas de adsorción

Las isothermas de adsorción fueron determinadas a 20, 25, 30 y 35°C empleando el método gravimétrico recomendado por el proyecto COST 90 [16]. Para ello, se colocaron 3.000 ± 0.002 g de harina de yuca en cajas petri, las cuales fueron introducidas en recipientes cerrados herméticamente que contenían soluciones salinas saturadas. Se utilizaron ocho de estas soluciones salinas saturadas (LiCl , CHCOOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , NaBr , SrCl_2 , KCl y BaCl_2) con actividades de agua que variaron entre 0.1117 y 0.9017 a diferentes temperaturas [17]. A los recipientes que contenían soluciones salinas con una a_w mayor a 0.65 se les colocaron Azida de sodio al 0.25 % para prevenir el crecimiento

microbiano. Las muestras se pesaron periódicamente (cada 3 días) hasta obtener peso constante con el propósito de asegurar el equilibrio de las muestras con las soluciones salinas. Las muestras fueron retiradas de los recipientes entre 18 y 25 días. El tiempo del pesaje periódico de las muestras fue inferior a 1 min para evitar cualquier efecto sobre los resultados. El CHE de las muestras se determinó por el método de estufa [18]. Los experimentos de adsorción para cada temperatura se realizaron con cuatro réplicas. Se evaluó el efecto de los factores temperatura y actividad de agua sobre el contenido de humedad de equilibrio mediante el análisis de la varianza (ANOVA) a un nivel de significancia del 95%, para ello se usó el programa estadístico SPSS 11.

Ajuste de los valores experimentales mediante modelos de sorción

Para determinar el mejor ajuste de los valores experimentales del CHE se emplearon 6 modelos matemáticos, GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer), BET

(Brunauer, Emmett y Teller), Oswin, Smith, Henderson y Chung, and Pfof (Tabla 1). Estos modelos son ampliamente usados en la literatura para alimentos [6, 19, 20].

Los parámetros de los modelos empleados se calcularon mediante una regresión no lineal, empleando el programa Matlab V7.0. Los criterios para determinar la calidad del ajuste de los valores experimentales en los modelos de sorción fueron el porcentaje de error medio relativo (EMR, %) (Ec.1) y el coeficiente de correlación (r^2).

Un modelo de sorción se considera aceptable cuando presenta un MRE menor al 10 % [21] y un r^2 cercano a 1. Un modelo de sorción se considera aceptable cuando presenta un EMR inferior al 10 % [21] y un r^2 cercano a 1.

$$(\%)EMR = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_{ei} - X_{ci}|}{X_{ei}} \quad (Ec.1)$$

- X_{ei}: contenido de humedad experimental (g agua/g ms.)
- X_{ci}: contenido de humedad calculada (g agua/g ms.)
- N = número de muestras.

Tabla 1. Modelos de sorción empleados para el ajuste de las isotermas de humedad en harina de yuca.

GAB
$CHE = \frac{x_0 * C * K * a_w}{(1 - k * a_w) * (1 + c - 1) * k * a_w}$
<p>x_0: contenido de humedad de la monocapa C: constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa. K: constante relacionada con el calor de adsorción de la multicapa</p>
BET
$CHE = \frac{x_0 * C * a_w}{(1 - a_w) * (1 + (C - 1) * a_w)}$
<p>x_0: contenido de humedad de la monocapa C: constante característica del producto y relacionada con el calor neto de adsorción</p>
OSWIN
$CHE = c_1 * \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{c_2}$
<p>c_1, c_2: constantes propias del modelo de sorción y características del producto</p>
SMITH
$CHE = k_1 - k_2 \ln(1 - a_w)$
<p>k_1, k_2: parámetros del modelo que dependen del producto</p>
HENDERSON
$CHE = 0.01 \left(\frac{-\log(1 - a_w)}{10^f} \right)^{1/n}$
<p>f y n: constantes propias del modelo</p>
CHUNG AND PFOST
$CHE = \left(\frac{1}{-B} \right)^{\ln \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) - A}$
<p>A y B: parámetros característicos del producto</p>

Calor isostérico de sorción

El Q_{st} llamado también calor total de sorción, se determinó a partir de los valores experimentales evaluados en la ecuación de Clausius-Clayperon [22], (Ec.2).

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = -\frac{Q_{st}}{R} \lambda = -\frac{q_{st}}{R} \quad |_{CHE} \text{ (Ec.2)}$$

Donde q_{st} es el calor isostérico neto de sorción, R es la constante universal de los gases y l es el calor latente de vaporización del agua pura, que se calculó para una temperatura fija de 27.5 °C, correspondiente al promedio de 20, 25, 30 y 35 °C.

Al graficar el $\ln(a_w)$ versus $1/T$ para diferentes valores de humedad se obtienen líneas rectas de cuya pendiente $(-Q_{st-l})/R$ se despeja Q_{st} . Para la obtención de las líneas rectas se predijeron distintos valores de a_w a diferentes niveles de CHE (entre 5 y 35 kg agua/kg ms) empleando el modelo GAB.

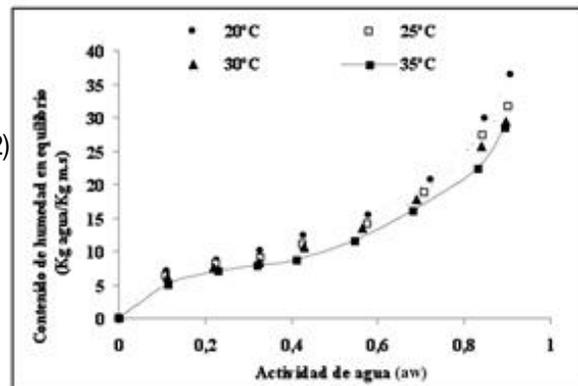
RESULTADOS

Isotermas de adsorción de agua

El contenido de humedad inicial de la harina de yuca fue de 2.924 ± 0.002 (g agua/g ms). En la figura 1 se presentan las isotermas experimentales de adsorción de agua de harina de yuca a diferentes temperaturas de estudio. La desviación estándar de los valores promedios del CHE en las isotermas de adsorción, en las cuatro temperaturas, variaron desde 0.04 hasta 0.09. De acuerdo a la clasificación de Brunauer, Deming, y Troller, citado por Iguedjal [10], estas isotermas mostraron forma sigmoidea correspondiente a la clasificación de tipo II. Este tipo de isoterma se ha encontrado en diferentes alimentos con alto contenido de almidón, como en maíz [23, 20] en papa [14] y en productos a base de yuca [5, 3, 6]. Las isotermas de tipo II son características de productos solubles que muestran una tendencia asintótica a medida que la actividad de agua se acerca a la unidad, además presenta un punto de inflexión a valores bajos de a_w .

Las isotermas sigmoides pueden dividirse generalmente en tres regiones, la región I que corresponde a $a_w < 0,22$, que se refiere a la adsorción de agua en la capa monomolecular (x_0), la región II para a_w entre 0.22 - 0.73, correspondiente a la adsorción de agua en capas adicionales a la x_0 , y la región III para a_w entre 0.73 - 1.0,

Figura 1. Isotermas experimentales de adsorción de harina de yuca a diferentes temperaturas.



correspondiente a la condensación de agua en los poros del material seguida por la solubilidad del material [8].

Se observó en todas las isotermas que el CHE aumentó conforme se incrementó el valor de la a_w , siendo más rápido este aumento en valores de a_w superiores a 0.43. Este comportamiento es prácticamente común en todos los alimentos. También se evidenció la dependencia del CHE con la temperatura, notándose que este disminuyó con el aumento de la temperatura para un valor fijo de a_w . De otra manera puede decirse que para un valor fijo de CHE la a_w fue mayor con el aumento de la temperatura. Esto indica que la harina de yuca es menos higroscópica a mayor temperatura de almacenamiento. Resultados similares se han reportado en el estudio de isotermas de adsorción en algunos productos de yuca [3, 5, 6] y en otros alimentos [12, 20, 24].

Algunos investigadores [25] han explicado este comportamiento, argumentando que un incremento en la temperatura ocasiona cambios químicos y físicos en el producto, que pueden reducir el número de sitios activos donde se unen las moléculas de agua con la superficie del sólido del alimento. Otros [24], han manifestado que al aumentar la temperatura de sorción se incrementa el estado de excitación de las moléculas de agua, ocasionando que se aumenten las distancias entre las moléculas de agua y por consiguiente exista un decrecimiento en las fuerzas de atracción entre ellas. La dependencia entre el CHE y la temperatura de sorción tiene efecto práctico en las reacciones químicas y microbiológicas asociadas con el deterioro del alimento [26]. El incremento de la temperatura para un mismo CHE en el alimento implica un aumento de la a_w y en consecuencia un aumento de la velocidad de

deterioro [8]. El ANOVA confirmó el efecto significativo ($p=0.028$) de la temperatura sobre el contenido de humedad de equilibrio. Asimismo, se evidenció un efecto significativo ($p=0.002$) de la a_w sobre el CHE en las tres temperaturas.

Modelado matemático de las isotermas de sorción

En la tabla 2 se muestran los parámetros, el EMR y r^2 de los seis modelos de sorción para las cuatro temperaturas. Los modelos que presentaron los mejores ajustes, de acuerdo al EMR < 10% y al r^2 cercano a 1, fueron GAB, Oswin, Smith, siendo GAB el de mejor ajuste para las cuatro temperaturas con valores de EMR que variaron entre 3.688 - 4.964 % y de $r^2 > 0.9936$.

Tabla 2. Constantes y criterios estadísticos obtenidos de cada modelo de sorción en el ajuste de los valores experimentales de adsorción en harina de yuca a diferentes temperaturas.

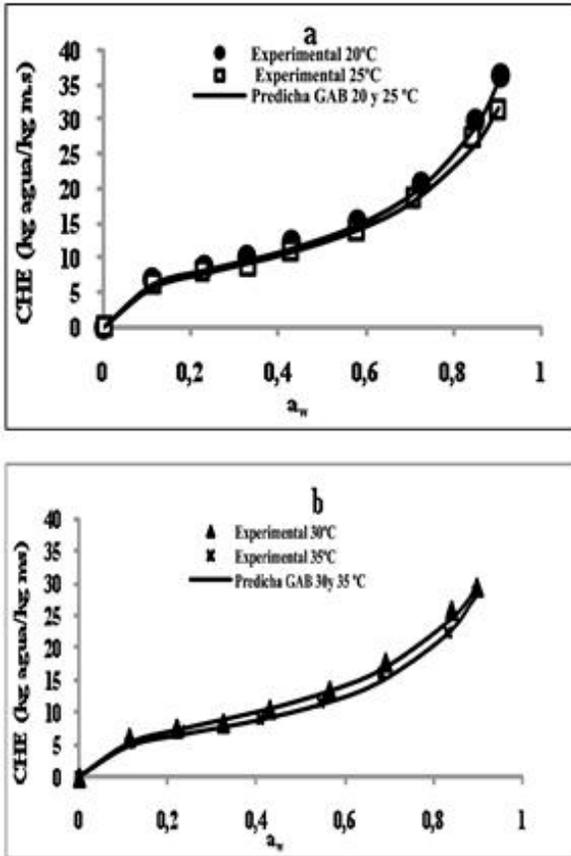
Modelos	Parámetros	Temperatura (°C)			
		20	25	30	35
GAB	X_o	7.524	7.461	7.460	6.198
	C	26.521	21.294	16.653	20.714
	K	0.872	0.851	0.838	0.875
	r^2	0.9977	0.9944	0.9939	0.9937
	%EMR(%)	4.89	3.68	4.96	4.892
BET	X_0	6.708	6.050	5.686	4.991
	C	38.392	73.002	98.331	100.453
	r^2	0.9763	0.9656	0.9970	0.9618
	EMR(%)	25,710	20.584	18.673	17.260
Oswin	C_1	13.299	12.662	11.883	10.701
	C_2	0.435	0.414	0.424	0.4529
	r^2	0.9963	0.9908	0.987	0.9916
	EMR(%)	6.019	5.385	6.409	6.746
Smith	C_1	4.318	4.303	4.156	3.1939
	C_2	12.889	11.665	11.128	10.844
	R^2	0.9932	0.9941	0.9966	0.9931
	EMR(%)	6.661	3.957	4.348	6.059
Hender-son	f	0.644	0.733	0.817	0.796
	n	1.362	1.422	1.508	1.403
	r^2	0.9754	0.9779	0.9770	0.9624
	EMR(%)	13.227	10.230	9.777	10.602
Chung y Pfof	B	0.107	0.121	0.127	0.134
	A	3.466	3.691	3.754	3.533
	r^2	0.9674	0.9689	0.9719	0.9517
	EMR(%)	12.150	11.569	10.69	10.983

Para diferentes productos de yuca el modelo GAB ha sido reportado con buen ajuste de los datos experimentales [3, 6]; asimismo en otros alimentos como el maíz [20] y la papa [14]. Los modelos BET, Henderson y Chung y Pfof presentaron los más bajos ajustes, siendo BET el más bajo con valores de EMR entre 17.26 y 25.71%. De acuerdo a estos resultados los modelos GAB, Oswin, y Smith son apropiados para predecir el CHE en la harina de yuca entre 20 y 35 °C, siendo el modelo de GAB el que mejor los representa. En la Figura 2(a y b) se presenta la comparación de los datos experimentales del CHE de harina de yuca y los predichos con el modelo GAB; se puede observar en general el buen ajuste de este modelo en todo el intervalo de a_w .

El modelo de GAB tiene la ventaja de suministrar valiosa información sobre el contenido de humedad en la capa monomolecular (x_0) siendo este parámetro fundamental para definir las condiciones de almacenamiento del alimento (Tabla 2). A pesar que el modelo BET no presentó buen ajuste de los valores experimentales de adsorción es rescatable la predicción del x_0 . El x_0 indica la cantidad de agua que está fuertemente adsorbida en los sitios activos del sólido del alimento y se considera como el valor en el cual el alimento es más estable durante el almacenamiento. Además, el conocimiento de esta humedad es importante en los alimentos para la determinación de las condiciones adecuadas de almacenamiento y el control de las reacciones de deterioro. Puede observarse que el x_0 calculado con el modelo GAB decreció con el aumento de la temperatura, desde 7.524 hasta 6.198 g agua/g ms y el calculado con el modelo BET decreció desde 6.708 hasta 4.991 g agua/g ms. Un comportamiento similar se ha presentado en distintos alimentos [20, 2]. Este comportamiento se puede explicar posiblemente que con el aumento de la temperatura ocurren daños en los puntos activos de unión entre el agua y la fase sólida del alimento, ocasionando la pérdida hidrófila. Otros investigadores explican que por efecto del incremento de la temperatura se reducen los puntos activos en la superficie del alimento donde se unen las moléculas de agua, debido a cambios químicos y físicos (reducción de los enlaces de hidrógeno) [27, 2].

El modelo GAB contiene otros dos parámetros, C y K, relacionados con el calor de sorción en las moléculas de la monocapa y de las multicapas respectivamente. En general se observó que el valor de C (constante de Guggenheim) disminuyó con el incremento de la tem-

Figura 2. Comparación de las Isotermas de adsorción experimentales y las predichas por el modelo GAB de harina de yuca a diferentes temperaturas: (a) 20 y 25 °C y (b) 30 y 35 °C.



peratura desde 26.52 hasta 20.71, a pesar que entre las temperaturas 30 y 35°C hubo un incremento. El valor de K también disminuyó por efecto de la temperatura entre 20 y 30 °C, pero aumentó a 35°C. Puede notarse que los valores de K fueron menores a la unidad. De acuerdo a Chirife et al., este parámetro debe ser inferior a la unidad [28]. Comportamiento similar se encontraron en rodajas de papa [10] y en maíz [20].

Calor isostérico de sorción

En la Figura 3 se muestra la representación lineal de $-\ln(a_w)$ frente a $1/T$ de la ecuación de Clausius-Clayperon (Ec.2) para un valor fijo de CHE. Con la pendiente de cada línea recta se determinó el calor isostérico de sorción. Los valores de r^2 de estas líneas rectas fueron superiores a 0.980, excepto para el 5% de CHE con 0.946. En general se puede afirmar que presentaron un buen ajuste.

En la Figura 4 se presenta la evolución del Q_{st} frente al CHE. Se observó que el Q_{st} disminuyó con el aumento del CHE variando desde 118.84 hasta 45.20 kJ/mol para humedades entre 5 y 35 g agua/g m.s respectivamente. Esto indica que a bajos valores de CHE existe una mayor interacción sólido-vapor de agua en los sitios activos de unión en la superficie del producto, mientras que al aumentar la humedad el Q_{st} decreció, debido a que el agua ocupa menos sitios activos ocasionado una reducción en la interacción de energía entre las moléculas de agua y el material alimenticio (disminución de las fuerzas de enlace). Este comportamiento se encontró en algunas isotermas de sorción de productos de yuca [6, 5, 3] y en otros alimentos con alto contenido de almidón como, harina de trigo [29], maíz [23] y almidón de papa [27].

Figura 3. $-\ln(a_w)$ v.s $1/T$ para el cálculo del calor isostérico de sorción en harina de yuca para diferentes valores de CHE.

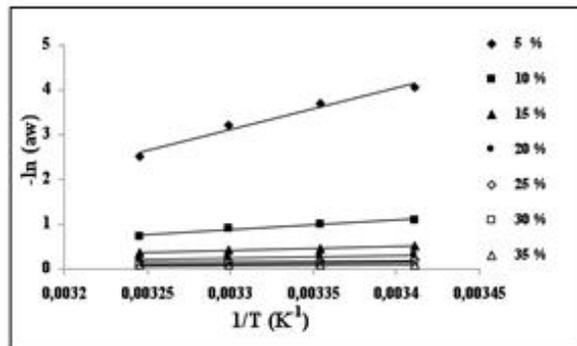
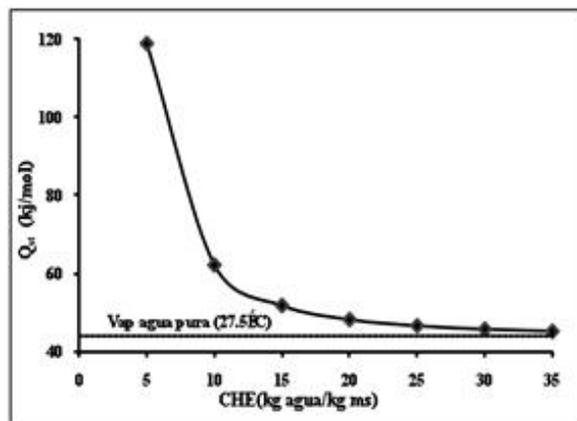


Figura 4. Variación del calor isostérico de sorción frente al contenido de humedad de equilibrio en harina de yuca.



Algunos investigadores explican que el aumento de calor de sorción a bajos valores de contenido de humedad se debe posiblemente a la fuerte resistencia al movimiento del agua desde el interior de la superficie de las muestras [30]. Otros investigadores argumentan que se debe posiblemente a la existencia de sitios polares altamente activos en la superficie del material (alimento), que unidos con las moléculas de agua forman la llamada capa monomolecular; además afirman que para eliminar estas moléculas de agua se requiere alta cantidad de energía [22, 31, 7]. Se observó, además, que los valores de Q_{st} en todo el intervalo de CHE son mayores que el calor de vaporización del agua pura (l (27.5 °C) = 43.855 kJ/Kmol), lo que indica que la energía de interacción de las moléculas de agua en los sitios de adsorción (puntos activos) en la superficie del sólido es mayor que la energía a la cual se mantienen las moléculas de agua pura en la fase líquida.

El conocimiento del Q_{st} a un CHE constante en procesos de adsorción proporciona información sobre el estado del agua en su interacción con la fase sólida del alimento y, por tanto, una medida de la estabilidad física, química y microbiológica de los alimentos a unas condiciones determinadas en el almacenamiento [14].

CONCLUSIONES

Las isothermas de adsorción de harina de yuca determinadas a 20, 25,30 y 35 °C presentaron forma sigmoidea (Tipo II). Se evidenció la dependencia del CHE con la temperatura, notándose que disminuyó con el aumento de la temperatura para un valor constante de actividad de agua, lo que indica que la harina de yuca es menos higroscópica a mayor temperatura de almacenamiento. Los modelos de sorción que mejor ajustaron los valores experimentales de sorción fueron GAB, Oswin y Smith, Siendo GAB el de mejor ajuste, esto indica que estos modelos son apropiados para predecir el CHE en la harina de yuca entre 20 y 35 °C. El Q_{st} presentó dependencia con el CHE, disminuyó con el aumento del CHE desde 118.84 hasta 45.20 kJ/mol para humedades entre 5 y 35 g agua/g m.s, respectivamente. Los resultados de esta investigación en harina de yuca pueden ser aplicados en la determinación de las condiciones óptimas de almacenamiento, predicción de vida útil, diseño de empaques, mezclado, entre otros.

REFERENCIAS

- [1] DUFOUR, D., O'BREIN, G.M. and BEST, R. Cassava flour and starch: progress in research and development. International Center for Tropical agriculture (CIAT), Cali, Colombia. 2002.
- [2] AVIARA, N.A. and AJIBOLA, O.O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava, *J Food Eng.*, 55, 107-113, 2002.
- [3] ADEBOWALE, A.R., SANNI, L., AWONORIN, S., ISAAC D. and KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits, *Int J Food Sci Tech.*, 42, 448-452, 2007.
- [4] ONAYEMI, O. and OLUWAMUKOMI, M.O. Moisture equilibria of some dehydrated cassava and yam products, *J. Food Process Eng.*, 9, 191-200, 1987. [5] IKHU-OMOREGBE, D.I.O. Comparison of the sorption isotherm characteristics of two cassava products, *Int. J. Food Proper.*, 9: 167-177, 2006. [6] SANNI, L.O., ATERE, C. and KUYE, A. Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures, *J Food Eng.*, 34, 203-212. 1997. [7] MOREIRA, R., CHENLO, F., TORRES, M.D. and VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits, *J Food Eng.*, 88, 514-521. 2008. [8] VAN DEN BERG, C. and BRUIN, S., Water activity and its estimation in food systems. In: L.B. Rockland, F. & Stewart. (Eds.), *Water Activity: Influence on Food Quality*. Academic Press, New York, 147-177. 1981.
- [9] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319. 1938.
- [10] IGUEDJAL, N.T., LOUKA, K. and ALLAF. Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression, *J Food Eng.*, 85, 180-190. 2008.
- [11] ARSLAN, N. and TOGRUL, H. The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity, *J. Stored Prod. Res.*, 42, 112-135. 2006.
- [12] AL-MUHTASEB, A., MUHANNED, A.H., MEGAHEY, E.K., MCMINN, W.A.M. and MAGEE, T.R.A. Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake, *LWT - Food Sci. Technol.*, 43, 1042-1049, 2010.
- [13] Rizvi, S.S.H. Thermodynamics properties of food in dehydration. In M.A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds),

- Engineering Properties of Foods. New York: Marcel Dekker Inc, Cap. 3, 1995.
- [14] M C M I N N , W. A. M. and M A G E E , T.R.A. Thermodynamics properties of moisture sorption of potato, *J Food Eng.*, 60, 157-165. 2003.
- [15] SHARMA, P., SINGH, R.R.B., SINGH, A.K., PATEL, A.A. and PATIL, G.R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix, *LWT-Food Sci & Technol.*, 42, 441-445. 2009.
- [16] WOLF, W., SPIESS, W.E.C. and JUNG, G., Standardization of Isotherm Measurements. In: D. Simatos, J.L. Multon, (Eds), *Properties of Water in Foods*. Martnus Nijhoff Publishers: Dordrecht, Netherlands, 661-677, 1985.
- [17] GREESPAN, L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Phys. Chem.*, 81, 89-96. 1977.
- [18] AOAC. Official methods of analysis of the Association of Oficial Analytical Chemists International. Moisture in dried fruits. Method 934.06. Arlington, USA. 1990.
- [19] KAYA, S. and KAHYA O G L U , T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather), *J Food Eng.*, 71, 200-207, 2005.
- [20] VEGA-GALVEZ, A., ARAVENA, E.L. and LEMUS-MONDACA, R. Adsorption isotherms of corn (*Zea mays L*) flour, *Ciencia e-Tecnologíade-Alimentos.*, 26, 821-827. 2006.
- [21] L O M A U R O , C. J., BAKSHI, A.S. and CHEN, J.Y. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 18, 111-117. 1985.
- [22] TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits, *J Food Eng.*, 14, 327-335. 1991.
- [23] S A M A P U N D O , S., D E V L I E G H E R , F., D E M E U L E - N A E R , B., A T U K W A S E , A., L A M B O N I , Y. and D E B E V E R E , J.M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn, *J Food Eng.*, 79, 168-175, 2007.
- [24] M O H A M E D , L.A., K O U H I L A , M., J A M A L I , A., L A H S A S N I , S. and M A H R O U Z , M. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of bitter orange leaves (*Citrus aurantium*). *J Food Eng.*, 67, 491-498. 2004.
- [25] M A Z Z A , G. Thermodynamic considerations of water vapour sorption by horseradish roots, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 13, 13-17. 1980.
- [26] A I - M U H T A S E B , A.H., M C M I N N , W., and M A G E E , T.R.A. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data, *J Food Eng.*, 61, 297-30. 2004a.
- [27] A I - M U H T A S E B , A.H., M C M I N N , W. and M A G E E , T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics, *J Food Eng.*, 62, 135-142. 2004b.
- [28] C H I R I F E , J., T I M M E R M A N N , O., I G L E S I A S , H.A. and B O Q U E T , R. Some features of the parameter K of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials, *J Food Eng.*, 15, 75-82. 1992.
- [29] E R B A Ş , M., E R T U G A Y , M.F. and C E R T E L , M. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina, *J Food Eng.*, 69, 191-198. 2005.
- [30] C E N K O W S K I , S., J A Y A S , D.S. and H A O , D. Latent heat of vaporization of selected foods and crops, *Agr. Eng.*, 34, 281-286. 1992.
- [31] H O S S A I N , M.D., B A L A , B.K., H O S S A I N , M.A. and M O N D O L , M.R.A. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *J Food Eng.*, 48, 103-107. 20

