

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA AMAZONIA PERUANA



V66

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS
ESCUELA DE FORMACIÓN PROFESIONAL DE INGENIERÍA EN INDUSTRIAS
ALIMENTARIAS

MEMORIA DESCRIPTIVA

“ACTIVIDAD DE AGUA Y LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN
PRODUCTOS ALIMENTICIOS”

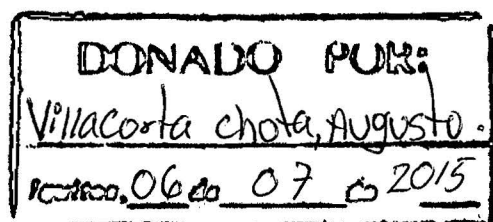
Presentado por el bachiller:

AUGUSTO VILLACORTA CHOTA

:323



Para optar el Título Profesional de
Ingeniero en Industrias Alimentarias

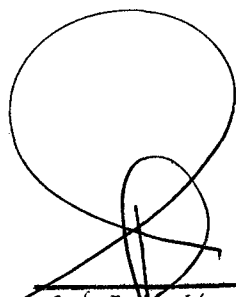


Iquitos - Perú

2015

Miembros del Jurado

Memoria Descriptiva aprobada en Sustentación Pública en la ciudad de Iquitos en las instalaciones del Auditorio de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de la Amazonia Peruana, llevado a cabo el día Jueves 05 de Febrero de 2015, siendo los miembros del jurado calificador los abajo firmantes:



Carlos Enrique López Panduro
Ingeniero en Industrias Alimentarias
C.I.P.: 31070

CARLOS ENRIQUE LÓPEZ PANDURO

Presidente



Elmer Trevejo Chávez
Ingeniero Pesquero
C.I.P.: 18492

ELMER TREVEJO CHÁVEZ

Miembro



Juan Alberto Flores Garzatúa
Ingeniero en Industrias Alimentarias
C.I.P.: 81646

JUAN ALBERTO FLORES

GARAZATÚA

Miembro



Jorge Torres Luperdi
Ingeniero en Industrias Alimentarias
C.I.P.: 23850

JORGE AUGUSTO TORRES LUPERDI

Miembro Suplente

Dedicatoria

A mi querida y adorada madre
LUZMILA CHOTA PACAYA,
que en todo momento estuvo a
mi lado, apoyándome,
brindándome su amor y
confianza y el aliento a la
culminación de mi profesión

A mis adorados hermanos
Reninger, Keyko y Manuel
porque han estado siempre
ofreciendo en todo momento su
apoyo incondicional, alentador y
humano

AUGUSTO VILLACORTA CHOTA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de la Amazonia Peruana por darnos la oportunidad de crecer como profesional.

A todos los Docentes de la Facultad de Industrias Alimentarias, por brindarnos sus tiempos e impartirnos sus conocimientos para formarnos como profesionales.

Al Ing. Elmer Trevejo Chávez por su apoyo y conocimiento que sirvió de mucho para el desarrollo de este trabajo.

INDICE GENERAL

	Pág.
Lista de Tablas.....	i
Lista de Figuras.....	ii
Lista de Gráficos.....	iii
RESUMEN.....	10
Introducción.....	11
I. Antecedentes	12
II. Objetivos	14
2.1. Objetivo General.....	14
2.2. Objetivos Específicos.....	14
III. Revisión Bibliografía.....	15
3.1. Agua en los Alimentos.....	15
3.2. Actividad de Agua.	16
3.2.1. La actividad del agua durante la congelación	20
3.2.2. Actividad de agua (a_w) y estabilidad de los alimentos.....	24
3.2.3. El agua y la estabilidad de los alimentos.....	26
3.2.4. Estructura del agua.....	26
3.2.5. Contenido de agua.....	28
3.2.6. Tipos de alimento en función del contenido de agua.....	28
3.2.7. Importancia de la actividad de agua de los productos	29
3.2.8. Depreciación de la actividad de agua	31
3.2.8.1. Deshidratación de alimentos.....	31
3.2.8.2. Liofilización	32
3.2.8.3. Adición de solutos	32
3.3. Isoterma de adsorción	33
3.4. Isotermas de sorción.....	34

3.4.1. Determinación de datos de equilibrio para construir las isothermas	36
3.4.2. Representación gráfica de las Isothermas de sorción	38
3.4.3 Representación de las isothermas de sorción en forma de ecuaciones	42
a) Modelo molecular de adsorción. Modelo de B.E.T.....	42
b) Modelo de Gunggenhein Anderson de Boer (GAB)	44
c) Modelo de Henderson.....	45
d) Modelo de Caurie.....	45
e) Isotherma de Langmuir.....	46
f) Isotherma de Frenlich.....	48
3.5. Evaluación de varios modelos de isothermas de adsorción de agua de un polvo de fruta deshidratada.....	49
3.5.1. Ajuste de los modelos de las isothermas de adsorción.....	50
3.5.2. Isothermas de adsorción del Polvo de Guanábana	52
3.5.3. Ajuste a los modelos de las isothermas de adsorción.....	53
3.6. Evaluación de las isothermas de sorción en cereales para desayuno	56
IV. Conclusiones.....	73
V. Recomendaciones	75
VI. Referencias bibliográficas	76
VII. Anexos.....	80
VII. Glosario de términos.....	88

i.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Contenido de agua en alimentos y bebidas	15
TABLA 2: Presiones de vapor de agua y del hielo a diversas temperaturas - según scott.....	21
TABLA 3. Clasificación de alimentos por su actividad de agua	23
TABLA 4. Actividad del agua de diverso alimentos.....	23
TABLA 5. Actividad de agua mínima aproximada para el crecimiento de microorganismos.....	25
TABLA 6: Factores principales que afectan la ecología microbiana de los alimentos	30
TABLA 7. Modelos de isoterma.....	50
TABLA 8. Datos experimentales de contenidos de equilibrio de agua para polvo de guanábana con MD a 20°C, 30°C, 40°C y 50°C.....	52
TABLA 9: Parámetros estimados para el modelo de GAB obtenidos para las isotermas de polvo de Guanábana con 55% de MD (Base Seca)	54
TABLA 10: Parámetros para el modelo de OSWIN obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca).	54
TABLA 11: Parámetros para el modelo de HENDERSON obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca).	54
TABLA 12: Parámetros para el modelo de PELEG obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca)	54
TABLA 13. Valores promedios de sorción de humedad de tres cereales	58
TABLA 14. Contenido de humedad inicial (g de agua por 100gMS).	60
TABLA 15.a. Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponenciales y Pilosof a 35% de HR para cada cereal	60

TABLA 15.b. Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%) , según los modelos Exponenciales y Pilosof a 53% de HR para cada cereal	61
TABLA 15.c. Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%) , según los modelos Exponenciales y Pilosof a 85.5% de HR para cada cereal	61
Tabla 16. Valores calculados de las constantes del modelo de GABa.	62

ii.

LISTA DE FIGURA

	Pág.
FIGURA 1. Isoterma de equilibrio	19
FIGURA 2. Fenómeno de histerisis	20
FIGURA 3. Mapa de estabilidad de los alimentos. Velocidad relativa de las reacciones degradativas en función de la actividad del agua	25
FIGURA 4: Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la a_w	31
FIGURA 5. Isoterma de adsorción.....	36
FIGURA 6. Método estático.....	37
FIGURA 7. Isoterma típica de sorción de humedad en alimentos.....	38
FIGURA 8: Tipos de isotermas de acuerdo a la clasificación de S. Brunauer	39
FIGURA 9: Isoterma tipo I (langmuir)	40
FIGURA 10: Isoterma tipo II (Isoterma Sigmoide).....	40
FIGURA 11: Isoterma tipo III (Isoterma de Flory - Huggings).....	41
FIGURA 12: Isoterma tipo IV	41
FIGURA 13: Isoterma tipo V (Isoterma Brunauer Emmett y Teller)	42
FIGURA 14. Desecadoras preparadas para el control del medio de humedades relativas constantes con soluciones salinas saturadas.....	53
FIGURA 15. Gráficos comparativos de ganancia de agua de los datos experimentales (Línea punteada) y los modelos exponencial y Pilosof (línea continua). Cereal de arroz a 53.6% de HR.....	55
FIGURA 16. Desecadoras preparadas para el control del medio de humedades relativas constantes con soluciones salinas	64
FIGURA 17. Gráficos comparativos de ganancia de agua de los datos experimentales (línea punteada) y los modelos exponenciales y Pilosof (línea continua). Cereal de arroz a 53.6% de HR.....	64

FIGURA 18.a. Isotherma de sorción del cereal arroz. Línea continúa según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.	67
FIGURA 18.b. Isotherma de sorción del cereal trigo. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales	67
FIGURA 18.c Isotherma de sorción del cereal maíz. Línea continua según el modelo de GAb; los puntos indican los resultados experimentales.	68

RESUMEN

La actividad del agua (a_w) se puede definir como la relación entre el agua libre presente en el alimento respecto al agua total que podría contener a una misma temperatura. Es un parámetro estrechamente ligado a la humedad lo que permite determinar su capacidad de conservación, de propagación microbiana, etc.

Coeficiente conocido también como agua libre, no ligada y aprovechable por los microorganismos, estado en el cual se encuentran libres las moléculas de agua en los alimentos, tal como la requieren los microorganismos para su mejor multiplicación, y por consiguiente la presencia de sustancias como azúcar, pectinas, gelatina y ciertas sales, retienen el agua y bajan de ésta manera la actividad acuosa del alimento.

Un pequeño descenso en la actividad acuosa es a menudo suficiente para evitar la alteración del alimento, siempre que esta reducción vaya acompañada por otros factores microbianos. Sin embargo, la baja actividad del agua, también reduce la tasa de mortalidad de los microorganismos durante el tratamiento térmico.

La importancia del papel del agua contenida en los alimentos, ha suscitado mucho interés en el fenómeno de adsorción de agua en éstos.

La isoterma de adsorción de humedad permite conocer el contenido de humedad de equilibrio de un alimento que se halla expuesto a un ambiente de humedad relativa y temperatura conocidas. Visto de otra manera, la isoterma indica el valor de la actividad acuosa o humedad relativa de, un alimento que contiene una determinada cantidad de agua, y es mantenido a temperatura constante. Si, en el segundo caso, el alimento es sometido a un ambiente de la misma temperatura pero de menor humedad relativa, el alimento perderá humedad hasta llegar al punto indicado por la isoterma, correspondiente a la, nueva humedad relativa, y viceversa.

INTRODUCCIÓN

La actividad de agua (a_w) es la medida del estado del agua en los alimentos y es un concepto comúnmente usado en correlación con la estabilidad microbiológica de los alimentos, ya que permite el desarrollo de límites generales dentro de rangos donde ciertos tipos de reacciones deteriorativas son dominantes (LABUZA, 2007; FAO, 2011).

Para entender la influencia del agua en un sistema alimentario se requiere de la determinación de niveles de a_w correspondientes al rango del contenido de agua al cual el alimento está sujeto. Existen muchos valores críticos de actividad de agua correspondientes a los valores mínimos y máximos para las reacciones químicas y físicas (LABUZA, 2007).

Las isotermas de sorción ilustran el estado estacionario del agua retenida por los sólidos en función de la a_w o de la humedad relativa de almacenamiento a una temperatura constante (LABUZA, 1968). Así las isotermas son una herramienta extremadamente útil debido a que pueden ser usadas para predecir que reacciones disminuirán la estabilidad del alimento a una determinada temperatura, permiten la selección de ingredientes para cambiar la a_w con el fin de aumentar la estabilidad y pueden ser usadas para predecir ganancia o pérdida de humedad (BELL, 2000).

Las isotermas de adsorción dan la posibilidad de prever la influencia de las variaciones de la humedad relativa ambiente; sobre el contenido de agua de un producto no protegido; indican así la higroscopicidad.

En el presente trabajo de MEMORIA DESCRIPTIVA, pretendemos obtener información todo lo referente de actividad de agua y las isotermas de adsorción en productos alimenticios.

I. ANTECEDENTES

MULTON J, (1980), la actividad del agua (a_w) es un concepto introducido por Lewis y Randall en 1923, el cual empezó a aplicarse a los sistemas biológicos por Scott en 1953. Aunque se dice que los primeros que mencionaron la actividad de agua fueron Mossel y Westerdijk en 1949, en el estudio que realizaron describiendo la actividad de agua como característica del sustrato y como un factor esencial en el desarrollo de microorganismos en los alimentos

CASP & ABRIL, (1999), manifiestan que la mejor forma de expresar el "grado de libertad" del agua de un producto, es la relación entre la presión parcial de agua en el alimento (P_w) y la presión de vapor del agua pura (P_w°) a la misma temperatura.

SHING , (1997), la actividad de agua de un producto es siempre inferior a 1, esto significa que los constituyentes del producto fijan parcialmente el agua, disminuyendo así su capacidad de vaporizarse. Se habla entonces de agua ligada, más o menos fijada al producto por adsorción. Un producto alimentario contiene en general simultáneamente varias formas de agua: agua libre, agua debidamente ligada y agua fuertemente ligada, estas últimas están retenidas a las moléculas de la materia seca por fuerzas relativamente importantes. La proporción de agua más o menos adsorbida depende de cada producto. En los productos más hidratados tales como la mayoría de frutas y hortalizas, una parte importante del agua está bajo forma de agua libre y de agua débilmente adsorbida, retenida por capilaridad en los tejidos del producto. En los productos más secos, como la mayoría de los cereales, según su textura y su composición química, una parte importante del agua estará fuertemente adsorbida por el producto.

LABUZA T, (1975), menciona que la isoterma de adsorción de un producto representa la cinética con la que adsorbe la humedad del medio que la rodea y con la que se hidrata; la isoterma de desorción equivale el proceso de deshidratación.

I. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Recopilar información bibliográfica sobre actividad de agua (a_w) y las isotermas de adsorción en productos alimenticios

1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

1.2.1. Conocer la a_w mínima aproximada para el crecimiento de microorganismo: Actividad de agua (a_w) y estabilidad de los alimentos.

1.2.2. Conocer la velocidad de alteración de los alimentos, en función de la actividad de agua.

1.2.3. Conocer las isotermas de adsorción de agua en frutas deshidratadas.

1.2.4. Conocer las isotermas de adsorción de agua en cereales.

III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. AGUA EN LOS ALIMENTOS

El agua es un factor determinante en las diferentes reacciones que puedan aumentar o disminuir la calidad nutritiva y sensorial de los alimentos.

TABLA 1. Contenido de agua en alimentos y bebidas

ALIMENTO	CONTENIDO DE AGUA (%)
Lechuga, tomates	95
Zanahoria, papas	90
Frutos cítricos	87
Pollo crudo	72
Carne magra cruda	60
Queso	37
Pan blanco	35
Miel	20
Frutas deshidratadas	18
Mantequilla, margarina	16
Harina de cereales	12
Leche en polvo	4
Aceite	1
BEBIDAS	
Zumo frutas	87
Leche	87

FUENTE: CHEFTEL, 1976

3.2. ACTIVIDAD DE AGUA.

La herramienta más usada para relacionar el contenido de agua y las propiedades de un alimento es la actividad de agua.

El agua es el constituyente más abundante de la mayor parte de alimentos que se encuentran en estado natural, a excepción de los granos. Es por esto que su estudio toma vital importancia en la determinación de la vida útil de un producto, ya que es un medio ideal para que se produzcan toda clase de reacciones, además influye notablemente en las cualidades organolépticas del mismo (CHEFTEL, 1976).

Pero toda el agua de los alimentos no se encuentra igualmente disponible para que sucedan reacciones, es así que se puede distinguir básicamente dos tipos de agua: libre y ligada.

El agua libre es la que se encuentra disponible para que sucedan todo tipo de reacciones, y es la que principalmente se elimina durante los procesos de conservación.

El agua ligada está mucho menos disponible para todo tipo de reacciones, se encuentra más unida al alimento en interacciones con los componentes del mismo. Sin embargo, el agua ligada puede estar más o menos fuertemente unida, de tal forma que el estado del agua presente en un alimento es tan importante, para la estabilidad del mismo, como su contenido total.

El sistema más fácil para tener una medida de la mayor o menor disponibilidad del agua en los diversos alimentos es la actividad de agua (a_w) (CHEFTEL 1976).

La a_w que es derivada de los principios fundamentales de termodinámica y física-química; se define como la razón de la presión parcial de vapor del agua

(P) de un alimento sobre la presión de vapor del agua pura (P_0) a una temperatura dada (LABUZA, 1980).

Lo anterior se expresa a través de valores comprendidos entre 0 y 1, donde en general entre más bajo sea la a_w , el alimento será más estable a la mayoría de los cambios que ocurren como consecuencia del almacenamiento. La actividad acuosa hace referencia a la disponibilidad de agua en los alimentos, y se define como el cociente que existe entre la presión de vapor de agua ejercida por el alimento y la presión de vapor de agua pura a la misma temperatura. Este parámetro es equivalente a la humedad relativa en equilibrio (HRE) que es la humedad a la cual se igualan la presión de vapor de humedad del alimento (relación entre el agua y los sólidos) y la presión parcial de humedad del aire ambiente, es decir, que un alimento no ganaría ni perdería humedad (TROLLER, 1980).

Para comprender los diferentes tipos de interacciones entre las moléculas individuales de agua o entre toda el agua en un alimento real, es usual primero analizar los mecanismos teóricos que deprimen la presión de vapor del agua. Tradicionalmente, la curva que relaciona la humedad de un producto con su actividad de agua, a temperatura constante (Gráfico 1), se divide, en tres partes, dependiendo de que el efecto que prevalezca en la a_w se deba a la sorción pura, condensación capilar o efecto de soluto.

❖ Intervalo: $0 < a_w$

En esta primera parte, el producto contiene muy poca agua, actúan fuerzas de Van Der Waals muy intensas y las moléculas de agua presentes están muy ligadas a los puntos activos, como los grupos polares de las moléculas o como los puentes de hidrógeno. El contenido en humedad representa teóricamente la adsorción de la primera capa de moléculas, de agua (punto A en la isoterma) se llama valor monocapa y está generalmente

alrededor de una a_w de 0,2 – 0,4 y por debajo de un contenido de humedad de 0,1 g de agua/g de sólido. El agua se encuentra entonces en estado rígido.

❖ $0,2 < a_w < 0,6$ correspondiente a la parte central de la curva

En esta zona intermedia, el agua se encuentra bajo forma de capas polimoleculares que recubren parcialmente la superficie del sustrato seco, las moléculas de agua están ligadas más débilmente que las de la capa anterior. Esta agua está disponible como disolvente para solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. Este tipo de agua de constitución puede entenderse como un estado de transición continuo entre el agua ligada y el agua libre.

❖ Intervalo $a_w > 0,6$

A esta tercera parte, corresponde la fracción “agua libre” que se encuentra en estado líquido y que es retenida en la superficie del sustrato seco sólo por fuerzas de capilaridad. Es esta la única fracción de agua verdaderamente disponible para las reacciones químicas, enzimáticas, etc. En estas condiciones el crecimiento microbiano es la causa más importante de deterioro de los alimentos, por esta razón a veces se le llama “agua biológica”. Con contenidos de agua altos, la mayor parte de los componentes solubles del sistema están en solución.

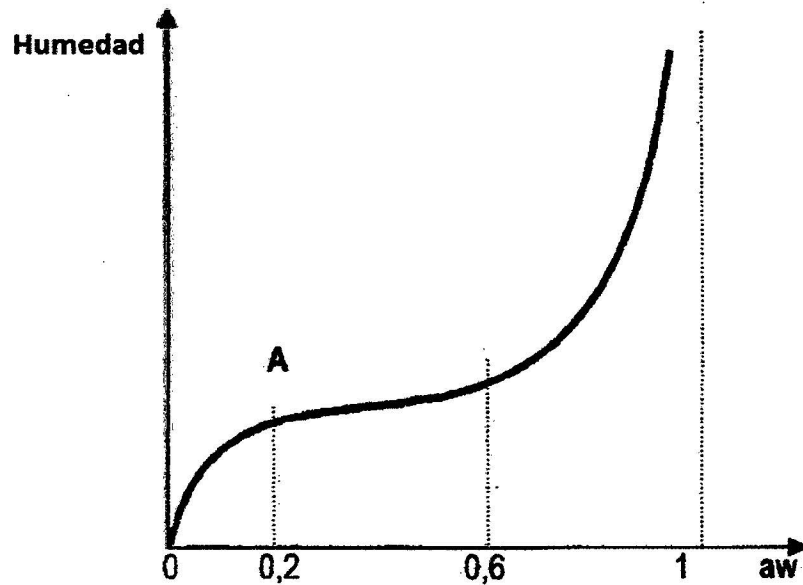


FIGURA 1: Isoterma de equilibrio
FUENTE: CASP & ABRIL, 1999

El estado de equilibrio isotérmico depende de la forma de que se ha tratado: el proceso de incremento de humedad del alimento (ganancia de agua) se denomina adsorción, y la reducción de esta humedad (pérdida de agua) se denomina desorción. Generalmente la isoterma de adsorción presenta un menor contenido de humedad para una determinada actividad de agua que la isoterma de desorción. Para un producto dado a una determinada temperatura la isoterma de desorción no se superpone a la de adsorción (figura 2).

Este fenómeno se denomina *histéresis* y es especialmente acusado en la zona intermedia de equilibrio.

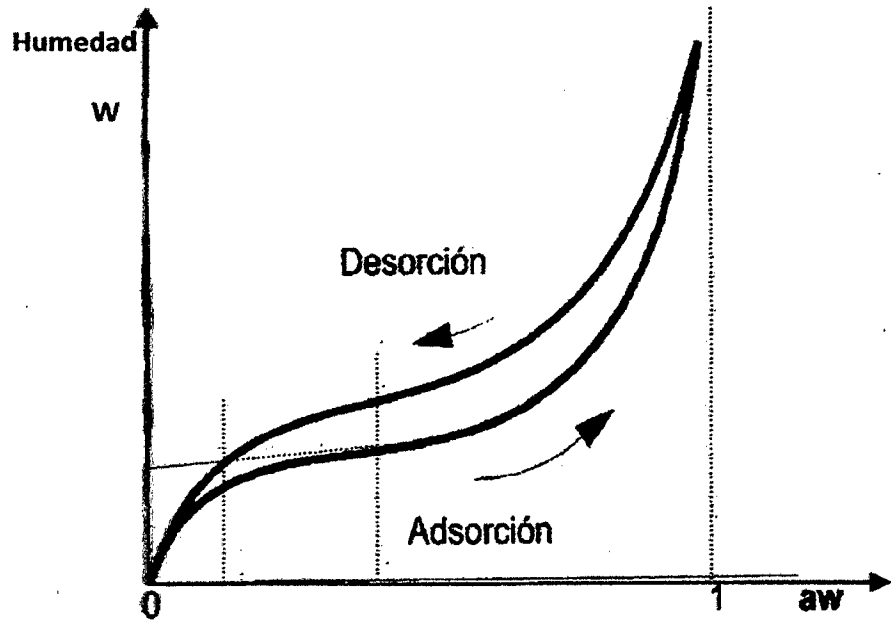


FIGURA 2: Fenómeno de histéresis
FUENTE: CASP & ABRIL, 1999

El fenómeno de histéresis puede tener consecuencias importante; cuando se rehidrata un alimento es posible obtener un producto cuya a_w sea sensiblemente superior a la esperada si sólo se conoce su isoterma de desorción, lo cual puede plantear riesgos de deterioro. (CASP & ABRIL, 1999).

3.2.1. La actividad del agua durante la congelación.

Cuando se congela una solución relativamente diluida tal como son, en la práctica, las que se encuentran en los alimentos), la actividad del agua de la fase líquida residual depende únicamente de la temperatura (y o de la concentración inicial de la solución). Esta dependencia surge desde que comienza la congelación. Esto se comprobó experimentalmente y puede demostrarse. La explicación es la siguiente: desde que comienza la congelación, se forma cristales de hielo, prácticamente puro, mientras que los solutos restantes en la fase líquida se hacen cada vez más concentrados. A presión exterior, la presión de vapor del hielo está determinada únicamente por la temperatura (según la relación de Clapeyron-Clausius). Las presiones

de vapor del hielo y las presiones de vapor del agua pura líquida (en sobrefusión) a las temperaturas correspondientes **figuran en la tabla 2**

TABLA 2: Presiones de vapor de agua y del hielo a diversas temperaturas - según Scott

Temperatura (°C)	Presión de vapor del agua pura líquida (torr)	Presión de vapor del hielo (torr)	aw del hielo
			$= \frac{P \text{ hielo}}{P \text{ agua líquida}}$
0	4,579	4,579	1
- 5	3,163	3,013	0,953
- 10	2,149	1,950	0,907
- 15	1,436	1,241	0,864
- 20	0,943	0,776	0,823
- 25	0,607	0,476	0,784
- 30	0,383	0,286	0,75
- 40	0,142	0,097	0,68
- 50	0,048	0,030	0,62

FUENTE: CHEFTEL, 1976

La definición de (Ecuación 1) tiene su fundamento en el equilibrio asumido entre el alimento y su entorno gas, por el cual los valores deben ser iguales en ambas fases a temperatura (T) y presión (P) constantes (MARTINEZ & CHIRALT 1998)

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} = \frac{HRE}{100} \quad (1)$$

Dónde:

P_w = presión de vapor del agua en equilibrio con el alimento.

P_w^0 = presión de vapor de agua pura a la misma temperatura.

Como se ve, la actividad de agua es una relación entre dos magnitudes de las mismas dimensiones y por consiguiente constituye una medida relativa por relación a un estado "standard", tomando como termino de comparación; el estado standard escogido es el agua pura cuya actividad se fija, como norma, igual a la unidad, con lo que la actividad del agua de una solución o de un alimento siempre es inferior a 1. Se puede explicar este descenso de actividad

físico-química, diciendo que los constituyentes químicos presentes, movilizan parcialmente el agua y disminuyen así su capacidad a vaporizarse y probablemente su reactividad química

En el equilibrio, hay una igualdad entre la actividad del agua de una solución o un alimento y la presión parcial relativa de vapor de agua ejercida por la solución o el alimento en una atmósfera cerrada que el rodee la solución o el alimento.

La "humedad relativa" y la actividad del agua son dos magnitudes directamente proporcionales relacionadas por la ecuación.

$$a_w = \frac{\text{humedad relativa por } 100}{100} \quad (2)$$

En el equilibrio también hay equivalencia entre la humedad relativa, por ejemplo del aire, y la actividad del agua de los alimentos colocados en ese aire. Se sabe que, según la Ley de Raoult:

$$P = X P^\circ \quad (3)$$

Donde P y P° son las presiones de vapor ejercidas por el disolvente en la solución y por disolvente puro respectivamente y X la fracción molar del disolvente líquido en la solución. De la ecuación (2) y (3) se reduce:

$$a_w = X_w \quad (4)$$

La Ley de Raoult y la relación (4) sólo se aplican estrictamente a soluciones ideales, en el equilibrio: para tales soluciones se pueden calcular las concentraciones correspondientes a diversas actividades del disolvente, en nuestro caso el agua.

BARBOSA & VEGA, (1996), definieron distintos rangos de actividad de agua, en función de cuán unida esté el agua al alimento.

TABLA 3. Clasificación de alimentos por su actividad de agua

Actividad de agua	Tipo de Alimento
0 - 0.6	Alimentos Secos
0.6 - 0.9	Alimentos de Humedad Intermedia
0.9 - 1	Alimentos Perecibles (frutas, carne)

Fuente: BARBOSA & VEGA, 2000.

TABLA 4. Actividad del agua de diverso alimentos

Alimento	a_w
Frutas	0,97
Legumbres	
Jugos de frutas	
Huevos	
Carnes	
Quesos	0,93 a 0,96
Pan	
Salchichón seco	
Mermeladas	0,82 a 0,94
Frutas secas	0,72 a 0,80

Fuente: CHEFTEL, 1976

El concepto de actividad de agua fue incorporado a las legislaciones de la FDA en 1979 estableciendo que "Una actividad de agua (a_w) será considerada segura si se demuestra por los mecanismos adecuados para ello que a dicha no hay desarrollo de microorganismos". A demás del efecto de la actividad acuosa sobre el desarrollo de microorganismos, ésta también juega un papel muy importante en la estabilidad química y en la calidad de los alimentos.

Las reacciones de oxidación de lípidos, degradación de vitaminas y pigmentos, y cambios enzimáticos dependen en gran medida del contenido de humedad y la actividad de agua de los sistemas alimenticios. Las propiedades de textura de los alimentos deshidratados están también relacionadas a la adsorción de vapor de agua. (LABUZA, 1980).

La actividad acuosa es una propiedad intrínseca y se relaciona con el contenido de humedad por medio de las curvas o isothermas de adsorción y desorción (deshidratación del sólido) (MULTON Y BIZOT, 1980). El valor de la actividad acuosa da una idea de la cantidad de agua disponible metabólicamente para que un microorganismo se desarrolle (BADUI, 1982).

3.2.2. Actividad de agua (a_w) y estabilidad de los alimentos

Desde hace tiempo ya se ha aceptado que la actividad de agua está ampliamente relacionada con las propiedades físicas, químicas y biológicas de los alimentos y de otros productos naturales más que su contenido total de agua (ROCKLAND, 1987).

Existen cambios de color, aroma, sabor, textura, estabilidad y aceptabilidad de los productos alimenticios naturales y procesados y han sido asociados con intervalos de actividad de agua relativamente estrechos (SALAZAR *et al.* 1994).

Si bien es el a_w y no el contenido total de agua de los alimentos el parámetro que influye más en la estabilidad de los alimentos, se puede establecer una clasificación orientativa de los alimentos en función de su contenido de agua. (SASTRE & GALLEGO, 1999).

TABLA 5. a_w mínima aproximada para el crecimiento de microorganismos

Microorganismos	a_w mínima
Bacterias	0,91
Levaduras	0,88
Mohos	0,80
Bacterias halófilas	0,75
Mohos xerófilos	0,65
Levaduras osmófilas	0,60

FUENTE: CHEFTEL, 1976

Los cambios deteriorativos que acontecen en los alimentos dependen fuertemente de la actividad acuosa. Estos cambios incluyen el del colapso de la estructura física, crecimiento microbiano, reacciones enzimáticas, oscurecimiento no enzimático y peroxidación de lípidos. El "mapa" de estabilidad de los alimentos, propuesto por LABUZA (1971) resume estos cambios (Figura 1). En ese mapa se aprecia que el punto de máxima estabilidad de cualquier alimento es el de la monocapa (este concepto se explica más adelante).

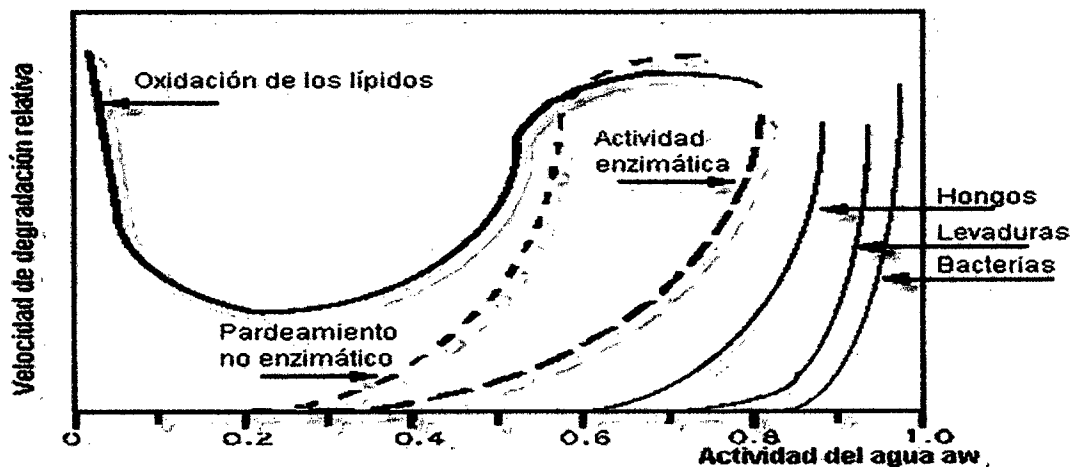


FIGURA 3. Mapa de estabilidad de los alimentos. Velocidad relativa de las reacciones degradativas en función de la actividad del agua.

FUENTE: LABUZA, 1971

Existen muy buenas razones teóricas y empíricas, así como conclusiones de muchos trabajos en que la a_w es un factor limitante para el crecimiento microbiano debido a que esta determina el estrés osmótico sobre el microorganismo. Las diferencias en a_w pueden indicar el tipo de microorganismos que se pueden presentar en cierto alimento. En general conforme la a_w disminuye el desarrollo microbiano se ve disminuido. Esta disminución no mata a las células microbianas, sino que solo retarda o reduce la velocidad de crecimiento (TROLLER, 1980).

El concepto de a_w ha sido muy útil en la preservación de muchos productos. Sin embargo también se reconoce que la respuesta microbiana difiere si la a_w determinada con diferentes solutos (CHIRIFE & DEL PILAR, 1996).

3.2.3. El agua y la estabilidad de los alimentos

Un alimento nunca se considera aislado pues siempre hay algo que lo rodea, como el aire o un líquido de gobierno. La relación alimento - entorno es lo que hace precisamente que consideremos a un alimento como un sistema, mismo que no permanece fijo sino que va cambiando con el tiempo, pues el alimento evoluciona con el ambiente que tiene alrededor. Como el componente mayoritario de los alimentos es agua, habrá una transferencia de este compuesto del alimento al entorno o viceversa, pudiendo afectar la seguridad del mismo, la calidad y las propiedades físicas (MARTINES *et al*, 2000)

3.2.4. Estructura del agua.

La mayoría de las reacciones que ocurren durante el almacenamiento, como oxidación de lípidos, degradación enzimática y la reacción Maillard tiene una explicación relacionada con la estructura del agua. El estado del agua en alimentos resulta de la estructura de la molécula de agua y sus interacciones con los demás constituyentes del alimento. La configuración especial de la molécula de agua es bien conocida y tiene la forma de un

tetraedro regular. Dentro del sólido está un átomo de oxígeno y en las esquinas hay carga parcial. Los átomos de hidrógeno están en esquinas con carga positiva y en la esquina restante hay dos orbitales de electrones pares. Las cargas parciales dan lugar a interacciones entre las moléculas vecinas.

La interacción entre moléculas de agua y solutos se conocen como hidratación. La hidratación de pequeños no electrolitos y biopolímeros se considera generalmente como hidrofílica. Compuestos no polares y compuestos polares que contienen grupos apolares interactúan con el agua y reducen su grado de libertad, lo que resulta en una cierta estabilización de las moléculas del agua en el espacio y el líquido adquiere una estructura similar a la de un sólido. Este fenómeno se llama hidratación hidrofóbica.

Las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas dan lugar a la formación de estructuras donde las partículas del agua son diferentes a las del agua suelta pues las propiedades físicas cambian. Estas interacciones pueden ayudar a entender el comportamiento de los alimentos hacia el vapor de agua durante su conservación, ya que la sorción de dicho vapor por los alimentos depende de la organización de las moléculas de agua cercanas a las interfaces de sólido, siendo más organizadas las moléculas cercanas a los sitios de adsorción en la superficie del sólido. Para prolongar la vida de anaquel de los alimentos es entonces necesario reforzar los puentes de hidrógeno del agua y reducir su movilidad, lo que puede ser alcanzado a través de la formulación del producto y control del tipo de hidratación, estableciendo curvas de sorción de agua. También resulta útil conocer el historial térmico del producto para poder interpretar el cambio en la movilidad del agua (LEWICKI, 2004; MATHOUSHI, 2001).

3.2.5. Contenido de agua

El contenido de agua de un alimento o humedad se refiere, en general, a toda el agua de manera global. Sin embargo, en los tejidos animal y vegetal el agua no está uniformemente distribuida debido a complejos hidratados que se establecen con proteínas, hidratos de carbono y otros constituyentes. Esta situación de distribución heterogénea de agua también se presenta en alimentos procesados debido a que sus componentes se encuentran en diferentes formas de dispersión. Lo anterior lleva a que el agua en los alimentos se encuentra en diferentes estados energéticos, lo que significa que no toda el agua tiene las mismas propiedades fisicoquímicas.

El término “contenido de agua” no informa por si solo de la naturaleza de esta agua, ya que el agua puede ser “agua libre” o “agua ligada”. Aunque no hay una definición exacta para estas dos fracciones, se considera que el agua ligada es aquella proporción que está fuertemente unida al alimento por medio de puentes de hidrogeno y no congela a 20°C, por lo que también se llama “agua no congelable”, mientras que el agua libre o “agua congelable” es el agua que tiene movilidad y está disponible en reacciones de deterioro de los alimentos. El contenido de agua de los alimentos es uno de los factores individuales que más influye en su alterabilidad, aunque alimentos con el mismo contenido en agua pueden sufrir un proceso de alteración diferente y tener distintas vidas de anaquel, ya que su estabilidad está en función de la actividad de agua (BADUI, 2006)

3.2.6. Tipos de alimento en función del contenido de agua

Los alimentos no son homogéneos ni están constituido por una única fase, ya que tienen varias fases no misibles y cada fase tiene una determinada composición. Dependiendo de su contenido de agua se clasifican en “alimentos húmedos”, “alimentos de humedad intermedia” y “alimentos secos”. Los alimentos húmedos y de humedad intermedia son consideradas como disoluciones debido a la gran cantidad de agua que presentan

(superior al 25%), pues en ellos la fase líquida o acuosa, constituida por el agua y los solutos disueltos en ella, es mayor que la fase sólida, formada por los sólidos insolubles o inertes. Los alimentos de humedad intermedia tienen una actividad de agua de 0.65 a 0.86 y los alimentos húmedos un a_w superior a 0.86. En ellos sólo se considera las interacciones agua - soluto, despreciando las interacciones agua-sustrato insoluble. En los alimentos secos o de baja humedad el fenómeno de interacción más importante es la adsorción agua-sustrato, ya que en este caso la fase sólida es mayor que la fase líquida, siendo la humedad de estos productos inferior al 25%.

Los alimentos secos están inicialmente cubiertos en su superficie interna (poros) y externa (superficie de las partículas) por una monocapa de moléculas de agua, que cierta humedad constituye un límite de hidratación a partir de la cual las interacciones agua-sustrato se pueden modificar, lo cual no es deseable, ya que a medida que decrece la interacción agua-sustrato aumenta la a_w . Si al producto se va incorporando moléculas de agua, éstas van quedando retenidas a la fase sólida mediante fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógenos con otras moléculas de agua, formando multicapas en la superficie interna y externa del material. Cuando comienza a coexistir con este fenómeno la penetración de las moléculas hacia el exterior de la matriz sólida y se da la correspondiente movilización de solutos, comienza la solubilización de los materiales solubles del alimento hasta que exista agua suficiente y se forma la fase acuosa (MARTINES *et al.*, 2000)

3.2.7. Importancia de la actividad de agua de los productos

Para muchos productos la actividad de agua es una propiedad muy importante. Por ejemplo en los alimentos permite predecir la estabilidad con respecto a sus propiedades físicas, la velocidad de las reacciones de deterioro y el crecimiento microbiano, influenciando en la fecha de vencimiento, el color, olor, sabor y consistencia de los mismo. La Figura 2

representa un mapa general de la estabilidad de los alimentos en función de la actividad del agua, ilustrando el comportamiento de las distintas reacciones de deterioro y crecimiento microbiano en los mismos. Se observa que la habilidad del agua para actuar como solvente, medio o reactante se incrementa al incrementarse la actividad del agua. Con la determinación de la actividad del agua de los alimentos es posible predecir que microorganismos pueden causar deterioro y enfermedades, por lo que se considera una importante propiedad desde el punto de vista inocuidad alimentaria. La actividad del agua puede además jugar un papel clave en la actividad enzimática y vitamínica en los alimentos, así como en propiedades físicas como la textura y el tiempo de vencimiento de los mismos.

TABLA 6: Factores Principales que afectan la Ecología Microbiana de los Alimentos

Factores intrínsecos Químicos	Factores intrínsecos Físicos	Factores de Procesamiento	Factores extrínsecos	Factores microbianos e implícitos	Efectos Netos
Nutrientes	Actividad de agua	Cambios en el número de microorganismo	Temperatura	Microorganismo presentes	Interacciones entre factores
Naturaleza de los solutos	Viscosidad				
pH y capacidad buffer	Microestructura	Cambios en el tipo de microorganismo	Humedad relativa	Velocidades de fases "lag" de crecimiento	
Potencial de óxido-reducción	Compartimentalización	Cambios en la composición de los alimentos	Presión parcial de oxígeno	Efectos sinérgicos	
Presencia de conservadores y otras sustancias antimicrobianas	Hielo y efectos de la crioconcentración	Cambios en la microestructura de alimentos	Presión de otros gases	Efectos anagónicos	

FUENTE: ALZAMORA, 1997

Su utilidad e importancia como medida de la calidad y la inocuidad de los alimentos fue reconocida cuando resulto obvio que el contenido de

humedad no reflejaba exactamente las fluctuaciones en el crecimiento microbiano. El concepto de " a_w " ha servido al microbiólogo y al técnico en alimentos durante dos décadas como el criterio de calidad e inocuidad más exacto y utilizado

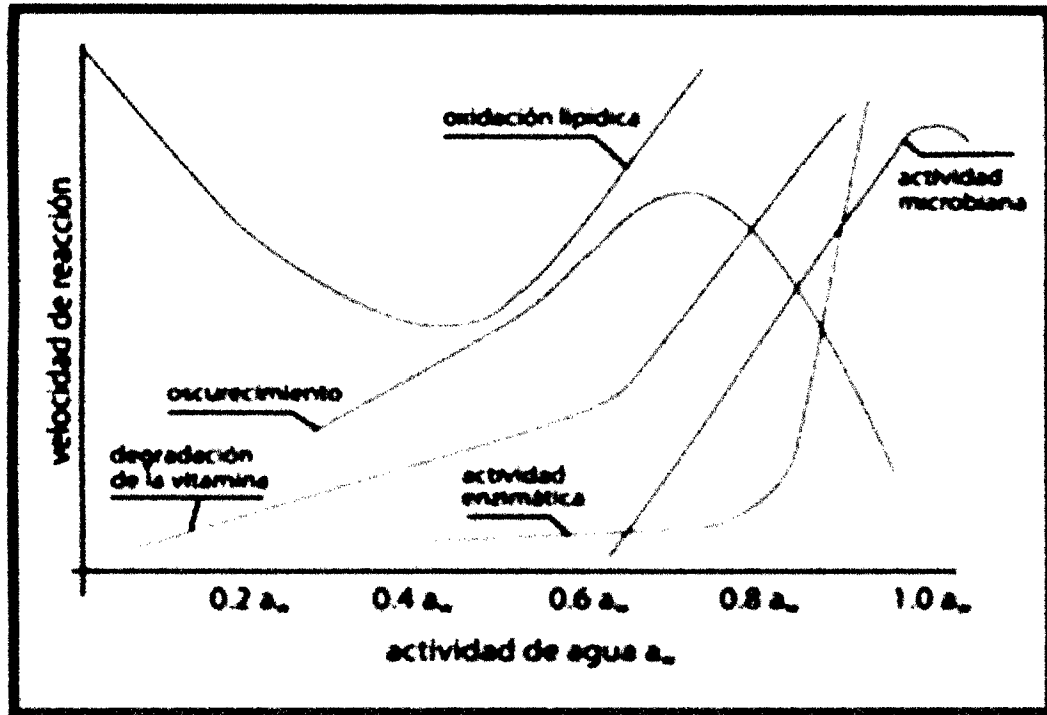


FIGURA 4: Mapa de estabilidad de los alimentos en función de la a_w
FUENTE: //avibert.blogspot.com/2011/04/actividad-del-agua-concepto-e.html

3.2.8. Depreciación de la actividad de agua

La depreciación de la actividad de agua se puede alcanzar mediante la remoción de agua del alimento o la adición de solutos.

3.2.8.1. Deshidratación de alimentos

La reducción de la cantidad de agua en proceso de deshidratación da lugar a alimentos de humedad intermedia o baja, ya que el agua del alimento es eliminada en mayor o menor grado. Esta disminución de agua con frecuencia incrementa la vida de anaquel del producto debido a la reducción del agua disponible para el crecimiento microbiano y para participar en reacciones deteriorativas. El proceso de secado convencional, sin embargo, no solo rebaja el contenido de agua de los alimentos, si no

que puede afectar otras características físicas y químicas de los mismos, como son la destrucción de nutrientes, pérdida de la textura, sabor y aroma del alimento. Por lo contrario, la liofilización es un método de conservación de los alimentos que altera la estructura fisicoquímica del material original crudo, de hecho, el aspecto, textura, sabor y aroma del alimento no se pierde, si no que intensifican. La porosidad de los producto liofilizados, además, permiten un rehidratación más completa y rápida que la de alimentos secados con aire (BARBOSA & CANOVAS *et al.*, 2000).

3.2.8.2. Liofilización

La liofilización es un proceso de deshidratación de productos que consiste en remover agua por sublimación. La liofilización se ha demostrado como un método efectivo para ampliar la vida media de los alimentos y tiene dos características importantes (BARBOSA & CÁNOVAS *et al.*, 2000). **Ausencia virtual de aire durante el proceso.** La ausencia de aire y la baja temperatura previene el deterioro debido a la oxidación o las modificaciones del producto.

Secado a una temperatura inferior a la ambiente. Los productos que se descomponen o sufren cambios en su estructura, textura, apariencia, y/o aromas como consecuencia de altas temperaturas, pueden secarse bajo vacío con un daño mínimo.

3.2.8.3. Adición de solutos

La influencia de los solutos en la reducción de la actividad del agua en un alimento es muy compleja. Estos solutos son altamente hidratables pues retienen agua y reducen consecuentemente la a_w (BADUI, 2006).

Los solutos de alto y bajo peso molecular añadidos a alimentos compiten por el agua ligada basándose en que las moléculas de agua en la presencia

de un soluto polar fluctúan rápidamente entre la fase libre del agua y los sitios de solvatación (asociación soluto-solvente) en el polímero hidratado. El tiempo de resonancia promedio en el sitio de solvatación es muy corto (menos de 1 ns), lo que implica que la molécula de hidratación está activa y no está unida en un sentido energéticamente covalente,, pero se comporta mejor como un plastificado influenciando las características fisicoquímicas del componente en consideración (SAHAGIAN & GOFF, 1996).

3.3. ISOTERMA DE ADSORCIÓN

Una isoterma de adsorción (o de desorción) es la curva que indica, en el equilibrio y para una temperatura determinada, la cantidad de agua retenida por un alimento en función de la humedad relativa de la atmósfera que lo rodea; o, si se requiere, e inversamente, la presión parcial de vapor ejercida por el agua del alimento, en función del contenido de agua en el mismo.

Los isotermas se obtienen colocando un alimento cuyo contenido en agua se conoce, bajo vacío, en un recipiente cerrado y midiendo, después del establecimiento del equilibrio a una temperatura determinada, la presión de vapor de agua, con la ayuda de un manómetro o de un higrómetro (o incluso por cromatografía en fase gaseosa); también se puede obtener colocando muestras de un mismo alimento (seco o húmedo) en una serie de recipientes cerrados, en los cuales se mantienen. Por ejemplo, mediante soluciones salinas (por lo general saturadas) o ácido sulfúrico de diversas concentraciones, una gama de gamas de humedades relativas constantes y determinando, en el equilibrio, los contenidos en agua (por pesada o análisis de agua, según la técnica de Karl Fisher). Según se parta de un alimento húmedo o de un alimento seco, se obtiene una curva de desorción o adsorción.

3.4. ISOTERMAS DE SORCION

La isoterma de sorción se define como la relación entre la actividad de agua (o la humedad relativa de equilibrio de aire circundante) y el contenido de humedad de un material en equilibrio a temperatura constante, la cual se obtiene cuando el proceso de equilibrio parte de una muestra húmeda o seca, y a esta se le permite equilibrarse con la humedad del aire circundante perdiendo o ganando humedad, reflejando así, la forma como el agua se liga al sistema (FUENTES, 1996). La relación entre el contenido de agua y la actividad acuosa o la presión de vapor relativa es conocida como isoterma de sorción (BADUI, 1982)

Su importancia para la ciencia de los alimentos se basa en la capacidad para predecir potenciales cambios en la estabilidad de los productos, a la vez de ser útiles para seleccionar empaques e ingredientes por predecir la humedad máxima a permitir durante el almacenamiento (MADIGAN et al.,2003)

La adsorción de agua ocurre inicialmente por formación de una monocapa en la superficie del producto seguida de una adsorción en multicapa. La adsorción en multicapa de agua consiste en la captación de agua en los poros y espacios capilares, disolución de solutos, y finalmente en el atrapamiento mecánico de agua. Estas fases pueden traslaparse y difieren entre los distintos tipos de alimentos, dependiendo de su composición y estructura. (BARBOSA, 1997)

Las isotermas de sorción de alimentos se construyen para conocer la actividad de agua de cada alimento a una determinada temperatura según su contenido en humedad. Una isoterma es la expresión de la relación funcional existente entre el contenido de humedad de un alimento (expresado como gramos de agua por 100 gramos de sólidos secos) y la

actividad acuosa del mismo alimento. La isoterma se puede presentar en forma gráfica o bien en forma de ecuación.

En las isotermas de sorción se pueden observar tres fases:

1. Actividad de agua entre 0 y 0.2. Es el agua que se encuentra fuertemente ligada en el alimento, esta forma una capa monomolecular, es decir, una sola capa de moléculas de agua que cubre la totalidad de la superficie del alimento, también llamada "monocapa".
2. Actividad de agua entre 0.2 y 0.8. Es agua débilmente ligada en forma de multicapa que esta interaccionando con la monocapa por puentes de hidrógeno.
3. Actividad de agua superior a 0.8. Es agua disponible y de gran movilidad. Esta se puede intercambiar con el agua multicapa. Se denomina agua de la fase masiva y existen dos tipos: agua desligada y agua atrapada (FENNEMA, 1996).

Otra característica de las isotermas es su variación con respecto a la temperatura. En la generalidad de los casos, aumentando la temperatura, se representa una disminución en el contenido de humedad cuando la a_w permanece constante, la higroscopicidad del producto disminuye, es decir, el incremento en la temperatura repercute en un cambio descendente en la isoterma de sorción; lo que se puede apreciar como un acercamiento de la isoterma hacia el eje de a_w (FENNEMA, 1996).

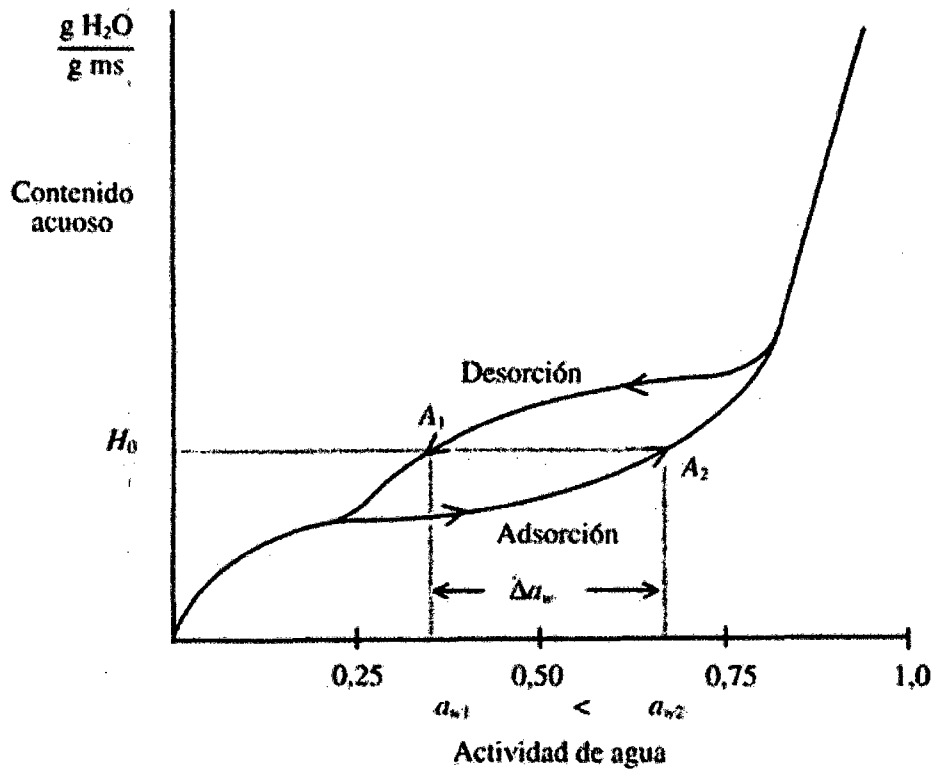


FIGURA 5. Isoterma de adsorción
FUENTE: CHEFTEL, 1976

3.4.1. Determinación de datos de equilibrio para construir las isotermas.

Los datos de equilibrio se pueden determinar utilizando dos técnicas diferentes:

- a) Técnicas manométricas o higrométricas, basadas en la determinación directa de la presión del vapor de agua o la humedad relativa de la interfase de un sólido de contenido de humedad conocido.
- b) Técnicas gravimétricas, basadas en la determinación del contenido de humedad de la muestra después de que ésta ha alcanzado el equilibrio con un aire de humedad relativa conocida. Este procedimiento se puede desarrollar por métodos estáticos o dinámicos (MARTÍNEZ et al., 1999).

Las técnicas gravimétricas realizadas por método estático consisten en colocar dentro de una cámara herméticamente cerrada una disolución saturada de una sal con una a_w conocida (Figura 5). En el espacio libre que queda por

encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura determinada será exactamente la a_w de la sal a esa misma temperatura. Si en el interior de la cámara se coloca también la muestra, ésta irá ganando o perdiendo agua hasta quedar en equilibrio con el ambiente (peso constante). El equilibrio se considera en el momento en que la diferencia de peso de dos pesadas consecutivas es menor de 1mg/g (LABUZA et al., 1985). La a_w de la muestra en ese momento será la de equilibrio con la sal. Puesto que al estar saturada la solución de la sal, ésta absorbe las variaciones de humedad de manera que la humedad relativa del ambiente permanece constante. La humedad puede determinarse experimentalmente o calcularse conociendo la humedad inicial de la muestra, así como pesos inicial y final.

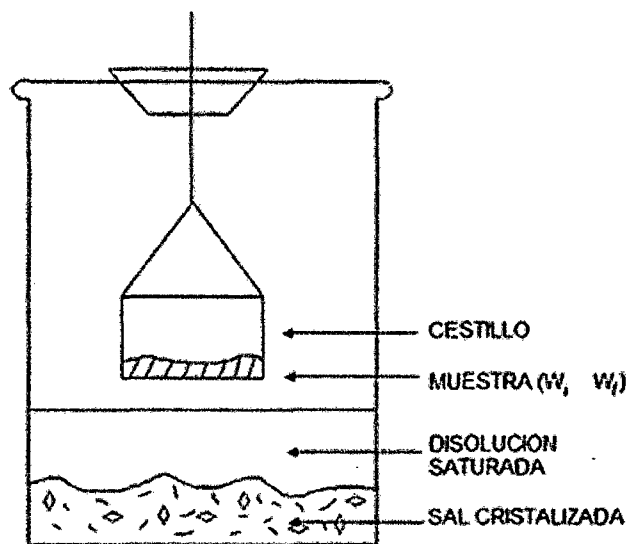


FIGURA 6. Método estático
FUENTE: MARTINEZ et al., 1999

El mismo procedimiento realizado con diferentes sales, de diferentes a_w puede permitir obtener la isoterma completa del producto. Si lo que se pretende es construir la isoterma de adsorción, previamente tendrá que secar completamente el producto, mientras que si se quiere la isoterma de desorción, habrá que humectarlo al máximo. (LABUZA, 1984b).

3.4.2. Representación gráfica de las Isotermas de sorción.

Una vez determinados los datos de equilibrio se puede construir las isotermas que se representan gráficamente de la siguiente manera (Figura 6):

- ✓ En el eje de las X está representada la actividad de agua del alimento.
- ✓ En el eje de las Y está representado el contenido de humedad base seca del alimento.

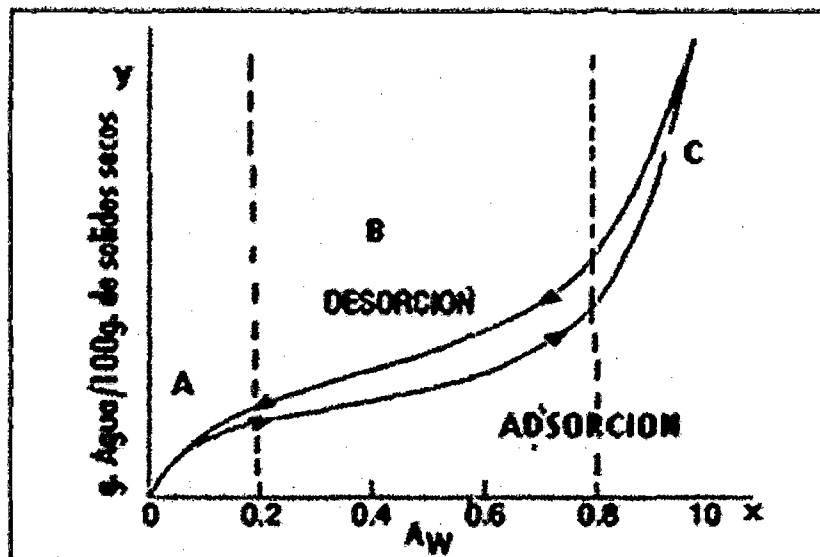


FIGURA 7. Isoterma típica de sorción de humedad en alimentos.
FUENTE: MULTON & BIZOT, 1980.

Se debe enfatizar que cada punto sobre estas curvas corresponde a un estado de equilibrio: una muestra previamente secada (proceso de adsorción) o una muestra previamente humedecida (proceso de desorción) está localizada en una atmósfera en la cual la humedad relativa permanece constante; hay entonces una transferencia de agua desde la atmósfera al producto (adsorción) o desde el producto a la atmósfera (desorción), hasta que es alcanzado el equilibrio (MULTON & BIZOT, 1980).

- ✓ La Zona A: agua monocapa $a_w = 0,0-0,2$
- ✓ La Zona B: agua multicapa $a_w = 0,2-0,8$

✓ La Zona C: agua desligada $a_w = 0,8-1$. Corresponde a la condensación de agua, en forma líquida, dentro de los poros capilares del alimento. En ésta se produce la disolución de los microsolutos del alimento.

La isoterma de sorción permite conocer el contenido de humedad de equilibrio en un alimento que se halla expuesto a un ambiente de humedad relativa y temperatura conocidas.

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer (Figura 8) (MARTÍNEZ, 2000):

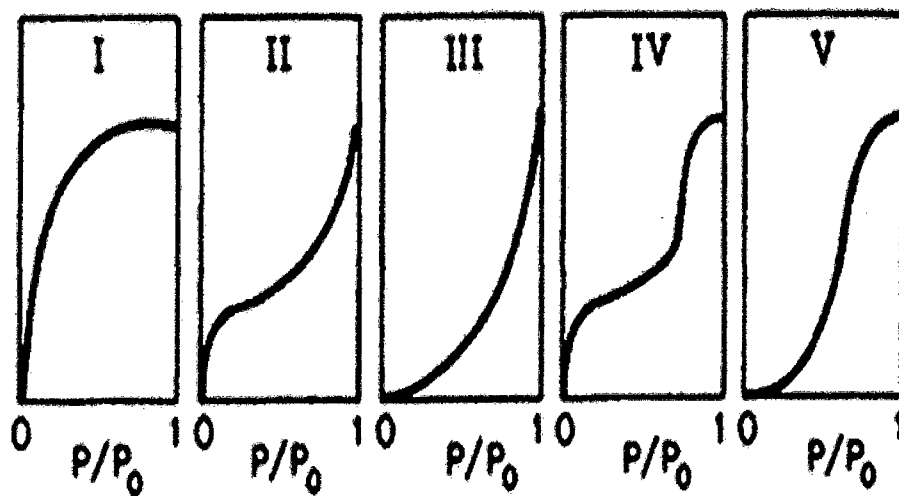


FIGURA 8: Tipos de isotermas de acuerdo a la clasificación de S. Brunauer.
FUENTE: BADUI, 1982

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento total de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de fisisorción.

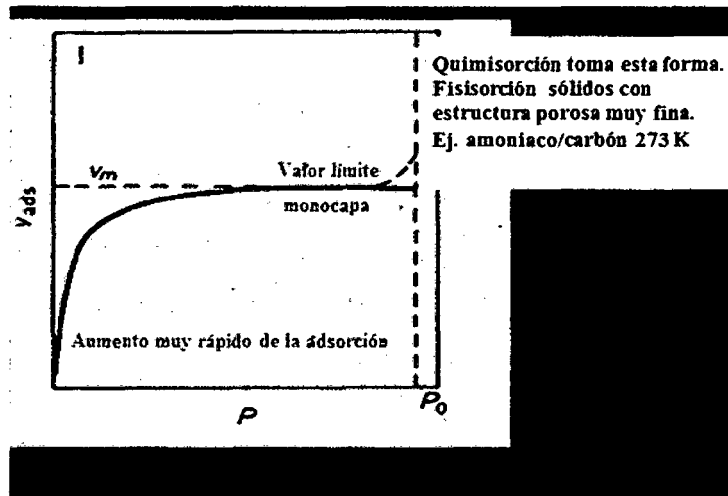


FIGURA 9: Isotherma tipo I (langmuir)
FUENTE: BARBOZA, 2000

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

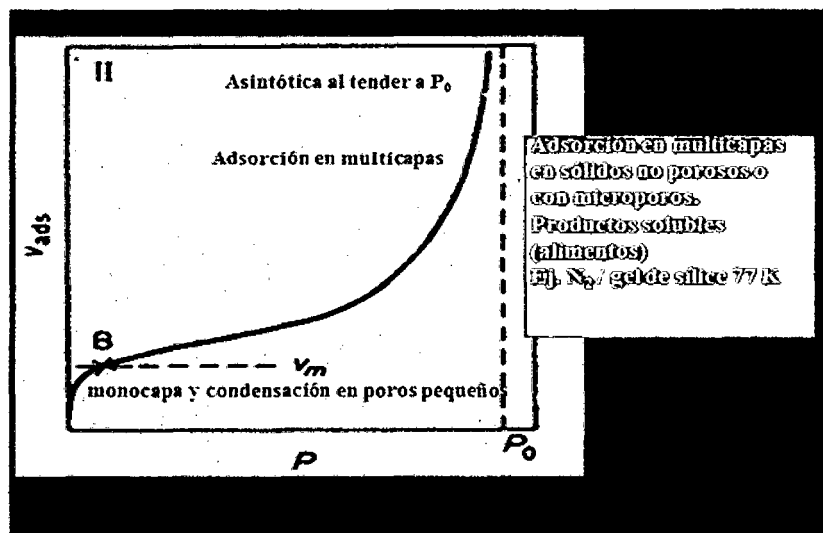


FIGURA 10: Isotherma tipo II (Isotherma Sigmoide)
FUENTE: BARBOZA, 2000

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es

igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

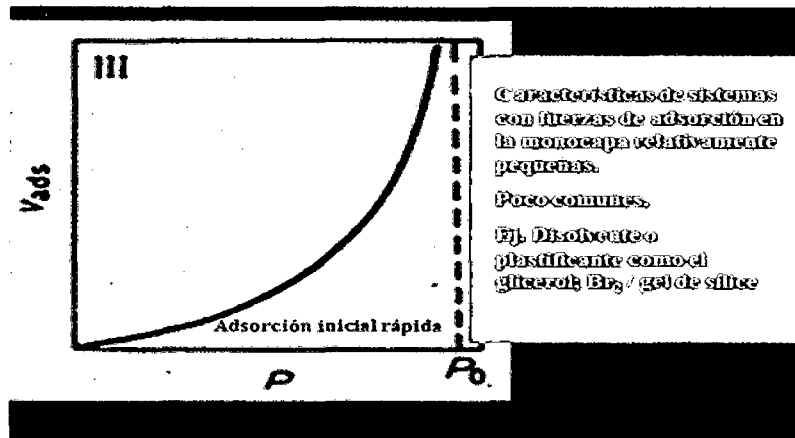


FIGURA 11: Isotherma tipo III (Isotherma de Flory - Huggings)

FUENTE: BARBOZA, 2000

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación). (MARTÍNEZ, 2000)

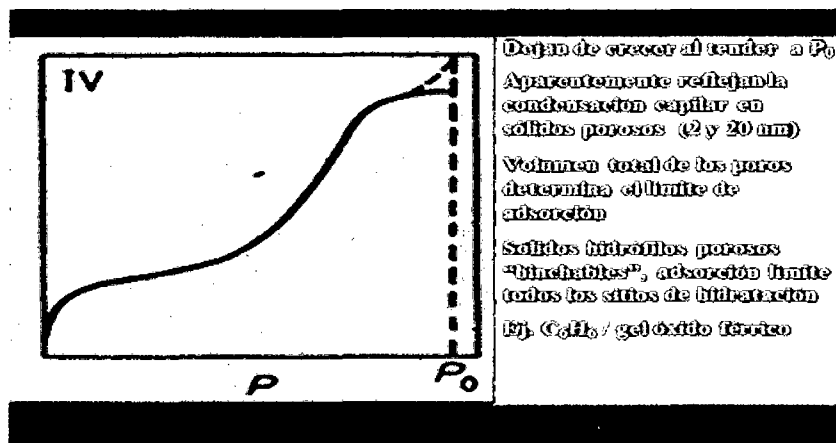


FIGURA 12: Isotherma tipo IV

FUENTE: BARBOZA, 2000

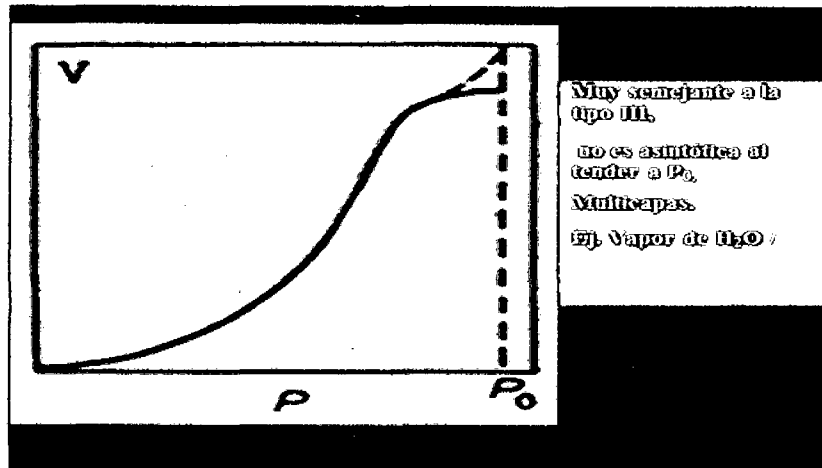


FIGURA 13: Isoterma tipo V (Isoterma Brunauer Emmett y Teller)
FUENTE: BARBOZA, 2000

3.4.3 Representación de las isotermas de sorción en forma de ecuaciones

Más de 200 ecuaciones de isotermas han sido propuestas para materiales biológicos (VAN DER BERG & BRUIN, 1981). Algunas de ellas están basadas en modelos de adsorción como la ecuación de BET. Otras, sin embargo, son simplemente ecuaciones empíricas con dos o tres parámetros ajustables. En realidad, algunas de las ecuaciones de isotermas aparentemente diferentes presentan la misma forma después de una reorganización de los datos. Las ecuaciones empíricas son útiles en las propiedades de adsorción del agua en los alimentos, aunque proporcionan información acerca de interacciones con otros componentes (MARTÍNEZ et al. 2000). Debido al gran número de ecuaciones de isotermas presentes en la literatura, sólo cuatro de ellas, de amplio uso en el ámbito de los alimentos., han sido seleccionadas para su presentación en este trabajo, las cuales se describen a continuación:

a) Modelo molecular de adsorción. Modelo de B.E.T.

La teoría de Brauner, Emmett y Teller (B.E.T.) de 1938 constituye el modelo básico de la fisorción. Este modelo es probablemente también el más popular en la caracterización de la sorción de agua en alimentos (Ecuación 2). Este modelo se ha desarrollado bajo la consideración de que la velocidad de condensación sobre la primera capa es igual a la velocidad

de evaporación de la segunda capa (MARTÍNEZ, et al 2000). BET (Brunawer-Emmett-Teller) han definido una capa molecular como la cantidad de disolvente (agua) por gramo de sólido que puede cubrir una molécula del producto, la cual está fuertemente unida al sólido, su fugacidad es baja, y por lo tanto su presión de vapor es reducida, generando una actividad acuosa baja. Este concepto es importante ya que se puede relacionar con diferentes aspectos físicos y químicos que deterioran los alimentos. Adicionalmente, mediante el cálculo de la monocapa de BET se puede determinar la cantidad de agua límite para especificar los sitios polares en sistemas de alimentos deshidratados (RAHMAN, 1995).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X_m} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{X_m \cdot C} \cdot a_w \quad (5)$$

Donde:

X_m = humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua absorbida (en las mismas unidades que W_e)

C = constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

La ecuación de B.E.T. puesta en la forma de la Ecuación 5, permite la linealización de los datos experimentales al representar los valores del término $a_w / (1- a_w)X_m$ frente a la actividad de agua. Los datos de la isoterma pueden así expresarse en forma linealizada. De la pendiente (igual a $(C -1)/(X_m C)$) y la ordenada en el origen (igual a $1/(X_m C)$) de las rectas ajustadas puede calcularse el valor de la capacidad de la monocapa y del parámetro C (DÍAZ & ROIG, 1976).

El modelo de B.E.T. supone una herramienta muy útil para el análisis de isotermas de sorción y en particular de adsorción de agua en alimentos.

No obstante la Ecuación 3 se desvía de la linealidad cuando a_w es superior a 0.3-0.5. Esto es debido, fundamentalmente, a que a partir de esos niveles a_w de , los fenómenos que describen mayoritariamente las interacciones del agua en el alimento no son de sorción, sino más bien del tipo soluto-disolvente y el agua empieza a estar presente en el sistema movilizandolos solutos en forma de fase líquida (MARTÍNEZ et al., 1999).

b) Modelo de Guggenheim Anderson de Boer (GAB)

Es una extensión de la ecuación de BET, teniendo en cuenta las propiedades modificadas del agua adsorbida en la región multicapas (Ecuación 4) (Martínez, 2000), siendo el modelo que mejor ajusta los datos de isotermas de adsorción para la mayoría de los alimentos y muy utilizado para predecir datos de niveles de actividad de agua de aproximadamente 0,9. (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

$$X_m = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (6)$$

Donde:

X_m = humedad de equilibrio, humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua.

C = constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de sorción de la monocapa.

K = factor de correlación relacionado con el calor de sorción de la multicapa.

La ecuación de GAB reorganizada de otra forma resulta en un polinomio de segundo grado (Ecuación 7):

$$\frac{a_w}{X_m} = \frac{1}{X_m \cdot C \cdot K} + \frac{C - 2}{X_m \cdot C} \cdot a_w + \frac{K(1 - C)}{X_m \cdot C} \cdot a_w^2 \quad (7)$$

c) Modelo de Henderson

La ecuación de Henderson es también una de las características de gran difusión en el campo de la tecnología de alimentos. Esta ecuación empírica, con una base termodinámica y que fue propuesta para todo el intervalo de humedades relativas, tiene la expresión (Ecuación 6):

$$W_e = 0,01 \left[\frac{-\log(1-a_w)}{10^f} \right]^{1/n} \quad (8)$$

Donde:

W_e = humedad de equilibrio

n y f = parámetros característicos del producto.

Se trata de un modelo empírico, cuya ecuación se puede expresarse también en forma linealizada (Ecuación 7):

$$\log \left[\log \left(\frac{1}{1-a_w} \right) \right] = f + n \cdot \log(100 \cdot w_e) \quad (9)$$

La ecuación de Henderson reproduce bastante bien las isothermas de equilibrio para valores de a_w entre 0.10 y 0.75 (LABUZA, 1984).

d) Modelo de Caurie

Caurie estudio los alimentos deshidratados como si se tratara de soluciones de elevada concentración, y considerando que el máximo contenido de humedad en relación con la estabilidad de los alimentos deshidratados es aproximadamente el 22%, logró establecer un modelo matemático (Ecuación 8) que relacionaba a_w con el contenido de humedad de equilibrio (CAURIE, 1970):

$$X_m = \exp \left[a_w \cdot \ln(r) - \frac{1}{4,5 \cdot X_S} \right] \quad (10)$$

Donde:

r = constante característica del material

X_s = contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento (kg agua/kg solido seco). La forma linealizada sería (Ecuación 9):

$$\ln \frac{1}{X_m} = \frac{1}{4,5.X_s} - \ln(r)a_w \quad (11)$$

La ecuación de Caurie se adapta bastante bien a las isothermas de humedad de equilibrio de numerosos alimentos, para valores de a_w entre 0 y 0.85 (LABUZA, 2000).

e) *Isoterma de Langmuir.*

1. Langmuir intenta explicar la isoterma Tipo I, como una adsorción en monocapa (monomolecular) en la cual gracias al equilibrio adsorción-desorción no hay formación de monocapas.

2. El límite de capacidad del adsorbente es cuando la monocapa está completa (región asintótica en la gráfica).

3. La velocidad de adsorción es proporcional a la P y a la fracción de superficie. NO cubierta

$$v_a = k_a P(1-\theta) \quad (12)$$

4. En tanto que la velocidad de desorción solo depende de la fracción de superficie cubierta.

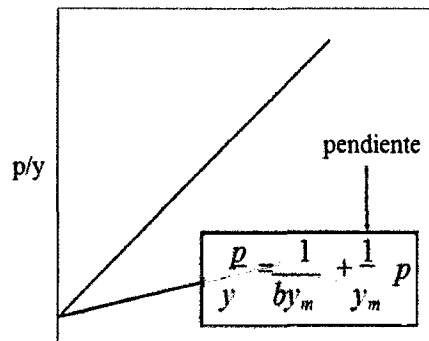
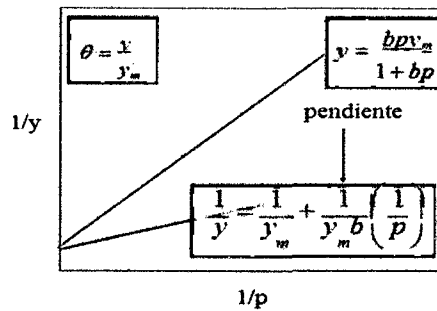
$$v_d = k_d \theta \quad (13)$$

5. En el equilibrio de adsorción - desorción se tiene que ($v_a = v_d$)

$$k_a P - k_d P \theta = k_d \theta \quad (14)$$

6. Si despejamos la fracción de superficie cubierta; dividimos entre k_d y definiendo $b = k_a / k_d$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad (15)$$



7. A presiones bajas la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la presión

$$\theta = \frac{y}{y_m} = bP \qquad y = y_m bP \qquad (16)$$

8. A presiones altas en cambio se alcanza el límite de la capacidad del adsorbente (monocapa completa)

$$y = y_m \qquad (17)$$

9. A presiones intermedias la cantidad adsorbida depende del coeficiente de adsorción o constante de equilibrio (b) y por tanto también de la temperatura.

10. La limitante más importante de la isoterma de Langmuir es que supone que el calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

f). *Isoterma de Freundlich.*

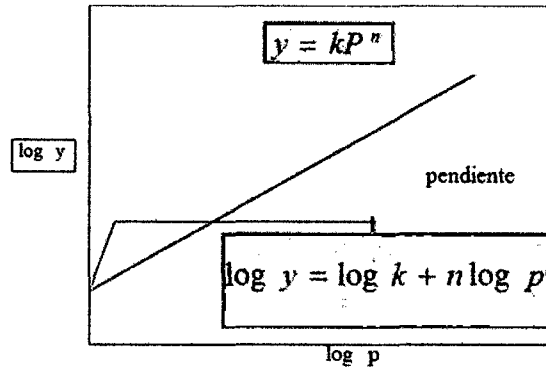
1. Aunque esta isoterma tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie.

2. En esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular.

3. A presiones moderadamente bajas la dependencia de la cantidad adsorbida con la presión presenta un comportamiento del tipo:

$$y = kP^{1/n} \qquad (18)$$

K y n son constantes. El exponente $1/n$ varía entre 1 y 0.1.



3.5. EVALUACION DE VARIOS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA DE UN POLVO DE FRUTA DESHIDRATADA.

Para determinar las isotermas de adsorción se utilizaron muestras de polvo deshidratado de guanábana adicionado con maltodextrina (MD), marca MOR-REX® 1920 con 20 de equivalente de dextrosa (DE), en una relación másica equivalente a 55 g de maltodextrina/100 g de sólidos totales. Se utilizó el método gravimétrico estático de soluciones de sales saturadas, el cual ha sido reportado en muchos trabajos, entre ellos: (Chuzel, 1992; Gabas et al., 2007; Simal, Femenia, Castell-Palou, & Roselló, 2007). Las muestras se colocaron en recipientes cerrados herméticamente, exponiéndolas a atmósferas de humedad relativa conocida y constante generada por soluciones salinas saturadas de Cloruro de Litio, Cloruro de Magnesio, Bromuro de Sodio, Cloruro de Cobalto, Nitrato de Sodio, Bromuro de Potasio y Cloruro de Potasio y para todo el rango de valores de a_w entre 0,059 y 0,9 (Iglesias & Chirife, 1982). Los recipientes se colocaron en una estufa con temperatura controlada, pesándolos periódicamente hasta alcanzar peso constante, el cual se consideró que se alcanzó cuando los cambios en el peso de las muestras expresados en base seca fueron menores del 0,1%. Las isotermas se determinaron a 20°C, 30°C, 40°C y 50°C. Las isotermas se realizaron por triplicado y el valor que se reporta es el promedio de las 3 repeticiones con un error máximo del 6%. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio varió entre 4 y 5 semanas. La humedad de equilibrio se determinó en una estufa a vacío a temperatura de 60°C por 48 h (A.O.A.C., 2000).

3.5.1. Ajuste de los modelos de las isotermas de adsorción

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de polvos de guanábana adicionada con 55% (base seca) de MD y para 4 temperaturas, se ajustaron a los modelos de GAB, Henderson, Oswin, y Peleg que se muestran en la Tabla 7. Samaniego-Esquerre et al. (1991 citado por (Rahman, 1995), recomiendan el método de análisis de regresión no lineal indirecto para determinar los parámetros de GAB cuando se tienen los datos a una temperatura específica.

TABLA 7: Modelos de Isotermas.

<p>GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer). Modelo cinético basado en la multicapa y en una película condensada (monocapa).</p>	$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$ $C = C_0 \exp(\Delta H_c / RT) = C_0 \exp((H_1 - H_m) / RT)$ $K = K_0 \exp(\Delta H_k / RT) = K_0 \exp((H_1 - H_q) / RT)$ <p>Ecuaciones : (19), (19.a) y (19.b) Donde: H₁ es el calor de condensación del vapor de agua Pura H_m es el calor total de adsorción de la capa monomolecular sobre los primeros sitios de adsorción H_q es el calor total del sorción de las moléculas de agua de las primeras capas X_m es la humedad de la monocapa en kg agua/kg sólido seco</p>
<p>Henderson. Modelosemiempírico.</p>	$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B} \quad (20)$
<p>Oswin. Modelo empírico.</p>	$X_{eq} = A \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^B \quad (21)$

Peleg. Modelo con 4 parámetros, apropiado para isotermas simoigdales y no sigmoidales.

$$\lambda_{eq}^r = K_1 a_w^{n1} + K_2 a_w^{n2} \quad (22)$$

FUENTE: (AL-MUHTASEB ET AL., 2004; AVIARA ET AL., 2004; LEE & LEE, 2008; RAHMAN, 1995)

Para el ajuste a los modelos y la evaluación de los parámetros se utilizó regresión no lineal del paquete estadístico del software ORIGIN, y se estimaron el coeficiente de regresión y el error estándar asociado a los parámetros; el error residual se evaluó utilizando mínimos cuadrados. Se calculó el error relativo promedio porcentual (%E) para evaluar el grado de ajuste de los datos con cada modelo mediante la ecuación (23) (Al-Muhtaseb et al., 2004; Lee & Lee, 2008; McMinn & Magee, 2003; Simal et al., 2007).

$$\%E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|m_{pi} - m_i|}{m_i} \quad (23)$$

Donde:

m_i es el valor experimental, m_{pi} el valor predicho, N el número de datos experimentales. Se considera un valor de %E menor del 10% como indicador de una buena aproximación al modelo (Lomauro, Bakshi, & Labuza, 1985) citado por (Al-Muhtaseb et al., 2004; Simal et al., 2007).

3.5.2. Isotermas de adsorción del Polvo de Guanábana

TABLA 8. Datos Experimentales de Contenidos de Equilibrio de Agua para Polvo de Guanábana con Md a 20°C, 30°C, 40°C y 50°C

T (°C)	a _w	x _{eq}	T (°C)	a _w	x _{eq}	T (°C)	a _w	x _{eq}	T (°C)	a _w	x _{eq}
	0,070	0,039		0,069	0,036		0,066	0,034		0,059	0,029
	0,113	0,051		0,112	0,047		0,111	0,040		0,120	0,039
	0,246	0,066		0,223	0,060		0,206	0,054		0,189	0,045
	0,331	0,083		0,324	0,068		0,319	0,063		0,314	0,059
20	0,446	0,094	30	0,439	0,086	40	0,432	0,080	50	0,432	0,073
	0,547	0,110		0,526	0,099		0,506	0,089		0,489	0,082
	0,655	0,147		0,635	0,138		0,615	0,121		0,599	0,129
	0,754	0,189		0,756	0,201		0,753	0,210		0,746	0,232
	0,853	0,259		0,835	0,265		0,820	0,261		0,809	0,290
	0,907	0,312		0,900	0,325		0,893	0,340		0,884	0,387

FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

Los contenidos de humedad de equilibrio (X_{eq}) en kg agua/kg sólido seco, obtenidos experimentalmente a 4 temperaturas, se presentan en la Tabla 8. Los resultados del ANOVA multifactorial indicaron con un 95% de confianza que para un mismo valor de humedad de equilibrio hubo diferencias significativas (p -valor < α) entre las isotermas de los polvos de guanábana con MD a las cuatro temperaturas. En la Figura 14 se muestran las isotermas del polvo de guanábana a las 4 temperaturas experimentales. Los valores más bajos de humedad de equilibrio indican que los sitios activos en la monocapa son menores o que la cantidad de agua ligada presente en el polvo de guanábana con MD es menor, elemento que repercute directamente en la estabilidad del producto durante el almacenamiento, ya que tiene menor cantidad de agua para un mismo valor de a_w medido a la misma temperatura. Se ve claramente que la dependencia de las isotermas con la temperatura es muy leve. Se encontró presencia de puntos de inversión para el polvo deshidratado de guanábana con 55% MD (base seca). Los puntos de inversión de las isotermas a 20°C y 50°C son entre 0,63 y 0,70 de a_w aumentando ligeramente al aumentar la diferencia de temperaturas. Para el primer tramo de las isotermas se cumple que a un valor de a_w fijo, a mayor temperatura se obtienen menores valores de humedad. Este resultado es ampliamente demostrado en trabajos con alimentos, sin embargo a partir del punto de inversión, se cambia esta relación (a mayor temperatura, mayor valor de

humedad), para todos los sistemas de secado. Algunos trabajos realizados con productos alimenticios muestran la presencia del punto de inversión, la cual es explicada por un aumento en la solubilidad de azúcares en agua causados por el aumento de temperatura. Se reportan valores del punto de inversión entre 0,55 y 0,75 de aw para productos con altos contenidos de azúcar como duraznos, uvas pasas, grosellas, ciruelas, galletas (Rahman, 1995). Otros estudios han reportado este cruzamiento en función de la temperatura en actividades de agua por encima de 0,7 para productos con altos contenidos de azúcar, como es el caso de frutas (Telis-Romero et al., 2005; Tsami, Maroulis, Marinos-Kouris, & Saravacos, 1990).

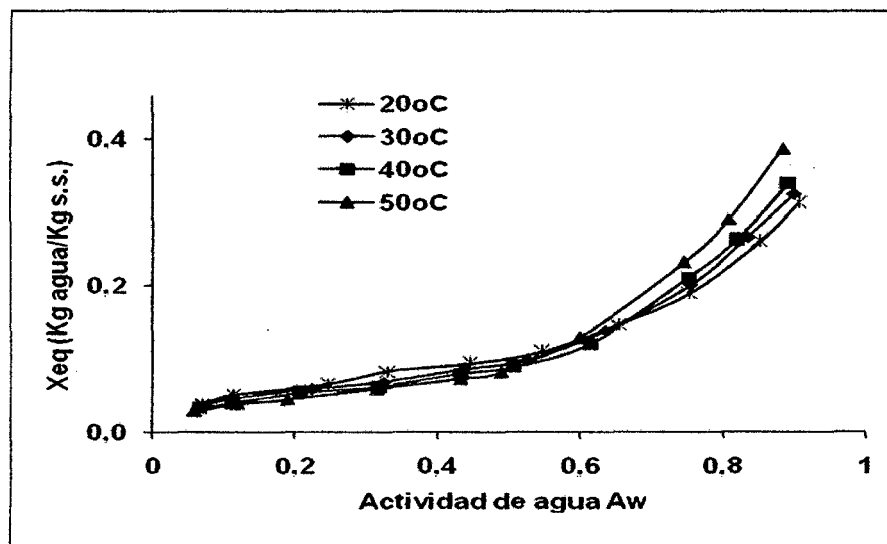


FIGURA 14: Isoterma de adsorción experimental de polvo de guanábana con MD a 20°C, 30°C, 40°C y 50°C
FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

3.5.3. Ajuste a los modelos de las isotermas de adsorción

Los parámetros para los modelos de GAB, Oswin, Henderson y Peleg obtenidos para el polvo de guanábana con MD, calculados por regresión no lineal con las ecuaciones (19), (20), (21) y (22), se muestran en las Tablas 9,10,11 y 12 para las cuatro temperaturas (20°C, 30°C, 40°C y 50°C); se indican además los valores R^2 , χ^2 y el %E calculado con la ecuación (23).

TABLA 9: Parámetros estimados para el modelo de GAB obtenidos para las isotermas de polvo de Guanábana con 55% de MD (Base Seca)

T °C	C	K	Xm	c2	r ²	%E
20	19,9598	0,8829	0,0637	0,00002	0,998	3,223
30	12,8479	0,9050	0,0629	0,00009	0,992	6,940
40	8,8972	0,9257	0,0618	0,00015	0,989	2,941
50	2,3667	0,9096	0,0850	0,00024	0,988	1,174

FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

TABLA 10: Parámetros para el modelo de OSWIN obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca).

T °C	A	B	X ²	R ²	%E
20	0,1109	0,4603	5,0x10 ⁻⁵	0,995	5,332
30	0,1072	0,5176	1,2x10 ⁻⁴	0,989	8,975
40	0,0964	0,5599	2,2x10 ⁻⁴	0,982	10,370
50	0,1051	0,657	2,3x10 ⁻⁴	0,987	1,251

FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

TABLA 11: Parámetros para el modelo de HENDERSON obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca).

T °C	A	B	X ²	R ²	%E
20	4,7203	1,2671	2,2x10 ⁻⁴	0,976	12,321
30	3,5398	1,1092	2,5x10 ⁻⁴	0,977	12,917
40	3,0468	0,9820	3,6x10 ⁻⁴	0,971	14,386
50	2,1026	0,8530	2,8x10 ⁻⁴	0,9838	12,050

FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

TABLA 12: Parámetros para el modelo de PELEG obtenidos para las isotermas del polvo de guanábana con 55% de MD (Base seca).

T °C	K ₁	K ₂	n ₁	n ₂	X ²	r ²	%E
20	0,3076	0,1242	4,7985	0,4246	7,7x10 ⁻⁶	0,989	12,865
30	0,3617	0,0953	4,1045	0,3394	6,5x10 ⁻⁶	0,989	12,169
40	0,3934	0,0825	4,3956	0,3239	1,4x10 ⁻⁴	0,981	11,528
50	0,5222	0,0683	3,9332	0,2741	1,0x10 ⁻⁵	0,989	12,341

FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

La Figura 15, muestra el ajuste de los modelos de GAB, Oswin, Henderson y Peleg para las isotermas a 20°C de polvo de guanábana con 55% de MD (base seca). En los

valores de los parámetros correspondientes a cada modelo, se encuentran diferencias entre los 4 modelos, indicando dependencia de los parámetros de cada modelo con la temperatura, aunque no se estableció en todos los casos una tendencia definida. Si bien la regresión no lineal tiene buen ajuste en todos los casos $R^2 \geq 0,97$, los modelos de Henderson y Peleg arrojaron %E mayores del 10%. Para el modelo de GAB estos %E fueron los más bajos, lo que indica una buena aproximación al modelo, pudiéndose concluir que este modelo es el que mejor se ajusta a los datos experimentales de polvo de guanábana en el rango de temperaturas evaluado.

Las isothermas para el polvo deshidratado de guanábana con MD, mostraron forma sigmoidea características del tipo III, correspondientes a productos que tengan componentes cristalinos solubles en agua como los azúcares y las sales (Rahman, 1995) y refrendado por varios trabajos de investigación con pulpas de frutas y productos ricos en azúcares, entre ellos, papa (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004), lulo (Martinelli, Giraldo-Gómez, & Telis-Romero, 2008).

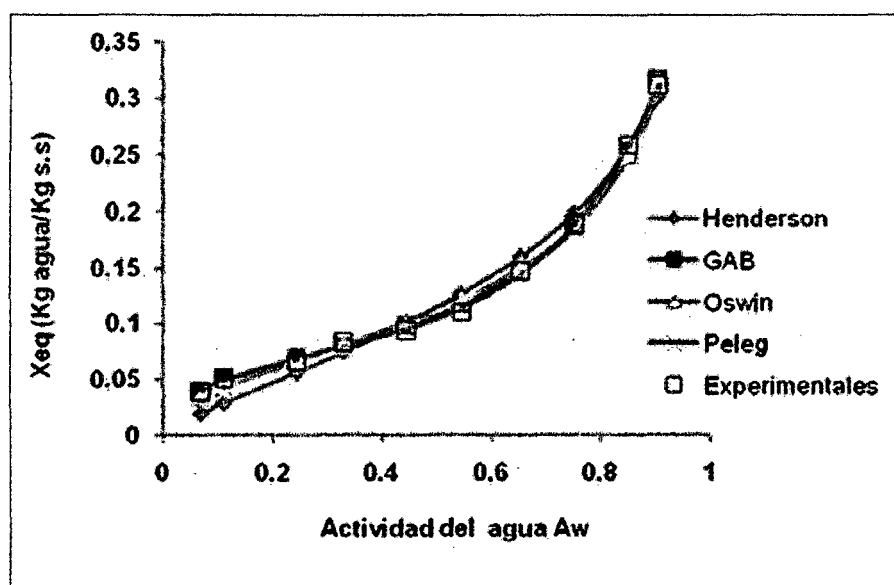


FIGURA 15. Isothermas de adsorción de polvo de guanábana con MD a 20°C ajustadas con los modelos de GAB, Oswin, Henderson y Peleg
FUENTE: CEBALLOS A., GIRALDO G., & ORREGO C., 2009

Para el modelo de GAB, el valor de C o constante de Guggenheim, disminuyó con el aumento de la temperatura con excepción del punto a 30°C. El valor de K mostró tendencia a aumentar con la temperatura. El parámetro que representa el agua de la monocapa (X_m) con excepción del punto a 50°C, mostró una leve disminución con el aumento de la temperatura indicando que a mayor temperatura, decrece la energía de unión de la primera capa adsorbida, (las interacciones adsorbente-adsorbato, son exotérmicas). Este resultado corresponde con la ecuación que describe C como una función de temperatura (19.a). Para todos los casos, el valor del parámetro C del modelo de GAB, es mucho mayor que 1 (varía entre 19,96 y 2,37) y la constante K tiene valores menores que 1, como era de esperarse. K considera las propiedades modificadas del sorbato en la región de la multicapa y las propiedades del líquido. Para valores de K menores que la unidad, la sorción es más baja que la predicha por el modelo de BET y la isoterma de GAB es buena para valores por encima de 0,9 de a_w (Rahman, 1995).

Los valores de X_m obtenidos para el modelo de GAB, y que indican la humedad de saturación de los sitios de adsorción o el contenido de agua correspondiente a la monocapa (kg de agua/kg sólido seco). No se puede establecer una relación directa con las temperaturas, pero los resultados obtenidos se encuentran dentro de los rangos para alimentos reportados por diferentes trabajos y compilados por (Rahman, 1995). También corresponden con los resultados obtenidos por (Gabas A.L., Telis V.R.N, Sobral P. J. A., & Telis-Romero J., 2007), donde los valores de X_m para pulpa de piña pura se redujeron del 14,6%-16,6% al 6,0%-6,3% por la adición del 18% (base húmeda) de MD.

3.6. EVALUACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN EN CEREALES PARA DESAYUNO.

Los cereales están constituidos principalmente de carbohidratos, que además contienen proteínas y lípidos en bajas concentraciones. El desarrollo y producción de una gran variedad de presentaciones de cereales expandidos para el desayuno, de trigo, avena, arroz y maíz es en la actualidad un reto comercial y el

control de calidad de estos se hace cada vez más exigente. El factor más importante a cuidar dentro de estos productos es el contenido de humedad, ya que la mayoría de las propiedades sensoriales de los mismos están en función del nivel de humedad que el producto pueda adsorber.

El agua contenida en los granos de cereales, como en muchos alimentos, se presenta en distintas formas, en función de las interacciones que existan entre los componentes de la materia seca del alimento y las moléculas de agua. De acuerdo a esto el agua se mantiene unida gracias a fuerzas de atracción molecular, o bien está firmemente ligada a la sustancia adsorbente; el término sorción se usa para denotar esa interacción agua-sustancia adsorbente.

El agua adsorbida en el producto se encuentra en equilibrio con el agua en estado de vapor en el aire de la atmósfera que lo rodea, por eso se suele llamar también humedad relativa en el equilibrio (%HRE). Las isotermas de sorción son la representación gráfica del contenido de humedad presente en el alimento contra la actividad de agua en condiciones isotérmicas, donde el material está en equilibrio higroscópico con el ambiente en que se encuentra y no existe cambio en el peso de la muestra.

En numerosas ocasiones se ha intentado, a partir de mecanismos termodinámicos de adsorción, desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a los distintos datos experimentales obtenidos, teniendo como base las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas. Los modelos matemáticos que se usan con mayor frecuencia son los propuestos por Langmuir, Freundlich y por Brunauer, Emmett y Teller (BET) a nivel de la monocapa. Pero el modelo matemático que describe los fenómenos termodinámicos del agua en los alimentos es el modelo de GAB en todo el espectro de las isotermas de sorción.

TABLA 13. Valores Promedios de Sorción de Humedad de tres Cereales

% HR	Día 0a	Día 1b	Día 5b	Día 10b	Día 15b	Día 20b	Día 25b
10.0%	3.02	-4.21	-4.63	-5.02	-4.99	-4.99	-4.99
35.0%	3.38	6.31	7.30	7.88	7.81	7.82	7.52
53.6%	3.12	8.26	13.50	13.94	13.97	13.99	14.54
80.5%	3.19	9.25	20.49	21.18	21.31	21.54	22.10
Cereal Trigo		Valores medios					
% HR	Día 0 a	Día 1b	Día 5b	Día 10b	Día 15b	Día 20b	Día 25b
10.0%	3.99	-3.99	-4.59	-4.80	-4.78	-4.98	-4.96
35.0%	3.21	6.39	9.00	9.08	8.86	9.25	9.35
53.6%	3.12	9.32	16.16	17.05	17.67	16.62	18.83
80.5%	3.19	13.15	24.48	24.99	25.25	25.90	25.96
Cereal Maíz		Valores medios					
% HR	Día 0 a	Día 1b	Día 5b	Día 10b	Día 15b	Día 20b	Día 25b
10.0%	1.14	-1.20	-1.48	-1.69	-1.76	-1.77	-1.77
35.0%	1.16	4.61	6.75	6.54	6.19	6.85	6.56
53.6%	1.04	7.51	16.81	18.00	20.55	18.94	21.60
80.5%	1.11	11.09	35.44	35.83	36.33	36.83	36.88

a- Contenido inicial de humedad de la muestra.

b- Porcentaje de pérdida o ganancia en peso de la muestra en función del contenido inicial de humedad en función del tiempo señalado en cada columna.

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

Existen dos métodos para la obtención experimental del contenido de humedad en equilibrio, el método dinámico y el estático. El primer método se basa en el uso de microbalanzas con atmósferas controladas para lograr condiciones de equilibrio aparente, donde los cambios dinámicos en la masa de la muestra en función del tiempo son inferiores a 0.002%/min. (2.8g de agua/100g de materia seca/día). Estas condiciones de equilibrio han sido consideradas como adecuadas para construir las isotermas de sorción de vapor de agua. En el método estático, las muestras se colocan en recipientes cerrados a humedades relativas constantes, hasta alcanzar un equilibrio higroscópico. Para lograr esto, se utilizan diversas sustancias químicas que poseen la característica de retirar o ceder humedad del ambiente en que se encuentren, hasta que se alcanza un estado de equilibrio. La humedad relativa se puede mantener constante al interior de recipientes herméticamente cerrados, utilizando soluciones de ácidos y soluciones saturadas de diferentes sales; estas últimas han sido preferidas por diversos autores por diferentes ventajas, documentadas en bibliografías. Para diferentes tipos de alimentos es difícil definir un comportamiento teórico generalizado para describir con exactitud la isoterma de sorción a intervalos amplios de la actividad del agua (a_w), debido a factores como la depresión de a_w de los alimentos, las propiedades higroscópicas de sus numerosos constituyentes, la atracción superficial del agua, así como a las diferentes interacciones del agua con los constituyentes del alimento y procesos como el calentamiento o pretratamientos. El objetivo de este estudio ha sido evaluar las capacidades de adsorción de humedad en cereales para desayuno, utilizando para ello, soluciones salinas saturadas para obtener ambientes con diferentes valores de humedad relativa constante; así mismo, evaluar la adsorción de humedad mediante modelos matemáticos y definir las isotermas de sorción, según los niveles de actividad de agua (a_w).

Se tomaron muestras de tres variedades comerciales de cereales para desayuno de la marca Kellogg's: hojuelas de arroz; de trigo y de maíz. Se analizaron tres paquetes por cada variedad de cereal, de un mismo lote y fecha de fabricación. De cada paquete de 1 kg se tomaron por cada variedad de cereal una muestra representativa de tamaño "n", de acuerdo Münch y Ángele.

**TABLA 14. Contenido de humedad inicial
(g de agua por 100gMS).**

Muestra	Humedad	Humedad según kellog's
Arroz	4.07(0.25)	3.00
Trigo	5.39(0.26)	4.00
Maiz	2.57(0.25)	2.00

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

Las muestras fueron homogenizadas, trituradas y tamizadas a tamaños de 100 micras usando tamices Tyler # 140 y posteriormente por técnica de cuarteo se tomaron las fracciones de tamaños de muestras requeridos para los ensayos siguientes. En todos los casos las pruebas se realizaron como mínimo por triplicado.

TABLA 15.a: Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 35% de HR para cada cereal

PRODUCTO	HR. 35.0%							
	Modelo Exponencial				Modelo Pilosof			
	T_0	M_0	VI	R^2	B	Q	VI	R^2
Maiz	0.719	7.764	10.87	0.996	0.365	8.009	22.4	0.993
Trigo	0.663	12.72	19.18	0.998	0.31	13.06	42.14	0.998
Arroz	0.477	11.38	23.92	0.997	0.158	11.55	73.31	0.997

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

TABLA 15.b: Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 53% de HR para cada cereal

HR. 53.0%								
PRODUCTO	Modelo Exponencial				Modelo Pilosof			
	T_0	M_0	VI	R^2	B	Q	VI	R^2
Maiz	2.17	21.01	9.68	0.979	1.67	23.39	14.04	0.989
Trigo	1.08	21.28	19.74	0.991	0.73	22.65	30.98	0.994
Arroz	0.92	17.67	19.22	0.998	0.56	18.50	33.42	0.998

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

TABLA 15.c: Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 85.5% de HR para cada cereal

HR. 80.5%								
PRODUCTO	Modelo Exponencial				Modelo Pilosof			
	T_0	M_0	VI	R^2	B	Q	VI	R^2
Maiz	2.19	38.55	17.54	0.993	1.71	42.92	25.04	0.972
Trigo	1.19	29.50	24.74	0.998	0.80	31.40	39.07	0.996
Arroz	1.44	25.47	17.71	0.999	1.01	27.44	26.99	0.993

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

En la Tabla 13 se muestran los resultados de las capacidades de hidratación. En dicha Tabla el valor que se reporta como el día "cero" o inicio de los ensayos, corresponde al peso inicial de muestra al salir del deshumidificador. En la $a_w=0.10$, mantenida por medio de sílica gel, se puede observar que los tres cereales para desayuno ceden humedad al medio (valores negativos); el cereal que más desorbe es el de hojuelas de trigo (8.95g de agua/100g de masa seca); le sigue el cereal de hojuelas de arroz (8.01g de agua/100g masa seca); y finalmente el que menos desorbe a este valor de a_w es el cereal de hojuelas de maíz (2.91g de agua/100g de masa seca); esto refleja correspondencia con los resultados de humedad inicial de los cereales (Tabla 14) donde el trigo tiene los mayores contenidos de humedad, seguido del arroz y por último el maíz, comportándose de igual manera para ceder humedad al medio. Esto nos demuestra que las muestras tenían más agua que el medio que los rodeaba, es por eso que las muestras ceden agua al medio, observándose en la Tabla 13 como valores negativos. A valores de $a_w=0.35$ y de este

valor en adelante, los cereales estudiados muestran las capacidades higroscópicas de los mismos. Se observa a manera de ejemplo, que para $a_w=0.35$ los cereales estudiados ganan más del doble de su peso en tan sólo un día.

TABLA 16. Valores calculados de las constantes del modelo de GABa.

Muestra	C	K	m_0	Coef. Correl
Arroz	8.64(1.60)	0.66(0.11)	9.18(0.89)	0.994(0.002)
Trigo	7.70(0.92)	0.64(0.01)	13.38(0.31)	0.986(0.003)
Maíz	2.90(0.32)	0.67(0.06)	13.93(1.77)	0.992(0.003)

a- Media, valor entre paréntesis; desviación estándar.

FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

En la medida en que aumentan los valores de a_w se observa una ganancia de peso menos marcada, lo cual es indicativo de que los cereales están llegando al equilibrio de saturación con el medio que los rodea. Finalmente al alcanzar el equilibrio (después del día 15) se observó que el peso de los cereales se mantuvo prácticamente constante. Con base en los resultados obtenidos se puede decir que los cereales alcanzaron el equilibrio aproximadamente después del día 10, esto significa que no se presentó ganancia de peso a la a_w correspondiente y por tanto no tiene relevancia dejar las muestras en las soluciones salinas por más tiempo. Este fenómeno se presentó de manera similar para las otras a_w estudiadas, en las cuales las muestras ganaron más del doble como se puede observar en la Tabla 13.

Es importante remarcar que el maíz absorbe grandes cantidades de agua a a_w bajas en comparación con los otros cereales, esto se puede deber en gran medida a los altos contenidos de azúcares simples que contiene este cereal, ya que le son adicionados en el proceso de fabricación (Zucaritas). En los alimentos con altos contenidos de azúcares simples, el agua puede llegar a provocar transformaciones de fase de los azúcares presentes en el alimento; así se tiene que a bajos valores de a_w , el agua puede adsorberse sólo en la superficie en los sitios -OH de los azúcares y por ello el

contenido de humedad a esperar, es bajo; sin embargo cuando hay altos contenidos de azúcar como lo es en el caso de las Zucaritas (cereal de maíz), la potencialidad de adsorción de agua en sitios $-OH$, es elevada. En caso contrario de a_w altas, se llega a producir la disolución de los azúcares y existe entonces una disminución en la capacidad de sorción. Los azúcares disueltos absorben poca agua a baja a_w .

A valores de a_w desde 0.35 hasta 0.80, en los tres cereales se va produciendo lógicamente un incremento en los valores de humedad adsorbida por los productos. Al finalizar los experimentos a los 25 días, es el maíz, el que más adsorbió, seguido del arroz y por último el trigo.

Es importante remarcar que los cereales para desayuno, durante su proceso de fabricación sufren diferentes modificaciones que afectan directamente la estructura de los gránulos de almidón, componente principal en estos. Estas modificaciones generalmente afectan las propiedades de hidratación, lo que se ha podido corroborar con los resultados obtenidos en la distribución de tamaño de partícula de los almidones analizados y en las micrografías obtenidas en anteriores trabajos; donde se observaron aglomerados de las partículas, la presencia de estos aglomerados generalmente se asocia con daños mecánicos y cambios en la estructura del almidón. En los cereales de arroz y trigo se observa mayor cantidad de aglomerados de almidón, esto podría explicar las propiedades de hidratación encontradas.

En el cereal de maíz casi no se perciben estos aglomerados con lo que se explica que este cereal ceda menos humedad al medio y adsorba más humedad, lo que puede deberse, por una parte a los bajos valores de humedad inicial, y a que presenta el más bajo contenido de almidón y más altos contenidos de azúcares. Por ello el maíz, a valores de a_w de 0.53 y superiores, manifiesta su máxima capacidad de adsorción de

humedad, acorde a los más altos contenidos de azúcares y en correspondencia con lo señalado por algunos autores.

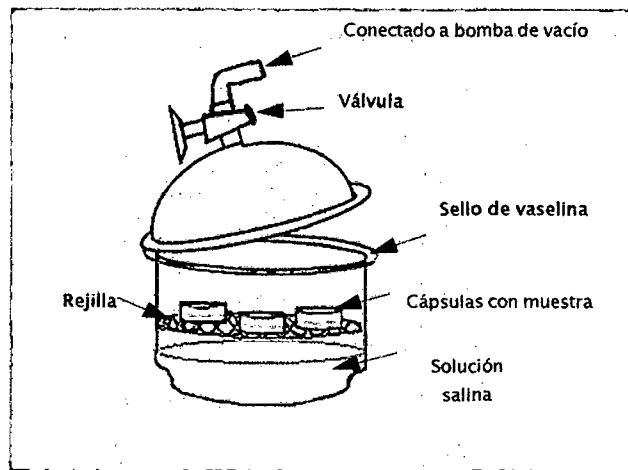


FIGURA 16. Desecadoras preparadas para el control del medio de humedades relativas constantes con soluciones salinas saturadas.
FUENTE: PRIETO & GÓRDILLO, 2006

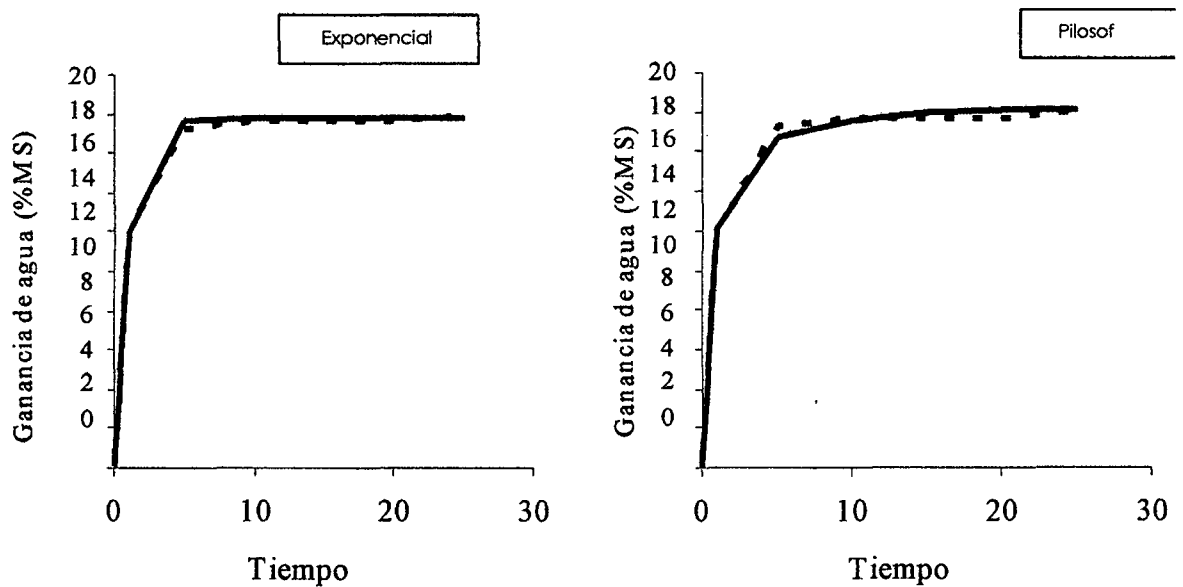


FIGURA 17. Gráficos comparativos de ganancia de agua de los datos experimentales (Línea punteada) y los modelos exponencial y Pilosof (línea continua). Cereal de arroz a 53.6% de HR.
FUENTE: PRIETO & GÓRDILLO, 2006

A partir del día 10 se alcanza prácticamente para los tres cereales el equilibrio de sorción. Es interesante resaltar que resultados similares en el comportamiento de adsorción para estos cereales en estudio, se han obtenido por otros autores, por ejemplo para muestras muy diferentes como de productos lácteos o proteínas obtenidas a partir de ellos o en granos de trigo.

Evaluación de la capacidad de sorción o ganancia de agua por modelos matemáticos
 Los cambios de masa en las muestras durante un proceso de sorción-desorción en condiciones constantes de humedad relativa y temperatura, son función del tiempo que dure en alcanzarse el equilibrio a cada valor de humedad relativa. Utilizando un modelo exponencial como el propuesto y utilizado por Román y su comparación utilizando el modelo de Pilosof, se puede encontrar también la relación entre la capacidad de adsorción de vapor de agua y la humedad relativa en el equilibrio y es lo que se describe al utilizar los parámetros de la isoterma de GAB.

El modelo Exponencial está expresado por:

$$M(t) = M_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{T_0}} \right] \quad (24)$$

donde:

$M(t)$ = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda); t = Tiempo en días; M_0 = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (%H₂O) y T_0 = Tiempo (en días) necesario para que la muestra adsorba el agua según su capacidad en el equilibrio (por ejemplo $T_0=t$ cuando $M(t)=M_0/2$). El modelo Pilosof [14] está expresado por:

$$q(t) = \frac{Q^*t}{B+t} \quad (25)$$

Donde:

$q(t)$ = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda); t = Tiempo en días; Q = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (% H₂O) y B = Tiempo (en días) necesario para que la muestra adsorba el agua según su capacidad en el equilibrio (por ejemplo $B=t$ cuando $q(t)=Q/2$) Utilizando los modelos mencionados se obtienen las gráficas de la Figura 17, en este caso se muestra el resultado para el cereal de arroz a 53.6% de HR. El resto de las muestras a las diferentes HR presentaron un comportamiento similar. En las Tablas 15 a, b y c, se aprecian los valores de los parámetros para el modelo exponencial y Pilosof determinados empleando mínimos cuadrados, donde VI (velocidad de adsorción) se calculó a partir de los valores del por ciento de adsorción de agua en función del tiempo al equilibrio y R² es el coeficiente de correlación de la regresión. Se observa que por ambos modelos se obtienen excelentes coeficientes de correlación superiores a 0.9. Se observa además, que a humedades relativas de 35%, el trigo muestra la mayor capacidad de adsorción de agua con respecto a los otros cereales (arroz y maíz), aunque el cereal de arroz desarrolla una mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio con el medio en menos tiempo.

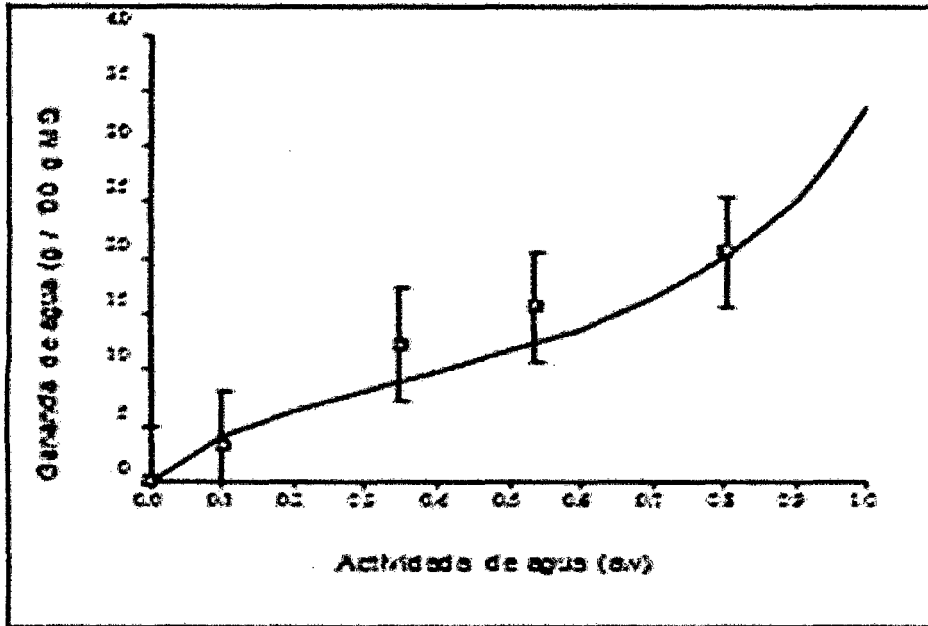


FIGURA 18a: Isotherma de sorción del cereal arroz. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.
FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

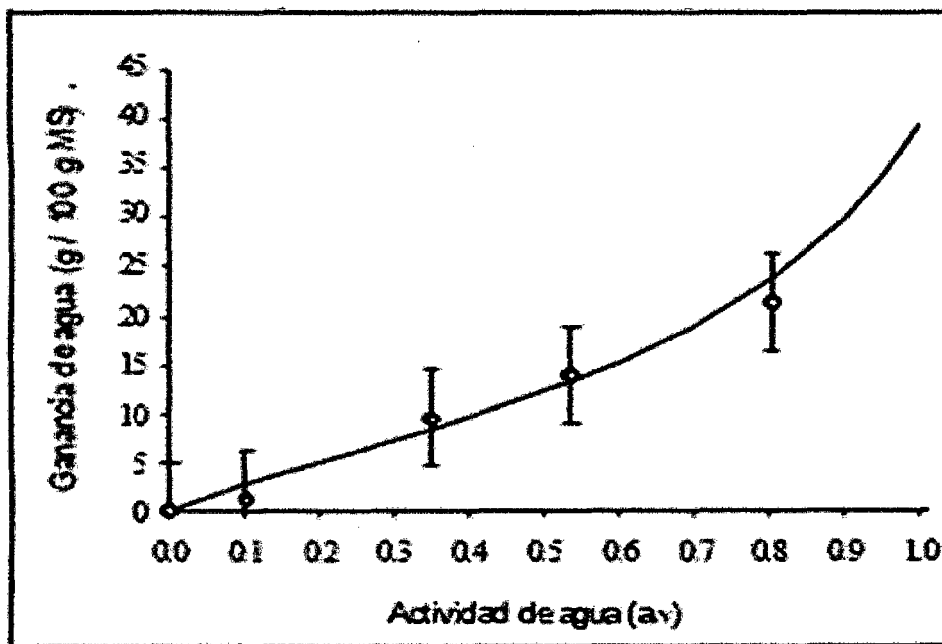


FIGURA 18b: Isotherma de sorción del cereal trigo. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.
FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

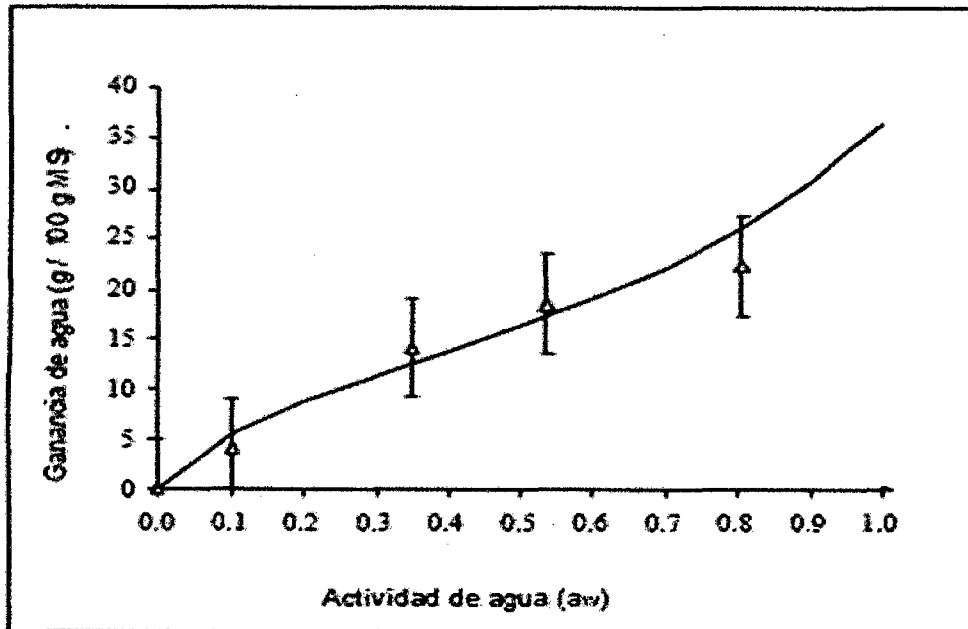


FIGURA 18c: Isoterma de sorción del cereal maíz. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.
FUENTE: PRIETO & GORDILLO, 2006

A humedad de 53.6% la mayor capacidad de adsorción de agua la experimenta igualmente el trigo, desarrollando también la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio; seguida del arroz que además alcanza el equilibrio en menor tiempo, aunque con la menor capacidad de adsorción. El maíz se comporta de forma similar al trigo en cuanto a la capacidad de adsorción que desarrolla, a menor velocidad que los otros cereales (mayor tiempo). Esto está asociado a que en el cereal de maíz se encontraron los mayores contenidos de azúcares simples, y se sabe que los productos ricos en este tipo de azúcares no presentan altas velocidades de adsorción de agua a valores bajos de a_w , aunque puedan presentar alta capacidad de adsorción, es decir, lo hacen más lentamente; esto coincide con lo reportado por algunos autores para otros alimentos ricos en azúcares que han manifestado comportamiento similar. A 80.5% de HR se comportan de manera similar el maíz y el arroz en cuanto a la velocidad de adsorción; el arroz con la menor capacidad de adsorción; siendo el maíz el que desarrolla la mayor capacidad de adsorción. Esto está dado por lo anteriormente descrito de los azúcares simples presentes en este

cereal (maíz) y que a esta humedad se da la disolución de azúcares presentes, adsorbiendo las mayores cantidades de humedad en mayor tiempo (más lentamente). El trigo por su parte desarrolla para esta humedad la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio que los demás cereales, y con una capacidad de adsorción intermedia entre el maíz y el arroz. Para el caso del arroz que a humedad relativa de 35% presentó la mayor velocidad de adsorción de agua y fue decreciendo de modo que a 53.6% de HR se comportó similar al trigo y para 80.5% de HR se comportó de forma similar al cereal de maíz. Este comportamiento similar (de arroz y trigo) se puede asociar (a 53.6%) a que en ambos cereales se encontraron similares contenidos de carbohidratos pero cantidades de almidón, mayores que en el maíz. Es importante recordar que durante el proceso de fabricación de los cereales para desayuno, sufren cambios en su propiedades físicas que pueden afectar a los macroconstituyentes principales, como es el caso del almidón. En los procesos de elaboración de cereales laminados las condiciones necesarias para lograr una buena expansión son el cocimiento o gelatinización del almidón, y la aplicación de presión con su posterior liberación. La humedad absorbida en el material (por el almidón) es fundamental para la formación de vapor de agua cuando se libera la presión o aplica calor. El grano se expande por la rápida salida del vapor que trata de equilibrarse con la presión atmosférica. Estas modificaciones fisicoquímicas están fuertemente asociadas a su capacidad de sorción. Es por ello que es de gran relevancia asociar las capacidades de hidratación y las micrografías donde se ven aglomerados de almidón, los mayores volúmenes de aglomerados de almidones se observaron en el cereal de arroz, en el cual se encontraron los menores valores de capacidad de adsorción y de tamaño de partícula. Los mayores volúmenes de aglomerados de almidón, provocan que existan menos sitios disponibles para la adsorción de agua en las moléculas del cereal, generando por consecuencia una débil hidratación. Por lo que respecta al maíz, este presenta los menores volúmenes de aglomerados y en consecuencia las mayores capacidades de hidratación, con tamaños de partículas intermedias entre

arroz y el trigo. Este último presentó los mayores tamaños de partículas, y sus valores de capacidad de hidratación y volumen de aglomerado estuvieron entre el cereal de arroz y el maíz.

Evaluación de las isothermas de adsorción por modelos de GAB

A partir de las capacidades de hidratación se evaluaron las isothermas de adsorción, empleando el modelo matemático de GAB, usando mínimos cuadrados para la obtención de las constantes de este modelo.

$$m = \frac{C_1 K m_0 a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C_1 k a_w)} \quad (26)$$

Cabe mencionar que C es la constante de Guggenheim, k una constante correctiva que describe las propiedades de adsorción de agua más allá de la monocapa, m es la ganancia de agua en el equilibrio (g/100g la materia seca) y m₀ es la ganancia del agua en la monocapa (g/100g la materia seca). Los 3 parámetros (m₀, C y k) caracterizan las interacciones del agua con los macroconstituyentes del alimento. En la Tabla 16 aparecen los valores de C, k y Mo; así mismo se muestra el coeficiente de correlación que se alcanza entre éstos, superiores a 0.9. En esta tabla se puede observar que el agua adsorbida a nivel de la monocapa (Mo) corresponde al 13.93% de la humedad total contenida en el cereal de maíz, al 13.38% en el cereal de trigo y finalmente el 9.18% al cereal de arroz. Los altos valores de la monocapa para el maíz están directamente relacionados con su contenido de azúcares simples en el cual a bajas a_w tienden a adsorber grandes cantidades de agua. Los datos experimentales ajustados al modelo de GAB, se muestran en las Figuras 18a, b y c, donde se presentan tanto los datos experimentales como las curvas del ajuste del modelo, en las que podemos observar la correlación entre los puntos experimentales y el modelo

de GAB para el cereal de arroz, trigo y maíz, respectivamente. Como se observa en dichas figuras las isothermas de sorción se caracterizan por una curva sigmoideal clásica que puede ser descrita en término de los diferentes niveles de adsorción (tres tipos). En los cereales de arroz y trigo para a_w desde 0.00 y hasta valores entre 0.20-0.40, se distingue la saturación de la monocapa (Mo), en tanto que para el cereal de maíz este valor se extiende hasta índices más altos de a_w . Durante el primer nivel de adsorción de agua, a bajas a_w , el agua forma una monocapa que se fija sobre grupos polares de alta energía de enlace (del tipo $-CO$, $-COO^-$ y NH_3^+) de los constituyentes hidrofílicos (almidones, proteínas y pentosas) de los cereales, mediante atracciones electrostáticas, enlaces dipolares y enlaces de hidrógenos. Es importante señalar que los almidones en estos cereales han sufrido modificaciones y su capacidad de adsorción se ha incrementado a a_w bajas, como se observa en los valores obtenidos de la monocapa (Tabla 15). En las Figuras 18a-c se puede observar que las capacidades de sorción que son muy similares a a_w de 0.7, teniendo una humedad de 16-18 g/100 g ms (arroz y maíz) y 19-21 g/100 g ms (trigo). A a_w intermedias, el agua está más o menos ligada a las moléculas hidrofílicas formando la monocapa o "nuevos" sitios hidrofílicos que se generan por el hinchamiento del producto. El agua fuertemente ligada no es posible que se congele, ni está disponible como solvente, el agua débilmente ligada está disponible y puede ser congelada (llamada comúnmente multicapa). A valores de a_w superiores, la adsorción de agua está asociada a los fenómenos de condensación a nivel de poro, de fisuras y de los capilares de las partículas que entran en un hinchamiento parcial y desenmascarando nuevos sitios polares. Eso se traduce en una fuerte adsorción de agua y un incremento en la pendiente de las isothermas de sorción. El agua jugará entonces un rol de plastificante, proporcionándole al conjunto de las moléculas una mayor movilidad. En esas condiciones de saturación, la capacidad de adsorción de vapor de agua de los cereales es evaluado entre 34 a 40 g/100 g ms, como se puede ver en las Figuras 18a-c. Estos comportamientos de las isothermas son similares a los señalados por Labuza,

citado también por Herman. Es interesante observar que a valores de a_w de 0.8 la capacidad de adsorción de los tres cereales estudiados es muy similar y a a_w de 1, el comportamiento de las capacidades de adsorción para el cereal de arroz es de 3334 g/100 g ms, para el maíz de 39-40 g/100 g ms, y para el trigo de 35-36 g/100 g ms, valores de 30-36 g/100 g ms, han sido reportados para el trigo.

IV. CONCLUSIONES

- El agua es el constituyente de la mayor parte de los alimentos que se encuentran en estado natural, y determina los tipos de alimentos: secos, semisecos y húmedos.
- La a_w determina la vida útil de la mayoría de alimentos
- El crecimiento microbiano se lleva a cabo, en el agua libre de cada alimento
- Las isotermas de adsorción nos permitió relacionar la humedad (agua total de un alimento) con la a_w (agua libre de un alimento).
- Las isotermas de adsorción permite el diseño de nuevos productos.
- Las isotermas de adsorción permiten predecir los efectos de exceso de temperatura.
- Los modelos de Gab y Oswin para polvo de guanábana con 55% de MD en base seca son adecuados para describir las isotermas de adsorción del polvo de guanábana con MD, mientras que los modelos de Henderson y Peleg no se ajustan Las isotermas para el polvo deshidratado de guanábana mostraron una clara influencia de la temperatura. Para todos los sistemas de secado, las isotermas tienen forma sigmoidea características del tipo III. Se presentó punto de inversión en todos los casos.
- A valores de muy baja a_w (0.10), los tres cereales para desayuno ceden humedad al medio; el cereal para desayuno que más desorbe es el de arroz, seguido del cereal de trigo y finalmente el que menos desorbe a este valor de a_w es el cereal de maíz, lo cual está asociado a que en el cereal de maíz se presentan los más altos contenidos de azúcares simples, y además

refleja correspondencia con los resultados de humedad inicial donde el maíz reporta los menores valores.

- La evaluación de las isotermas de adsorción según el modelo de GAB permite determinar los valores de adsorción de los cereales a nivel de la monocapa (MO) en donde el mayor grado de adsorción fue para el maíz, seguido por el trigo y finalmente el arroz; lo cual está relacionado directamente con los contenidos de azúcares simples, donde se aprecia que a mayores contenidos de azúcares mayor valor del agua adsorbida en la monocapa.

V. RECOMENDACIONES

- Promover el desarrollo de nuevos productos conociendo la actividad de agua de los productos de nuestra región.
- Realizar trabajos de investigación sobre la actividad de agua con varios alimentos de la región y así poder desarrollar nuevos productos.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- BADUI S. (1982) Química de los Alimentos. Alhambra Mexicana, Editorial, S.A. de C.V
- BARBOSA, (1997) Manual de Laboratorio de Ingeniería en Alimentos. Editorial Acriba, S.A. Zaragoza, España
- BARBOSA G. & VEGA H. (2000). Deshidratación de Alimentos, Editorial Acriba S.A., Zaragoza España Volumen 1.
- CHEFTE J., & CHEFTEL H., Introducción a la Bioquímica y Tecnología de Los Alimentos. Editorial Acriba S.A. Zaragoza-España. Volumen 1.
- CAURIE M. (1970). A New Model Equation for Predicting Safe Storage Moisture Levels for Optimum Stability of Dehydrated Foods. Journal of Food Technology V.5.
- CHIRIFE J. & Del Pilar M. (1996) Water Activity, Water Glass Dynamics, And The Control Of Microbiological Growth In Foods
- DIAZ M. & ROIG A. (1976). Química - Física. Vol. II. Alhambra.
- FENNEMA & OWEN R. (1996) Química de los Alimentos. Editorial Acriba, S.A.
- FUENTES A. (1996). Predicción de la Actividad de Agua en Harinas Precocidas de Quinchoncho (*Cajanus cajan* L. millsp) y Habas (*Canavalia ensiformis*) y Sus Mezclas". Trabajo De Grado Maestría. Udo Venezuela.
- GALVEZ A., AREBANA E., & MANDOCA R., (2006) Isotermas de Adsorción en Harina de Maíz, Ciencia y Tecnología de Alimentos, Campinas.
- LABUZA T. P. (1984). Moisture Sorption, Paperback, Editors. American Association of Cereal Chemists. V.29
- LABUZA T. P., (1984b) Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm, Measurement and Use, Editors. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.

- LABUZA T.P. (1980). Influence Of Relative Humidity of the Physicochemical State of Lactose in Spray-Dried Sweet Whey Powders. *Journal of Food Processing and Preservation* V.45.
- LABUZA T. P. (1971). Properties of Water and the Keeping Quality Of foods. *Memorias del III Congreso International de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, Washington, D.C., EUA. SOS/70
- LABUZA T. P.; Kaanane, A.; Chen, J. Y. (1985). Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherm and Water Activity Shift of Two Dehydrated Food. *Journal Food Science*, V. 50
- LABUZA T.P., Schmidl M.K, (2000). *Essentials of Functional Foods*.
- MADIGAN (2003). *Brock: Biología De Los Microorganismos*. (10ª Edición). Ed. PearsonPrentice-Hall, Madrid.
- MARTINEZ N., ANDRES A., CHIRALT A. & FITO P. (1998). *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. Servicio De Publicaciones, Universidad Politécnica De Valencia.
- MARTINEZ N., NAVARRETE N., ANDRES A., CHIRALT A. & FITO M. (1999). *Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno*. España: Editorial Universitaria Politécnica De Valencia, Servicio De Publicaciones
- MULTON J. & BIZOT H. (1980). *Water Adsorption in Cereal Food and Water Activity Measurement*.
- PRIETO F., & GORDILLO A. (2006). *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*.
- ROCKLAND B., & BEUCHAT R. Editores (1987). *Water Activity: Theory and Applications To Food*. Marcel Dekker, New York, Basel.
- SALAZAR E., HERNANDEZ C., OLIVIER U., ZAMBRANO M. (1994) *Revista Cit, Información Tecnológica*. Vol. 5
- SASTRE & GALLEGO A. (1999) *Tratado De Nutrición*

TROLLER J. (1980). Influence Of Water Activity On Microorganisms In Foods. Food Technology, V.34

VAN DEN BERG C. & BRUIN S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theretical aspects. In Water activity: influences on food quality. L.B. Rockland and G.F. Stewart (ed). Academic Press, New York.

PAGINAS WEB

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/11AwGABIV_14227.pdf (Rev. 05.01)

<http://adsorcionfesc.blogspot.com/2014/03/ejercicio-isoterma-de-freundlich.html> (Rev. 05.01)

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/valenzuela_m_td/apendiceA.pdf (Rev. 05.01)

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0 (Rev. 05.01)

<http://publicaciones.ua.es/filespubli/pdf/LD8486809339151772.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0> (Rev. 07.01)

http://ocw.upm.es/explotacion-de-minas/quimica-fisica/contenidos/general/Texto_Quimica_Fisica.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0 (Rev. 07.01)

<http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0> (Rev. 07.01)

http://media.wix.com/ugd/25b09b_c45bab408f1acd8e2a9e1871c81b926c.pdf?...?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0 (Rev. 07.01)

<http://fisicoquimicaciencias.files.wordpress.com/2009/11/problemas-propuestos-i-sobre-isoterma-de-langmuir.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0> (Rev. 07.01)

<http://fisicoquimicaciencias.files.wordpress.com/2009/11/problemas-propuestos-sobre-isoterma-de-angmuir1.pdf?#zoom=81&statusbar=0&navpanes=0&messages=0>
(Rev. 12.01)

http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/prob_ads.pdf (Rev. 12.01)

<http://www.ugr.es/~focana/dfar/aplica/isoTOxali/isoTOxaliCarbt.pdf> (Rev. 12.01)

<http://www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdfGG> (Rev. 12.01)

ANEXOS

ANEXO 01

TABLA 17: Humedad de Equilibrio de Algunos Alimentos

	<i>Humedad relativa (%)</i>				
	10	30	50	70	90
Pan blanco	0.5	3.1	6.2	11.1	19.0
Galletas	2.1	3.3	5.0	8.3	14.9
Pastas	5.1	8.8	11.7	16.2	22.1
Harinas	2.6	5.3	8.0	12.4	19.1
Almidón	2.2	5.2	7.4	9.2	12.7
Gelatina	0.7	2.8	4.9	7.6	11.4

FUENTE: BADUI, 1982

ANEXO 02:

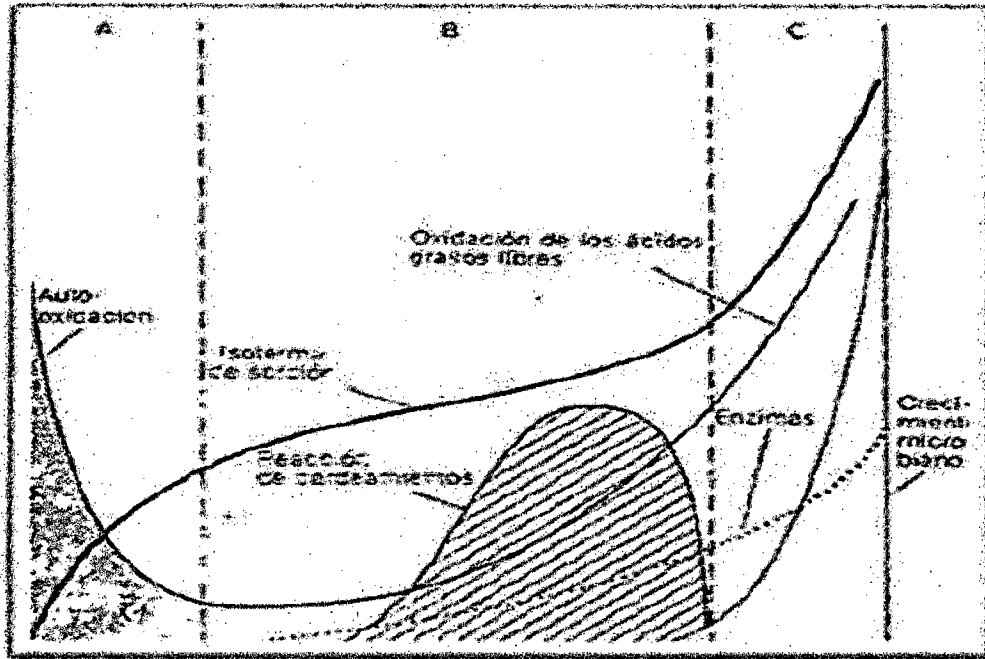


FIGURA 19: La actividad de agua del alimento determina los cambios químicos y la velocidad de crecimiento microbiano.
FUENTE: CHEFTEL, 1976

ANEXO 03

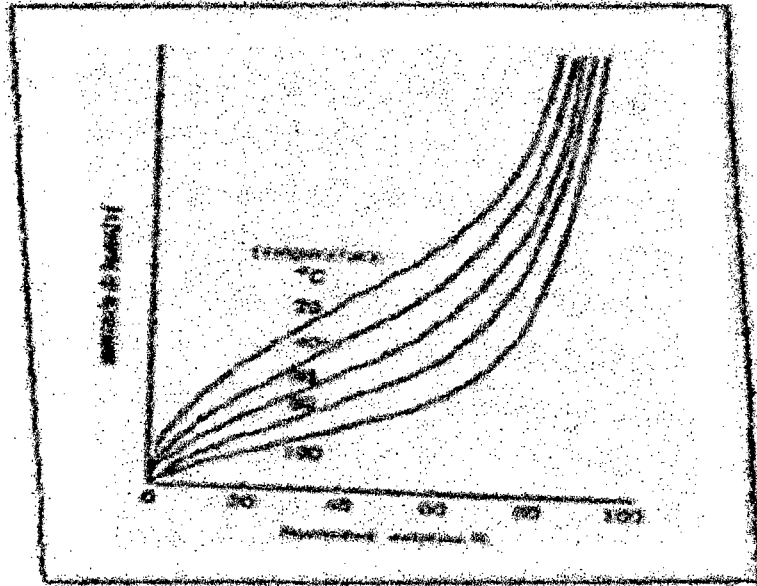


FIGURA 20: Influencia de la temperatura en las isoterma de adsorción
FUENTE: CHEFTEL, 1976

ANEXO 04

TABLA 18: Valores de a_w mínima para el crecimiento de Microorganismos de Importancia en los Alimentos.

Organismo	Mínima	Organismo	Mínima
Mayoría de bacteria dañinas	0.91	<i>Salmonella</i>	0.95
Mayoría de levaduras dañinas	0.88	<i>Clostridium botulinum</i>	0.95
Mayoría de hongos dañinos	0.80	<i>Escherichia coli</i>	0.96
Bacteria halófila	0.75	<i>Staphylococcus aureus</i>	0.86
Levadura osmófila	0.60	<i>Bacillus subtilis</i>	0.95

FUENTE: BADUI, 1982

ANEXO 05

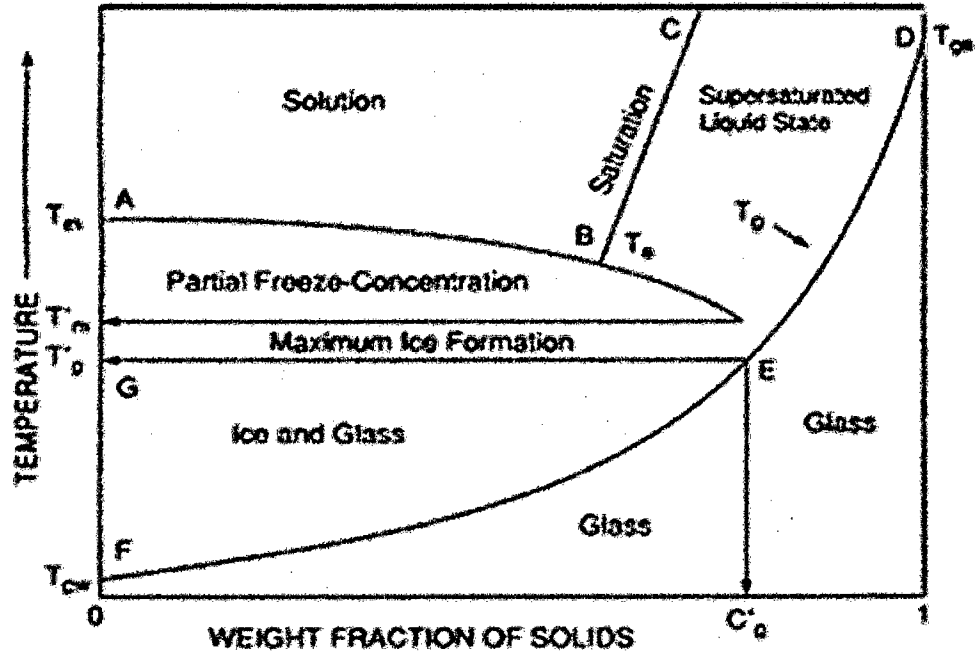


FIGURA 21: Diagrama de estado de Componentes solubles en agua
 FUENTE: CAURIE, 1970

ANEXO 06

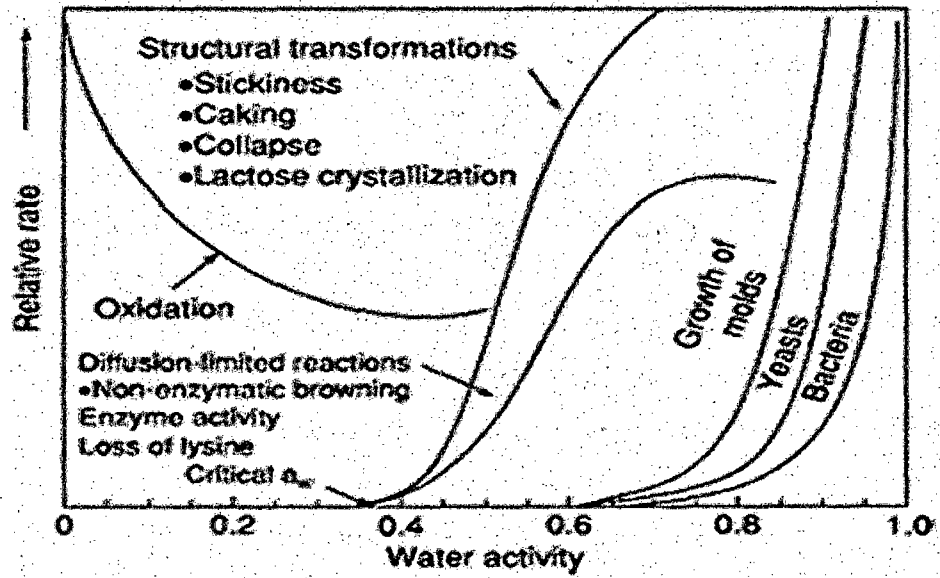


FIGURA 22: Estabilidad de productos en estado vitreo
FUENTE: CAURIE, 1970

ANEXO 07

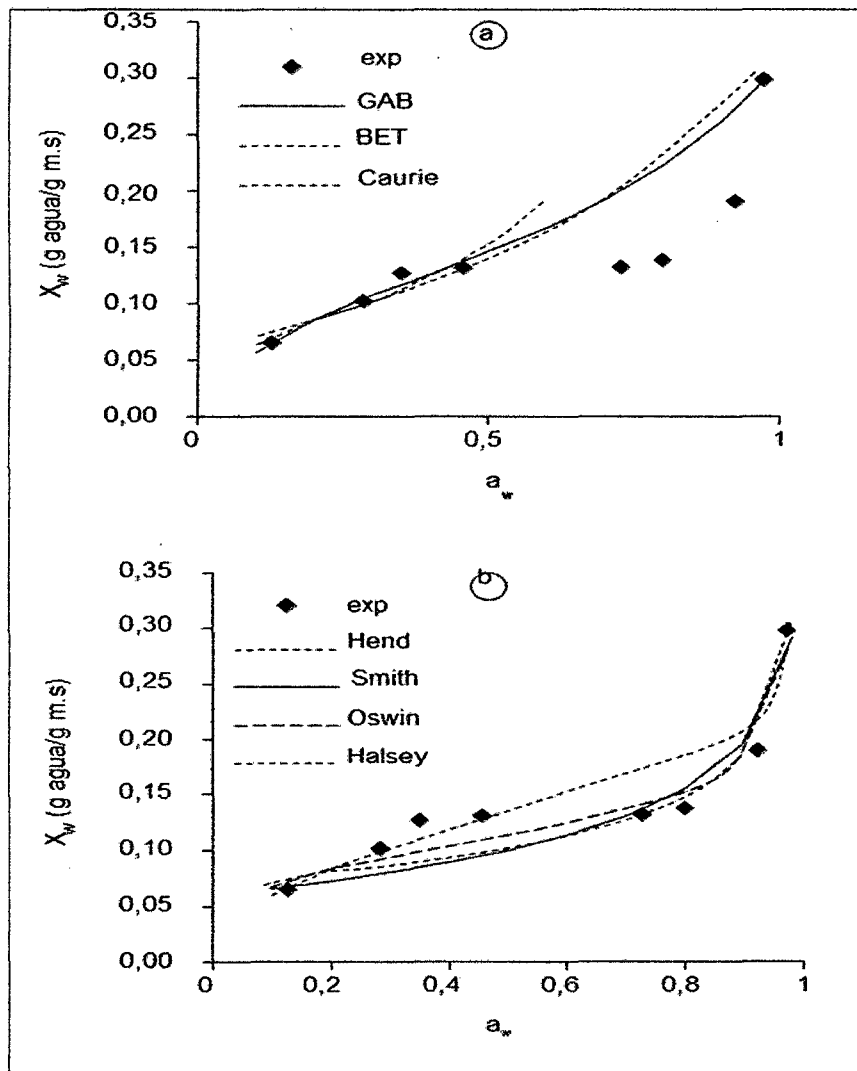


FIGURA 23: Isotermas de adsorción de harina de maíz a 7°C, datos experimentales y su modelado

FUENTE: GALVEZ, *et al.* 2006

VII. GLOSARIO DE TÉRMINOS

1. **ACTIVIDAD DE AGUA (a_w):** Se denomina actividad de agua a la relación entre la presión de vapor del agua del sustrato de cultivo (P) y la presión de vapor de agua del agua pura (P_o), ambos permaneciendo a una misma temperatura.

$$A_w: P/P_o$$

2. **AGUA LIBRE:** es la que se encuentra disponible para que sucedan todo tipo de reacciones, y es la que principalmente se elimina durante los procesos de conservación.
3. **AGUA LIGADA:** está mucho menos disponible para todo tipo de reacciones, se encuentra más unida al alimento en interacciones con los componentes del mismo.
4. **AGUA DEBILMENTE LIGADA:** Agua multicapa ocupa del 3 al 5% del cuerpo, es una parte deshidratable y podría iniciar solo en parte reacciones químicas como solvente.
5. **AGUA FUERTEMENTE LIGADA**
6. **ISOTERMA:** es la representación gráfica de la relación entre actividad de agua (a_w) y el contenido de humedad.
7. **ISOTERMA DE ADSORCION:** fenómeno por el cual un sólido o líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores o cuerpos disueltos.
8. **ISOTERMA DE SORCIÓN:** Una isoterma de sorción de, humedad es la expresión de la relación funcional existente entre el contenido de humedad de un alimento (expresado como g de agua por 100 g de sólidos secos) y la actividad acuosa del mismo alimento.

9. **HIGROSCOPICIDAD:** Propiedad de algunos cuerpos inorgánicos, y de todos los orgánicos, de absorber la humedad atmosférica.
10. **DESHIDRATACIÓN:** Extracción del agua que contiene una sustancia, un organismo o un tejido orgánico. Pérdida del agua que contiene una sustancia, un organismo o un tejido orgánico.
11. **LIOFILIZACIÓN:** Método de conservación de una cosa que consiste en deshidratarla sometiéndola a una rápida congelación y eliminando el hielo posteriormente mediante un ligero calentamiento al vacío que lo transforma en vapor.
12. **MICROORGANISMOS:** Un microorganismo, también llamado microbio, es un ser vivo que solo puede visualizarse con el microscopio.
13. **LEVADURAS:** Se denomina levadura a cualquiera de los diversos hongos microscópicos unicelulares que son importantes por su capacidad para realizar la descomposición mediante fermentación de diversos cuerpos orgánicos, principalmente los azúcares o hidratos de carbono, produciendo distintas sustancias.
14. **HONGOS:** Reino al que pertenecen los organismos sin clorofila, provistos de talo, generalmente filamentosos y ramificados, mediante el cual absorben los principios orgánicos nutritivos del medio, de tamaño muy variado y reproducción preferentemente asexual (por esporas); viven parásitos o sobre materias orgánicas en descomposición o parásitas de vegetales o animales.
15. **MOHOS:** El moho es un hongo que se encuentra tanto al aire libre como en lugares húmedos y con baja luminosidad. Existen muchas especies de mohos que son especies microscópicas del reino fungi, que crecen en formas de filamentos pluricelulares o unicelulares.

16. **BACTERIAS:** Las bacterias son microorganismos procariotas que presentan un tamaño de unos pocos micrómetros y diversas formas incluyendo filamentos, esferas, barras, sacacorchos y hélices.
17. **ACTIVIDAD ENZIMÁTICA:** Una **unidad de actividad enzimática** (símbolo *U*) es la cantidad de enzima que en una reacción enzimática cataliza la conversión de 1 μmol de sustrato por minuto. Se utiliza también en combinación con otras unidades (*U/mg* de proteína o *U/mL*) para señalar, respectivamente, la actividad enzimática específica o la concentración de actividad enzimática.
18. **PARDEAMIENTO NO ENZIMÁTICO:** El pardeamiento enzimático es una reacción de oxidación en la que interviene como sustrato el oxígeno molecular, catalizada por un tipo de enzimas que se puede encontrar en prácticamente todos los seres vivos, desde las bacterias al hombre.
19. **HISTERISIS:** La **histéresis** es la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado.