

DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN BIOCOMPUESTOS DE HARINA TERMOPLÁSTICA Y FIQUE

DETERMINATION OF WATER ADSORPTION ISOTHERMS IN BIOCOMPOSITES OF THERMOPLASTIC FLOUR AND FIQUE

DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA EM BIOCOMPÓSITOS TERMOPLÁSTICO FARINHA E FIQUE

DIANA PAOLA NAVIA P.¹, ALFREDO ADOLFO AYALA A.², HÉCTOR SAMUEL VILLADA C.³

RESUMEN

Materiales compuestos de harina termoplástica de yuca reforzados con fibra de fique fueron elaborados por la técnica de termo-compresión empleando harina de dos variedades de yuca (MPER 183 y CM 4574-7), plastificada con glicerol. Los materiales fueron sometidos a ensayos de adsorción de vapor de agua mediante el método gravimétrico a 15, 25 y 35°C en el intervalo de actividad de agua entre 0,12 y 0,98. Los valores experimentales de adsorción fueron modelados matemáticamente usando las ecuaciones de GAB, Caurie, Oswin, Smith, Henderson y Peleg. El calor isostérico de adsorción (Q_{st}) se determinó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los resultados mostraron que todas las isotermas fueron de tipo III. El factor variedad de yuca no influyó significativamente ($p > 0,05$) sobre el contenido de humedad de equilibrio, mientras que la temperatura sí mostró diferencias significativas ($p < 0,05$) en valores de actividad de agua superiores a 0,85. A temperatura de almacenamiento de 15 y 25 °C el modelo que mejor ajustó los resultados experimentales fue Peleg, mientras a 35 °C se obtuvo un mejor

Recibido para evaluación: 28/11/2012. **Aprobado para publicación:** 11/03/2013.

1. Magister en Ingeniería de Alimentos, Docente Facultad de Ingeniería, Universidad de San Buenaventura Cali, dpnavia@usbcali.edu.co
2. Doctor en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Docente Escuela de Ingeniería de Alimentos, Universidad del Valle. Cali-Colombia.
3. Doctor en Ingeniería de Alimentos, Docente Departamento de Agroindustria, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad del Cauca. Popayán-Colombia

Correspondencia: dpnavia@usbcali.edu.co

ajuste con el modelo de GAB. El Q_{st} disminuyó con el incremento en el contenido de humedad de equilibrio, variando entre 66 y 44 kJ/mol.

ABSTRACT

Thermoplastic cassava flour composites reinforced with fique fiber were manufactured by thermo pressing technique using two varieties of cassava flour (MPER 183 and CM 4574-7), plasticized with glycerol. Composites were subjected to water vapor adsorption testing by the gravimetric method at 15, 25, and 35°C in the range of water activity between 0,12 and 0,98. The composites The experimental adsorption values were mathematically modeled using GAB, Caurie, Oswin, Smith, Henderson and Peleg equations. The isosteric heat of adsorption (Q_{st}) was determined by the Clausius-Clapeyron equation. The results showed that all the isotherms were type III. The cassava variety factor did not influence significantly ($p > 0,05$) on the equilibrium moisture content, while the temperature did show significant differences ($p < 0,05$) in water activity values over 0,85. The model that best fitted the experimental results at storage temperature of 15 and 25 °C was Peleg, while at 35 °C the GAB model gave a better fit. The Q_{st} decreased with the increase in the equilibrium moisture content, varying between 66 and 44 kJ/mol.

RESUMO

Compósito de farinha de mandioca termoplástico reforçado com fibra de fique foram preparados por a técnica termo-compressão utilizando farinha duas variedades de mandioca (MPER 183 e CM 4574-7), plastificadas com glicerol. Compósito sofreu ensaio de adsorção de vapor de água pelo método gravimétrico a 15, 25 e 35°C na gama de atividade de água entre 0,12 e 0,98. Os compostos Os valores experimentais de adsorção foram modeladas matematicamente usando equações GAB, Caurie, Oswin, Smith, Henderson e Peleg. O calor isostérico de adsorção (Q_{st}) foi determinada pela equação de Clausius-Clapeyron. Os resultados mostraram que todas as isotérmicas eram do tipo III. O fator de variedade de mandioca não influenciou de forma significativa ($p > 0,05$) sobre o teor de umidade de equilíbrio, enquanto a temperatura mostrou diferenças significativas ($p < 0,05$) nos valores de atividade de água mais de 0,85. Na temperatura de armazenamento de 15 e 25 °C, o modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi Pelegue, enquanto que a 35 °C deu origem a um melhor ajuste ao modelo GAB. O Q_{st} diminuiu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio, varia entre 66 e 44 kJ/mol.

INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos se utilizan desde hace más de cien años en diversas aplicaciones especialmente para la fabricación de empaques, debido a que presentan características deseables como estabilidad estructural, resistencia a las agresiones del medio y bajo costo [1]; sin

PALABRAS CLAVE:

Biodegradable, Humedad, Bioplásticos.

KEYWORDS:

Biodegradable, Humidity, Bioplastics.

PALAVRAS-CHAVE:

Biodegradável, Umidade, Bioplásticos.

embargo, la alta demanda de estos productos y su consecuente disposición final han llevado a una acumulación (25 millones de toneladas por año) de estos materiales petroquímicos en el medio ambiente generando altos niveles de contaminación [2]. Por esta razón, los materiales bioplásticos se han convertido en alternativa de interés para la fabricación de empaques por generar menor contaminación que los materiales plásticos.

Los materiales bioplásticos son aquellos obtenidos de materias primas de origen biológico como las fibras, polisacáridos de cereales (trigo, arroz), tubérculos (papa, yuca), proteínas (soya, maíz), lípidos (ceras), entre otros, cuyas propiedades son similares a las de un plástico convencional [3]. En este sentido, la harina de yuca es una materia prima viable y asequible en Colombia, para la obtención de bioplásticos por su alto contenido en almidón, que puede plastificarse en presencia de agua y otros agentes como los polialcoholes (glicerol, sorbitol, entre otros) [3]. De la misma manera, el uso de fibras celulósicas de diferentes orígenes para reforzar y/o rellenar los compuestos plásticos, ofrecen grandes beneficios al material, incrementando las propiedades mecánicas del mismo (esfuerzo y módulo de young) [4,5] por su alta compatibilidad con los biopolímeros [6] y características de fácil procesabilidad por su flexibilidad y naturaleza no abrasiva [7].

La funcionalidad de los materiales bioplásticos está estrictamente relacionada con su comportamiento y estabilidad durante el almacenamiento a diferentes temperaturas y humedades relativas, por consiguiente es necesario el conocimiento de la relación entre la actividad de agua (a_w) y el contenido de humedad de equilibrio (CHE) [8]. Esta relación a temperatura constante se llama isoterma de sorción de vapor de agua, que hace referencia a procesos de adsorción (hidratación o rehidratación) o de desorción (deshidratación) [9,10]. Estas isotermas son útiles por dar información sobre el comportamiento (físico, químico y biológico) del material ante los procesos de sorción a diferentes temperaturas y humedades relativas durante el almacenamiento; adicionalmente, brindan información sobre propiedades termodinámicas del sistema material-vapor de agua como el calor isostérico de sorción (Q_{st}), que permite obtener un acercamiento sobre la estabilidad fisicoquímica del material [11].

De acuerdo a la importancia del conocimiento de las interacciones agua-bioplástico, el objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente las isotermas

de adsorción de vapor de agua a 15, 25 y 35 °C en muestras secas de biocompuestos de harina de yuca, polvillo de fique y glicerol termo comprimidos; asimismo, determinar el calor isostérico de adsorción a diferentes contenidos de humedad de equilibrio.

MÉTODO

El estudio se desarrolló en materiales biocompuestos obtenidos por termo-compresión, a partir de harina de yuca, polvillo de fique y plastificante (glicerol USP comercial, pureza 99,00 %, Sigma-Aldrich). La harina fue obtenida en un molino de martillos (marca Penagos, TP8) a partir de trozos secos de raíces de yuca de las variedades MPER 183 y CM 4574-7 cultivadas en municipio de Caloto (Cauca, Colombia), posteriormente fue tamizada con juego de tamices (Tyler, Standard Testing Sieve ASTM E-11, USA), con diámetro de malla de 600 μ m. El polvillo de fique seco fue obtenido por molienda y tamizaje de manera similar a la harina. Este material fue suministrado por la empresa Empaques del Cauca de Popayán (Cauca, Colombia).

Materiales biocompuestos

La harina de yuca (HY) el polvillo de fique (PF) y el glicerol (G) con proporción 60, 25 y 15 %, respectivamente, se homogenizaron en una mezcladora industrial (KitchenAid, USA) durante 30 minutos con adición de 60 % de agua (p/p), posteriormente la mezcla fue termo-comprimida a 200°C durante 3 minutos [12].

Isotermas de adsorción

Las muestras termo-comprimidas de 2 cm de largo, 2 cm de ancho y $3,5 \pm 0,2$ mm de espesor, fueron ubicadas en recipientes herméticos que contenían soluciones salinas saturadas de LiCl, CH_3COOK , K_2CO_3 , NaBr, NaCl, KCl y K_2SO_4 proporcionando valores de a_w que variaron entre 0,12-0,98. Los recipientes con las muestras fueron almacenados a 15, 25 y 35°C durante 25 días, posteriormente se determinó gravimétricamente la adsorción de vapor de agua en las muestras [13]. Se realizaron 3 repeticiones en cada experimento.

Modelación de los valores experimentales mediante modelos de sorción

Para el ajuste de los valores experimentales de adsorción de vapor de agua se usaron cinco modelos

Cuadro 1. Modelos empleados para el ajuste de los datos experimentales de las isothermas de adsorción de los bioplásticos

Nombre de modelo	Ecuación del modelo	
GAB	$m = \frac{m_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]}$	(Ec. 1) [14]
Caurie	$m = \exp(a + b a_w)$	(Ec. 2) [15]
Oswin	$m = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b$	(Ec. 3) [16]
Smith	$m = A + B \ln(1 - a_w)$	(Ec. 4) [17]
Henderson	$m = \left(- \frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{1/B}$	(Ec. 5) [18]
Peleg	$m = k_1 (a_w)^{n_1} + k_2 (a_w)^{n_2}$	(Ec. 6) [19]

matemáticos (Cuadro 1), donde “*m*” (CHE), “*m₀*”, “*C*”, “*k*”, “*A*” y “*B*” son parámetros de ajuste de cada modelo, los cuales fueron estimados con el programa Polymath® versión 6,0. Los criterios para determinar el modelo que mejor ajustó los valores experimentales fueron el porcentaje del error medio relativo (MRE) (ecuación 7) y el coeficiente de correlación (R²). Un modelo de sorción se considera aceptable cuando presenta un MRE menor al 10 % [20], y un R² cercano a 1.

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{Me - Mp}{Me} \right| \quad (Ec. 7)$$

Donde “*Me*” y “*Mp*” corresponden a contenido de humedad experimental y predicha respectivamente, y “*N*” es el número de valores experimentales [20,21,22].

Calor isostérico de sorción (Q_{st})

El calor isostérico de sorción (Q_{st}) se determinó usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 8) [23], mediante la pendiente de la gráfica ln(a_w) vs 1/T con T=Temperatura, a un CHE constante.

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right]_m = - \frac{Q_{st}}{R} = - \frac{q_{st} + \lambda}{R} \quad (Ec. 8)$$

Donde q_{st} es el calor isostérico neto de sorción, R es la constante universal de los gases y λ es el calor latente de vaporización del agua pura, que se calculó

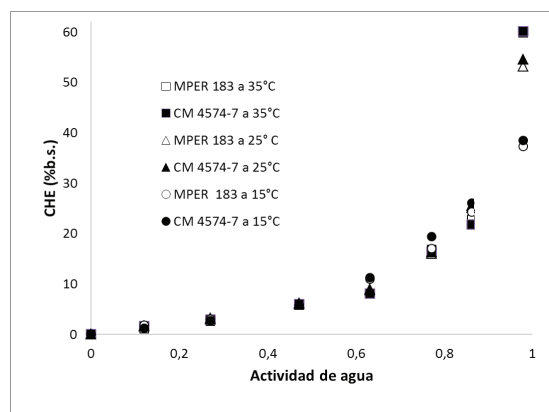
para una temperatura fija de 25°C correspondiente al promedio de 15, 25 y 35°C.

RESULTADOS

Isotermas de adsorción

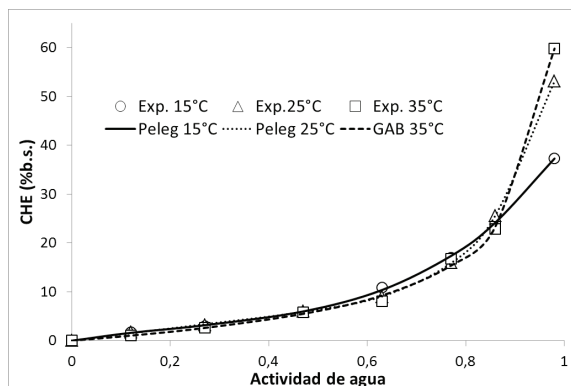
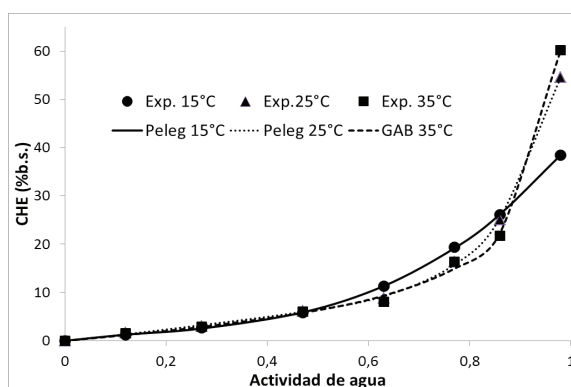
Los valores experimentales de adsorción de vapor de agua de los materiales biocompuestos elaborados con harina de dos variedades de yuca se presentan en la figura 1. No se presentó un punto de inflexión en ninguna isoterma a bajos valores de a_w, por consiguiente son de tipo III de acuerdo a la clasificación de Brunauer [24]. Comportamiento similar fue encontrado en isotermas de bioplásticos elaborados con harina de yuca de las variedades CM 7951 y MBRA 383 a 35°C [3], y películas de almidón- gluten-celulosa [25].

Se observó en todas las figuras que las muestras de bioplástico presentaron alta capacidad de retención de agua para valores superiores a 0,3 de a_w; este comportamiento puede explicarse por los cambios estructurales debidos al tipo de proceso aplicado y a la composición del material. Es posible que el proceso de termo-compresión haya provocado cambios estructurales asociados a la disminución de regiones de cristalinidad presentes en el almidón de la harina de yuca, ocasionando un incremento de los puntos activos de sorción de agua en la fase sólida del material, similar comportamiento se presentó en bioplásticos amiláceos en los cuales se incrementó la higroscopicidad de las muestras por efecto de la extrusión [26].

Figura 1. Adsorción experimental de los biocompuestos

Por otro lado las harinas de estas dos variedades de yuca contienen 93 % de almidón expresado en base seca [12], el cual, por su carácter polar contribuye también a la formación de centros activos de adsorción de vapor de agua en los biocompuestos estudiados. Estos sitios activos se forman principalmente en las uniones de los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua y los grupos hidroxilo del almidón [27].

Según Van den Berg y Bruin [28], las isotermas de sorción se pueden dividir en tres zonas, 1 (a_w : 0-0,22), 2 (a_w : 0,22-0,73) y 3 (a_w : 0,73 – 1,0); de acuerdo a esta división en la figura 1 se observa que los materiales adsorbieron menor contenido de agua en la zona 1, mientras que en las zonas 2 y 3 se presentó un incremento exponencial de adsorción de humedad, lo que puede relacionarse con el carácter hidrofílico de la mayor parte de componentes que forman el biocompuesto (harina de yuca, glicerol y fibra de fique) favoreciendo las interacciones entre los grupos afines al agua en la formación de centros activos de adsorción. De otro lado, la molécula de almidón posee regiones cristalinas y amorfas, siendo las primeras resistentes a la penetración de solventes, mientras que las amorfas no; sin embargo, el hinchamiento del biopolímero por causa de la adsorción exponencial de humedad, reduce la cristalinidad de dichas moléculas generando así mayor disponibilidad de grupos polares y consecuentemente incrementando la posibilidad de sitios activos de sorción [29]. La adsorción de agua a valores altos de a_w está influenciada por el tipo de estructura del material, composición y tratamientos precedentes [30]; estos últimos están relacionados con procesos de calentamiento, secado, entre otros. En este sentido, la técnica de termo-compresión utilizada

Figura 2. Modelación, muestras variedad MPER 183**Figura 3.** Modelación, muestras variedad CM 4574-7

para obtener los biocompuestos, implica altas temperaturas y presiones, generando consecuentemente variaciones estructurales en el material asociadas al incremento de los sitios disponibles para la adsorción de vapor de agua. Włodarczyk-Stasiak y Jamroz [26], reportaron que las altas temperaturas del proceso de extrusión usado para obtener bioplásticos amiláceos incrementan los sitios de adsorción del producto.

Las figuras 2 y 3 muestran la comparación entre los valores experimentales de adsorción de vapor de agua y los modelados para los biocompuestos elaborados con harina de yuca de la variedad MPER 183 y CM 4574-7 respectivamente, apreciándose el buen ajuste de los modelos en todo el intervalo de actividad de agua. El ANOVA en ambas variedades de yuca no evidenció un efecto significativo ($p > 0,05$) de la temperatura sobre el CHE a valores inferiores de a_w de 0,85, a pesar que se aprecia una ligera disminución de CHE con el incremento de la temperatura entre 0,5 y 0,85.

En general este resultado indica que no existe dependencia del CHE con la temperatura. Para valores superiores a 0,85 ocurre un efecto contrario evidenciándose un efecto significativo ($p < 0,05$) de la temperatura sobre el CHE, presentándose un entrecruzamiento. Este entrecruzamiento ha sido reportado en estudios de adsorción de agua en almidón de yuca [31, 32] y se puede explicar por la influencia de la temperatura en los cambios físicos y químicos de las moléculas que conforman el biocompuesto, afectando su estructura y por consiguiente los procesos de adsorción [33].

Por otra parte, en los procesos de gelatinización de almidón, se ha reportado que el incremento de la temperatura genera el hinchamiento gradual de los grá-

nulos de almidón debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas, las cuales permiten una ganancia progresiva del agua [34]; con base en esta afirmación es probable que con el aumento de la temperatura y de la a_w se solubilicen algunas fracciones amorfas de la molécula de almidón favoreciendo la formación de sitios activos de adsorción y en consecuencia ganancia de agua.

Con respecto a la influencia del tipo de variedad de yuca sobre el CHE, no se evidenció un efecto significativo ($p > 0,05$), (figura 1).

El cuadro 2 muestra parámetros y criterios de ajuste (MRE y el R^2) de los valores experimentales de ad-

Cuadro 2. Parámetros de ajuste para los modelos de adsorción de agua en los biocompuestos

Modelo	Parámetro	15°C		25°C		35°C	
		MPER 183	CM 4574-7	MPER 183	CM 4574-7	MPER 183	CM 4574-7
GAB	m_0	5,8081	7,2357	3,5042	7,0599	3,4883	6,31414
	C	1,6376	1,5556	1,6084	1,0206	1,4136	0,9561
	K	0,7437	0,7267	0,8783	0,8995	0,9165	0,9305
	MRE	8,6800	9,3600	10,9200	9,3400	4,6000	7,2100
	R^2	0,9987	0,9992	0,9987	0,9991	0,9986	0,9985
Caurie	A	0,0500	0,1700	-1,2900	-1,4300	-2,2100	-2,4300
	B	3,6300	3,5600	5,3600	5,5300	6,4100	6,6300
	MRE	3,9800	11,1900	25,2900	26,4100	33,7400	37,4100
	R^2	0,9986	0,9971	0,9916	0,9904	0,9842	0,9796
Oswin	A	9,3900	10,0000	8,6800	8,5700	7,7700	7,5600
	B	0,3600	0,3600	0,4700	0,4700	0,5200	0,5300
	MRE	46,7000	74,6700	32,210	32,8700	37,5400	22,7100
	R^2	0,9365	0,9142	0,9793	0,9826	0,9909	0,9943
Smith	A	0,8200	0,8000	-1,7800	-2,0400	-3,2500	-3,1900
	B	-9,9200	-10,4900	-13,6800	-14,8700	-15,1900	-15,1100
	MRE	13,2100	25,7300	23,4600	25,2100	44,4800	40,5300
	R^2	0,9772	0,9630	0,9896	0,9887	0,9764	0,9703
Henderson	A	0,0940	0,0910	0,0830	0,0820	0,0800	0,0800
	B	1,0350	1,0100	0,9200	0,9100	0,8900	0,8900
	MRE	10,9700	14,130	16,7900	19,0900	37,2800	29,5400
	R^2	0,9749	0,9610	0,9837	0,9813	0,9607	0,9550
Peleg	k1	8,4700	4,7900	11,9100	13,4000	21,6600	19,9900
	k2	31,5400	36,0800	48,3200	48,9300	50,8900	53,9300
	n1	0,7800	0,6400	0,9600	1,0800	1,7700	1,5900
	n2	4,2200	3,3200	7,5900	8,2500	13,2900	13,8600
	MRE	3,1000	2,0600	2,4500	4,5100	13,6300	13,0800
	R^2	0,9995	0,9999	0,9999	0,9996	0,9978	0,9975

Todos los datos presentaron variación inferior a 2 DE (Desviación estándar).

sorción de vapor de agua en los distintos modelos de sorción. El modelo de Peleg fue el de mejor ajuste de los valores experimentales de CHE a 15, y 25°C, mientras que el modelo de GAB fue el mejor a 35°C. Estos ajustes evidencian valores altos de R^2 ($>0,996$) y MRE menores del 10 %. El modelo de Oswin fue el más deficiente por presentar valores altos de MRE entre 22,71 y 74,67 y R^2 más lejanos de 1.

El modelo de GAB tiene la ventaja de suministrar valiosa información sobre el comportamiento de adsorción de agua mediante los parámetros " m_0 ", C y K . El primero representa el contenido de humedad de la monocapa, que es la primera capa de agua que se forma sobre la superficie adsorbente y es de gran interés por ser considerado el valor óptimo en el cual el producto es más estable durante el almacenamiento.

Los valores de " m_0 " de las muestras evaluadas variaron entre 3,49 y 7,24 % b.s., lo que concuerda relativamente con otros resultados reportados en almidón de yuca entre 4,5 y 12,7 % b.s. [31], almidón de yuca nativo y modificado entre 5,1 % a 10,7 % b.s. [35], nanocompuestos biodegradables elaborados con almidón de papa entre 7,5 a 9 % b.s. [36], películas de almidón de yuca reforzadas con fibra de celulosa entre 5,8 y 8,7 % b.s [37], empaques de alimentos basados en almidón elaborados por moldeo-compresión entre 4,5 a 6,9 % [38], y bandejas moldeadas elaboradas con fibras entre 4,18 y 5,33 % b.s. [39].

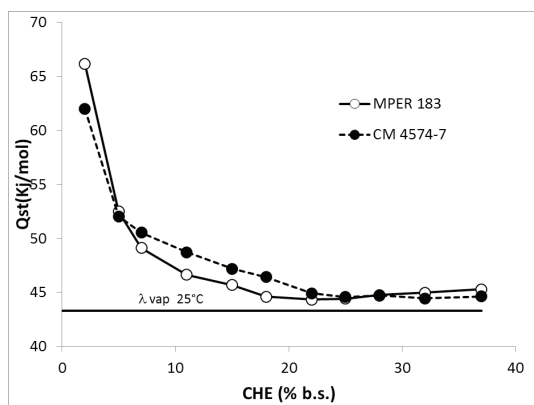
El ANOVA mostró que los factores "variedad de yuca" y "temperatura" influyeron significativamente ($p < 0,05$) sobre m_0 , evidenciando que la variedad CM 4574-7 presentó los mayores valores que variaron desde 6,3141 hasta 7,2357 g agua/g ms, mientras que los de MPER 183 variaron desde 3,4883 hasta 5,8081 g agua/g ms; estos mayores valores se deben posiblemente al mayor índice de absorción de agua y poder de hinchamiento de la variedad CM 4574-7 [12]. Con respecto a la temperatura puede notarse en ambas variedades que " m_0 " decreció con el aumento de la temperatura, lo que indica que es dependiente de la temperatura en las condiciones del proceso evaluadas. Esta disminución de " m_0 " se debe posiblemente a que al incrementarse la temperatura se alteran los niveles de energía de las moléculas de agua, propiciando la liberación de sus sitios activos de sorción, y en consecuencia se disminuye su CHE [40].

En cuanto a los parámetros de " C " (constante de *Guggenheim*) y k del modelo GAB (Cuadro 2), se nota que

C fue mayor a 1 en la mayoría de los casos, indicando que no hay diferencia entre el comportamiento de las moléculas de la monocapa y las de la multicapa [41]. Cuanto mayor es el valor de " C ", más fuertes son los enlaces del agua en la monocapa [41], por consiguiente las muestras elaboradas con harina de yuca de la variedad MPER 183 presentaron mayor fuerza de enlaces. No obstante, estas fuerzas no son mayores a los valores de " C " encontrados en harina de yuca ($16 \leq C \leq 26$) [9], bandejas moldeadas elaboradas con fibras ($15 \leq C \leq 200$) [39], empaques de alimentos basados en almidón elaborados por moldeo-compresión ($8 \leq C \leq 10$) [38], nanocompuestos de almidón y arcillas ($3,4 \leq C \leq 10,2$) [36]. Del mismo modo, el parámetro " C ", también permite relacionar la forma o clasificación de las isothermas de adsorción, así, cuando $C > 2$ se indica que existe punto de inflexión en la curva (típico de la forma sigmoidea forma de "S" en la clasificación II) [42], cuando $C < 2$ la isoterma es tipo III indicando que no hay punto de inflexión en la curva, por consiguiente como se afirmó anteriormente se corrobora en este trabajo que todas las isothermas son de tipo III.

Con respecto al parámetro " k ", se observa que los valores fueron inferiores a la unidad variando entre 0,7267 y 0,9305, lo que significa que las moléculas de agua que se encuentran después de la monocapa no están estructuradas en una multicapa y que su comportamiento es similar a las moléculas de la fracción líquida [41]. Por lo anterior, podría afirmarse que probablemente la adsorción de los biocompuestos está constituida principalmente por una sola capa en la superficie del material, y las multicapas existentes probablemente son débiles e inestables.

Figura 4. Q_{st} de los biocompuestos en función de CHE



Calor isostérico de sorción

El calor isostérico de sorción (Q_{st}) llamado también entalpía diferencial constituye la energía existente en las interacciones agua-material adsorbente. En la figura 4, se representa el comportamiento de Q_{st} frente al CHE, apreciándose que Q_{st} disminuye con el incremento del contenido de humedad de equilibrio, lo cual indica que la fuerza de unión entre el agua y la superficie del biocompuesto es mayor a valores bajos de CHE (monocapa), debido a que los sitios polares altamente activos están ocupados por la primera capa de moléculas de agua representando alta energía en la interacción molecular [8].

De otra manera se puede decir que con el aumento de la humedad se disminuye el Q_{st} con tendencia a igualar el valor del calor de vaporización del agua pura (λ), lo que indica presencia de agua libre en la muestra. Esta disminución de Q_{st} significa reducción de la energía de unión entre las moléculas de agua y la fase sólida del biocompuesto, debido a la disminución de los sitios activos en la superficie del material. Puede notarse a bajos valores de CHE, que las muestras elaboradas con harina de yuca de la variedad MPER 183 mostraron mayor Q_{st} que las muestras de CM 4574-7, lo que significa que las moléculas de agua presentan mayor energía de unión con el sustrato del material biopolimérico. Este resultado confirma lo afirmado anteriormente en el análisis del parámetro "C" del modelo GAB. Los valores de Q_{st} fueron relativamente similares a los reportados en otros productos amiláceos [43,44].

CONCLUSIONES

Las variedades de yuca CM 4574-7 y MPER 183, no influenciaron significativamente ($p > 0,05$) el comportamiento de adsorción de vapor de agua de los biocompuestos, mientras que el factor temperatura de almacenamiento presentó diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en valores de actividad de agua superiores a 0,85. El modelo de Peleg presentó el mejor ajuste de los valores experimentales de adsorción de las muestras de biocompuestos a 15 y 25°C, mientras que el modelo GAB fue más apropiado a 35°C. Los calores isostéricos de sorción en los biocompuestos elaborados con las dos variedades de yuca disminuyeron con el incremento del CHE, lo cual significa que Q_{st} es dependiente del contenido de humedad de equilibrio.

La ganancia de humedad de las muestras evaluadas es alta para su aplicación en el campo de los empaques alimentarios, por lo que se requiere continuar las investigaciones hacia la disminución de adsorción de agua del bioplástico obtenido.

REFERENCIAS

- [1] MENESES, J., CORRALES, M. y VALENCIA, M. Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón de yuca. *Revista EIA*, 8, 2007, p. 57-67.
- [2] MERCHÁN, J., BALLESTEROS, D., JIMÉNEZ, I., MEDINA, J. y ÁLVAREZ, O. Estudio de la biodegradación aerobia del almidón termoplástico (TPS). *Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, S1 (1), 2009, p. 39-44.
- [3] NAVIA, D., AYALA, A. y VILLADA, H. Isotermas de adsorción de bioplásticos de harina de yuca moldeados por compresión. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 9 (1), 2011, p. 77-87.
- [4] LUNA, G., VILLADA, H. y VELASCO, R. Figue fiber reinforced thermoplastic starch of cassava: preliminary. *Dyna*, 76 (159), 2009, p. 145-151.
- [5] LEE, S. and WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites: Part A*, 37 (1), 2006, p. 80-91.
- [6] MA, X., YU, Y. and KENNEDY J. Studies on the properties of natural fibers reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62 (1), 2005, p. 19-24.
- [7] MARTINS, I., MAGINA, S., OLIVEIRA, L., FREIRE, C., SILVESTRE, A., NETO, C. and GANDINI, A. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology*, 69 (13), 2009, p. 2163-2168.
- [8] MOREIRA, R., CHENLO, F., TORRES, M.D. and VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, 88 (4), 2008, p. 514-521.
- [9] AYALA, A.A. Estimación de las isotermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 9 (1), 2011, p. 88-96.
- [10] AYALA, A.A., SERNA L. and RODRIGUEZ, G. Moisture adsorption isotherms in yellow pitahaya (*Selenicereus megalanthus*). *Dyna*, 78 (170), 2011, p. 7-14.

- [11] MCMINN, W. and MAGEE, T. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60 (2), 2003, p.155–157.
- [12] NAVIA, D. Desarrollo de un material para empaques de alimentos a partir de harina de yuca y fibra de fique [Tesis de Maestría]. Cali (Colombia): Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, 2011, 124 p.
- [13] WOLF, W., SPIESS, W.E.L. and JUNG, G. En: *Properties of water in foods. Standardization of Isotherm Measurements (Cost-Project 90 and 90 Bis)*. 1 ed. Dordrecht (Netherlands): Martinus Nijhoff Publishers, 1985, p. 661-679.
- [14] VAN DEN BERG, C. En: *Properties of water in foods. Development of B.E.T. like models for sorption of water on foods, theory and relevance*. 1 ed. Dordrecht (Netherlands): Martinus Nijhoff Publishers, 1985, p.119-131.
- [15] CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 5, 1970, p. 301–307.
- [16] OSWIN, C. The kinetics of package life III. The Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65, 1946, p. 419–421.
- [17] SMITH, S. The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69 (3), 1947, p. 646-651.
- [18] HENDERSON, S. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33, 1952, p. 29-32.
- [19] PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16, 1993, p. 21-37.
- [20] LOMAURO, C., BAKSHI, A. and LABUZA, T. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, 18, 1985, p. 111–117.
- [21] SAMAPUNDO, S., DEVLIEGHIERE, F., MEULENAER, B., ATUKWASE, A., LAMBONI, Y. and DEBEVERE J. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering*, 79 (1), 2007, p. 168-175.
- [22] TOĞRUL, H. and ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, 43 (3), 2007, p. 252-264.
- [23] RIZVI, S. En: *Engineering properties of foods. Thermodynamic properties of food in dehydration*. 3 ed. Boca Raton (United States): Taylor & Francis, 2005, p. 239–326.
- [24] RUTHVEN, D. En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Adsorption, Fundamentals*. 1 ed. New York (United States): John Wiley & Sons, Inc., 2001, 866 p.
- [25] CHEN, C. and LAI, L. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids*, 22 (8), 2008, p. 1584-1595.
- [26] WLODARCZYK-STASIAK, M. and JAMROZ, J. Analysis of sorption properties of starch–protein extrudates with the use of water vapour. *Journal of Food Engineering*, 85 (4), 2008, p. 580-589.
- [27] CLADERA-OLIVERA, F., FERREIRA, L., ZAPATA, C. and PETTERMANN, A. Modeling water adsorption isotherms of pinhão (araucaria angustifolia seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *Journal of Food Process Engineering*, 34 (3), 2009, p. 826-843.
- [28] VAN DEN BERG, C. and BRUIN, S. En: *Water Activity: Influence on Food Quality. Water activity and its estimation in food systems*. 1 ed. New York (United States): Academic Press, 1981, p. 147–177.
- [29] AL-MUHTASEB, A., MCMINN, W. and MAGEE, T. Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 2004, p. 297-307.
- [30] CHUZEL, G. and ZAKHIA, N. Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged shelf-life. *International Journal of Food Science and Technology*, 26, 1991, p. 583-593.
- [31] PERDOMO, J., COVA, A., SANDOVAL, A., GARCÍA, L., LAREDO, E. and MÜLLER, A. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76 (2), 2009, p. 305-313.
- [32] RHIM, J. and LEE, J. Thermodynamic analysis of water vapor sorption isotherms and mechanical properties of selected paper-based food packaging materials. *Journal of Food Science*, 74 (9), 2009, p. E502-E511.
- [33] PÉREZ-ALONSO, C., BERISTAIN, C., LOBATO-CALLEROS, C., RODRÍGUEZ-HUEZO, M. and VERNON-CARTER, E. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77 (4), 2006, p. 753–760.

- [34] HERNÁNDEZ, M., TORRUCO, J., CHEL L. y BE-TANCUR, D. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28 (3), 2008, p. 718-726.
- [35] COVA, A., SANDOVAL, A., BALSAMO, V. and MÜLLER, A. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 81 (3), 2010, p. 660-667.
- [36] ZEPPA, C., GOUANVÉ, F. and ESPUCHE, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 112 (4), 2008, p. 2044-2056.
- [37] MÜLLER, C., YAMASHITA, F. and LAURINDO, J. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, 72 (1), 2009, p. 82-87.
- [38] TSIAPOURIS, A. and LINKE, L. Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. *Starch/Stärke*, 52 (2-3), 2000, p. 53-57.
- [39] SØRENSEN, G. and HOFFMANN J. Moisture sorption in moulded fibre trays and effect on static compression strength. *Packaging Technology Science*, 16 (4), 2003, p. 159-169.
- [40] PALIPANE, K. and DRISCOLL, R. Moisture sorption characteristics of inshell macadamia nuts, *Journal of Food Engineering*, 18 (1), 1993, p. 63-76.
- [41] QUIRIJNS, E., BOXTEL, A., LOON, W. and STRATTEN, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85 (11), 2005, p. 1805-1814.
- [42] MARTÍNEZ, A., ANDRÉS, A., CHIRALT, A. y FITO P. *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. 1 ed. Valencia (España): Universidad Politécnica de Valencia, 1998, 369 p.
- [43] KAYA, S. and KAHYAOGU, T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71 (2), 2005, p. 200-207.
- [44] AL-MUHTASEB, A., MCMINN, W. and MAGEE, T. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, 62 (2), 2004, p. 135-142.