

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE BIPLÁSTICOS DE HARINA DE YUCA MOLDEADOS POR COMPRESIÓN

ADSORPTION ISOTHERMS OF CASSAVA FLOUR BIOPLASTICS COMPRESSION MOLDED

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE FARINHA DE MANDIOCA BIPLÁSTICOS MOLDADAS POR COMPRESSÃO

DIANA P. NAVIA^{1*}, ALFREDO AYALA A², HÉCTOR S. VILLADA³

PALABRAS CLAVE:

Adsorción, Moldeo por compresión, Yuca, Biopolímeros.

KEYWORDS:

Adsorption, Compression molding, Cassava, Biopolymers.

PALAVRAS-CHAVE:

Adsorção, Moldagem por compressão, Mandioca, Biopolímeros

RESUMEN

Se evaluó la adsorción de agua y el calor isostérico de bioplásticos elaborados con harina de dos variedades de yuca (CM 7951-5 y MBRA 383), polvillo de fique y glicerol con la técnica de moldeo por compresión. Las isothermas de adsorción de las muestras poliméricas se realizaron a 15, 25, y 35°C en valores de actividad de agua que variaron entre 0.12 y 0.98, usando un método gravimétrico. Los valores experimentales de adsorción de agua fueron ajustados usando los modelos de GAB, Caurie, Oswin, Smith, Henderson y Peleg. El calor isostérico de adsorción (Qst) se determinó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los resultados mostraron que el modelo de Peleg se ajustó adecuadamente a valores experimentales de adsorción a 15, 25 y 35°C en las muestras elaboradas con la variedad CM 7951-5 y a 15 y 25°C para la variedad MBRA 383, mientras que el modelo de GAB fue a 35°C para MBRA 383. El calor isostérico de sorción disminuyó con el incremento en el contenido de humedad de equilibrio alcanzándose un valor máximo de 87 KJ/mol y 78 KJ/mol y un mínimo de 44.6 KJ/mol y 44.5 KJ/mol en las muestras elaboradas con CM 7951-5 y MBRA 383 respectivamente.

Recibido para evaluación: 8 de Febrero de 2011. **Aprobado para publicación:** 13 de Marzo de 2011

1. Ing. Agroindustrial, Estudiante de Maestría y Doctorado en Ingeniería de Alimentos, Universidad del Valle. Docente Departamento de Agroindustria, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad del Cauca. Popayán-Colombia.
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: dnavia@unicauca.edu.co

ABSTRACT

Water adsorption and isosteric heat were evaluated in biopolymers made from flour of two varieties of cassava (CM 7951-5 and MBRA 383), fique dust and glycerol by compression molding technique. The adsorption isotherms of polymeric samples were performed at 15, 25, and 35°C in a water activity range of 0.12 to 0.98, using a gravimetric method. The adsorption experimental data were adjusted using the GAB, Caurie, Oswin, Smith, Henderson and Peleg models. The sorption isosteric heat (Q_{st}) was determined with Clausius-Clapeyron equation. The results showed that the Peleg model was adjusted appropriately to experimental values of adsorption at 15, 25 and 35°C in the samples prepared with the variety CM 7951-5 and 15 and 25°C for the variety MBRA 383, while the GAB model was at 35°C for MBRA 383. Isosteric heat of sorption decreased with increase in equilibrium moisture content finding the maximum in 87Kj/mol and 78 Kj/mol, and minimum in 44.6 Kj/mol and 44.5 Kj/mol in samples made with CM 7951-5 y MBRA 383 respectively.

RESUMO

Avaliou-se a absorção de água e calor isostérico de adsorção de bioplástico à base de farinha de duas variedades de mandioca (CM 7951-5 e MBRA 383), pó de sisal e glicerol com a técnica de moldagem por compressão. As isotermas de adsorção das amostras do polímero foram avaliadas aos 15, 25 e 35°C em um intervalo de atividade de água de 0.12 a 0.98, usando um método gravimétrico. Os dados experimentais de adsorção de água foram ajustados usando os modelos de GAB, búzios, Oswin, Smith, Henderson e Peleg. Isostérico calor de adsorção (Q_{st}) foi determinada pelo Clausius-Clapeyron. Os resultados mostraram que o modelo de Peleg foi devidamente ajustada aos valores experimentais de adsorção, 15, 25 e 35°C nas amostras preparadas com a variedade CM 7951-5 e 15 e 25°C para a variedade MBRA 383, enquanto o modelo de GAB foi a 35°C por MBRA 383. Calor isostérico de sorção diminuiu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio foi encontrado um valor máximo de 87 kJ/mol e 78 kJ/mol, e mínima de 44,6 kJ/mol e 44,5 kJ/mol em amostras preparadas com o CM 7951-5 e MBRA 383, respectivamente.

Nomenclatura	m_0 contenido de humedad de la monocapa (%b.s.)
a, b parámetros modelos Caurie y Oswin	n_1, n_2 parámetros modelo Peleg
actividad de agua	Q_{st} calor isostérico de sorción (J/mol)
A, B parámetros modelos Smith y Henderson	Q_{st} calor isostérico neto de sorción (KJ/mol)
C parámetro modelo GAB	R constante universal de los gases (8.314 J/molK)
k parámetro modelo GAB	R^2 coeficiente de correlación
k_1, k_2 parámetros modelo Peleg	T temperatura (K)
CHE contenido de humedad de equilibrio (%b.s.)	λ calor de vaporización del agua pura (KJ/mol)

INTRODUCCIÓN

El uso de materias primas renovables como alternativa para la elaboración de plásticos biodegradables se ha convertido en un tema de interés en la actualidad teniendo en cuenta los inconvenientes ambientales que causan los materiales obtenidos de fuentes fósiles, los cuales generan dificultad al momento de su disposición final [1].

Los bioplásticos son materiales con propiedades similares a las de los plásticos convencionales y se obtienen a partir de recursos naturales como el maíz, trigo, soya, papa, yuca entre otros. A partir de estos productos naturales se extraen biopolímeros (polisacáridos, proteínas y fibras) los cuales se mezclan con plastificantes y otros aditivos que permiten la formación del bioplástico [2]. A partir de la yuca fresca puede obtenerse harina; inicialmente se lavan las raíces, se

cortan y secan, posteriormente se muelen los trozos secos de yuca con o sin cascara, y por último se tamiza la harina obtenida [3]. La harina de yuca es una materia prima viable y asequible para la obtención de bioplásticos por su alto contenido en almidón. Los bioplásticos son materiales que se usan en el desarrollo de bolsas, platos, vasos, peines y maquinas de afeitar, entre otros productos biodegradables [4]. Además, los materiales basados en almidón pueden termoplastificarse en presencia de calor, agua y/o plastificantes y convertirse en materiales flexibles como láminas, o semirrígidos como contenedores vasos o platos [2], usando técnicas como el moldeo por compresión. Entre las materias primas complementarias para elaborar los materiales termoplásticos biodegradables se encuentran los plastificantes y las fibras. Los plastificantes más usados para lograr la plastificación del almidón son polioles como el glicerol, manitol, sorbitol [5, 6, 7, 8]. Los bioplásticos semirrígidos son usualmente reforzados con fibras naturales como el fique, sisal, lino, bambú, y yute para mejorar el soporte de carga del material [9].

Sin embargo, la característica hidrofílica del almidón, los plastificantes, fibras y otros componentes usados, hace que los productos elaborados presenten baja resistencia a la humedad comprometiendo sus características funcionales y limitando posibles aplicaciones industriales. Las interacciones entre el agua y los biopolímeros son de gran importancia por su influencia en el comportamiento y propiedades del material, como el esfuerzo mecánico y estabilidad en el almacenamiento [10].

El conocimiento de la relación entre la actividad de agua (a_w) y el contenido de humedad de equilibrio (CHE), en distintos materiales, es elemental para entender los cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas que pueden ocurrir durante el almacenamiento, el procesamiento y la transformación [11]. Las isotermas de sorción (adsorción ó desorción) relacionan la a_w y el CHE a una temperatura constante y permiten determinar las condiciones óptimas de almacenamiento y el comportamiento frente a la humedad bajo condiciones específicas. Cuando las isotermas se evalúan a diferentes temperaturas, se puede obtener información sobre las propiedades termodinámicas como el calor isostérico de sorción (Q_{st}) cuyo valor indica la fuerza de enlace o de unión entre las moléculas de agua y la superficie del adsorbente [12], e igualmente permite obtener información sobre la estabilidad física, química y microbiológica del material evaluado [13].

Dada la importancia de estas interacciones agua-producto, el objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente las isotermas de adsorción de vapor de agua a diferentes temperaturas en muestras de biopolímeros de harina de yuca, polvillo de fique y glicerol moldeados por compresión y evaluar el calor isostérico de adsorción.

MÉTODO

Materia prima

Las raíces de yuca fueron cultivadas en el municipio de Caloto, Departamento de Cauca - Colombia.

Harina de yuca

Fue obtenida de la molienda en molino de martillos (marca Penagos, TP8) de trozos secos de raíces de yuca de las variedades CM 7951-5 y MBRA 383, posteriormente fue tamizada con juego de tamices (Tyler, Standard Testing Sieve ASTM-11, USA).

Plastificante

Glicerol USP comercial, pureza 99.00%, Sigma-Aldrich®.

Polvillo de fique

El polvillo seco fue molido en molino de martillos (marca Penagos, TP8) y tamizado usando un juego de tamices (Tyler, Standard Testing Sieve ASTM-11, USA). Este material fue suministrado por la empresa Empaques del Cauca (Popayán, Cauca, Colombia).

Muestras de bioplásticos

La harina de yuca (HY) el polvillo de fique (PF) y el glicerol (G) se mezclaron en proporción 0.6:0.25:0.15. Cada mezcla se homogenizó en mezcladora industrial (KidchanAid, USA) durante 30 minutos con adición del 60% de agua (p/p), posteriormente se moldeó por compresión a 200°C durante 3 minutos.

Isotermas de adsorción

Los valores experimentales de contenido de humedad de adsorción de las muestras de bioplásticos fueron

obtenidos por el método gravimétrico Cost 90. Se emplearon siete soluciones salinas saturadas (LiCl, CH3COOK, K2CO3, NaBr, NaCl, KCl y K2SO4) con actividades de agua que variaron entre 0.12-0.98. Las muestras de 2cm de largo, 2cm de ancho y 3.5±0.2mm de espesor se colocaron en desecadores de vidrio que contenían soluciones salinas, posteriormente se sellaron herméticamente y se almacenaron durante cinco semanas a 15, 25, y 35°C hasta peso constante (método gravimétrico, Cost 90) [14].

Para determinar el mejor ajuste de los valores experimentales del CHE se emplearon seis modelos matemáticos GAB, Oswin, Smith, Caurie, Henderson y Peleg. Se usó el programa Polymath 6.0 (2004) para estimar los parámetros de cada modelo de adsorción mediante regresión no lineal. Para determinar el mejor ajuste de los valores experimentales en los diferentes modelos, se usaron las ecuaciones 1 y 2 que corresponden a MRE (Error medio relativo) y RMSE (Raíz del error cuadrático medio), respectivamente.

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

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

(Ec. 1)

Donde Me y Mp corresponden a los valores de contenido de humedad experimental y predicha respectivamente y N es el número de valores experimentales.

Un modelo (ver tabla 1) se considera aceptable cuando el valor de MRE es menor al 10% [15, 16, 17].

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Xexp - Xcal)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Xexp - Xcal)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

(Ec. 2)

Donde Xexp y Xcal corresponden a los valores de contenido de humedad experimental y predicha respectivamente y N es el número de valores experimentales.

Calor isostérico de sorción (Q_{st})

El calor isostérico de sorción (Q_{st}) o entalpía diferencial indica una medida de la fuerza de enlace o de unión entre las moléculas de agua y la superficie del sustrato del alimento, y es mayor que el calor latente de vaporización del agua pura a una temperatura dada [18, 19]. La relación Q_{st} - λ es llamada calor isostérico neto de sorción (q_{st}) que se define como la diferencia entre el calor isostérico y el calor latente de vaporización del agua pura (λ) a una temperatura fija; esta temperatura fue 25 °C correspondiente al promedio de 15, 25 y 35 °C.

El calor isostérico de sorción (Q_{st}) se determinó usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ec. 3) [20],

Tabla 1. Modelos empleados para el ajuste de los datos experimentales de las isotermas de adsorción de los bioplásticos

Nombre de modelo	Ecuación del modelo
GAB (Van den Berg, 1985)	$m = \frac{m_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]}$ (Ec. 4) [51]
Caurie (Caurie, 1970)	$m = \exp(a + b a_w)$ $m = \exp(a + b a_w)$ (Ec. 5) [52]
Oswin (Oswin, 1946)	$m = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b$ $m = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b$ (Ec. 6) [53]
Smith (Smith, 1947)	$m = A + B \ln(1 - a_w)$ $m = A + B \ln(1 - a_w)$ (Ec. 7) [54]
Henderson (Henderson, 1952)	$m = \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{\frac{1}{B}}$ $m = \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{\frac{1}{B}}$ (Ec. 8) [55]
Peleg (Peleg, 1993)	$m = k_1(a_w)^{n_1} + k_2(a_w)^{n_2}$ $m = k_1(a_w)^{n_1} + k_2(a_w)^{n_2}$ (Ec. 9) [56]

mediante la pendiente de la gráfica $\ln(a_w)$ vs $1/T$ a un contenido de humedad de equilibrio constante.

$$\left[\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{CHE} = -Q_{RR}^{st} = -Q_{RR}^{st} \quad |_{CHE} \text{ (Ec. 3)}$$

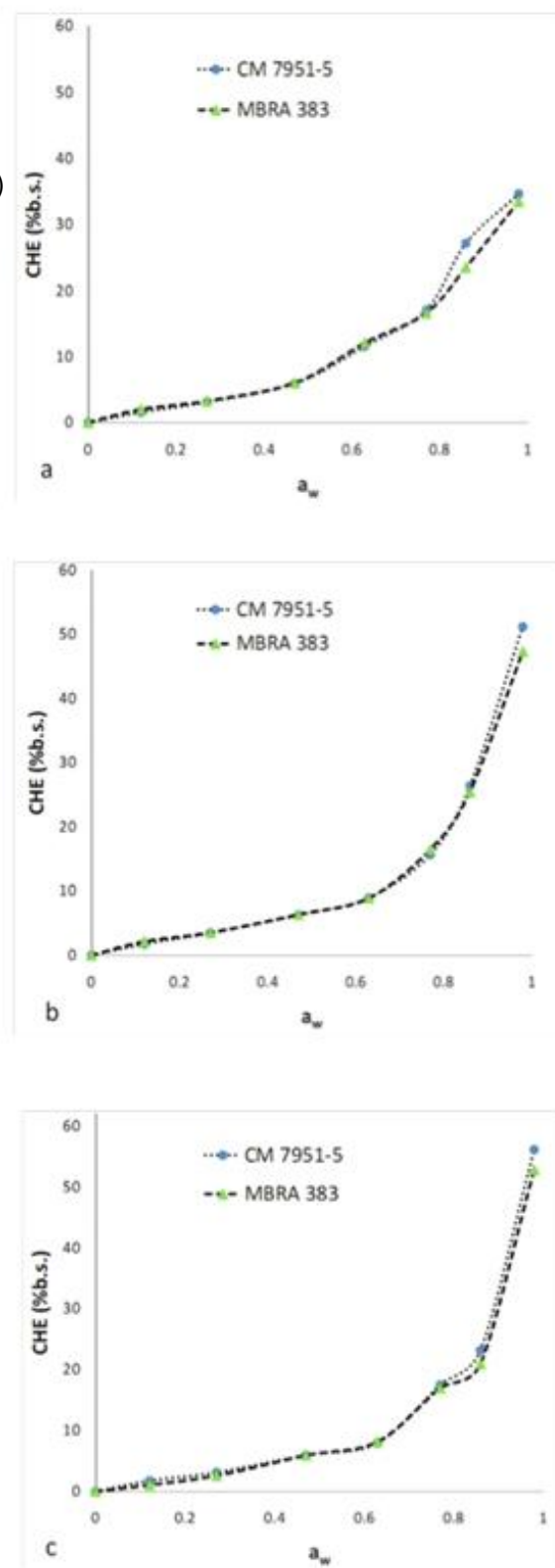
RESULTADOS

Isotermas de adsorción

Los valores experimentales de adsorción en las muestras de bioplásticos de dos variedades de harina de yuca a diferentes temperaturas se presentan en la figura 1. Puede notarse en las figuras 1a y 1b que la forma de las isotermas es de tipo II (sigmoideal), mientras que la figura 1c es de tipo III (no sigmoideal). Estas formas de las isotermas corresponden a la clasificación IUPAC [21] y Brunauer [22]. Las de tipo II presentan una pendiente leve a baja a_w formando un punto de inflexión y un incremento exponencial a alta a_w [23]; este comportamiento es típico en biopolímeros hidrofílicos sensibles al vapor de agua como películas de almidón, gluten y celulosa. Esta característica es frecuente para productos y alimentos ricos en almidón [24, 25, 26, 27, 28, 29], al igual que para fibras naturales [30]. También se han reportado resultados similares en muestras de almidón termoplástico con glicerol [28] y productos amiláceos como harina de maíz y ñame [31, 32]. Las isotermas de tipo III de la figura 1c son convexas al eje de la a_w , no presentando punto de inflexión a valores bajos de a_w [21]. Comportamiento similar en este tipo de isoterma se han reportado en chocolate en polvo [33], fruta en polvo [34] y raíces de bambú [35].

La adsorción de vapor de agua en productos amiláceos ocurre principalmente entre los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua y los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón [37], los cuales se comportan como centros activos de sorción por su condición polar. Puede notarse en las figuras 1a, 1b y 1c que las muestras de bioplástico en las dos variedades de yuca presentaron alta capacidad de retención de agua para valores superiores de 0.3 de a_w . Este comportamiento se puede explicar por los cambios estructurales debido al tipo de proceso aplicado y a la composición del material. Es

Figura 1. Isotermas de adsorción de los bioplásticos elaborados con dos variedades de yuca a 15°C (a), 25°C (b) y 35°C (c).



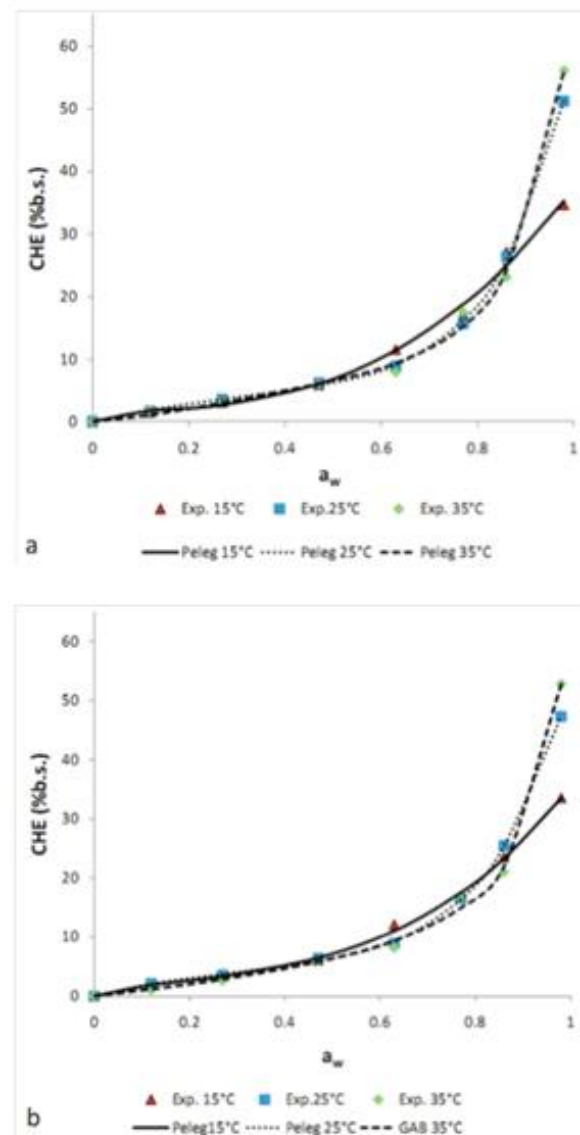
posible que el proceso previo de moldeo-compresión a las muestras, haya provocado cambios estructurales asociados a la disminución de regiones de cristalinidad presentes en el almidón de la harina de yuca,

ocasionando un incremento de los puntos activos de sorción de agua en la fase sólida del material. Las isothermas son clasificadas en 3 zonas [38]: zona 1 (a_w : 0-0.22), zona 2 (a_w : 0.22-0.73) y zona 3 (a_w : 0.73 - 1.0). De acuerdo a esta clasificación, se puede afirmar que en las zonas 2 y 3 de las isothermas de los bioplásticos las moléculas de agua penetran en los poros del material, cuya estructura se encuentra hinchada, ubicándose en los espacios vacíos que aún existen. Las moléculas de almidón contenidas en la harina de yuca poseen regiones cristalinas y amorfas, siendo las primeras resistentes a la penetración de solventes. El hinchamiento del biopolímero reduce la cristalinidad de las moléculas de almidón presentes en el bioplástico provocando mayor disponibilidad de grupos polares y por consiguiente mayor retención de agua en los gránulos de almidón gelatinizados [39]. Investigadores explican que la alta retención de agua de los materiales está influenciada también por el tipo de estructura y composición del material, así como de la aplicación de pretratamientos previos como el calentamiento, secado, pre-gelatinización, que pueden ocasionar pérdida de la cristalinidad del almidón favoreciendo la adsorción de agua [40]. Otros reportaron que el proceso de extrusión influye sobre la estructura de los materiales, provocando incremento de los sitios de adsorción [41].

Con respecto a la composición del material bioplástico, es posible que el glicerol aplicado en la formulación del material haya presentado también influencia en la capacidad de adsorción de agua, debido a su carácter hidrófilo, dando lugar a mayores puntos activos polares en la fase sólida del material.

La figura 2 (a y b) muestra valores de CHE de los materiales bioplásticos en las dos variedades de yuca a diferentes temperaturas. No se evidencia la dependencia del CHE con la temperatura, a pesar que en valores de a_w menores a 0.85 se aprecia una ligera tendencia de disminución de CHE con el incremento de la temperatura. Es evidente el entrecruzamiento de las isothermas alrededor de 0.85 de a_w , por encima de este valor se presenta un efecto contrario con el incremento de la temperatura. Resultados similares se han obtenido en el estudio de adsorción de almidón de yuca [42,

Figura 2. Isothermas de adsorción de dos bioplásticos de variedades de yuca CM 7951-5(a), MBRA 383(b).



43]. La temperatura es un factor clave en los cambios físicos y químicos de las moléculas que conforman el biopolímero, y la naturaleza compleja de su estructura puede verse afectada por el hinchamiento en el proceso de adsorción [44]. La harina de yuca presente en el bioplástico constituye la materia prima con mayor porcentaje (entre 80 y 90% de almidón) y es probable que residuos de glucosa presentes en el almidón como algunas fracciones amorfas libres podrían solubilizarse con el incremento de la a_w y de la temperatura, lo que incrementaría la disponibilidad de sitios activos en el material bioplástico y por consiguiente un aumento

higroscópico. Otra explicación es que el material bioplástico una vez elaborado está parcialmente plastificado por efecto del proceso de moldeo-compresión que con el incremento de la temperatura se aumenta la movilidad de las moléculas y con la presencia de agua, que actúa como plastificante, se genera un volumen libre en la estructura del bioplástico, incrementando los sitios activos y la higroscopicidad.

Con respecto a la influencia del tipo de variedad de yuca y la temperatura sobre el CHE puede notarse en la figura 1 que para valores inferiores a 0.83 de aw no se observa diferencias, mientras que a valores superiores se presenta una leve diferencia entre las variedades, siendo MBRA 383 la que mostró un comportamiento

menos higroscópico. El análisis de varianza indicó que los efectos de las variedades de yuca y la temperatura fueron estadísticamente significativos ($p < 0.05$) sobre el comportamiento de adsorción de agua (CHE).

La tabla 2 muestra parámetros y criterios de ajuste de valores experimentales de adsorción de vapor de agua en los distintos modelos. Se observa que el modelo de Peleg fue el mejor ajuste de los valores experimentales de adsorción (CHE) a 15, 25 y 35°C en las muestras elaboradas con harina de yuca variedad CM7951-5, y a 15 y 25°C en las muestras con MBRA 383; mientras que el modelo de GAB fue a 35°C para las muestras manufacturadas con ésta última variedad. Estos ajustes evidencian valores altos (cerca de la unidad) de

Tabla 2. Parámetros de ajuste para los modelos en muestras de bioplástico hechos de harina de yuca variedad MBRA 383.

Modelo	Parámetro	15°C		25°C		35°C	
		MBRA 383	CM 7951-5	MBRA 383	CM 7951-5	MBRA 383	CM 7951-5
GAB	m_0	8.2274	7.9308	7.0598	7.0294	5.9517	5.7444
	C	1.5047	1.7696	1.1292	1.0174	1.0413	1.1057
	K	0.6838	0.6685	0.8600	0.8856	0.9092	0.9077
	MRE	9.3425	13.7824	13.1161	13.6106	6.6719	10.9146
	RMSE	0.6068	1.1615	0.7819	1.0963	0.9154	0.9032
	R^2	0.9969	0.9904	0.9972	0.9970	0.9968	0.9973
Caurie	A	0.3510	0.3365	-0.7446	-1.0821	-1.7218	8.2253
	B	3.2360	3.3143	4.6796	5.1063	5.7759	0.4966
	MRE	4.3251	10.3234	19.9110	23.2805	30.0042	28.2969
	RMSE	0.5528	1.2566	1.2252	1.4264	2.3139	1.9842
	R^2	0.9954	0.9871	0.9931	0.9921	0.9800	0.9871
Oswin	A	9.5973	10.0322	9.0734	8.9204	7.7448	8.2250
	B	0.3368	0.3379	0.4311	0.4549	0.4961	0.4966
	MRE	45.0006	60.6674	30.3591	32.3334	40.8774	28.2921
	RMSE	3.0742	4.0318	2.6162	2.6698	1.7946	1.9804
	R^2	0.9224	0.8857	0.9692	0.9726	0.9880	0.9871
Smith	A	1.6289	1.4355	-0.6537	-1.8196	-2.2557	-2.3499
	B	-8.9200	-9.5038	-12.2558	-13.4316	-13.4366	-14.2727
	MRE	18.5916	24.5595	15.2181	21.1327	29.9527	30.6366
	RMSE	2.1749	3.0484	1.3224	1.6028	1.8780	2.1368
	R^2	0.9584	0.9328	0.9918	0.9892	0.9845	0.9827
Henderson	A	0.0960	0.0946	0.0864	0.0888	0.0845	0.0823
	B	1.0849	1.0468	0.9650	0.8880	0.9459	0.9133
	MRE	14.3472	11.8670	13.0833	14.8248	27.5995	22.0230
	RMSE	2.5349	3.2563	1.4220	1.9447	2.6038	2.8454
	R^2	0.9472	0.9254	0.9909	0.9854	0.9748	0.9733
Peleg	k1	6.9347	2.1350	9.4352	10.1927	22.6667	15.9586
	k2	28.5600	35.1678	43.1009	47.3688	44.7933	49.3173
	n1	0.6260	0.1249	0.7095	0.8024	2.2483	1.2745
	n2	3.4375	2.8448	6.1835	6.8198	28.0784	9.8217
	MRE	4.1717	6.1757	2.5065	2.8301	20.1213	10.3167
	RMSE	0.5324	1.0296	0.2159	0.2978	0.9534	1.0732
	R^2	0.9976	0.9925	0.9997	0.9996	0.9966	0.9962

R² (> 0.996) y porcentajes de error medio relativo menor o igual de 10%. El modelo de Oswin fue el más deficiente para modelar los valores experimentales. En la figura 2 (a y b) donde se presenta la comparación de los valores experimentales de CHE con el modelo de Peleg y de GAB, se puede observar en general el ajuste de estos modelos en todo el intervalo de actividad de agua.

A pesar que el modelo de GAB no presentó el mejor ajuste tiene la ventaja de suministrar valiosa información sobre el contenido de humedad en la capa monomolecular (m_0) (Tabla 2), siendo este parámetro fundamental para las condiciones de almacenamiento del producto para su máxima estabilidad. Por otra parte, el valor de m_0 representa disponibilidad de sitios activos para la sorción de agua en el material [45]. Se observa también que la m_0 decrece con el aumento de la temperatura, desde 8.227 hasta 5.951 gagua/gms para las muestras elaboradas con harina de yuca variedad MBRA 383 y de 7.930 hasta 5.744 gagua/g ms para las elaboradas con CM 7951-5. Este comportamiento se debe posiblemente a daños en los puntos activos de unión entre el agua y la fase sólida del material (pérdida hidrófila) por el incremento de la temperatura. Otros investigadores explican que por efecto del incremento de la temperatura se reducen los puntos activos en la superficie del producto donde se unen las moléculas de agua, debido a cambios químicos y físicos (reducción de los enlaces de hidrógeno) [39]. Los valores de m_0 en los dos materiales de distintas variedades de yuca y en las temperaturas de trabajo concuerdan con los reportados en la literatura para almidón de yuca [46, 42], almidón de yuca nativo y modificado [47], nanocompuestos biodegradables basados en almidón [48], materiales para empacar alimentos basados en almidón elaborados por moldeo-compresión [10].

Los valores de los parámetros del modelo GAB permiten interpretar el comportamiento de la adsorción. Cuando el valor de $C \gg 1$ y $k \ll 1$ significa que existen moléculas estructuradas en la monocapa y en multicapa y que su comportamiento difiere al de las moléculas de la fracción líquida [45]; si $k \approx 1$, como en las muestras de bioplástico, las moléculas de agua que se encuentran unidas a la monocapa no están estructuradas en una multicapa y su comportamiento es similar a las moléculas de la fracción líquida [45], cuando $c \approx 1$ no hay diferencia entre las moléculas de la monocapa y las de la multicapa. De otro lado cuanto más grande

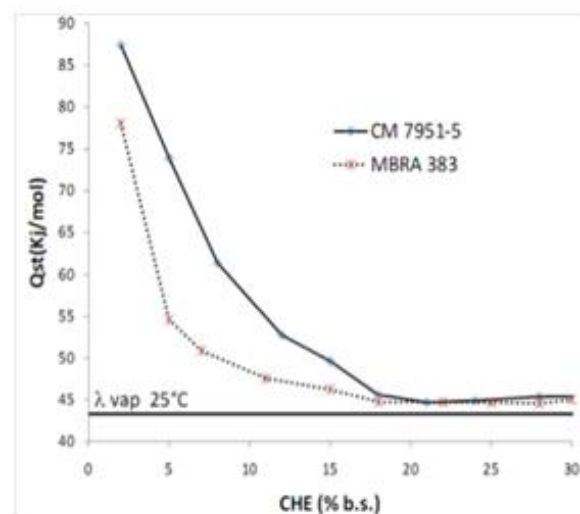
sea el valor de C , mayor es la fuerza de enlace del agua en la monocapa (agua fuertemente ligada) y mayor será la diferencia de entalpía entre las moléculas de la monocapa y las de la multicapa (capas posteriores a la monocapa) [45]. Como se aprecia en la tabla 2, los valores de C más altos se presentan a 15°C en las dos variedades, lo que indica mayor fuerza de enlace del agua en la monocapa.

Calor isostérico de sorción

El calor isostérico de sorción ó entalpía diferencial (ΔH ó Q_{st}) representa la energía existente en las interacciones agua- material adsorbente, y puede interpretarse también como la energía requerida para romper las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de vapor de agua y la superficie adsorbente en los procesos de deshidratación [43], y en los procesos de rehidratación corresponde a la energía necesaria para que ocurra lo contrario.

La figura 3 muestra la evolución del Q_{st} frente al CHE. Se observa que el Q_{st} disminuye con el aumento del CHE, lo que significa que a valores bajos de CHE existe mayor interacción sólido-agua en los sitios activos de unión en la superficie solida del bioplástico; 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 [11]. Dicha energía disminuye, conforme aumenta el contenido de humedad, debido a que el agua ocupa menos sitios

Figura 3. Calor isostérico de adsorción de bioplásticos V.S contenido de humedad de equilibrio (CHE).



activos ocasionado una reducción en la interacción de energía entre las moléculas de agua y el material; por consiguiente el Q_{st} disminuye con tendencia a igualar el calor de vaporización del agua pura (λ), lo que indica presencia de agua libre en la muestra. Similar comportamiento del Q_{st} se encontró en otros productos ricos en almidón [13, 49]. Al-Muhtaseb, McMinn & Magee [50], reportaron valores similares Q_{st} a bajos valores de CHE en almidón de papa (80 KJ/mol) y en polvos ricos en amilosa (70 KJ/mol).

En general el material elaborado con la harina de yuca variedad CM 7951-5 presentó los mayores valores de Q_{st} frente al CHE, lo que indica que las moléculas de agua presentan mayor energía de unión con el sustrato del material biopolimérico.

Mediante las ecuaciones 10 y 11 se puede relacionar el calor isostérico de sorción y el contenido de humedad de equilibrio para los materiales bioplásticos elaborados con las variedades de harina de yuca CM 7951-5 y MBRA 383 respectivamente:

$$Q_{st} = 105.64m^{-0.265} \quad Q_{st} = 105.64m^{-0.265}$$

(R2 = 0.9494) (Ec. 10)

$$Q_{st} = 78.735m^{-0.195} \quad Q_{st} = 78.735m^{-0.195}$$

(R2 = 0.8604) (Ec. 11)

CONCLUSIONES

Las isothermas de adsorción de muestras de bioplástico de harina de yuca, polvillo de fique y glicerol determinadas a 15 y 25°C presentaron forma sigmoidea (Tipo II), mientras que a 35°C fueron de tipo III. No se evidenció dependencia de los valores experimentales de sorción (CHE) con la temperatura y con la variedad de la harina de yuca usada en la elaboración de los bioplásticos. En general el modelo de Peleg fue el más adecuado para predecir el comportamiento de adsorción de vapor de agua en muestras de bioplásticos en las temperaturas de estudio, excepto para 35 °C en el bioplástico de variedad de yuca de MBRA 383. El calor isostérico de sorción en los bioplásticos elaborados con las dos variedades de yuca presentó dependencia con el CHE, disminuyendo al incrementar el contenido de humedad de equilibrio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores resaltan el apoyo del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural en el desarrollo de este estudio y la Universidad del Cauca. Ambas instituciones fueron la base para la continuidad de las investigaciones en la línea de empaques biodegradables.

REFERENCIAS

- [1] DAVIS, G., & SONG, J. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products* 23, 147-161.
- [2] ARIF, S., BURGESS, G., NARAYAN, R., & HARTE, B. (2007). Evaluation of a biodegradable foam for protective packaging applications. *Packaging Technology and Science* 20, 413-419.
- [3] ALVARADO, G., & CORNEJO, F. (2009). Obtención de harina de yuca para la obtención de productos dulces destinados para la alimentación de celíacos. Escuela Superior Politécnica del Litoral. [on line]. Disponible en: <http://www.ds-space.espol.edu.ec/bitstream/123456789/6391/1/Obtenci%C3%B3n%20de%20harina%20de%20yuca%20para%20el%20desarrollo%20de%20productos%20dulces.pdf>
- [4] LIU, WB. & PENG J. (2003). The effects of die shapes and additives on the physical and biodegradable properties of biodegradable cushioning extruded foams. *Packaging Technology and Science*; 16, 1-8.
- [5] YANG, J., YU, J., & Ma, X. (2006). A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. *Chinese Chemical Letters* ,17(1), 133-136
- [6] TEIXEIRAA E., DA RÓZ A., CARVALHO, A., & CURVELO A. (2007). The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 69, 619-624.
- [7] MARTÍNEZ, A., VELASCO, C., DE-ICAZA, M., & CASTAÑO, V. (2007). Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers. *Composites: Part B* 38, 405-410.
- [8] MÜLLER, C., YAMASHITA, F. & LAURINDO, J. (2008). 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, 82-87.
- [9] OSSWALD T, BAUR E, BRINKMANN S & SCHMACHTENBERG E. (2006). *International Plastics Handbook The Resource for Engineers*. Munich: Hanser Publishers.
- [10] TSIAPOURIS, A. & LINKE, L. (2000). Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. *Starch/Stärke* 52(2-3), 53-57.
- [11] MOREIRA R, CHENLO F, TORRES MD, VALLEJO N. (2008). Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering* 88, 514-521.
- [12] AL-MUHTASEB, A., MUHANNED, A.H., MEGAHEY, E.K., MCMINN, W.A.M. & MAGEE, T.R.A. (2010). Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake. *LWT - Food Science and Technology*. (In press).
- [13] MCMINN, W., & MAGEE, T. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, 60,155-157.
- [14] WOLF, W., SPIESS, W.E.L. & JUNG, G. (1985). *Standardization of Isotherm Measurements (Cost-Project 90 and 90 Bis)*. Water in Foods. ISBN 90-247-3153-4
- [15] SAMAPUNDO, S., DEVLIEGHERE, F., MEULENAER, B., ATUKWASE, A., LAMBONI, Y., & DEBEVERE J. (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering* 79, 168-175.
- [16] TOĞRUL, H., & ARSLAN, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research* 43, 252 - 264.
- [17] LOMAURO, C., BAKSHI, A., & LABUZA, T. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 18, 111-117.
- [18] AL-MUHTASEB, A., MUHANNED, A.H., MEGAHEY, E.K., MCMINN, W.A.M. AND MAGEE, T.R.A. (2010). Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake, *LWT - Food Sci. Technol.*, 43, 1042-1049.
- [19] LABUZA, T.P., (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology* 22, 15-24.
- [20] RIZVI, S. S. H. (1986). Thermodynamic properties of food in dehydration. In M. A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of foods* 223-309. New York: Marcel Dekker Inc.
- [21] BART, H. (2005). Adsorption. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: 10.1002/14356007.b03_09.pub2
- [22] RUTHVEN, D. (2001). Adsorption. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. DOI: 10.1002/0471238961.01041915182120
- [23] CHEN, C., & LAI, L. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids* 22, 1584 - 1595.
- [24] ABOUBAKAR, NJINTANG, Y., SCHER, J., & MBO-FUNG, C. (2008). Physicochemical, thermal properties and microstructure of six varieties of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) fours and starches. *Journal of Food Engineering* 86, 294-305.
- [25] VEGA, A., ARAVENA, E., & LEMUS. R. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). *Ciencia e Tecnologia de Alimentos* 26(4), 821-827.
- [26] KAYMAK-ERTEKIN, F., & GEDIK, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie* 37, 429-438.
- [27] ERBAS, M., ERTUGAY, M., & CERTEL, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *J. Food Eng.* 69, 191-198.
- [28] ENRIONE, J., HILL, S., & MITCHELL, J. (2007). Sorption and diffusional studies of extruded waxy maize starch-glycerol systems. *Starch/Stärke* 59, 1-9.
- [29] MCMINN, W., MCKEE, D., & MAGEE T. (2007). Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering* 79, 481-493.
- [30] GOUANVÉ, F., MARAIS, S., BESSADOK, A., LANGEVIN, D., MORVAN, C., & MÉTAYER, M. (2006). Study of water sorption in modified flax fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 4281- 4289.
- [31] OYELADE, O.J., TUNDE-AKINTUNDE, T.Y. & IGBEKA, J.C. (2008). Predictive equilibrium moisture content equations for yam (*Dioscorea rotundata*, Poir) four and hysteresis phenomena under practical storage conditions. *Journal of Food Engineering* 87, 229-235.
- [32] OYELADE, O.J., TUNDE-AKINTUNDE, T.Y., IGBEKA, J.C., OKE, M.O. & RAJI, O.Y. (2008). Modelling moisture sorption isotherms for maize flour. *Journal of Stored Products Research* 44, 179 - 185.
- [33] MEDEIROS, M., BARTOLOMEU, A., NOGUEIRA,

- R., CAETANO, S. (2006). Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *Journal of Food Engineering* 73, 402-406.
- [34] CEBALLOS, A. (2008). Estudio comparativo de tres sistemas de secado para la producción de un polvo deshidratado de fruta. Tesis Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia. 111 p.
- [35] CHOUDHURY, D., SAHU, J., & SHARMA, G. (2011). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots. *Industrial Crops and Products* 33, 211-216.
- [36] MARTÍNEZ, A., ANDRÉS, A., CHIRALT, A., & FITO P. (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 369 p.
- [37] CLADERA-OLIVERA, F., FERREIRA, L., ZAPATA, C., & PETTERMANN, A. (2009). Modeling water adsorption isotherms of pinhão (araucaria angustifolia seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. *Journal of Food Process Engineering*. DOI: 10.1111/j.1745-4530.2009.00437.x
- [38] VAN DEN BERG, C., & BRUIN, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems. In: Rockland, L.B., Stewart, F. (Eds.), *Water Activity: Influence on Food Quality*. Academic Press, New York, pp. 147-177.
- [39] AL-MUHTASEB, A., MCMINN, W., & MAGEE, T. (2004a). Water sorption isotherm of starch powders Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61(3), 297-307.
- [40] CHUZEL, G., & ZAKHIA, N. (1991). Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged shelf-life. *International Journal of Food Science and Technology* 26, 583-593.
- [41] WLODARCZYK-STASIAK, M., & JAMROZ, J. (2008). Analysis of sorption properties of starch-protein extrudates with the use of water vapour. *Journal of Food Engineering*, 85, 580-589.
- [42] PERDOMO, J., COVA, A., SANDOVAL, A., GARCÍA, L., LAREDO, E., & MÜLLER, A. (2009). Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 76, 305-313.
- [43] RHIM, J., & LEE J. (2009). Thermodynamic analysis of water vapor sorption isotherms and mechanical properties of selected paper-based food packaging materials. *Journal of Food Science* 74(9), E502-E511.
- [44] PÉREZ-ALONSO, C., BERISTAIN, C., LOBATO-CALLEROS, C., RODRÍGUEZ-HUEZO, M., & VERNON-CARTER, E. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering* 77, 753-760.
- [45] QUIRIJNS, E., BOXTEL, A., LOON, W., & STRATEN, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85, 1805-1814.
- [46] MISHRA, S., & RAI, T. (2006). Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, 20, 557-566.
- [47] COVA, A., SANDOVAL, A., BALSAMO, V., MÜLLER, A. (2010). The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 81, 660-667.
- [48] ZEPPA, C., GOUANVÉ, F., & ESPUCHE, E., (2008). 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, 2044-2056.
- [49] KAYA, S. & KAHYAOGU, T. (2005). Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering* 71, 200-207.
- [50] AL-MUHTASEB, A., MCMINN, W., & MAGEE, T. (2004b). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering* 62, 135-142.
- [51] VAN DEN BERG, C. (1985). Development of B.E.T. like models for sorption of water on foods, theory and relevance. In D. Simatos & J. L. Multon (Eds.), *Properties of water in foods*, 119. Dordrecht: Martinus Nijhoff.
- [52] CAURIE, M. (1970). A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology* 5, 301-307.
- [53] OSWIN, C.R. (1946). The kinetics of package life III. The Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry* 65, 419-421.
- [54] SMITH, S.E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society* 69, 646.
- [55] HENDERSON, S.M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering* 33, 29-32.
- [56] PELEG, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering* 16, 21-37

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

ADSORPTION ISOTHERMS AND ISOSTERIC HEAT ESTIMATION IN CASSAVA FLOUR

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

alfredo ayala-aponte*

PALABRAS CLAVE:

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

KEYWORDS:

Cassava flour, Adsorption isotherms, Mathematic models, Isosteric heat

TERMOS DE INDEXAÇÃO:

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

RESUMEN

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

ABSTRACT

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

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

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

Correspondencia: alfayala04@gmail.com
