

Artículo de Investigación

Isotermas dinámicas de sorción de humedad y propiedades termodinámicas de café soluble

Moisture dynamic sorption isotherms and thermodynamic properties of soluble coffee

Diego Fernando Noguera Córdoba

<https://orcid.org/0000-0001-6131-8918>

Ingeniería de Alimentos – Universidad de la Amazonia
Estudiante Nutrición y Dietética- Universidad de Antioquia

Email: diego.noguera@udea.edu.co

*(Autor para correspondencia)

Diana Marsela Rivero Barrios

<https://orcid.org/0000-0002-9495-7668>

Ingeniera de alimentos – Universidad de Córdoba
Magíster en Innovación alimentaria y nutrición – Corporación universitaria LaSallista.

Email: dimariba@yahoo.es

Fecha de recibido: 24/11/2020

Fecha de revisión: 12/12/2020

Fecha de aprobación: 28/04/2021

DOI: 10.25054/22161325.2840

Resumen

Estudiar el comportamiento de sorción de humedad y propiedades termodinámicas de alimentos deshidratados proporciona información importante para el diseño de procesos de secado y almacenamiento que aseguren la estabilidad de los productos. El propósito de este trabajo fue obtener las isotermas dinámicas de humedad, modelizar su comportamiento y determinar las propiedades termodinámicas del café soluble. Las isotermas fueron obtenidas por el método dinámico de punto de rocío (DDI) a 20, 25, 35 y 40°C dentro de un rango de actividad de agua (a_w) de 0.10-0.90. Las isotermas de sorción de café soluble exhibieron un comportamiento tipo III. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con la ecuación de Peleg en el rango de temperaturas y a_w investigadas. El contenido de humedad aumento con el incremento de la temperatura en el rango de 0.25-0.65 a_w . El contenido de humedad de la monocapa (M_0), del modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), disminuyó con el incremento de la temperatura, al igual que la superficie de adsorción del café soluble. Propiedades termodinámicas como calor isostérico neto de sorción, entropía de sorción y energía libre de Gibbs de sorción se determinaron a partir de los datos de las isotermas encontradas. El calor isostérico neto de sorción y la entropía disminuyeron al aumentar el contenido de humedad. La energía libre de Gibbs de adsorción cambió de -4906 a -225 J mol⁻¹ y se redujo con el incremento de la humedad.

Palabras clave: actividad de agua; isoterma punto de rocío; modelado; calor isostérico neto

Abstract

Studying the moisture sorption behavior and thermodynamic properties of dehydrated foods provides important information for the design of drying and storage processes that ensure the stability of food products. The purpose of

this work was to obtain the dynamic moisture isotherms, model their behavior and determine the thermodynamic properties for soluble coffee. The isotherms were obtained by dynamic dew point method (DDI) at 20, 25, 35 and 40°C within a range of water activity (a_w) of 0.10-0.90. The soluble coffee sorption isotherms exhibited type III behavior. The best fit of the experimental data was obtained with Peleg equation in the range of temperatures and a_w investigated. Moisture content increased with increasing temperature in the range of 0.25-0.65 a_w . The moisture content of the monolayer (M_0), of the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model, decreased with increasing temperature, as did the adsorption surface of soluble coffee. Thermodynamic properties such as net isosteric heat of sorption, entropy of sorption, and Gibbs free energy of sorption were determined from the isotherm data. Net isosteric heat and entropy of sorption decreased with increasing moisture content. The Gibbs free energy of adsorption changed from -4906 to -225 J mol⁻¹ and decreased with increasing moisture.

Keywords: water activity; dew point isotherm; modeling; net isosteric heat

1. Introducción

El café es una de las bebidas calientes más populares y consumidas en el mundo debido a sus atributos sensoriales únicos. Adicionalmente, en términos financieros, el café es el producto agrícola más importante después del petróleo (Vegro & de Almeida, 2020). Colombia se caracteriza por producir café arábica y es reconocida como el tercer productor de café en el mundo y el mayor productor mundial de café suave (ICO, 2020)

Hoy en día, el café se procesa industrialmente y puede encontrarse en el mercado como tostado, molido e instantáneo. El café soluble o instantáneo, ha tenido una gran aceptación por los consumidores gracias a su sencilla preparación (Cunha et al., 2016). El café soluble es generado por la eliminación de agua en extractos concentrados de café. Este retiro de agua se realiza típicamente empleando tecnologías de secado por atomización y liofilización, formando un polvo seco soluble, que puede ser aglomerado en lechos fluidos de vibración por vapor o aspersión (Anandharamakrishnan, 2019; Cunha et al., 2016).

Las isoterms de sorción de humedad son una herramienta para analizar los cambios que se pueden dar en los productos en polvo, debido a que ilustran los cambios en el contenido de humedad retenida en el equilibrio por un alimento en función de la actividad de agua o humedad relativa del ambiente, a temperatura constante (Aviara, 2020). Son pocos los estudios que se encuentran disponibles en la literatura que analicen la relación entre el contenido de humedad y actividad de agua en café soluble en polvo. Hayakawa et al. (1978) realizaron isoterms de cafés solubles sin descafeinar y descafeinados secados por aspersión y liofilizados. Quast & Teixeira (1979) realizaron isoterms en café soluble brasileño. Burmester et al. (2011) reportaron isoterms de café soluble producidos por secado en cinta al vacío. Estudios recientes publicaron la sorción de humedad en café verde y tostado (Mutlu et al., 2020), café molido (Collazos-Escobar et al., 2019) y café tostado en grano (Collazos-Escobar et al., 2018).

Las isoterms de sorción de humedad son importantes para predecir la estabilidad durante el almacenamiento y seleccionar el material de embalaje apropiado de los alimentos (Aviara, 2020). Generalmente estas curvas se han realizado empleado el método estático gravimétrico en el que se utilizan sales en solución como NaCl, KCl, LiCl, entre otras, las cuales crean una humedad relativa establecida al saturarse (Zhang et al., 2017). El método de la isoterma dinámica de punto de rocío (DDI) es una técnica recientemente desarrollada junto con la adsorción dinámica de vapor (DVS) para medir las propiedades de sorción de agua de materiales alimenticios. En el método dinámico, la medición de sorción de agua variable se realiza de forma continua por lo que DDI permite obtener una mayor cantidad de datos de la sorción de humedad en comparación con las técnicas convencionales estáticas (Romani et al., 2016; Yao et al., 2020).

En los últimos años, se han desarrollado instrumentos dinámicos de sorción automática de vapor de agua, entre los que se encuentran el generador AquaSorb Isotherm y el Vapor Sorption Analyzer-VSA, que se basan en el método DDI (Penner & Schmidt, 2013; Schmidt & Lee, 2012; Yao et al., 2020). Entre los beneficios del método DDI, en comparación con el estático, se encuentran: mayor velocidad de análisis, aumento dramático en la resolución del punto de datos prevención de problemas de crecimiento de moho a altos valores de a_w , oportunidad de explorar propiedades del material relacionadas con la sorción del agua dependientes del tiempo, en muestras específicas, tales

como la transición del estado vítreo a gomoso, recristalización, formación de hidratos y deliquesencia (Carter, 2020; Carter & Schmidt, 2012; Penner & Schmidt, 2013).

El análisis termodinámico de los datos de sorción de humedad puede proponer un criterio científico confiable para la predicción de estabilidad de alimentos deshidratados (Arslan-Tontul, 2020b; López-Vidaña et al., 2021). Algunos parámetros termodinámicos como calor isostérico neto, la entalpía y la entropía se pueden estimar basándose en la isoterma de sorción a diferentes temperaturas, generando información útil para comprender la conexión fisicoquímica del agua cuando un alimento está sujeto a diferentes temperaturas y niveles de humedad relativa (Arslan-Tontul, 2020a; Zungur-Bastioğlu et al., 2017).

El objetivo del presente trabajo es investigar experimentalmente el comportamiento de las isotermas de sorción de humedad para café soluble en polvo a temperaturas de 20, 25, 35 y 40°C cada una, utilizando un equipo de sorción dinámica de punto de rocío, describir los ajustes de los datos experimentales usando modelos matemáticos seleccionados y determinar la termodinámica del fenómeno de sorción.

2. Materiales y métodos

2.1 Materiales

El café soluble (Café Instantáneo, Café clásico. Colcafé S.A.S) utilizado en este estudio fue adquirido en el mercado local de Medellín, Colombia. Se seleccionó esta marca por ser una de las más representativas del mercado. La humedad y a_w iniciales de la muestra fueron 1.61 ± 0.04 g/100g y 0.339 ± 0.009 respectivamente ($n=3$). La muestra fue deshidratada en horno de convección forzada por 48 h a 45°C con el fin de disminuir el contenido de humedad y a_w para tener un mejor desempeño del método DDI.

2.2 Métodos

2.2.1 Isotermas de sorción de humedad por método de isoterma de punto de rocío dinámico (DDI)

La actividad de agua de la muestra de café soluble deshidratada fue medida con un termo-higrómetro de punto de rocío Aqualab 3TE y la humedad con una balanza de luz halógena a una temperatura de 105°C, por triplicado. Las isotermas de punto de rocío dinámico se obtuvieron utilizando un Analizador de sorción de vapor-VSA (Aqualab, Decagon Devices, Pullman, EE. UU). DDI se obtuvieron por triplicado utilizando 1-2 g de café soluble en una capsula para muestra de acero inoxidable (volumen de muestra 10.7 cm^3). La a_w se incrementó entre 0.100 y 0.900 con un caudal de 100 mL /min a 20, 25, 35 y 40°C, con una resolución de 0.010 a_w . La ganancia en el peso de la muestra en cada a_w durante el ensayo se convirtió en contenido de humedad (% b.s) usando el valor de humedad inicial. Esta metodología ha sido empleada en otras matrices alimentarias como galletas (Romani et al., 2016), miel en polvo (Nurhadi & Roos, 2016), cacao (Collazos-Escobar et al., 2020) y café tostado (Iaccheri et al., 2015).

2.2.2 Modelado de isotermas de sorción

Los datos experimentales se ajustaron a las ecuaciones que se muestran en la tabla 1. Estos modelos de sorción son ampliamente utilizados para describir las isotermas de sorción de los materiales alimenticios. Donde X_e representa el contenido de humedad de equilibrio ($\text{g } 100\text{g}^{-1}$, b.s.), M_0 es la humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua adsorbida, C es una constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción del modelo de BET. K_1 , K_2 , n_1 , n_2 son constantes del modelo de Peleg y características para cada alimento, f y n son constantes del modelo de Henderson y K y n son constantes del modelo Oswin y características para el alimento estudiado. Asimismo, se determinó la dependencia de estos parámetros en función de la temperatura realizando regresiones lineales y los residuos de las estimaciones de acuerdo a Baptestini et al. (2017).

Tabla 1. Modelos aplicados para describir la sorción de humedad en café soluble.

Modelo	Referencia	Ecuación	Parámetro	No Eq.
BET	(Wani & Kumar, 2016)	$X_e = \frac{M_o C a_w}{[(1 - a_w) + (C - 1)(1 - a_w)a_w]}$	Mo, C	(1)
Peleg	(Edrisi Sormoli & Langrish, 2015)	$X_e = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$	K ₁ , K ₂ , n ₁ , n ₂	(2)
Henderson	(Gálvez, Aravena, & Mondaca, 2006)	$X_e = 0,01 \left[\frac{-\log(1 - a_w)}{10^f} \right]^{\frac{1}{n}}$	f, n	(3)
Oswin	(Al-Muhtaseb, McMin, & Magee, 2002)	$X_e = K[a_w/(1 - a_w)]^n$	K, n	(4)

2.2.3 Propiedades termodinámicas de los fenómenos de sorción

Las propiedades termodinámicas que describen la relación entre agua y matriz alimentaria son útiles para evaluar los requisitos energéticos en los procesos de concentración y secado, el diseño y la optimización de los secadores industriales y determinar mejores condiciones de almacenamiento (López-Vidaña et al., 2021). Los fenómenos de sorción en términos de calor isostérico neto de sorción, energía libre de Gibbs y entropía de sorción se evaluaron en la matriz alimentaria de café soluble en polvo, haciendo uso de las isothermas de adsorción de humedad halladas en las distintas temperaturas. De acuerdo con Yogendrarajah et al. (2015) la entalpía, la entropía y la energía libre están interrelacionadas.

2.2.3.1 Determinación del calor isostérico neto de sorción

El calor isostérico de sorción, relacionado con la energía interna de un alimento, se considera como indicativo de las fuerzas de atracción intermoleculares entre los sitios de sorción y vapor de agua. El calor isostérico neto de sorción o entalpía de sorción (q_{st}) se define como la diferencia entre el calor total de sorción (Q_{st}) y el calor de vaporización del agua pura (ΔH_{vap}) (Yogendrarajah et al., 2015). El calor isostérico neto de sorción viene dado por:

$$q_{st} = Q_{st} - \Delta H_{vap} \quad (5)$$

El calor isostérico neto de adsorción para un contenido de humedad dado se calculó usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Yogendrarajah et al., 2015):

$$q_{st} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \quad (6)$$

Donde: R es la constante de gas universal (8.314 J / mol / K), a_{w2} y a_{w1} son los valores a_w a temperaturas absolutas T₂ y T₁ (K), respectivamente. ΔH_{vap} es el calor de la vaporización (kJ / mol). q_{st} se calculó a partir de la pendiente desarrollada trazando el ln (a_w) versus 1/T para un valor de humedad específico. La pendiente es igual a -q_{st}/R. El procedimiento se realizó de la misma forma para varios contenidos de humedad para determinar la relación con el valor de q_{st} (Toğrul & Arslan, 2007; Yogendrarajah et al., 2015).

2.2.3.2 Determinación del cambio de entropía de sorción

La entropía de sorción de un material es proporcional al número de sitios de adsorción disponibles en un nivel de energía específico y puede estar relacionada con las fuerzas de atracción-repulsión en el sistema alimentario (Yogendrarajah *et al.*, 2015). El cambio de entropía de sorción (ΔS) se determinó usando ecuación 7.

$$-\ln(a_w) = Q_{st}/(RT) - \left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (7)$$

Los datos de sorción del modelo Peleg se usaron para determinar la entropía de sorción en cada contenido de humedad. La ΔS para un determinado nivel de humedad se calculó utilizando el intercepto ($\Delta S/R$) de la curva de $\ln(a_w)$ versus $1/T$.

2.2.3.3 Determinación del cambio de energía libre de Gibbs

El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG), que se usa para indicar la afinidad del sistema adsorbente por el agua, se emplea para determinar si la sorción de agua es un proceso espontáneo o no, usando la ecuación 8 (Sawhney *et al.*, 2014).

$$\Delta G = -RT \ln(a_w) \quad (8)$$

Para determinar el cambio de energía libre debido al cambio en humedad en café soluble en polvo, se usaron datos a_w generados por los modelos Peleg para las isotermas de adsorción. Luego, se calcularon los cambios de energía libre en varios contenidos de humedad para cada temperatura evaluada en este estudio.

2.2.3.4 Determinación de la superficie específica de sorción

El área de superficie específica de sorción se determinó utilizando la siguiente ecuación (Yogendrarajah *et al.*, 2015):

$$S = M_0 \times N_A \times A_m / PM_{\text{agua}} = 35.3M_0 \quad (9)$$

Dónde: S es el área de la superficie sólida de sorción (m^2/g sólidos), M_0 el contenido de humedad de la monocapa ($\text{g}/100\text{g}$, b.s.), N_A el número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol), A_m el área de una molécula de agua ($1.06 \times 10^{19} \text{m}^2/\text{molécula}$) y PM_{agua} es el peso molecular del agua ($18 \text{g}/\text{mol}$).

2.2.4 Estimación de parámetros y análisis estadístico

Los parámetros de las ecuaciones de sorción de humedad se determinaron mediante análisis de regresión no lineal utilizando el software matemático DataFit (version 8.1.69). La consistencia de los datos de contenido de humedad a diferentes niveles de temperatura y humedad fueron analizados estadísticamente. Para evaluar la precisión de cada modelo para representar datos experimentales, se utilizaron los siguientes criterios: el coeficiente de determinación ajustado (R^2_{adj}), el error estándar de estimación (%E) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE) (Ordoñez-Silva *et al.*, 2018; Wani & Kumar, 2016). Adicionalmente, se calcularon los intervalos de confianza del 95% para los parámetros de los modelos utilizados.

3. Resultados y discusión

3.1 Isotermas dinámicas de sorción de humedad y ajuste a modelos de sorción

La a_w inicial para la muestra de estudio tras la deshidratación fue de 0.145 ± 0.020 y humedad de $0.82 \pm 0.05 \text{g}/100\text{g}$. Las isotermas de adsorción dinámicas halladas para café soluble a 20, 25, 35 y 40°C se muestran en la Figura 1A. La ganancia de humedad aumenta lentamente entre valores de a_w de 0.10-0.40 aproximadamente, seguido de un

fuerte aumento en todas las temperaturas evaluadas. Estas isothermas son clasificadas como tipo III o en forma de J, las cuales son características de alimentos ricos en componentes solubles como el azúcar (Labuza & Altunakar, 2020). Un comportamiento similar ha sido reportado para miel en polvo (Mutlu et al., 2020), café tostado en grano (Collazos-Escobar et al., 2018) y fruta Cambusi (Paes et al., 2021). Este tipo de isoterma se genera cuando la energía de enlace que corresponde a la monocapa es menor que la energía de enlace entre las moléculas de agua (Carvalho-Lago & Noreña, 2015). En cuanto al efecto de la temperatura, se observa que en un rango inicial entre 0.10-0.25 y rango final 0.65-0.90 de a_w la dinámica de adsorción es similar en las isothermas, sin embargo, entre 0.25-0.65 a_w la ganancia de humedad incrementa con la temperatura, observarse puntos de inflexión en valores de a_w más bajos a temperaturas más altas de adsorción. Un comportamiento similar fue reportado para isothermas de polidextrosa (Yuan et al., 2011) y leche en polvo (Carter & Schmidt, 2012) empleando el método DDI. Estos puntos de inflexión en las curvas corresponderían a la a_w crítica del alimento, valores en los cuales ocurre una transición vítrea de los componentes amorfos que lo constituyen a la temperatura de estudio, esta transición se caracteriza por pasar de un estado vítreo a un estado gomoso menos estable, donde la adsorción pasa a una absorción acelerada, y en donde el alimento puede experimentar pérdida de estabilidad, como pegajosidad, apelmazamiento, colapso y cristalización (Carter, 2020; Carter & Schmidt, 2012). Lo anterior ocasiona que a medida que un alimento en polvo, como el café soluble, vaya ganando humedad durante el almacenamiento su tiempo de vida útil se acorte con el aumento de la temperatura. Asimismo, este comportamiento deja en evidencia la rápida ganancia de humedad que puede presentar el café soluble en valores de a_w bajo (0.25-0.65).

Los valores de los parámetros obtenidos por análisis de regresión, junto con los intervalos de confianza del 95%, para los modelos de sorción se muestran en la tabla 2, así como los valores de R^2_{adj} , %E y RMSE. El modelo de BET se ajustó bien a los datos experimentales en el rango de 0.10-0.43, 0.10-0.37, 0.10-0.20 y 0.10-0.22 para 20, 25, 35 y 40°C respectivamente. Se ha encontrado que este modelo se ajusta mejor en alimentos en el rango de a_w entre 0.05-0.45 y no puede predecir con precisión en valores superiores (Basu et al., 2006; Labuza & Altunakar, 2020), por esta razón no se puede comparar de manera completa con los ajustes de los otros modelos.

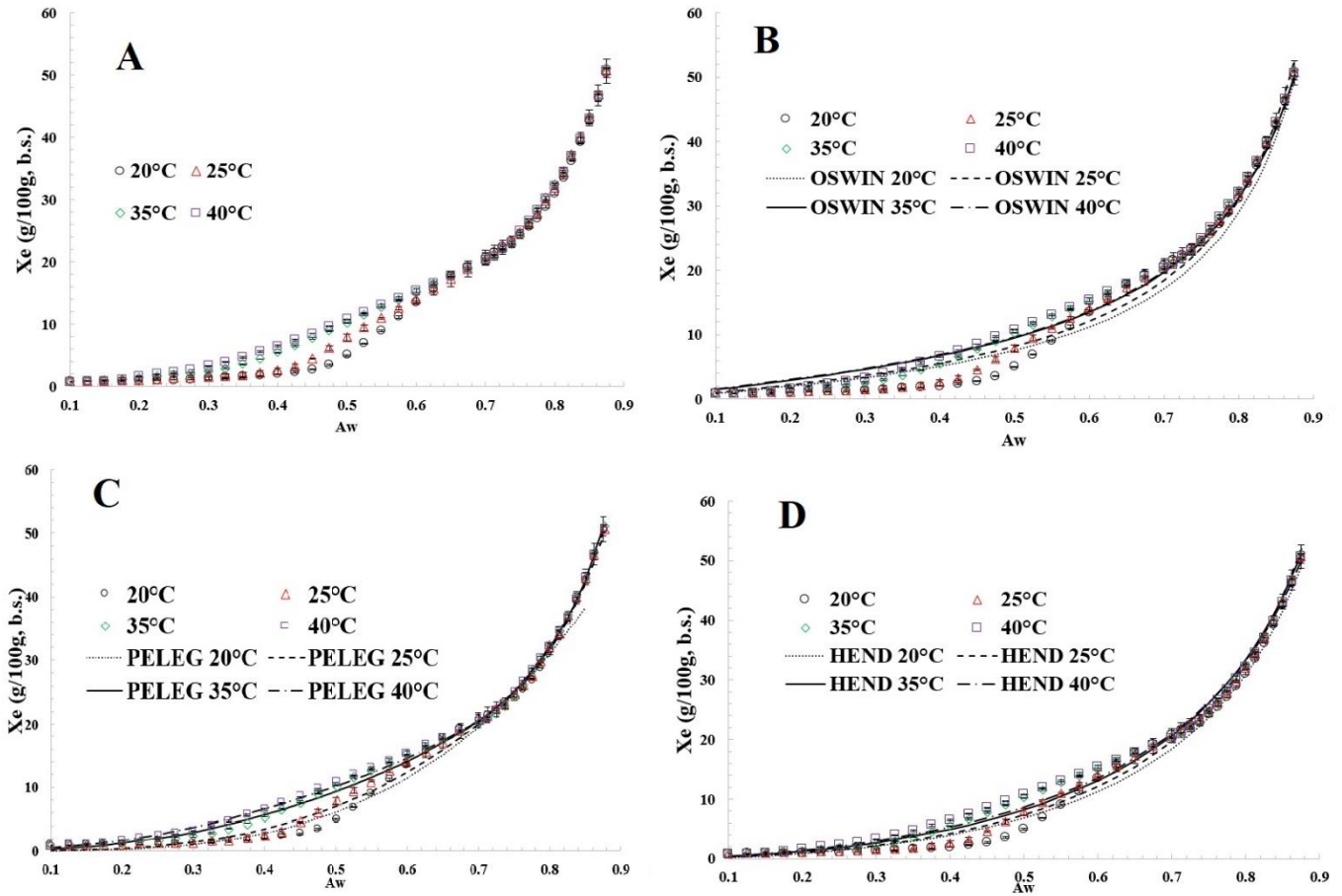


Figura 1. Isothermas de adsorción de humedad dinámicas de café soluble a 20, 25, 35 y 40°C (A) y ajuste a modelos matemáticos de Oswin (B), Peleg (C) y Henderson (D).

Por otra parte, el modelo que mejor describió los datos experimentales de adsorción en el rango total de estudio (0.10-0.90 a_w) fue el de Peleg, con los valores más altos de R^2_{adj} y menores de %E y RMSE, seguido de Henderson y Oswin. Los modelos se ajustaron bien ya que el RMSE y %E fueron menores al 10% y el R^2_{adj} superior a 0.9 (Carvalho Lago & Noreña, 2015; Ordoñez-Silva et al., 2018). En la figura 1 se puede observar las diferentes curvas de ajuste para los modelos a excepción de BET. De acuerdo con el modelo de BET, el ajuste de los datos de sorción permitió la estimación de la monocapa (M_o). El M_o es un parámetro crítico en alimento ya que representa el contenido de humedad donde las reacciones de deterioro serán más bajas debido a la fuerte unión del agua con los sitios activos de sorción (Arslan-Tontul, 2020b; Yao et al., 2020). El valor de M_o , disminuyo con el aumento de la temperatura y se situó entre 2.87 y 2.61 g/100g, b.s. Esto podría deberse a que las moléculas de agua alcanzan la energía necesaria para separarse de sus sitios de sorción a temperaturas de incubación más altas (Carvalho Lago & Noreña, 2015; Yogendrarajah et al., 2015). Un valor M_o de 4.95 g/100g, b.s. fue reportado para café secado con cinta al vacío (Burmester et al., 2011), 2.21 g/100g, b.s. para café tostado molido (Collazos-Escobar et al., 2019), 0.6-1.6 g/100g, b.s. a 20-50°C para Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) secado por aspersión (Carvalho Lago & Noreña, 2015) y 5.1-6.7 g/100g, b.s. a 20-50 °C para Tamarinso secado por aspersión (Muzaffar & Kumar, 2016).

Al realizar un análisis de los residuos del contenido de humedad y comparar los valores experimentales con los predichos por los diferentes modelos de sorción, se encontró una distribución aleatoria de los valores residuales. Un comportamiento similar ha sido reportado para café tostado y molido (Baptestini et al., 2017) y subproductos de maíz (Duarte-Marques et al., 2020). Los valores residuales más bajos son presentados por el modelo de Peleg a las temperaturas de estudio, en especial los residuales más altos se encuentran en los rangos de a_w 0.45-0.65 a 20°C, 0.40-0.70 a 25°C, 0.55-0.75 a 35°C y 40°C, espacios muestrales de a_w que coinciden con los puntos de inflexión de

las isothermas a 20 y 25°C. Los residuales de humedad para el modelo de Peleg estuvieron en intervalos de [-1.44 a 2.44] a 20°C, [-1.27 a 1.61] a 25°C, [-1.19 a 1.10] a 35°C, y [-0.95 a 1.06] a 40°C. Según Baptestini *et al.* (2017) la aleatoriedad de los residuos indican que el modelo se puede utilizar para describir la cinética de sorción.

Tabla 2. Parámetros estimados y comparación para diferentes modelos de isothermas (media ± intervalo de confianza 95%)

Modelo	Parámetro	20 °C	25 °C	35 °C	40 °C	Dependencia de la temperatura
BET	Mo	2.87±0.02	2.79±0.04	2.61±0.03	2.67±0.05	-0.0116T + 3.083
	C	1.26±0.07	1.91±0.02	3.48±0.18	3.44±0.04	0.1186T - 1.0355
	R ² _{adj}	0.958	0.798	0.996	0.946	-
	%E	0.013	0.294	0.014	0.081	-
	RMSE	0.941	0.445	0.553	0.484	-
Peleg	K1	66.42±1.19	60.05±2.04	43.32±1.02	38.93±0.40	-0.6911T + 66.064
	n1	3.430±0.06	3.10±0.15	2.21±0.06	1.940±0.08	-12.84T + 64.283
	K2	120.60±4.80	97.63±11.40	119.24±5.06	115.17±2.16	-0.2298T + 125.61
	n2	21.14±2.24	17.20±2.99	13.83±0.50	13.00±0.22	-2.3832 + 68.868
	R ² _{adj}	0.995	0.998	0.998	0.999	-
	%E	0.120	0.081	0.071	0.003	-
	RMSE	3.964	3.441	1.670	1.988	-
Henderson	f	-1.74±0.06	-1.77±0.01	-1.91±0.02	-2.01±0.02	-0.0136T - 1.4495
	n	0.56±0.02	0.56±0.01	0.60±0.01	0.63±0.01	0.0036T + 0.4795
	R ² _{adj}	0.995	0.997	0.997	0.995	-
	%E	1.467	0.969	1.077	1.218	-
	RMSE	4.734	3.895	1.468	1.438	-
Oswin	K	7.56±0.37	8.17±0.18	9.53±0.19	9.67±0.35	0.1116T + 5.3845
	n	0.97±0.05	0.96±0.01	0.86±0.01	0.85±0.02	-0.0068 + 1.1140
	R ² _{adj}	0.984	0.994	0.996	0.996	-
	%E	2.499	1.569	1.306	1.124	-
	RMSE	9.272	8.998	6.806	6.613	-

3.2 Calor isostérico de sorción y entropía de adsorción

El modelo de Peleg se empleó para hallar los valores de a_w en cada punto de humedad para determinar los valores de calor isostérico de adsorción y entropía de adsorción. Los valores de estas variables respecto al contenido de humedad del café soluble se presentan en la Figura 2A. El q_{st} aumenta con la disminución del contenido de humedad. El q_{st} decreció rápidamente hasta una humedad de 10 g/100g, b.s y posteriormente decrece paulatinamente. El aumento del q_{st} a bajos contenidos de humedad indica fuertes interacciones agua-superficie en el café soluble. En contenidos de humedad bajos, el agua se absorbe en los sitios de unión más fuertes en la superficie externa del sólido. A medida que aumenta la humedad, disminuye el número de puntos de unión disponibles para la adsorción de agua, lo que da como resultado valores más bajos de q_{st} (Polatoğlu *et al.*, 2011; Yogendrarajah *et al.*, 2015). Un comportamiento similar ha sido reportado para fruta Cambuci (Paes *et al.*, 2021), naranja en polvo (Edrisi Sormoli & Langrish, 2015) y aceite en polvo (Zungur Bastioğlu *et al.*, 2017). Además, la disminución de q_{st} indica un debilitamiento progresivo de las interacciones agua-sólido, lo que posteriormente conduce a la humedad libre (Kamau *et al.*, 2018). Posterior a una humedad de 25 g/100g, b.s. el valor de q_{st} se aproxima a cero lo que significa que el calor isostérico total de sorción se aproxima al calor latente de vaporización del agua (Li *et al.*, 2011). En la Figura 2B, se observa el comportamiento de la entropía de adsorción la cual, al igual que q_{st} , muestra una tendencia fuertemente dependiente de la humedad. La ΔS disminuyó de 98.75 a 1.60 J mol⁻¹ K⁻¹ en el rango de humedad de 0-45 g/100g, b.s. comportamiento similar ha sido reportado para Yacon (Carvalho Lago & Noreña, 2015), Pimienta (Yogendrarajah *et al.*, 2015) y Quinoa (Arslan-Tontul, 2020b). Con el aumento de la humedad la entropía se reduce,

esto posiblemente debido a que los sitios activos en la superficie van ocupándose por las moléculas de agua, reduciendo su capacidad de sorción y la entropía (Yogendrarajah *et al.*, 2015).

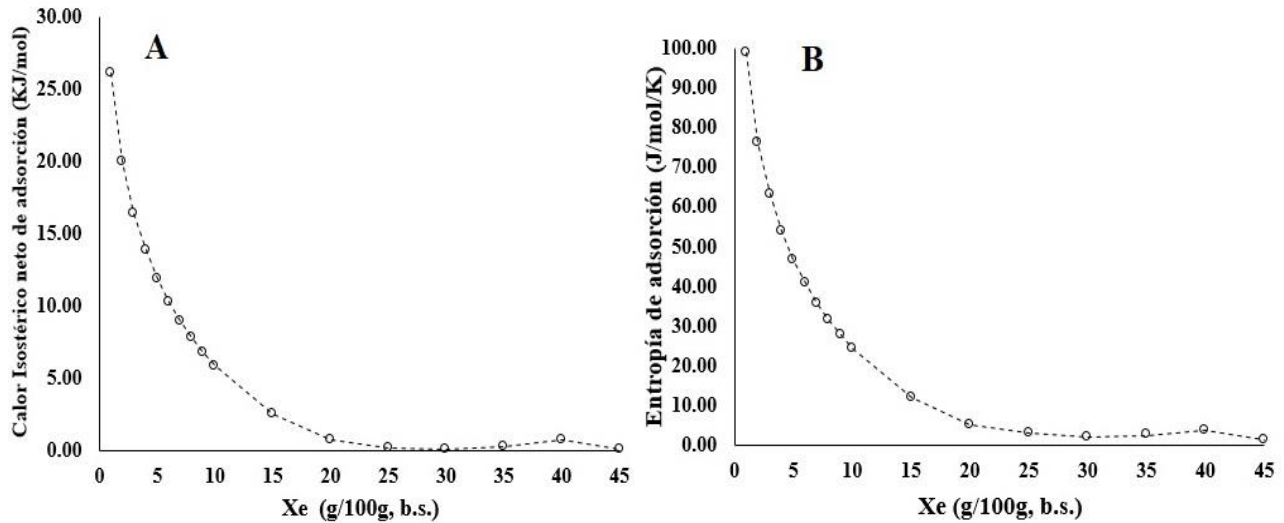


Figura 2. Efecto del contenido de humedad sobre el calor isostérico de adsorción (A) y entropía de sorción (B) de café soluble.

3.3 Cambio en la energía libre de Gibbs

La variabilidad del cambio de energía libre de Gibbs ($-\Delta G$) con la humedad se muestra para las cuatro temperaturas durante la adsorción en la Figura 3. Los valores de ΔG estuvieron entre -4906 a -225 J mol^{-1} . Se observa que el valor negativo de ΔG disminuyó con el aumento del contenido de humedad, es decir, la energía libre de Gibbs del adsorbente aumentó con el incremento del contenido de humedad (Sawhney *et al.*, 2014). Tendencias similares han sido reportadas para proteína en polvo (Sawhney *et al.*, 2014), Yacon (Carvalho Lago & Noreña, 2015) y quinua (Arslan-Tontul, 2020b). La energía libre de Gibbs es un criterio para evaluar si la sorción de agua es un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) o no espontáneo ($\Delta G > 0$) (Zungur Bastioğlu *et al.*, 2017). En este estudio se confirmó que la adsorción de agua en el café soluble en polvo es un proceso espontáneo. Un ΔG alto indica que hay una gran libertad de adsorción de agua debido a las propiedades hidrófilas de un material alimenticio (Yogendrarajah *et al.*, 2015; Zungur Bastioğlu *et al.*, 2017). Para una humedad determinada se observó que la ΔG aumenta con el incremento de la temperatura. Este comportamiento puede atribuirse a que el aumento de la temperatura puede provocar que se alcance una transición vítrea temprana, pasando un alimento como el café soluble de estado vítreo amorfo a gomoso, lo que genera una mayor afinidad con el agua y por ende un menor ΔG (Carter & Schmidt, 2012; Yuan *et al.*, 2011). Un comportamiento similar se reportó para café tostado (Collazos-Escobar *et al.*, 2019), mientras que un comportamiento inverso con respecto al aumento de la temperatura ha sido reportado para Pimienta, esto puede atribuirse a que este alimento no posee un elevado contenido de componentes amorfos que experimenten transición vítrea (Yogendrarajah *et al.*, 2015).

3.4 Área de superficie específica de sorción

Los valores de la superficie de adsorción de café soluble se calcularon utilizando los valores de M_0 obtenidos de la ecuación BET. Los valores encontrados fueron 101.3, 98.5, 92.1 y 94.3 m^2/g sólido a 20, 25, 35 y 40°C, respectivamente. Los valores se encuentran cercanos al rango normal de área de sorción para alimentos (100-250 m^2/g sólido) (Yogendrarajah *et al.*, 2015). Estos resultados indican que la disponibilidad de áreas superficiales específicas para la unión hidrófila disminuye con el aumento de temperatura principalmente en el rango de a_w entre 0.10-0.40 donde fueron hallados los valores de M_0 . Este comportamiento ha sido descrito como una reducción en el número de sitios activos debido a cambios físicos y químicos (Polatoğlu *et al.*, 2011). Resultados entre 100.6-162.2

m^2/g han sido reportados para granos de nuez entre 25-45°C (Toğrul & Arslan, 2007) y 92.3-141.0 m^2/g para premezcla alimenticia entre 5-45°C (Sharma et al., 2009).

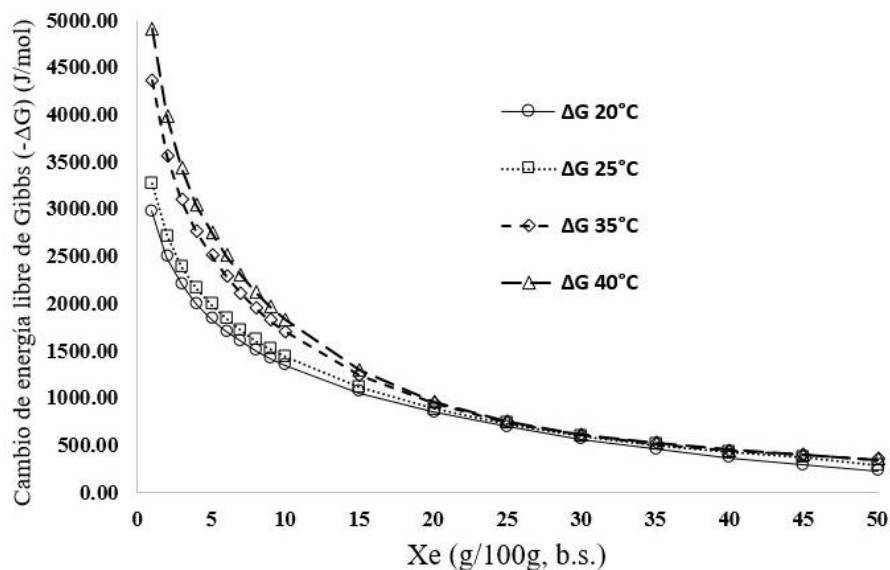


Figura 3. Cambio de energía libre de Gibbs durante la adsorción de humedad de café soluble en polvo a temperaturas de 20, 25, 35 y 40°C.

4. Conclusiones

Las isothermas de sorción dinámicas de humedad fueron obtenidas por el método DDI a cuatro temperaturas para café soluble en polvo. Las isothermas encontradas son tipo III o en forma de J, característico de alimentos ricos en compuestos solubles. El contenido de humedad aumento con el incremento de la temperatura en el rango de 0.25-0.65 a_w . El modelo de Peleg describió mejor los datos de adsorción y presentó lo menores residuos en el rango de temperaturas y a_w investigadas. Las isothermas dinámicas permitieron observar los puntos de inflexión donde se acelera la ganancia de humedad en el café soluble. El contenido de humedad de la monocapa y la superficie de adsorción disminuyen con el incremento de la temperatura. Según los cálculos termodinámicos, el aumento del contenido de humedad conduce a una disminución del calor isostérico, entropía de sorción y energía libre de Gibb. Además, los valores negativos de ΔG indican que la ganancia de humedad en el café soluble es un proceso espontaneo.

El presente estudio hace varias contribuciones para una mejor comprensión de la interacción entre el agua y café soluble. Dadas las propiedades higroscópicas de este alimento y a los datos obtenidos en este estudio, se recomienda el uso de materiales de empaque de alta barrera para mantener el contenido de humedad inferior al de la monocapa (2.61-2.87 g/100g, b.s.) y que los valores de a_w no se incrementen por encima de 0.45, 0.40, 0.30 y 0.27 a temperaturas de 20, 25, 35 y 40°C respectivamente, con el fin generar una máxima calidad y estabilidad del producto durante su almacenamiento y comercialización.

5. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos-INTAL por el uso del Analizador de sorción de vapor-VSA.

6. Referencia bibliográficas

- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2002). Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. *Food and Bioprocess Processing*, 80(2), 118–128. <https://doi.org/10.1205/09603080252938753>
- Anandharamkrishnan, C. (2019). Spray-freeze-drying of coffee. In A. M. Grumezescu & A. Ma. Holban (Eds.), *Caffeinated and Cocoa Based Beverages: Volume 8. The Science of Beverages* (Vol. 10, pp. 337–366). Duxford: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815864-7.00010-6>
- Arslan-Tontul, S. (2020a). Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. *LWT - Food Science and Technology*, 119(October 2019), 108859. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108859>
- Arslan-Tontul, S. (2020b). Moisture sorption isotherm and thermodynamic analysis of quinoa grains. *Heat and Mass Transfer/Waerme- Und Stoffuebertragung*, 57(3), 543–550. <https://doi.org/10.1007/s00231-020-02978-8>
- Aviara, N. A. (2020). Moisture Sorption Isotherms and Isotherm Model Performance Evaluation for Food and Agricultural Products. In G. Kyzas & N. Lazaridis (Eds.), *Sorption in 2020s* (pp. 1–33). London, UK. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87996>
- Baptestini, F. M., Corrêa, P. C., de Oliveira, G. H. H., Cecon, P. R., & Soares, N. de F. F. (2017). Modelagem da cinética de sorção de água de café torrado e moído. *Acta Scientiarum - Agronomy*, 39(3), 273–281. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v39i3.32576>
- Basu, S., Shivhare, U. S., & Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology*, 24(8), 917–930. <https://doi.org/10.1080/07373930600775979>
- Burmester, K., Pietsch, A., & Eggert, R. (2011). A basic investigation on instant coffee production by vacuum belt drying. *Procedia Food Science*, 1, 1344–1352. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.199>
- Carter, B. (2020). Applications for Dynamic Moisture Sorption Profiles in Foods. In G. Barbosa-Cánovas, A. Fontana, S. Schmidt, & T. P. Labuza (Eds.), *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications* (Second, pp. 311–322). Chicago: John Wiley & Sons, Inc.
- Carter, B., & Schmidt, S. (2012). Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms. *Food Chemistry*, 132(4), 1693–1698. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.022>
- Carvalho Lago, C., & Noreña, C. P. Z. (2015). Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse. *Food Bioscience*, 12, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.07.001>
- Collazos-Escobar, G. A., Gutiérrez-Guzmán, N., Váquiro-Herrera, H. A., & Amorocho-Cruz, C. M. (2020). Water dynamics adsorption properties of dried and roasted cocoa beans (*Theobroma cacao* L.). *International Journal of Food Properties*, 23(1), 434–444. <https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1732408>
- Collazos-Escobar, G., Gutiérrez-Guzmán, N., & Váquiro-Herrera, H. (2019). Modeling dynamic adsorption isotherms and thermodynamic properties of specialty ground roasted-coffee (*Coffea arabica* L.). *Coffee Science*, 14(1), 93–103. <https://doi.org/10.25186/cs.v14i1.1532>
- Collazos-Escobar, G., Gutiérrez-Guzmán, N., Váquiro-Herrera, H. A., & Cortes-Macias, E. (2018). Modeling sorption isotherms and isosteric heat of sorption of roasted coffee beans. *IDS'2018 – 21st International Drying Symposium*, (September), 1–1. <https://doi.org/10.4995/ids2018.2018.7668>
- Cunha, S. C., Senra, L., Cruz, R., Casal, S., & Fernandes, J. O. (2016). 4-Methylimidazole in soluble coffee and coffee substitutes. *Food Control*, 63, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.11.006>
- Duarte Marques, R., Resende Oliveira, É., Silva Mendes Coutinho, G., Emannuele Chaves Ribeiro, A., Souza Teixeira, C., Soares Soares Júnior, M., & Caliar, M. (2020). Modeling sorption properties of maize by-products

- obtained using the Dynamic Dewpoint Isotherm (DDI) method. *Food Bioscience*, 38(August). <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100738>
- Edrisi Sormoli, M., & Langrish, T. A. G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 875–882. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.09.064>
- Gálvez, A. V., Aravena, E. L., & Mondaca, R. L. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26(4), 821–827. <https://doi.org/10.1590/s0101-20612006000400017>
- Hayakawa, K.-I., Matas, J., & Hwang, M. P. (1978). Moisture Sorption Isotherms of Coffee Products. *Journal of Food Science*, 43(3), 1026–1027. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1978.tb02479.x>
- Iaccheri, E., Laghi, L., Cevoli, C., Berardinelli, A., Ragni, L., Romani, S., & Rocculi, P. (2015). Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans. *Journal of Food Engineering*, 146, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.08.016>
- ICO. (2020). International Coffee Organization. Exports of coffee by exporting countries. Retrieved October 20, 2020, from <http://www.ico.org/prices/m1-exports.pdf>
- Kamau, E., Mutungi, C., Kinyuru, J., Imathiu, S., Tanga, C., Affognon, H., ... Fiaboe, K. K. M. (2018). Moisture adsorption properties and shelf-life estimation of dried and pulverised edible house cricket *Acheta domestica* (L.) and black soldier fly larvae *Hermetia illucens* (L.). *Food Research International*, 106(August 2017), 420–427. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.012>
- Labuza, T., & Altunakar, B. (2020). Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In G. Barbosa-Cánovas, A. Fontana, S. Schmidt, & T. P. Labuza (Eds.), *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications* (Second, pp. 161–206). Chicago: John Wiley & Sons, Inc.
- Li, X., Cao, Z., Wei, Z., Feng, Q., & Wang, J. (2011). Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China. *Journal of Stored Products Research*, 47(1), 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2010.10.001>
- López-Vidaña, E. C., Castillo Téllez, M., Pilatowsky Figueroa, I., Santis Espinosa, L. F., & Castillo-Téllez, B. (2021). Moisture sorption isotherms, isosteric heat, and Gibbs free energy of stevia leaves. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(1). <https://doi.org/10.1111/jfpp.15016>
- Mutlu, C., Candal-Uslu, C., Kılıç-Büyükkurt, Ö., & Erbaş, M. (2020). Sorption isotherms of coffee in different stages for producing Turkish coffee. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(5), 1–7. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14440>
- Mutlu, C., Koç, A., & Erbaş, M. (2020). Some physical properties and adsorption isotherms of vacuum-dried honey powder with different carrier materials. *LWT - Food Science and Technology*, 134(July). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110166>
- Muzaffar, K., & Kumar, P. (2016). Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technology*, 291, 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.12.046>
- Nurhadi, B., & Roos, Y. H. (2016). Dynamic water sorption for the study of amorphous content of vacuum-dried honey powder. *Powder Technology*, 301, 981–988. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.055>
- Ordoñez-Silva, A. M., Campos-Cerquera, A. S., Collazos Escobar, A. G., & Guitierrez-Guzman, N. (2018). Modelado de las isotermas de desorción y calor isostérico de sorción en granos de café pergamino húmedo (*Coffee arabica* L.). *Revista Ingeniería y Región*, 20, 14–22. <https://doi.org/10.25054/22161325.1909>

- Paes, M. S., Pessoa Filho, P. de A., & Tadini, C. C. (2021). Sorption properties of cambuci (*Campomanesia phaea* O. Berg) untreated and pre-treated with sorbitol as osmotic solute. *LWT - Food Science and Technology*, 139(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110569>
- Penner, E. A., & Schmidt, S. J. (2013). Comparison between moisture sorption isotherms obtained using the new Vapor Sorption Analyzer and those obtained using the standard saturated salt slurry method. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 7(4), 185–193. <https://doi.org/10.1007/s11694-013-9154-3>
- Polatoğlu, B., Beşe, A. V., Kaya, M., & Aktaş, N. (2011). Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food and Bioprocesses Processing*, 89(4), 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.06.003>
- Quast, D. G., & Teixeira Neto, R. (1979). Moisture problems of foods in tropical climates. *Food Technology*, 30, 98.
- Romani, S., Rocculi, P., Tappi, S., & Dalla Rosa, M. (2016). Moisture adsorption behaviour of biscuit during storage investigated by using a new Dynamic Dewpoint method. *Food Chemistry*, 195, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.114>
- Sawhney, I. K., Sarkar, B. C., Patil, G. R., & Sharma, H. K. (2014). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whey protein concentrate powder from buffalo skim milk. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(4), 1787–1798. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12148>
- Schmidt, S. J., & Lee, J. W. (2012). Comparison between water vapor sorption isotherms obtained using the new dynamic dewpoint isotherm method and those obtained using the standard saturated salt slurry method. *International Journal of Food Properties*, 15(2), 236–248. <https://doi.org/10.1080/10942911003778014>
- Sharma, P., Singh, R. R. B., Singh, A. K., Patel, A. A., & Patil, G. R. (2009). Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix. *LWT - Food Science and Technology*, 42(1), 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.04.010>
- Toğrul, H., & Arslan, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, 43(3), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2006.06.006>
- Vegro, C. L. R., & de Almeida, L. F. (2020). Global coffee market: Socio-economic and cultural dynamics. In L. F. de Almeida & E. E. Spers (Eds.), *Coffee Consumption and Industry Strategies in Brazil* (pp. 3–19). Duxford: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814721-4.00001-9>
- Wani, S. A., & Kumar, P. (2016). Moisture sorption isotherms and evaluation of quality changes in extruded snacks during storage. *LWT - Food Science and Technology*, 74, 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.005>
- Yao, K., Anthony, J., Maghirang, R., Hagstrum, D., Zhu, K., & Bhadriraju, S. (2020). Using dynamic dewpoint isotherms to determine the optimal storage conditions of inert dust-treated hard red winter wheat. *Grain & Oil Science and Technology*, 3(4), 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.gaost.2020.06.004>
- Yogendrarajah, P., Samapundo, S., Devlieghere, F., De Saeger, S., & De Meulenaer, B. (2015). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 64(1), 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.045>
- Yuan, X., Carter, B. P., & Schmidt, S. J. (2011). Determining the Critical Relative Humidity at which the Glassy to Rubbery Transition Occurs in Polydextrose Using an Automatic Water Vapor Sorption Instrument. *Journal of Food Science*, 76(1). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01884.x>
- Zhang, L., Sun, D. W., & Zhang, Z. (2017). Methods for measuring water activity (aw) of foods and its applications to moisture sorption isotherm studies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(5), 1052–1058. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1108282>

Zungur Bastıođlu, A., Koç, M., & Kaymak Ertekin, F. (2017). Moisture sorption isotherm of microencapsulated extra virgin olive oil by spray drying. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1295–1305. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9507-4>

La Revista Ingeniería y Región cuenta con la Licencia
Creative Commons Atribución (BY), No Comercial (NC) y Compartir Igual (SA)

