

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE AGUA PARA EL ALMIDÓN DE YUCA Y DETERMINACIÓN DE SU TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Perdomo F. Jessica S.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE AGUA PARA EL ALMIDÓN DE YUCA Y DETERMINACIÓN DE SU TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Tutores: Prof. Aura Cova (USB)
Prof. Wadou Baré (UCV)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Perdomo F. Jessica S.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

Caracas, 07 de noviembre de 2006

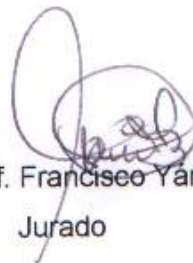
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Jessica S. Perdomo F., titulado:

“Estudio de la Sorción del Agua para el Almidón de Yuca y Determinación de su Temperatura de Transición Vítrea”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



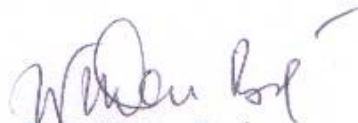
Prof. Carmen Albano
Jurado



Prof. Francisco Yáñez
Jurado



Prof. Aura Cova
Tutor Académico
(USB)



Prof. Wadou Baré
Tutor Académico
(UCV)

Perdomo F., Jessica S

ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE AGUA PARA EL ALMIDÓN DE YUCA Y DETERMINACIÓN DE SU TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

Tutores Académicos: Prof. Aura Cova (USB), Prof. Wadou Baré (UCV). Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Química. 2006, 140 págs.

Palabras Claves: Almidón de yuca, actividad de agua, isothermas de sorción, temperatura de transición vítrea.

RESUMEN

El presente trabajo, tuvo como finalidad determinar dos parámetros necesarios para el conocimiento de las condiciones de almacenamiento del almidón de yuca. Estos parámetros son, las isothermas de sorción (y desorción) y la temperatura de transición vítrea.

Se caracterizaron las propiedades de sorción del almidón de yuca en su forma nativa y moldeada por compresión, a tres temperaturas: 5°C, 30°C y 45°C. De igual manera, se obtuvo la isoterma de desorción del almidón de yuca moldeado por compresión a 30°C. Las isothermas, se obtuvieron mediante el método de las soluciones salinas saturadas.

Las isothermas de sorción y desorción, mostraron una forma sigmoidal, típica de los alimentos amiláceos. Se observó que el contenido de humedad de equilibrio disminuyó con el incremento de la temperatura, hasta una actividad de agua de 0,8. A altas actividades de agua, el contenido de humedad mostró un comportamiento inverso, resultando un cruce en las isothermas. Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos matemáticos de Smith, GAB, BET, Henderson, Halsey y Oswin. La mayoría de los modelos proporcionaron buenos

ajustes (R^2 superiores a 0,9 y errores inferiores a 10%). El mejor ajuste lo proporcionó el modelo de GAB.

Por otra parte, se determinó la temperatura de transición vítrea del almidón de yuca moldeado por compresión, bajo diferentes contenidos de humedad (entre 3,7% y 35,5%, en base seca), los cuales fueron alcanzados mediante el método de las soluciones salinas saturadas. La temperatura de transición vítrea, fue determinada mediante ensayos termo-mecánicos dinámicos. Con los resultados obtenidos, se construyó la gráfica de transición vítrea (temperatura versus humedad), comprobándose que la temperatura de transición vítrea disminuye a medida que aumenta el contenido de humedad en las muestras.

Por último, se puede concluir que la metodología empleada en este trabajo especial de grado, resultó satisfactoria, debido a que permitió cumplir con los objetivos planteados, y puede ser utilizada en investigaciones similares.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
 I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 EI ALMIDÓN	
1.1.1 Generalidades.....	4
1.1.2 Propiedades física del Almidón.....	9
1.2 AGUA EN LOS ALIMENTOS.....	17
1.2.1 Tipo de Agua en los Alimentos.....	17
1.2.2 Actividad de Agua en los Alimentos	
1.2.2.1 Fundamentos termodinámicos.....	18
1.2.2.2 Propiedades de los alimentos reguladoras de la a_w	22
1.2.2.3 Control de la actividad de agua en el procesamiento de los alimentos.....	24
1.2.3 Clasificación de los alimentos según su a_w	24
1.2.4 Determinación de las Características de Sorción.....	25
1.2.4.1 Isotermas de Sorción.....	25
1.2.4.2 Fenómeno de histéresis en las isotermas de sorción....	27
1.2.4.3 Métodos para la construcción de isotermas de sorción..	28
1.2.4.4 Modelos matemáticos para la predicción de las isotermas de sorción.....	30
1.2.4.5 Efecto de la temperatura sobre las isotermas de sorción.....	36
1.2.4.6 Utilidad de las isotermas de sorción.....	41
1.2.4.7 Características de Sorción de los Almidones.....	44
1.3 ANTECEDENTES.....	45

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Origen y preparación de la muestra.....	46
2.2 Caracterización de la muestra.....	46
2.3 Determinación de las isothermas de sorción para el almidón nativo, transformado por compresión, y de la isoterma de desorción del material transformado por compresión.....	47
2.3.1 Preparación de las soluciones salinas saturadas.....	47
2.3.2 Preparación y manejo de los desecadores.....	48
2.3.3 Preparación de las muestras.....	48
2.3.4 Verificación del equilibrio.....	50
2.3.5 Determinación de humedad.....	51
2.3.6 Manejo de los datos obtenidos.....	51
2.4 Obtención de la temperatura de transición vítrea.....	52
2.5 Ensayos de DSC.....	53
2.6 Descripción de equipos y funcionamiento.....	54

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de la materia prima.....	58
3.2 Isothermas de sorción experimentales.....	59
3.3 Efecto de la temperatura de almacenamiento en las isothermas de sorción experimentales.....	62
3.4 Comparación entre las isothermas experimentales del material nativo y material moldeado por compresión.....	65
3.5 Ajuste de los modelos matemáticos de sorción a los resultados experimentales.....	69
3.6 Análisis del valor de la monocapa.....	88
3.7 Calores isostéricos netos de sorción.....	91
3.8 Temperatura de transición Vítrea.....	95

IV. CONCLUSIONES.....100

V. RECOMENDACIONES.....101

VI. BIBLIOGRAFÍA.....102

VII. APÉNDICES.....110

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura 1. Representación gráfica de la D-glucosa, amilosa y amilopectina.....	4
Figura 2. Gránulos de almidón de diversas fuentes.....	5
Figura 3. Representación del diagrama de transición vítreo-gomoso para materiales amorfos.....	10
Figura 4. Representación de una gráfica típica obtenida a partir de un ensayo de DMTA.....	12
Figura 5. Esquema de los cinco tipos de isothermas.....	26
Figura 6. Isotherma tipo II con tres zonas identificables A, B, C.....	27
Figura 7. Fenómeno de histéresis en lazo de adsorción (A)- desorción (B).....	28
Figura 8. Efecto de la temperatura en las isothermas de sorción.....	37
Figura 9. Isothermas a dos temperaturas con punto de inversión.....	41
Figura 10. Estabilidad del alimento en función de a_w	42
Figura 11. Isothermas experimentales del almidón de yuca nativo para un rango de temperatura entre 5°C y 45°C.....	59
Figura 12. Isothermas experimentales de almidón de yuca moldeado por compresión para un rango de temperatura entre 5°C y 45°C.....	60
Figura 13. Isothermas experimentales de almidón de yuca moldeado por compresión y humedecido a 30°C.....	61
Figura 14. Comparación entre las isothermas experimentales obtenidas a partir del almidón nativo y moldeado por compresión, a 5°C.....	65
Figura 15. Comparación entre las isothermas experimentales obtenidas a partir del almidón nativo, moldeado por compresión y, moldeado por compresión sometido a desorción a 30°C.....	66
Figura 16. Comparación entre las isothermas experimentales obtenidas a partir del almidón nativo y moldeado por compresión, a 45°C.....	68
Figura 17. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón nativo, con las isothermas teóricas de BET y Smith, a las temperaturas estudiadas.....	71

Figura 18. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Henderson, a las temperaturas estudiadas.....	72
Figura 19. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Halsey, a las temperaturas estudiadas.....	73
Figura 20. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Oswin, a las temperaturas estudiadas.....	74
Figura 21. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de GAB, a las temperaturas estudiadas.....	75
Figura 22. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con las isothermas teóricas de BET y Smith, a las temperaturas estudiadas.....	77
Figura 23. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Henderson, a las temperaturas estudiadas.....	78
Figura 24. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Halsey, a las temperaturas estudiadas.....	79
Figura 25. Comparación de la Isotherma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Oswin, a las temperaturas estudiadas.....	80
Figura 26. Comparación de la Isotherma experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de GAB, a las temperaturas estudiadas.....	81
Figura 27. Comparación de la Isotherma experimental de desorción del almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con las isothermas teóricas de BET y Smith.....	83
Figura 28. Comparación de la Isotherma experimental de desorción, del almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Henderson.....	84
Figura 29. Comparación de la Isotherma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Halsey...	85
Figura 30. Comparación de la Isotherma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Oswin....	86

Figura 31. Comparación de la Isotherma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de GAB.....	87
Figura 32. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 1).....	95
Figura 33. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 1).....	96
Figura 34. Curva de valores de T_g de almidón de yuca, a diferentes contenidos de humedad.....	97
Figura 35. Gráfica reportada por el ensayo de DSC, realizado al almidón de yuca transformado por compresión, a fin de verificar que su estructura sea amorfa...	113
Figura 36. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 3,7% de humedad...	114
Figura 37. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 3,7%.....	114
Figura 38. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 6,7% de humedad...	115
Figura 39. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 6,7%.....	115
Figura 40. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 1).....	116
Figura 41. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 1).....	116
Figura 42. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 2).....	117
Figura 43. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 2).....	117
Figura 44. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 3).....	118
Figura 45. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 3).....	118
Figura 46. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 1).....	119

Figura 47. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 1).....	119
Figura 48. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 2).....	120
Figura 49. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 2).....	120
Figura 50. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 3).....	121
Figura 51. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 3).....	121
Figura 52. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 1).....	122
Figura 53. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 1).....	122
Figura 54. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 2).....	123
Figura 55. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 2).....	123
Figura 56. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 3).....	124
Figura 57. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 3).....	124
Figura 58. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 1).....	125
Figura 59. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 2).....	125
Figura 60. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 3).....	126
Figura 61. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 3).....	126

Figura 62. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 1).....	127
Figura 63. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 1).....	127
Figura 64. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 2).....	128
Figura 65. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 2).....	128
Figura 66. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 3).....	129
Figura 67. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 3).....	129
Figura 68. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 1).....	130
Figura 69. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 1).....	130
Figura 70. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 2).....	131
Figura 71. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 2).....	131
Figura 72. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 3).....	132
Figura 73. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 3).....	132
Figura 74. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 1).....	133
Figura 75. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 1).....	133
Figura 76. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 2).....	134

Figura 77. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 2).....	134
Figura 78. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 3).....	135
Figura 79. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 3).....	135
Figura 80. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 1).....	136
Figura 81. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 1).....	136
Figura 82. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 2).....	137
Figura 83. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 2).....	137
Figura 84. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 3).....	138
Figura 85. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 3).....	138
Figura 86. Temperatura de transición vítrea versus el contenido de humedad reportado por Chang <i>et al.</i> (2000).....	140

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla 1. Relación de la amilosa y amilopectina según el origen del almidón.....	5
Tabla 2. Propiedades del almidón aplicadas a diversos productos alimenticios.....	8
Tabla 3. Temperatura de gelatinización para gránulos de almidón de diversas fuentes.....	14
Tabla 4. Características de los diferentes almidones.....	15
Tabla 5. Cantidades aproximadas de sales para obtener una solución saturada con 100 mililitros de agua.....	47
Tabla 6. Sales utilizadas y sus a_w a 5°C, 30°C y 45°C.....	48
Tabla 7. Contenidos de humedad iniciales del almidón de yuca y moldeado por compresión.....	58
Tabla 8. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de las isothermas de sorción del almidón de yuca nativo, a las temperaturas estudiadas.....	70
Tabla 9. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de las isothermas de sorción del almidón de yuca moldeado por compresión, a las temperaturas estudiadas.....	76
Tabla 10. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de la isoterma de desorción del almidón de yuca moldeado por compresión, a 30°C.....	82
Tabla 11. Valores de monocapa según los modelos de GAB y BET para el almidón de yuca en las formas y temperaturas estudiadas.....	88
Tabla 12. Calor isostérico de sorción para varios contenidos de humedad del almidón nativo.....	91
Tabla 13. Calor isostérico de sorción para varios contenidos de humedad del almidón moldeado por compresión.....	92
Tabla 14. Calor isostérico de sorción para el almidón de yuca estudiado, calculado mediante el modelo de BET.....	93

Tabla 15. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir del almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, a 5°C.....	111
Tabla 16. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir de almidón de yuca nativo y moldeado por compresión (de la isoterma de sorción y desorción), a 30°C.....	111
Tabla 17. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir del almidón de yuca nativo y moldeado, a 45°C.....	112
Tabla 18. Temperaturas de transición vítrea obtenidas a diferentes contenidos de humedad mediante el módulo E''.....	139
Tabla 19. Temperaturas de transición vítrea obtenidas a diferentes contenidos de humedad mediante la tangente delta.....	139

INTRODUCCIÓN

La yuca (*Manihot esculenta* Crantz) constituye un alimento de alto valor nutricional, y de gran abundancia en Venezuela. Por ello, su procesamiento para la obtención y aprovechamiento del almidón de yuca, ha venido incrementándose.

El almidón es un polisacárido con gran cantidad de aplicaciones, muy utilizado en la industria alimenticia (productos extruídos, alimentos para bebés, entre otros), debido a que tiene diversas propiedades que lo convierten en un producto muy versátil; sus constituyentes principales son la amilosa y amilopectina, y dependiendo de su origen (tubérculos o cereales) tendrá características particulares. Por ello, es necesario caracterizar cada tipo de almidón y tomar las mejores propiedades de cada uno, para obtener productos de mayor calidad.

La estabilidad del almidón depende de su composición y de las condiciones de almacenamiento (temperatura y humedad relativa) (Bertuzzi *et al.*, 2003; Haque y Roos, 2004).

Las características de sorción, representadas en las isothermas de sorción, constituyen el registro gráfico de la ganancia o pérdida de agua, de un alimento, al ser expuesto a diferentes ambientes de humedades relativas conocidas (humedad en base seca versus actividad de agua). Mientras que la transición vítrea es el fenómeno que ocurre cuando el alimento (o material) pasa de un estado vítreo a uno gomoso.

La determinación de las isothermas de sorción y la temperatura de transición vítrea, es importante debido a que un exceso de sorción de agua puede afectar la vida útil de un producto, inclusive estos alimentos, al almacenarse en condiciones de alta humedad, presentan cambios desfavorables, como aglomeración y

aglutinamiento (Troy y Sharp, 1930; Jouppila y Roos, 1993). Así mismo, los productos que se almacenan a temperaturas menores a las de su transición vítrea, son estables por largos periodos de tiempo, en tanto que aquellos que se almacenan en temperaturas cercanas a las de sus transición vítrea, ven reducida su estabilidad (Roos y Karel, 1992; Nowakowski y Hartel, 2002; Haque y Roos, 2004).

De esta manera, la sorción del agua y su relación con la transición vítrea, deben estudiarse para garantizar una amplia vida útil en los alimentos.

En el caso específico del almidón de yuca venezolano, son escasos los trabajos reportados, por lo tanto, surge la necesidad de obtener información de los aspectos ya mencionados.

El trabajo a realizar pretende estudiar las características de sorción de agua en el almidón de yuca; así como, determinar la temperatura de transición vítrea del mismo, a diferentes contenidos de humedad. Para ello, se obtendrán las isothermas de sorción del almidón en su forma nativa y transformada por compresión, a tres temperaturas (5, 30 y 45°C), y la isoterma de desorción del almidón transformado por compresión a 30°C, mediante el método gravimétrico. Se ajustarán los datos obtenidos a los modelos teóricos conocidos, tales como BET (1938), GAB (1983), Halsey (1948), Oswin, Henderson (1952) y Smith (1947). Por último, se determinará la temperatura de transición vítrea del almidón de yuca, transformado por compresión, bajo diferentes condiciones de humedad, a través de ensayos de análisis térmico-mecánico- dinámico (DMTA).

La importancia de este trabajo radica en que los datos obtenidos permitirán tener un conocimiento del material, en aspectos relativos a su conservación y almacenamiento.

OBJETIVOS

El desarrollo del presente trabajo de grado, comprende los siguientes objetivos.

Objetivo General:

Estudiar las características de sorción del almidón de yuca, nativo y moldeado por compresión; así como, determinar su temperatura de transición vítrea a diferentes contenidos de humedad.

Objetivos Específicos:

- Determinar las características de sorción del almidón de yuca, en su forma nativa, a tres temperaturas: 5°C, 30°C y 45°C.
- Determinar las características de sorción del almidón de yuca, moldeado por compresión, a tres temperaturas: 5°C, 30°C y 45°C.
- Determinar las características de desorción del almidón de yuca, moldeado por compresión, a 30°C.
- Determinar los modelos que mejor reproducen los datos obtenidos, a fin de describir las características de sorción del almidón de yuca, en su forma nativa y moldeada por compresión, mediante el ajuste de los valores experimentales a ciertos modelos matemáticos conocidos: BET (Brunauer, Emmett y Teller) (1938), GAB (Guggenheim, Anderson de Boer) (1983), Smith (1947), Halsey (1948), Henderson (1952), y Oswin.
- Determinar el calor de sorción y el valor de la monocapa para el almidón de yuca, a las condiciones estudiadas.
- Determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), de muestras de almidón de yuca, moldeadas por compresión, a diferentes contenidos de humedad, a través de ensayos de análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se explican los aspectos básicos del tema planteado, a fin de facilitar la comprensión de la investigación realizada.

1.1 EL ALMIDÓN

1.1.1 Generalidades

El almidón es un homopolímero de la glucosa que forma una cadena glucosídica, denominada glucosano o glucano; es el carbohidrato más abundante de la dieta cuando se consumen cereales, papas, leguminosas y otros vegetales. Sus dos constituyentes principales son la **amilosa** (15 a 20%) y la **amilopectina** (80 a 85%) (véase figura 1). La amilosa está constituida por una estructura helicoidal no ramificada, mientras que la amilopectina consiste en cadenas ramificadas compuestas por 24 a 30 residuos de glucosa unidos mediante enlaces α 1-4 en las cadenas y enlaces 1-6 en los puntos de ramificación (Murray *et al.*, 2003).

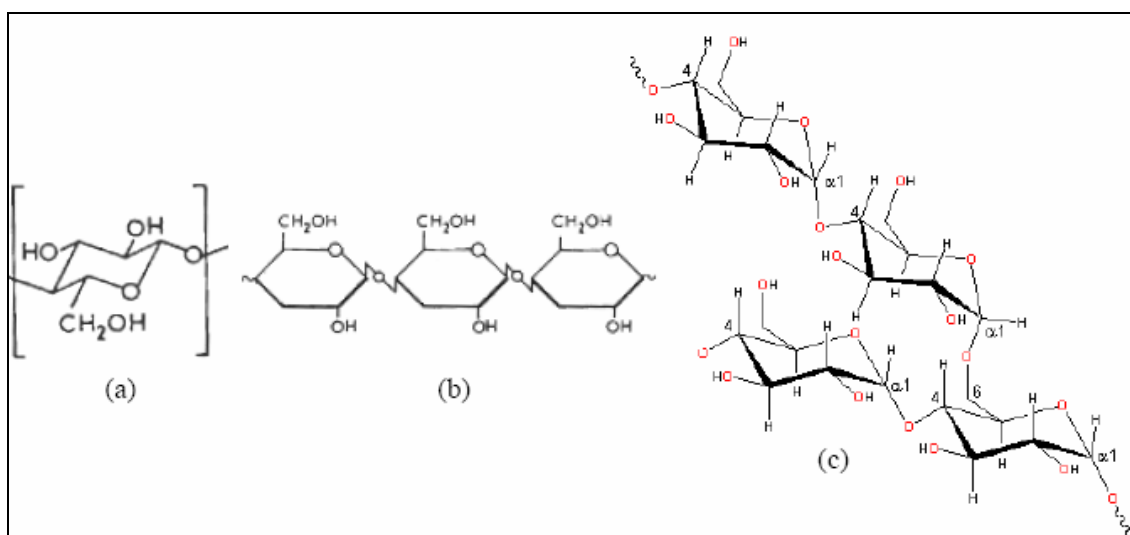


Figura 1. Representación gráfica de: a) D-glucosa, b) amilosa y c) amilopectina (Dautat y Simancas, 2004).

Las proporciones en las que se encuentran la amilosa y la amilopectina según el origen del almidón se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Relación de la amilosa (A) y amilopectina (AP) según el origen del almidón

Origen	Tamaño (micras)	% A	%AP
Maíz	5-25	24	76
Trigo	2-38	25	75
Fécula de papa	15-100	20	80
Yuca	5-36	17	83

Fuente: Linden y Lorient, 1996

El almidón aparece exclusivamente en las plantas y se extrae comercialmente del maíz, el trigo, la cebada, el arroz, la papa y el sorgo (diccionario de química, 1999), y según su procedencia presenta determinadas características, entre las cuales se encuentran las formas y tamaños de los gránulos (ver figura 2) (Martin y Smith, 1995).

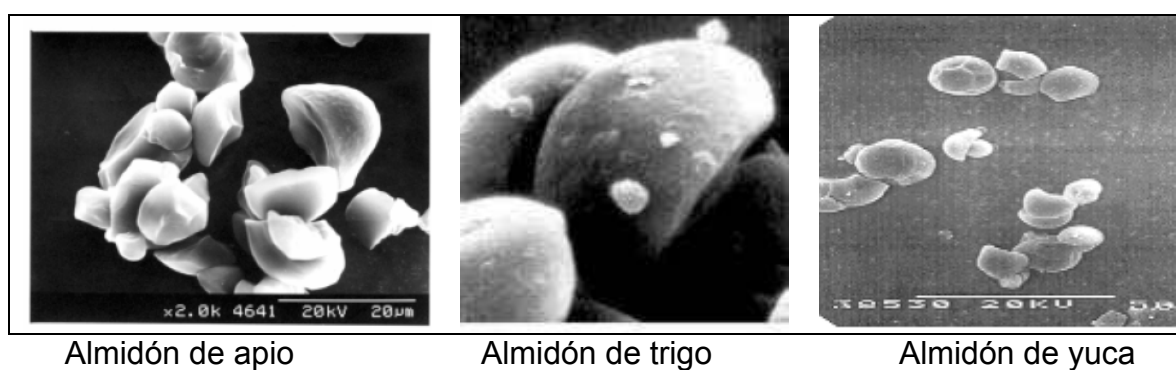


Figura 2. Gránulos de almidón de diversas fuentes (FAO, 1998; Pérez *et al.*, 1999; González y Pérez, 2003)

El maíz, el trigo y la papa, que contienen respectivamente un 71%, 76% y 74%, de almidón sobre extracto de peso seco, son las materias primas agrícolas mayormente utilizadas para la extracción de este glicano; el arroz y la yuca, por su parte, contienen mayor cantidad de almidón (90% sobre extracto seco), sin embargo, los volúmenes tratados son muy bajos (Linden y Lorient, 1996).

El almidón puede obtenerse de diferentes formas, en el caso específico de la yuca, se obtiene separando sus gránulos del resto de las materias contenidas en la raíz de éste tubérculo. Los gránulos de almidón se encuentran en el interior de las células conjuntamente con la proteína, las grasas, los carbohidratos solubles, etc., y éstos se obtienen por un proceso de extracción y purificación (Linden y Lorient, 1996).

El almidón es considerado una fuente de glúcidos capaz de proporcionar, por tratamiento térmico, químico o enzimático, una gama de productos alimentarios intermedios, utilizados en casi la totalidad de los sectores de la industria agroalimenticia, y en numerosas aplicaciones no alimentarias (Linden y Lorient, 1996).

Según Linden y Lorient (1996), los almidones pueden clasificarse en tres familias:

- Almidones nativos
- Almidones modificados
- Almidones hidrolizados

Los **almidones nativos** son aquellos polisacáridos compuestos por moléculas encadenadas de glucosa, a los que no se les aplica algún tratamiento.

Los **almidones modificados** son almidones a los cuales se les aplica un tratamiento térmico o químico, a fin de lograr determinadas características. El *tratamiento térmico* consiste en aplicar elevadas temperaturas a los almidones nativos, con o sin adición de catalizadores ácidos, a fin de obtener dextrinas. Por

otra parte, el *tratamiento químico* permite obtener productos de viscosidad variable mediante la inserción de radicales a la molécula de almidón, esto se realiza con el fin de incrementar la estabilidad de los almidones frente al calor, al almacenamiento, cizallamiento termomecánico, o darles un carácter catiónico, aniónico o hidrófobo.

Los ***almidones hidrolizados*** son almidones degradados y reducidos a cadenas más pequeñas (por efectos del calor), a medida que disminuye su tamaño, aumenta su solubilidad y su dulzor, siendo más fácilmente asimilados por las enzimas digestivas.

Por otra parte, en cuanto a los usos que se le puede dar al almidón, se tiene que son de gran utilidad en la industria alimenticia. Los almidones alimenticios se utilizan en la elaboración de productos de panadería, postres, alimentos para bebés, caramelos, agentes espesantes, bebidas fermentadas, glucosa, productos hidratados o extruídos, entre otros (Montaldo, 1985; Linden y Lorient, 1996).

Los productos amiláceos se utilizan para actuar sobre ciertas características, tales como la textura (espesar o fluidificar), la apariencia (clarificar u opacar), humedad (atraer o repeler la humedad) y la estabilidad durante el almacenamiento.

En la tabla 2 se muestran las propiedades de los almidones en diversos productos.

Tabla 2. Propiedades del almidón aplicadas a diversos productos alimenticios

Propiedad	Aplicación
Adhesión	Revestimientos
Anti-adhesión	Pan
Fluidificante	Polvo para fermentar
Encapsulación	Aceites esenciales y aromas
Gelificante	Confitería
Glaseado	Confitería, pastelería
Retención de agua	Carnes, productos de panadería
Estabilizante	Bebidas, salsas

Fuente: Linden y Lorient, 1996

La elección de un producto amiláceo para una formulación se efectúa en función de las propiedades nutricionales y funcionales requeridas en el producto final.

El almidón cumple varios efectos funcionales, entre los cuales se pueden mencionar:

- Absorción de agua en función de su estado de deterioro, de su estado físico o químico.
- Suministra una superficie que permite mejorar las interacciones de los otros constituyentes de determinada formulación.
- La liberación - vía hidrólisis enzimática- de glúcidos fermentables.
- La flexibilidad que origina la gelatinización parcial durante la cocción.
- La absorción del agua de hidratación que le proporciona rigidez a la película proteica, y la pérdida de buena parte del poder de expansión.

En el aspecto nutricional, el almidón permite ajustar la digestibilidad y el valor calórico del alimento (Linden y Lorient, 1996).

1.1.2 Propiedades Físicas del Almidón

A continuación se presentan las propiedades físicas del almidón más importantes, relativas a esta investigación.

Transición Vítrea

La **transición vítrea** (o transición líquido-vítrea, GLT por sus siglas en inglés) es el nombre que se le da al fenómeno que se observa cuando un material cambia de un estado vítreo a uno gomoso a causa del calentamiento, o cuando ocurre el proceso inverso durante el enfriamiento, es decir, cuando el material pasa del estado líquido al estado vítreo; ambos constituyen estados no cristalinos. Mientras el material vítreo es un sólido rígido, el líquido proveniente de la fusión (el cual es observado entre el GLT y el punto de fusión), es una “goma” viscoelástica en el caso de los materiales poliméricos, o un líquido viscoso para materiales de bajo peso molecular (Le Meste *et al.*, 2002).

Chang *et al.* (2000) definen la **temperatura de transición vítrea** (T_g), como la temperatura a la cual el material comienza a experimentar una plastificación, a consecuencia del calentamiento. Esta temperatura corresponde a un aumento de movilidad molecular y de volumen, dicha movilidad viene de los aumentos de temperatura relacionada al cambio de un estado vítreo a uno gomoso. Estos cambios, afectan la reología del material, y tienen implicaciones en el comportamiento esfuerzo-deformación (Slade y Levine, 1993).

Por su parte, Labuza *et al.* (2004) definen al punto de transición vítrea, como la temperatura a la cual un sólido amorfo sufre una transición de un estado vítreo estable a uno cauchoso. En la figura 3, se observa que la transición vítrea puede ocurrir debido a cambios en la temperatura, en la cantidad de plastificante o en ambos.

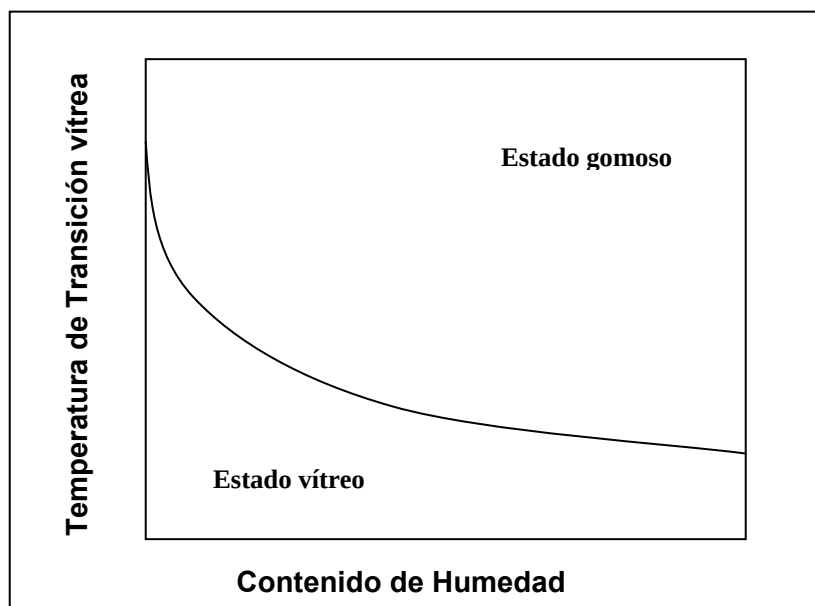


Figura 3. Representación del diagrama de transición vítreo-gomoso para materiales amorfos (Bell y Labuza, 2000)

En el caso específico del almidón, la transición vítrea es muy sensible a la cantidad de solvente presente; aquellos solventes de bajo peso molecular causan una gran caída de la T_g . La importancia del conocimiento de la disminución de la T_g , con el agua, recae en el control que tiene la transición vítrea en otros procesos como el recocido, gelatinización y retrodegradación, los cuales afectan la textura y estabilidad de los productos que contienen almidón. Todos estos fenómenos pueden ocurrir únicamente en un rango de temperatura entre T_g y T_m , siendo T_m , la temperatura de fusión (Dautat y Simancas, 2004).

Los polímeros en el estado vítreo son mecánica y químicamente inertes, es por ello que, el quenching (enfriamiento brusco) y almacenamiento de un producto a temperaturas por debajo de su T_g , podrían preservar su calidad en gran medida.

Sin embargo, cuando el producto pasa de un estado vítreo a uno cauchoso, por incremento de temperatura o contenido de humedad, hay una fuerte caída de la

viscosidad, que resulta en un aumento de la movilidad y cinética de reacción (Dautat y Simancas, 2004). A este fenómeno, Haque y Roos (2004); Roos y Karel (1992); y Nowaskowski y Hartel (2002), lo llaman pérdida o reducción de estabilidad.

Existen varios métodos que pueden utilizarse en la determinación de la T_g , sin embargo, los métodos más populares son: el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) (Le Meste *et al.*, 2002).

El ***análisis dinámico térmico mecánico*** consiste en la determinación de las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos, (Sepe, 1998), en este tipo de ensayo, se somete la muestra a un movimiento oscilatorio forzado de frecuencia fija y se mide el desfase en la respuesta del material, en función de la temperatura. Esto permite obtener una gráfica de la variación del módulo elástico dinámico en función de la temperatura y de la frecuencia empleada (Gao *et al.*, 2005).

La mayoría de pruebas para generar los datos del DMTA se realizan de acuerdo a la norma ASTM D4065-94, utilizando una frecuencia de oscilación de 1 Hertz y una tasa de calentamiento de 2°C/minuto (Sepe, 1998).

Los ensayos elaborados mediante la técnica de DMTA, pueden configurarse de distintas formas, para adaptarse a la información que se necesite de los materiales, específicamente en el caso de los sólidos, la mayoría de los experimentos constituyen un barrido de temperatura. Se selecciona una frecuencia y una amplitud de onda que se mantendrá constante durante el ensayo, y luego se configura un proceso de calentamiento, con valores de inicio y fin, prefijados (Sepe, 1998).

La mayoría de los gráficos que originan los ensayos de DMTA, presentan puntos del módulo elástico (E'), el módulo viscoso (E'') y tangente delta ($\tan \delta$) como función de la temperatura; de cualquiera de estos valores, es posible obtener la T_g del material en estudio (Sepe, 1998), véase figura 4.

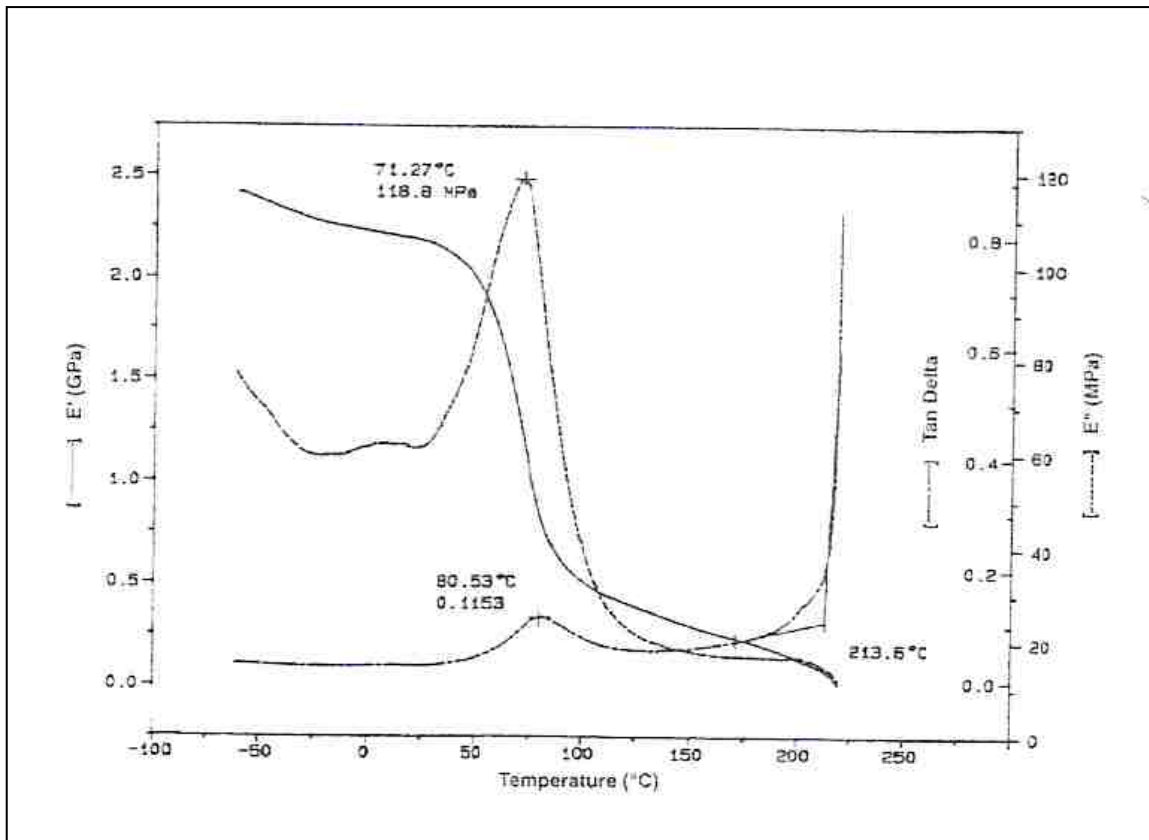


Figura 4. Representación de una gráfica típica obtenida a partir de un ensayo de DMTA (Sepe, 1998)

Otro de los tantos métodos utilizados para determinar la T_g , es la **calorimetría diferencial de barrido**, la cual consiste en el estudio de la evolución de la entalpía de una muestra, cuando ésta es sometida a calentamiento.

La técnica permite detectar las variaciones de flujo de calor asociadas a transiciones de primer y segundo orden y consiste en medir la variación del flujo

de calor entre la muestra y una referencia (inerte), cuando ambas muestras se someten a una variación constante de temperatura.

El DSC permite medir la variación de la potencia emitida (relacionada con el calor específico diferencial ΔC_p) por unidad de masa de la muestra analizada, y el área bajo la curva generada por una señal del instrumento (Escudero, s.a).

En el DSC, la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas muestras. Para la aplicación de esta técnica, se recomienda el uso de cápsulas de aluminio que permiten el análisis de 10-20 μ l de muestra, así mismo, se sugiere la calibración del instrumento utilizando un metal de alta pureza, utilizándose, por lo general, Indio (Sandoval, *et al.*, 2005).

Gelatinización

Una gran cantidad de estudios, han demostrado que el almidón es insoluble en agua fría (Linden y Lorient, 1996; Wanizka y Gómez, 1992; Leach, 1965), específicamente a temperaturas menores a la ambiental (FAO, 1998), debido a que su estructura está altamente organizada y a que presenta una gran estabilidad debido a las múltiples interacciones entre sus dos polisacáridos constituyentes; sin embargo, cuando se calienta empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, que son las menos organizadas y las más accesibles, ya que los puentes de hidrógeno no son tan numerosos ni rígidos como en las áreas cristalinas. A medida que se aumenta la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y a aumentar de volumen, y una vez que la parte amorfa se ha hidratado completamente, la cristalina inicia un proceso semejante, para lo cual se requiere más energía. A este proceso se le llama **gelatinización** y es una transición de un estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe calor (Badui, 1993).

Cuando los gránulos se rompen, la viscosidad se reduce hasta alcanzar un valor estable en el que se genera un gel cuyas características físicas y químicas son diferentes para cada tipo de almidón.

La **temperatura de gelatinización** es aquella a la cual se alcanza un máximo de viscosidad y se pierde la birrefringencia y el patrón de difracción de rayos X. Este concepto abarca un rango de temperaturas debido a que los gránulos, a pesar de que provengan de una misma fuente botánica, tienen diferente composición y grado de cristalinidad, lo que provoca que unos sean más resistentes que otros, por lo cual se llega a presentar una diferencia de hasta 10°C entre las temperaturas de gelatinización de los primeros gránulos y la de los últimos; además, las temperaturas de gelatinización difieren según el origen del almidón (Badui, 1993), como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Temperatura de gelatinización para gránulos de almidón de diversas fuentes

Fuente de almidón	T gelatinización (°C)
Trigo	58-64
Avena	53-59
Maíz	62-72
Arroz	63-72
Yuca	51-65
Apio	60-95

Fuente: Dautat y Simancas, 2004; Pérez *et al.*, 1999; Badui, 1993

Al final de este fenómeno se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, del resto de los gránulos. La solubilización y la destrucción total de dichos gránulos se consigue cuando se someten a temperaturas de autoclave y se acelera considerablemente con una agitación violenta (Badui, 1993). La cantidad de agua que absorben los diferentes almidones varía según su origen. En la tabla 4, se pueden apreciar algunos valores de solubilidades y

poderes de hinchamiento para diferentes fuentes de almidón (Linden y Lorient, 1996).

Tabla 4. Características de los diferentes almidones

Origen	Poder de Hinchamiento	% Solubilidad
Maíz	24	25
Trigo	21	41
Fécula de papa	1000	82
Yuca	71	48

Fuente: Linden y Lorient, 1996

Por otra parte, los métodos calorimétricos han sido ampliamente utilizados en estudios de la estructura y transición del almidón en sistemas alimentarios puros y complejos. La presencia de cadenas ordenadas en su composición, su carácter metaestable y las interacciones entre el almidón y los constituyentes, pueden probarse mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Billiaderis, 1992).

Los análisis de diferentes almidones realizados mediante DSC, han demostrado que el proceso de gelatinización requiere energía, ya que se han observado picos endotérmicos en un rango de temperatura similar al correspondiente a la pérdida de birefringencia de los gránulos (Dautat y Simancas, 2004).

En el caso de la yuca, para sistemas almidón/agua, los valores promedio para las temperaturas (inicial, pico y final) y entalpías de gelatinización, se encuentran entre 50-78-100°C y 4-22 J/g, respectivamente (Hoover, 2001; Moorthy, 2002).

Cuando se comparan almidones de diferentes contenidos de amilosa, se ha observado que la entalpía de gelatinización disminuye con el aumento de contenido de amilosa. Esto ha sido explicado al considerar que la cristalización de los complejos amilosa-lípido ocurre simultáneamente a la gelatinización, lo cual

implica que el registro de flujo de calor dado por el equipo de DSC representa el efecto térmico neto de dos procesos que se contraponen: la fusión de cristales de almidón y la cristalización de los complejos amilosa-lípido (Dautat y Simancas, 2004).

Fusión

Durante la gelatinización, el agua provoca la ruptura de las regiones cristalinas adyacentes a las amorfas, dejando intactas aquellas lamelas que no están a su alcance. Con el aumento consecutivo de la temperatura, las lamelas remanentes sufren una **fusión** por efecto de la temperatura y no de la absorción del agua (Billiaderis *et al.*, 1986).

Retrodegradación

Una vez que el almidón ha gelatinizado, es posible que experimente una nueva transición de fase al dejarse enfriar, llamada **retrodegradación**. La retrodegradación es un fenómeno que ocurre en geles de almidón o productos horneados, en el que las moléculas del almidón se reasocian con el envejecimiento; se forman pequeños cristales, acompañados de un incremento gradual de la rigidez y separación de fases entre polímero y solvente; dicho fenómeno, podría afectar a los alimentos a base de almidón, debido a que tiene una gran influencia en la textura, digestibilidad y aceptación del producto por parte del consumidor (Dautat y Simancas, 2004).

Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrodegradación, éste fenómeno está relacionado con el contenido de amilosa, debido a que es difícil que ocurra en la amilopectina debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes (Badui, 1993; Waniska y Gómez, 1992; Billiaderis *et al.*, 1989).

1.2. EL AGUA EN LOS ALIMENTOS

El contenido de agua juega un papel determinante en las propiedades organolépticas de los alimentos, así como en su vida de anaquel. Para predecir y controlar estas propiedades en función del contenido de humedad (porcentaje en base seca del agua contenida en el material), es necesario tomar en cuenta la forma en que el agua interacciona con la matriz sólida. Existen evidencias de que una porción del agua en materiales hidrofílicos está fuertemente unida a sitios individuales y que otra porción de agua interacciona con menor energía. Por otro lado, se ha comprobado que la actividad microbiana y la vida de anaquel de algunos alimentos dependen del grado de movilidad y disponibilidad del agua (Velásquez y Herrera, 2000). Diversos autores han desarrollado clasificaciones para los tipos de agua que se encuentran en los alimentos.

1.2.1 Tipos de Agua en los Alimentos

El agua puede encontrarse en los alimentos de las siguientes formas (Gao y Peng, 2005):

- Agua superficial: está sobre la superficie del alimento pero no interactúa con él
- Agua condensada en capilares: está sostenida en el alimento en pequeños capilares que conforman poros mayores a $1\mu\text{m}$ y se comporta similar al agua superficial, dominando la zona de alta a_w en una isoterma de sorción.
- Agua de hinchamiento y en capilares menores a $1\mu\text{m}$: sostiene una interacción reducida con el alimento debido a que tiene una leve capacidad solvente; su asociación se debe a las fuerzas de Van der Waals y por lo tanto poca capacidad de movimiento; es parcialmente congelable; representa entre un 40 y 50% de la humedad y domina la región intermedia de a_w en una isoterma.

- Agua de monocapa o atada: difiere notablemente de las propiedades del resto del agua, debido a que forma parte del agua de los compuestos, está adsorbida físicamente en la superficie de las moléculas activas y cargadas de las proteínas, aminoácidos, sales y azúcares; está ligada al alimento por puentes de hidrógeno, principalmente; representa entre un 5 y 10% de humedad; domina la región de baja actividad de agua en una isoterma de sorción.
- Agua de hidratación: está químicamente asociada a algunas moléculas del alimento.

Basado en lo anterior Fennema (1985) propone otra clasificación del agua:

- Agua libre: esta conformada por el conjunto de agua superficial, de hinchamiento y la condensada en capilares; se puede extraer del alimento por deshidratación. En ésta puede ocurrir el crecimiento microbiológico, puede servir de vehículo u participar en reacciones químicas y bioquímicas dentro del alimento. Es la que se congela, mayormente, cuando se somete el alimento a bajas temperaturas.
- Agua ligada: corresponde al agua enlazada tanto físicamente (por absorción) como químicamente. Este tipo de agua resulta difícil de eliminar por métodos convencionales de deshidratación y es difícil de congelar. En esta agua no ocurre crecimiento microbiológico y no participa en reacciones químicas o bioquímicas. Por lo general, representa entre 5 y 15% del agua de los alimentos.

Muchos autores prefieren utilizar términos como “agua congelable” para referirse al agua libre y “agua no congelable” para hablar de agua ligada. La relación de concentraciones entre la primera y la segunda se incrementa a medida en que el producto tenga más agua (Badui, 1993).

1.2.2 Actividad de Agua en los Alimentos

1.2.2.1 Fundamentos termodinámicos

Al disolver un soluto en agua, las moléculas de agua se orientan respecto al soluto y la entropía del sistema disminuye. Las moléculas de agua no pueden escapar del líquido contenido en la fase vapor y la presión de vapor disminuye. La relación entre la concentración de soluto y la presión de vapor de una solución está dada por la ley de Raoult (Levine, 2004). La ley de Raoult fue ideada para soluciones ideales, sin embargo, se aplica para predecir la actividad de agua de sistemas no ideales, como lo son las disoluciones presentes en los alimentos.

Una solución diluida ideal es aquella en la que las moléculas de las especies en solución son muy similares entre sí.

Para un soluto en una solución diluida ideal se tiene:

$$\mu_i = RT \ln x_i + f(T, P) \quad (1)$$

Donde:

μ_i : es el potencial químico del soluto i

R : es la constante universal de los gases

$f(T, P)$: es una función de la temperatura y la presión

T : es la temperatura de la disolución

x_i : es la fracción molar del soluto i en disolución

P : es la presión de vapor total sobre la disolución

Si se define un estado estándar del soluto “ i° ” de manera que el potencial químico en su estado estándar μ_i° sea igual a $f(T, P)$, resulta:

$$\mu_i = RT \ln x_i + \mu_i^\circ(T, P) \quad (2)$$

Además, siendo P_i la presión parcial del soluto i en el vapor en equilibrio con una disolución diluida ideal a la temperatura T y la presión P , para la fase líquida en equilibrio el potencial químico $\mu_{i,l}$ viene dada por la ecuación (2), mientras el potencial químico del soluto i en el vapor viene dado por:

$$\mu_{i,v} = \mu_{i,v}^{\circ}(T) + RT \ln(P_i / P^{\circ}) \quad (3)$$

Donde:

$\mu_{i,v}$: es el potencial químico del soluto i en el vapor (v)

P° : 1 bar

P_i : es la presión parcial del soluto i en el vapor en equilibrio con la disolución

La condición de equilibrio de fases entre una solución y su vapor es:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,v} \quad (4)$$

Para disoluciones ideales diluidas y presiones no muy altas, la ley de Raoult puede expresarse como:

$$P_i = x_{i,l} \cdot P_i^{\circ} \quad (5)$$

Donde:

P_i : es la presión parcial de la sustancia i en el vapor en equilibrio con una disolución ideal a la temperatura T

$x_{i,l}$: es la fracción molar de i en la disolución ideal

P_i° : es la presión de vapor del líquido puro a la misma temperatura de la disolución

En el caso de una disolución real, el término actividad, reemplaza a la fracción molar en el potencial químico y la ley de Raoult se expresa así:

$$P_i = a_i \cdot P_i^{\circ} \quad (6)$$

Donde:

a_i : es la actividad del componente i

Al igualar las ecuaciones (2) y (3) se obtiene lo siguiente:

$$\frac{(\mu_{i,l}^{\circ} - \mu_{i,v}^{\circ})}{RT} = \ln\left(\frac{P_i}{x_{i,l} \cdot P^{\circ}}\right) \quad (7)$$

Sustituyendo la ecuación (6) en el término de la derecha:

$$\frac{(\mu_{i,l}^{\circ} - \mu_{i,v}^{\circ})}{RT} = \ln(a_i) \quad (8)$$

$$a_i = \exp\left(\frac{(\mu_{i,l}^{\circ} - \mu_{i,v}^{\circ})}{RT}\right) \quad (9)$$

Con esto se demuestra termodinámicamente la definición de a_i y según la ley de Raoult:

$$a_i = \frac{P_i}{x_{i,l} \cdot P^{\circ}} \Rightarrow a_i = \frac{P_i}{P_i^{\circ}} \quad (10)$$

De esta manera, se define la actividad del agua (a_w), como la razón entre la presión de vapor de agua de un sistema (P_i) y la presión de vapor del agua a la temperatura de equilibrio (P_i°) (Levine, 2004).

Otra forma de definir a_w , es mediante la humedad relativa del aire en equilibrio (HRE) que rodea al sistema a la misma temperatura, resultado:

$$a_w = \frac{\%HRE}{100} \quad (11)$$

En la década de los 50, Scott y Salwin definieron la a_w como la “calidad” del contenido de humedad de un alimento. Este término describe el grado de unión del agua y por ende su capacidad de participar en reacciones físicas, químicas y microbiológicas (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

1.2.2.2 Propiedades de los alimentos reguladoras de la a_w

El grado de unión del agua está determinado por las propiedades de los alimentos y por la forma en que el agua interactúa con los componentes de dichos alimentos. Mientras más ligada esté el agua al alimento, el potencial químico es menor y esto incide sobre la calidad del alimento. Estas propiedades son las siguientes:

- **Efecto de las propiedades coligativas**

Las propiedades coligativas son aquellas que afectan las propiedades físicas de un solvente (presión de vapor, punto de fusión, punto de congelación, presión osmótica) mediante la adición de un soluto.

Un soluto diluido en agua interactúa a través de los enlaces tipo dipolo-dipolo, iónicos y puentes de hidrógeno, y dichas interacciones se correlacionan con la cantidad de moléculas añadidas y las moléculas de agua presentes, afectando las propiedades del agua, y constituyendo el efecto coligativo.

La presión de vapor está directamente relacionada con la actividad de agua. Si la adición de un soluto disminuye la actividad de agua en solución, la presión parcial del agua en este espacio también disminuirá, en el equilibrio. Para soluciones ideales este efecto se puede evaluar con la ley de Raoult,

$$a_w = \gamma \cdot \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_i} \quad (12)$$

donde:

γ : es el coeficiente de actividad

N_{H_2O} : son los moles de agua en solución

N_i : son los moles de soluto en solución

El coeficiente de actividad representa la desviación con respecto al comportamiento ideal (Levine, 2004).

Para moléculas grandes, como los almidones, las interacciones son complejas y su comportamiento se aleja del ideal, con un coeficiente de actividad muy pequeño. Así, el efecto coligativo contribuirá a un mayor descenso de la actividad de agua. Sin embargo, como su peso molecular es alto, lo cual afecta al término superior de la ecuación, en teoría, el efecto total sobre la a_w se minimiza adoptando un comportamiento pseudo-ideal (Bell y Labuza, 2000).

- **Efecto de Capilaridad**

Los alimentos presentan una gran cantidad de poros o capilares, en los cuales se aloja el agua. La presión vapor del agua alojada en los capilares, es menor a la presión de vapor del agua pura, debido a que por la forma curva de la superficie del alimento, ocurren cambios en los puentes de hidrógeno de las moléculas del agua. Esta disminución de la presión de vapor se traduce en un descenso de la actividad de agua (Bell y Labuza, 2000).

- **Efecto de la interacción superficial**

Las moléculas de agua que se encuentran ligadas a los otros grupos de moléculas requieren energía extra para ser llevadas del estado líquido al gaseoso, resultando una reducción de la actividad de agua. Estas moléculas de agua fuertemente ligadas a otros componentes del alimento, constituyen el valor de la monocapa, definido como “el contenido de humedad al cual cada grupo iónico y polar tiene una molécula de agua enlazada a él, indicando el inicio de la formación de una fase semilíquida”. Su estimación se realiza a través de la ecuación de la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) o de Guggenheim, Anderson de Boer (GAB). Generalmente, por debajo del valor de la monocapa las reacciones que dependen

del agua como sustrato no son apreciables (Calzetta *et al.*, 1999; Bell y Labuza, 2000; Mathlouthi y Rogé, 2003).

1.2.2.3 Control de la actividad de agua en el procesamiento de los alimentos

El control de la actividad de agua en los alimentos es muy importante, debido a que ésta afecta la transferencia de masa, las reacciones químicas y la actividad microbológica de los mismos. La mayoría de los procesos aplicados a los alimentos, pretenden añadir o remover el agua que contengan (Rockland y Beuchat, 1987).

1.2.3 Clasificación de los alimentos según su a_w

Gailiani y Fung (1986) presentan una clasificación de los alimentos en función de su actividad de agua:

Alimentos de alta humedad ($a_w \geq 0,9$)

Son aquellos alimentos frescos, donde la cantidad de agua representa del 75% al 95% del peso del alimento. En su mayoría son perecederos y necesitan cuidados especiales de conservación; su actividad de agua está determinada totalmente por las especies químicas disueltas presentes, mientras que los componentes insolubles no contribuyen en la reducción de la actividad de agua debido a los altos contenidos de humedad considerados. La a_w es alta debido a que la concentración de solutos en la fase acuosa es relativamente pequeña (Chirife, 1978).

Alimentos de humedad intermedia ($0,6 \leq a_w \leq 0,9$)

En el campo de la tecnología de los alimentos, existen los alimentos de humedad intermedia, y son aquellos que se conservan por reducción de su a_w . Su humedad

está comprendida entre el 20 y 50%. Estos alimentos presentan una actividad de agua reducida respecto a la que correspondería si el alimento estuviese fresco, pueden ser consumidos directamente, su vida útil ha sido prolongada y se obtienen con el uso de tecnología; son relativamente estables a temperatura ambiente excepto por la susceptibilidad a ser atacados por algunas especies de hongos. Sin embargo, esto puede ser controlado por el uso de agentes antimicóticos.

Alimentos de humedad reducida ($a_w \leq 0,6$)

Son aquellos con humedad menor al 20%; ésta clasificación comprende a todos los alimentos deshidratados. Son muy estables a temperatura ambiente y requieren de pocas medidas adicionales de preservación; para su manejo y almacenamiento, es necesario conocer la relación entre su a_w y reacciones de deterioro.

1.2.4 Determinación de las Características de Sorción

Es posible relacionar la actividad de agua con el contenido de humedad de una muestra a través de una isoterma de sorción.

1.2.4.1 Isotermas de sorción

Una isoterma de sorción es una representación gráfica de la dependencia de la a_w del alimento respecto a su contenido de humedad a una determinada temperatura (Rahman, 1995).

Las interacciones soluto-soluto, agua-soluto y la acción capilar no son fáciles de cuantificar en el caso de los alimentos, es por esto que se considera que las isotermas de sorción proporcionan una de las mejores predicciones de a_w dentro de un amplio rango de contenido de humedad y temperatura para estos sistemas.

Las isothermas han sido estudiadas y descritas empíricamente, mediante modelos matemáticos por numerosos investigadores. En la figura 5 se muestran los cinco tipos básicos de isothermas (Brunauer *et al.*, 1938). La isoterma tipo I es típica de los azúcares cristalinos, presenta poca ganancia de humedad (por debajo de a_w entre 0,7 y 0,8), debido al efecto de los puentes de hidrógeno de los grupos OH que se sitúan en la superficie del cristal. La tipo II es la isoterma sigmoideal, que es muy común de los alimentos, especialmente de los cereales y almidones; es obtenida para productos solubles y muestra una tendencia asintótica de la actividad de agua hacia la unidad; su forma se debe a los efectos que regulan la actividad de agua; presenta dos inflexiones alrededor de a_w 0,2-0,4 y 0,6-0,7 respectivamente, que ocurren como resultados de los cambios de magnitud de los diferentes fenómenos fisicoquímicos. La tipo III es típica de los agentes antiaglomerantes, que absorben agua en sitios específicos pero con mucha energía de enlace, lo cual produce una pendiente pronunciada a menor a_w y esto implica una mayor interacción entre el agua localizada, en vez de la interacción con el material. En la figura también se observa la isoterma IV, la cual describe la adsorción de un sólido hidrofílico hasta que un máximo de hidratación es alcanzado. La isoterma V es la isoterma de BET (1938), relaciona las isothermas tipo I y II. Las dos isothermas encontradas, con mayor frecuencia, para los alimentos son la tipo II y IV (Mathlouthi y Rogé, 2003).

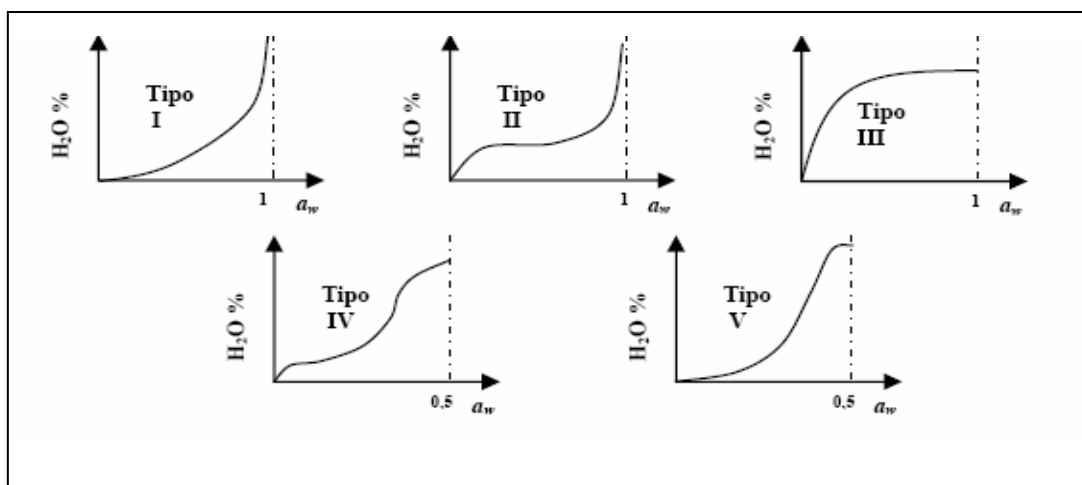


Figura 5. Esquema de los cinco tipos de isothermas (Brunauer *et al.*, 1938)

Una isoterma tipo II típica, mostrada en la figura 6, presenta tres zonas identificables (A, B y C), atribuibles a los diferentes tipos de agua que dominan los fenómenos fisicoquímicos en cada una de ellas, la zona A está dominada por el agua de monocapa (agua atada), la zona B se rige por el comportamiento del agua de multicapa (de hinchamiento y capilares pequeños) y la zona C por el agua libre.

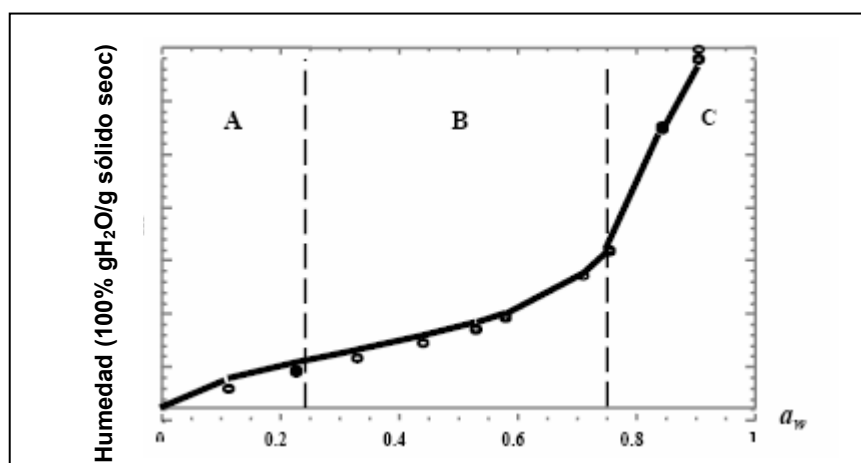


Figura 6. Isotherma tipo II con tres zonas identificables A, B, C (Rahman, 1995)

1.2.4.2 Fenómeno de histéresis en las isotermas de sorción

Las isotermas de sorción pueden construirse a partir de adsorción (partiendo de $a_w = 0$) o desorción (partiendo de $a_w = 1$). Si para un alimento se construyen ambas curvas se observa que no describen la misma trayectoria (Figura 7), aún cuando se espera lo contrario debido a que la fuerza impulsora de estos intercambios es el potencial químico del agua, definido termodinámicamente como una función de estado. Esta imposibilidad termodinámica que causa la diferencia en contenido de humedad entre dos puntos a la misma a_w , se define como histéresis y es causada por la diferencia en los grados de unión del agua para uno y otro proceso. En el proceso de desorción, algunos solutos pueden

supersaturarse por debajo de su a_w de cristalización y retener más agua a medida que disminuye a_w (Bell y Labuza, 2000).

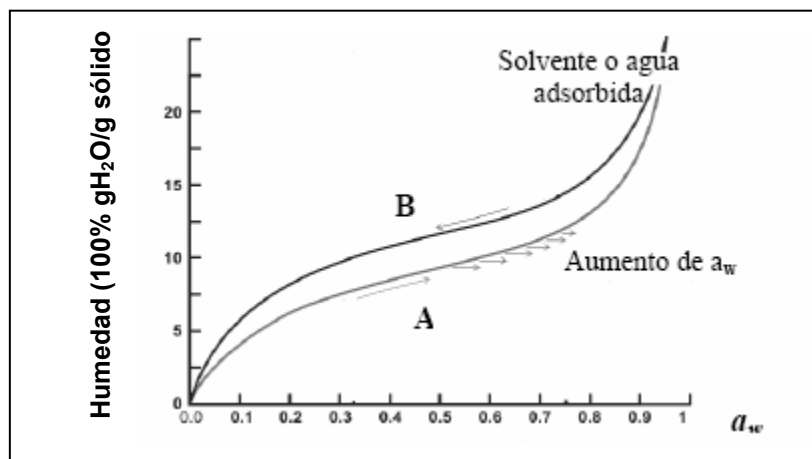


Figura 7. Fenómeno de histéresis en lazo de adsorción (A)- desorción (B) (Bell y Labuza, 2000)

1.2.4.3 Métodos para la construcción de isothermas de sorción

La obtención de los valores de actividad de agua, de contenido de humedad y temperatura, para determinar las isothermas, puede lograrse por diferentes métodos, que dependen de la naturaleza del alimento en estudio, la disponibilidad de equipos, de los datos teóricos y prácticos.

Según Bell y Labuza (2000), existen tres categorías dentro de las cuales se pueden clasificar los métodos de obtención de las isothermas: gravimétricos, manométricos e higrométricos.

- Los **métodos gravimétricos** se basan en la medición del cambio en la masa del alimento, estos cambios pueden determinarse continua o discontinuamente. Los métodos continuos emplean electro-balanzas o

balanzas de cuarzo. Los métodos discontinuos, por su parte, emplean soluciones salinas o ácidas de a_w conocida, las cuales son colocadas en recipientes que le proporcionan una determinada humedad relativa al alimento, hasta verificar el equilibrio por la observación del peso de las muestras.

- Los **métodos manométricos** miden la presión de vapor del agua a temperatura constante en el espacio más cercano que rodea al alimento, y de esta manera se cuantifica la pérdida de agua de éste para equilibrarse con el vapor.
- Los **métodos higrométricos** miden la humedad relativa en equilibrio del aire en contacto con el material, a un determinado contenido de humedad. La mayoría de los sensores higroscópicos son cubiertos con una sal higroscópica (generalmente, cloruro de litio), la cual absorbe la humedad de la muestra (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Por otra parte, el contenido de humedad, puede determinarse: gravimétricamente, siguiendo un método de estudio de humedad como los propuestos por la AOAC (Association of Official Analytical Chemists); por cromatografía de gases; por el método Kart Fischer, por Resonancia Magnética Nuclear (RMN); por análisis de evolución de humedad; por espectroscopia infrarroja; o por extracción mediante solvente (Bell y Labuza, 2000).

Así mismo, la temperatura se mantiene constante haciendo uso de estufas o cámaras que permitan su control (Rahman, 1995).

Para la obtención de una isoterma de sorción, se grafica el contenido de humedad para una determinada actividad de agua (Bell y Labuza, 2000).

1.2.4.4 Modelos matemáticos para la predicción de las isothermas de sorción

Las isothermas de sorción determinadas experimentalmente han permitido el desarrollo de modelos matemáticos que se ajustan a ellas y correlacionan el contenido de humedad con la actividad de agua de un sistema. Los resultados experimentales son ajustados a tales modelos a través de algoritmos de regresión que en la actualidad se realizan en forma computarizada. A partir de los resultados del ajuste, se pueden predecir el valor de humedad, para un valor de a_w , o viceversa. Además, se pueden estimar los valores de humedad de la monocapa u otros parámetros con significado físico.

Se han utilizado muchos modelos para predecir la sorción del agua en los alimentos (Jouppila y Roos 1994; Timmermann *et al.*, 2001; Haque y Roos 2004), sin embargo, no hay un modelo que se aplica para todo el rango de a_w , ni a todos los tipos de alimentos.

Según Slade y Lenville (1991), Roos (1993), Jopppila y Roos (1994) y Haque y Roos (2004), los modelos más utilizados para predecir la sorción de agua en los alimentos son BET (1938) y GAB. Al-Muhtaseb *et al.* (2002), amplían la lista de modelos comúnmente utilizados y reseña sus características más resaltantes.

A continuación se presentan los modelos que serán utilizados en este trabajo, a fin de modelar las isothermas de sorción obtenidas de forma experimental:

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La ecuación de sorción de Brunauer-Emmett y Teller (BET), formulada en 1938, es un modelo muy importante para la interpretación de las isothermas de sorción, particularmente, para las de tipo II y III; permitiendo además, la estimación del valor de la monocapa.

Sin embargo, el éxito de la isoterma es más cualitativo que cuantitativo. Al considerar las formas linealizadas de las ecuaciones de isothermas, como estimación del rango de aplicabilidad que poseen en sus tramos lineales, se observa que en casi todos los casos, los gráficos de BET, resultan lineales en el rango acotado de actividad de agua de sorbato entre 0,05 y 0,35.

La teoría que sustenta la ecuación de BET ha tenido fallas en muchos aspectos, incluyendo sus suposiciones:

1. La tasa de condensación en la primera capa es igual a la tasa de evaporación en la segunda capa
2. La energía necesaria para la adsorción en toda la primera capa es igual
3. La energía necesaria de las otras capas es igual a aquellas de la adsorción pura

De cualquier manera, la ecuación ha sido usada en un óptimo de contenido de humedad definido para la estabilidad de los alimentos durante el secado y el almacenamiento.

La ecuación de BET se expresa de esta forma:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C \cdot a_w)} \quad (13)$$

donde:

M : es el contenido de humedad (kg/kg sólido seco)

M_0 : es el contenido de humedad de la monocapa

C : es la constante relacionada al calor de sorción neto

La estimación de las constantes se realiza mediante la linealización de la ecuación (13).

Ecuación de Halsey

Halsey desarrolló un modelo que proporciona una expresión para la condensación de las multicapas a una distancia de la superficie, relativamente grande. La expresión es la siguiente:

$$a_w = \exp\left(-A \cdot \left(\frac{1}{M}\right)^B\right) \quad (14)$$

siendo:

A y B : constantes

Halsey asumió que la energía potencial de una molécula varía como el inverso de la influencia que tiene la distancia a la superficie. Esto también implica que la magnitud del parámetro B caracteriza el tipo de interacción entre el vapor y el sólido. Halsey desarrolló esta ecuación para representar los datos de adsorción que conforman las isothermas de tipo I, II o III. Iglesias *et al.* (1975) reportaron que la ecuación de Halsey pudo utilizarse para describir 220 isothermas de sorción experimentales de 69 alimentos diferentes, en un rango de $0,05 < a_w < 0,8$.

La Ecuación de Smith

Smith desarrollo un modelo empírico que describe la porción final de la curva de la isoterma de sorción de agua de biopolímeros de alto peso molecular. Smith propuso que existían dos fracciones de agua absorbida en una superficie seca; la primera exhibe un calor de condensación por encima de lo normal, y que se esperaba que siguiera el modelo de Langmuir; sin embargo, él basó su teoría en la segunda fracción, la cual se puede formar únicamente después de que la primera fracción haya sido sorbida. Consideró que la segunda fracción consistía en

multicapas de moléculas de agua condensada, lo cual previene una evaporación de la capa inicial. Así mismo, propuso que el contenido de humedad en esa segunda fracción era proporcional al logaritmo de la diferencia entre la a_w de la muestra y el agua pura. El modelo de Smith viene dado por la siguiente expresión:

$$M = A + B \cdot \log(1 - a_w) \quad (15)$$

siendo:

A : la cantidad de agua en la primera fracción sorbida

B : la cantidad de agua en la en la fracción de humedad de la multicapa

Este modelo ha representado, satisfactoriamente, los datos de sorción de diversos alimentos, en un rango de a_w entre 0,3 y 0,9.

La ecuación de Henderson

Uno de los modelos más utilizados, que relaciona la actividad de agua a la cantidad de agua sorbida es la ecuación de Henderson.

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$M = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A} \right]^{1/B} \quad (16)$$

siendo:

A y B : constantes

Este modelo ha sido empleado para representar las isothermas de sorción teóricas de alimentos amiláceos, en un rango de a_w entre 0,05 y 0,8.

La ecuación de Oswin

Oswin desarrolló un modelo empírico que constituye una expansión para las curvas de forma sigmoideal, y puede escribirse de la siguiente manera:

$$M = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (17)$$

siendo:

A y B : constantes

Boquet *et al.* (1978) consideraron que la ecuación de Oswin era el mejor modelo para describir las isotermas de alimentos amiláceos, y de algunas carnes y vegetales, en un rango de a_w entre 0,05 y 0,9.

La ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)

Para la mayoría de los casos, la desviación de la linealidad en los gráficos de BET indican que a altas presiones de vapor la cantidad sorbida por el sorbente es menor que lo predicho por la isoterma. Esta debilidad fundamental fue corregida por Guggenheim, Anderson y de Boer, en términos de una ecuación modificada de BET que reproduce el comportamiento experimental, hasta valores de a_w menores o iguales a 0,9.

El modelo de GAB propone que el estado de las moléculas de sorbato en la segunda capa y superiores son iguales entre sí, pero diferentes a aquellas del estado líquido, estos autores introducen una segunda etapa de sorción de moléculas de sorbato bien diferenciada. Esta suposición involucra una constante adicional, K , con lo cual se asume que las moléculas de la multicapa tienen

interacciones con el sorbente en el espacio entre la monocapa y el volumen de líquido.

Su ecuación es la siguiente:

$$M = \frac{M_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (18)$$

siendo:

C y K : constantes relacionadas a las energías de interacción entre la primera y las circundantes moléculas en el lugar de la sorción individual.

Teóricamente, éstas constantes son relacionadas con las entalpías de sorción:

$$C = c_0 \exp\left[\frac{H_m - H_n}{RT}\right] \quad (19)$$

$$K = k_0 \exp\left[\frac{H_l - H_n}{RT}\right] \quad (20)$$

siendo:

c_0 y k_0 : factores de ajuste de entropía

H_m , H_n , H_l : son las entalpías molares de sorción de la monocapa, multicapas y volumen de líquido, respectivamente (kJ/mol)

Este modelo ha resultado ser el más versátil de todos los modelos disponibles en la literatura y sus ventajas se resumen a continuación:

- Está basado en la teoría de adsorción física de Langmuir y BET
- Describe adecuadamente la sorción de la mayoría de los alimentos, en un rango de actividad de agua de 0 a 0,9

- Los parámetros (c_0 , k_0 , H_m , H_n y H_l) tienen un significado físico en términos de los procesos de sorción
- Describe la gran mayoría de los efectos de la temperatura en las isothermas

El modelo de GAB hace una descripción apropiada para más del 75% de las isothermas de alimentos (almidones, frutas, vegetales y carnes) (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Los modelos matemáticos descritos anteriormente, presentan la limitación de que no abarcan todo el rango de a_w (0 a 1), sin embargo, esto puede contrarrestarse, superponiendo dos o más modelos que cubran todo el rango de a_w .

1.2.4.4 Efecto de la temperatura sobre las isothermas de sorción

El efecto de la temperatura en la actividad de agua y específicamente, en el fenómeno de sorción en los alimentos ha sido ampliamente estudiado (Comaposada, 1999). Las características de sorción de los alimentos pueden verse afectadas por la temperatura debido a que este parámetro afecta la movilidad de las moléculas de agua y el equilibrio dinámico existente entre el vapor y la fase de líquido absorbido (Rockland y Beuchart, 1987). En general, se ha encontrado que el incremento de la actividad de agua, para un contenido de humedad constante por efecto de la temperatura, es mayor a bajas o intermedias actividades de agua. Así, si la a_w se mantiene constante, un incremento en la temperatura causa una disminución en la cantidad de agua absorbida (Mathlouthi y Rogé, 2003), lo cual indica que el alimento se convierte en menos higroscópico (Rockland y Beuchart, 1987).

El efecto de la temperatura sobre las isothermas de sorción puede observarse en la figura 8.

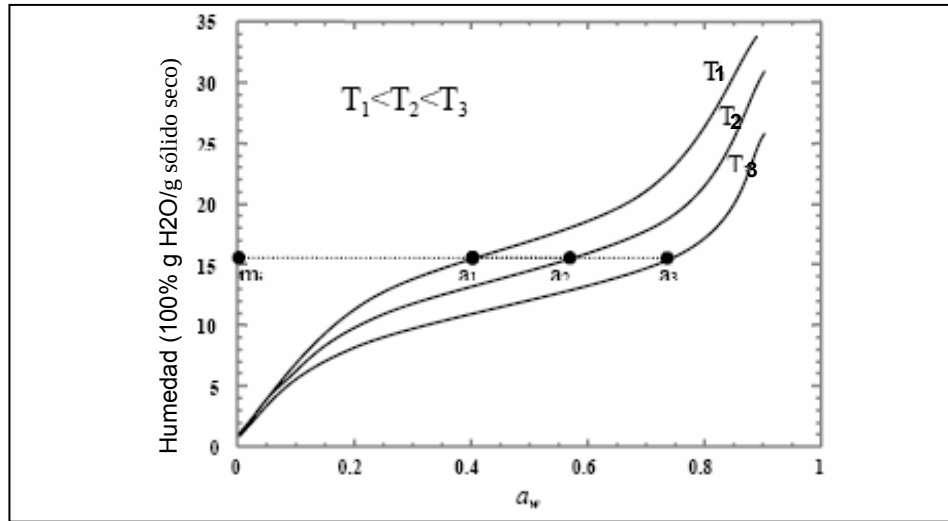


Figura 8. Efecto de la temperatura en las isotermas de sorción (Bell y Labuza, 2000)

La ecuación de Arrhenius es usada para predecir el efecto de la temperatura en la actividad de agua (Iglesias y Chirife, 1976). Ésta también permite determinar el calor isostérico de sorción. Asumiendo que el calor isostérico neto de sorción no varía significativamente con la temperatura, la ecuación de Arrhenius se expresa como (Viollaz y Rovedo, 1999):

$$a_w = a_o \cdot e^{\left(\frac{-q_{st}}{RT}\right)} \quad (21)$$

$$\ln a_w = \ln a_o - \frac{q_{st}}{RT} \quad (22)$$

$$\left. \frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \right|_m = \frac{-q_{st}}{R} \quad (23)$$

donde:

a_w : es la actividad de agua a la temperatura T

q_{st} : es el calor isostérico neto de sorción (kJ/mol)

T: es la temperatura absoluta (K)

R : es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

a_0 : es una constante

Esta ecuación se aplica bajo las siguientes suposiciones:

1. El calor de vaporización del agua pura (λ) y el calor de exceso de sorción (Q) no cambia con la temperatura
2. El contenido de humedad del sistema permanece constante

Labuza *et al.* (1985) mencionan que estas suposiciones podrían considerarse válidas para un sistema puro, a baja presión y baja temperatura, sin embargo, para sistemas complejos como los alimentos, pueden ocurrir cambios irreversibles en algunas propiedades de enlace del sistema, por tanto, algunas de estas suposiciones pueden no ser ciertas y el resultado de la ecuación puede ser poco valedero. Así, la aplicación de este método requiere la medición de las isothermas de sorción para un mínimo de tres temperaturas (Mulet *et al.*, 2002).

La ventaja de la ecuación de Arrhenius es que proporciona el calor de adsorción y desorción para alimentos, el cual es necesario para estimar el calor gastado durante su secado (Rahman, 1995).

El modelo de BET (1938), permite observar el efecto de la temperatura en el fenómeno de sorción. La siguiente expresión muestra la relación existente entre el valor B y el calor isostérico de sorción (Bertuzzi *et al.*, 2003):

$$B \cong e^{(q_{stBET} - \lambda) / RT} \quad (24)$$

donde:

q_{stBET} : es el calor isostérico de sorción predicho por el modelo BET (kJ/mol)

λ : es el calor latente de vaporización del agua a la temperatura T (kJ/mol)

B : es la constante dependiente de la temperatura del modelo BET

El método usual, para evaluar el calor isostérico de sorción, consiste en graficar la isoterma de sorción como $\ln a_w$ versus $1/T$ y luego determinar la pendiente que es igual a q_{st}/R (Calzetta *et al.*, 1999).

La siguiente ecuación, describe la influencia de la temperatura en la actividad de agua:

$$\left[\ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} \right]_m = Ae^{-bm} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (25)$$

donde:

A y b : son constantes características

El subíndice m indica que se aplica para un contenido de humedad determinado

Un procedimiento alternativo consiste en evaluar la derivada: $d\ln(a_w)/d(1/T)^2$ de la siguiente ecuación (Calzetta *et al.*, 1999):

$$q_{st} = R \cdot \frac{d \ln a_w}{d(1/T)^2} \quad (26)$$

de lo que resulta:

$$q_{st} = RK_1 K_2^D \quad (27)$$

donde:

K_i : son parámetros característicos del material

D : es un parámetro de ajuste experimental

Al integrar la ecuación (25) y combinarla con la ecuación (26), resulta la siguiente expresión, la cual es utilizada para estimar el calor isostérico de sorción (Mulet *et al.*, 2002):

$$q_{st} = q + \lambda = F \cdot e^{-b_m} + \lambda q \quad (28)$$

donde:

F : es el producto de $A \cdot R$

Tsami *et al.* (1990), propusieron una función empírica similar a la ecuación anterior para calcular q_{st} . Ésta puede ser escrita como:

$$\frac{q_{st}}{L_m} = k_3 e^{(-k_4)} \cdot m^{k_5} + 1 \quad (29)$$

donde:

m : es el contenido de humedad (gH₂O/g sólido seco)

k_i : son las constantes del modelo de isoterma de Ratti

Las ecuaciones anteriores, exponen la marcada dependencia de las características de sorción de un alimento, especialmente el calor isostérico de sorción con la temperatura.

Una vez empacados los alimentos, éstos pueden exponerse a temperaturas superiores a las cuales fueron procesados, por largos periodos. De esta manera, si el contenido de humedad permanece constante, el producto incrementará su actividad de agua, como se observa en la figura 8. Para determinar el impacto de este cambio de actividad de agua en la calidad del alimento es necesario construir o estudiar las isotermas de sorción para al menos, dos temperaturas, especialmente para el caso de alimentos de conocida sensibilidad a la variación en el contenido de humedad o actividad de agua (Bell y Labuza, 2000).

La variación en la actividad de agua por efecto de la temperatura se debe a la disociación y cambio en los enlaces del agua, o al incremento de la solubilidad de los solutos en la misma. Es ampliamente aceptado el hecho que, un incremento de temperatura, para un área de a_w constante, da como resultado una disminución del contenido de humedad en equilibrio, sin embargo, para algunos alimentos se ha encontrado que para valores de a_w superiores a 0,7, ocurre un punto de inversión de la isoterma, es decir, el contenido de humedad en equilibrio se incrementa con la temperatura (Figura 9). Esto se explica por el incremento de la solubilidad de los azúcares en el agua; el punto de inversión de las isotermas depende de la composición del alimento y la solubilidad de los azúcares que contienen agua (Rahman, 1995).

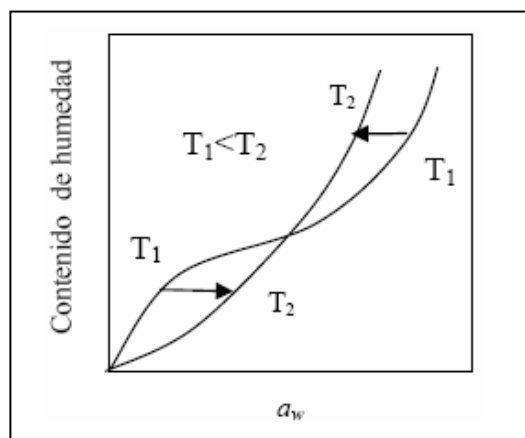


Figura 9. Isotermas a dos temperaturas con punto de inversión (Rahman, 1995)

1.2.4.5 Utilidad de las isotermas de sorción

Estabilidad de los alimentos. Valor de monocapa

La estabilidad de un alimento involucra aspectos bioquímicos y microbiológicos que son afectados por la a_w debido a que la variación de las reacciones de deterioro (tales como crecimiento de microorganismos, producción de toxinas, deterioro de propiedades organolépticas, etc) que tienen lugar en los alimentos,

pueden observarse como una función de dicha a_w (figura 10) (Brett y Figueroa, 2005). Por lo tanto, las isotermas de sorción permiten predecir la estabilidad de los alimentos.

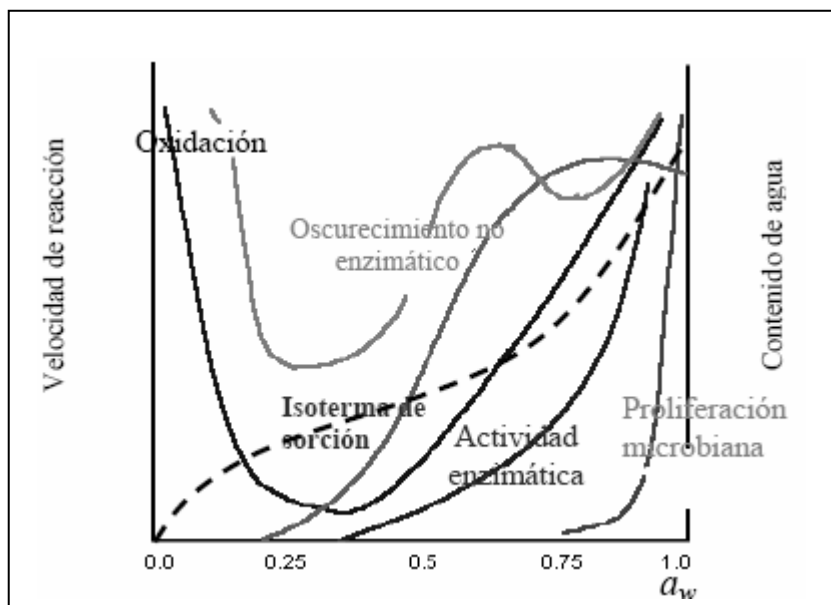


Figura 10. Estabilidad del alimento en función de a_w (Rockland y Beuchat, 1987)

El valor de la monocapa de estabilidad de un alimento es predicho por las isotermas de BET (1938) o de GAB. Por debajo de este valor, algunas de las reacciones precursoras de su deterioro, son casi despreciables. En los alimentos, el contenido de humedad asociado a la monocapa corresponde a valores alrededor de 0,05-0,2gH₂O/g sólido seco.

Textura de los alimentos

La textura de un alimento está relacionada con la ubicación en las zonas de una isoterma de sorción (Figura 6). En la región **A** (correspondiente a la baja actividad de agua), los alimentos son duros, secos, crocantes y arrugados. En la región **B** (correspondiente a una actividad de agua intermedia), los alimentos se

caracterizan por ser secos, firmes y flexibles; y por último en la región **C** (correspondiente a una actividad de agua alta) los alimentos son húmedos, jugosos y suaves (Rahman, 1995).

Aglomeración

La isoterma de sorción describe el comportamiento de un alimento respecto a la humedad del aire que lo rodea. Su utilidad es mayor en el caso de los alimentos en polvo, debido a que permiten predecir un fenómeno de plastificación común en éstos, conocido como aglomeración. Este fenómeno se considera espontáneo y se atribuye al humedecimiento de las partículas superficiales del alimento, causando plastificación y disolución de solutos, en ocasiones (Mathlouthi y Rogé, 2003).

Autores como Jouppila y Roos (1994) y Haque y Roos (2004), indican que la aglomeración en productos en polvo se atribuye a las altas temperaturas o humedades relativas altas.

Control microbiológico de los alimentos

Existe un límite crítico de actividad de agua por encima del cual puede haber crecimiento microbiano. Para muchos alimentos, dicha actividad se ubica en el rango de 0,6 a 0,7. Así, el conocimiento de la isoterma de sorción permite predecir la a_w máxima para que el alimento pueda almacenarse sin riesgos.

Predicciones de vida útil del alimento

Existen ecuaciones que permiten predecir la vida útil de un alimento. A través de la isoterma de sorción pueden determinarse valores como el contenido de humedad o la actividad de agua de equilibrio (Rahman, 1995).

1.2.5 Características de Sorción de los Almidones

Como se ha comentado, los almidones son una reserva de polisacáridos sintetizados en las plantas por procedimientos de biosíntesis.

El contenido de humedad de un almidón es de gran importancia económica debido a que no exige adición de agua durante su procesamiento y además, las características de almacenamiento dependen de dicha humedad (Radley, 1976).

Dentro del gránulo de almidón, hay zonas amorfas accesibles para el agua y regiones cristalinas en las cuales los enlaces entre las cadenas son tan fuertes que no permiten el paso de ésta (Rahman, 1995). El efecto de alineación de las moléculas de agua, el tiempo y la temperatura, pueden alterar la estructura y propiedades funcionales del almidón, originando una transición de un estado amorfo a un estado cristalino (Rahman, 1995)

Algunas investigaciones concluyen sobre el efecto determinante que ejercen la proporción y grado de ramificación de amilosa y amilopectina, así como de la presencia de lípidos y proteínas, sobre las propiedades fisicoquímicas y estructura de los almidones, que podrían afectar las propiedades de sorción (Wang y White, 1994; Zhou *et al.*, 1998; Hoover, 1996; Iturriaga, 2004; Brett y Figueroa, 2005).

1.3. ANTECEDENTES

Existen múltiples estudios realizados para determinar las características de sorción de alimentos frescos y procesados: Saravacos *et al.* (1986) para uvas pasas; Myhara *et al.* (1998) para los dátiles; Comaposada (1999) para jamón; Debnath *et al.* (2002) para la cebolla en polvo; Palou *et al.* (2003) para galletas y tortillas de maíz; Chaves *et al.* (2004) para berenjenas deshidratadas. En la mayoría de estos trabajos se realizó la determinación de las isothermas mediante el método gravimétrico, con al menos ocho puntos experimentales de a_w a varias temperaturas; luego se determinaron los modelos matemáticos con el mejor ajuste

y se calculó el calor neto de sorción para luego analizar las características de sorción.

En el caso particular de los productos a base de almidón, el estudio de las características de sorción, ha sido ampliamente desarrollado para cereales sin procesar como la cebada (Basunia y Abe, 2005), el arroz (Basunia y Abe, 1999), el garbanzo (Menkov, 2000) y avena (Ertugay y Certel, 2000). Boki y Ohno (1991), Chatakanonda *et al.* (2003), Al-Muhtaseb *et al.* (2004) y Sangeetha (2006), estudiaron el almidón de papa. Chatakanonda *et al.* (2003) y Sangeetha (2006), estudiaron el almidón de yuca. Brett y Figueroa (2005) estudiaron un sistema alimenticio basado en formulaciones de harina de arroz y avena. Sin embargo, estudios de esta índole, para el almidón de yuca venezolano, no han sido reportados.

Así mismo, el estudio de la *transición vítrea* se ha desarrollado en gran cantidad de investigaciones. Slade y Levine (1987) fueron los primeros en reconocer la existencia de la transición vítrea, en estudios realizados mediante DSC; estos investigadores hicieron énfasis en la importancia del agua en la T_g , debido a que plastifica las regiones vítreas del grano causando una disminución en la T_g efectiva del almidón. Zeleznak y Hoseney (1987), determinaron la T_g de almidón de trigo (nativo y pregelatinizado), mediante la técnica de DSC; Chirife y Del Pilar Buera (1994), hicieron estudios en transición vítrea para sistemas alimenticios de concentrados; Nikolaidis y Labuza (1996), obtuvieron diagramas de T_g de galletas horneadas mediante DMTA; Pereira y Oliveira (2000), determinaron la T_g de harina de trigo, mediante ensayos de DMTA, Khalloufi y Ratti (2003), estudiaron la T_g para ver su influencia en el deterioro de alimentos procesados; y, Siebenmorgen *et al.* (2004), estudiaron la T_g del arroz mediante DMTA.

Específicamente, en el caso del almidón de yuca, Chang *et al.* (2000), reportaron estudios de transición vítrea mediante el uso de DSC, obteniendo un rango entre los 30 y 160°C; sin embargo, no se han reportado valores de T_g para el almidón de yuca venezolano.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología utilizada en este trabajo, fue producto de la integración de métodos aplicados en gran cantidad de alimentos. Esta metodología fue desarrollada en los laboratorios de procesamiento térmico y de polímeros de la Universidad Simón Bolívar.

2.1 Origen y preparación de la muestra

El almidón de yuca utilizado, fue suministrado por Agroindustrial Mandioca. Éste almidón está codificado como AIM TF 113 y es un almidón regular de yuca de grado alimenticio, el cual es utilizado en la industria general.

El almidón de yuca fue colocado en bolsas plásticas y luego fue sellado al vacío, posteriormente se almacenó en un refrigerador (a 4°C). Dicho almidón se utilizó tal y como fue recibido, es decir, no se le aplicó algún tratamiento previo a su caracterización.

2.2 Caracterización de la muestra

Se determinó el contenido de humedad inicial del almidón de yuca de acuerdo con el procedimiento establecido por la AOAC (1990): el método de estufa a presión atmosférica (codificado como 925.10). Este método consistió en pesar las muestras húmedas (con una balanza analógica marca identificada como **HR35AR**, apreciación $\pm 0,0001\text{g}$) y colocarlas en una estufa (marca BLUE M ELECTRIC, modelo B-2729-Q) a una temperatura de 130 (± 3)°C, durante tres horas. Transcurrido el tiempo, se sacaron las muestras de la estufa y se colocaron en un desecador que contenía sílica, durante diez minutos. Las muestras fueron pesadas y la humedad se calculó por diferencia de peso. Las muestras se colocaron por triplicado.

2.3 Determinación de las isotermas de sorción para el material nativo, transformado por compresión, y de la isoterma de desorción del material transformado por compresión

Se construyeron isotermas de sorción para tres temperaturas de estudio: 5°C, 30°C y 45°C, mediante el método gravimétrico propuesto por Bell y Labuza (2000). En el caso de la isoterma de desorción del almidón transformado por compresión, se utilizó igualmente, el método gravimétrico, y se estudió, únicamente, a una temperatura de 30°C.

2.3.1 Preparación de las soluciones salinas saturadas

Se utilizaron sales con grado de pureza certificado y de grado activo, y se siguieron los procedimientos recomendados por Bell y Labuza (2000) para el manejo de las sales. El procedimiento de preparación de las soluciones de sales saturadas consistió colocar la cantidad de 30 mililitros de agua destilada en un beaker, sobre una plancha de calentamiento (marca corning), hasta que alcanzó una temperatura de 60° C, con el fin de garantizar que la solución estuviese saturada cuando fuese sometida a cualquiera de las tres temperaturas del estudio.

Una vez alcanzada la temperatura, se añadió una cierta cantidad del reactivo correspondiente a la solución que se preparaba, hasta observar la sobresaturación de la solución. La tabla 5 presenta algunas cantidades recomendadas.

Tabla 5. Cantidades aproximadas de sales para obtener una solución saturada con 100 mililitros de agua

Sal	Cantidad (g)
LiCl	180
MgCl ₂	800
K ₂ CO ₃	225
Mg(NO ₃) ₂	670
NaCl	335
KCl	250

Fuente: Bell y Labuza, 2000

En la Tabla 6 se presentan las sales seleccionadas con sus correspondientes valores de a_w para cada temperatura.

Tabla 6. Sales utilizadas y sus a_w a 5° C, 30° C y 45° C

Nombre	Fórmula	a_w 5° C	a_w 30° C	a_w 45° C
Hidróxido de Potasio	KOH	0,1434	0,0823	0,0594
Cloruro de Litio	LiCl	0,1126	0,1130	0,1116
Acetato de Potasio	CH ₃ COOK	0,2913	0,2251	0,1974
Cloruro de Magnesio	MgCl ₂	0,3360	0,3278	0,3110
Carbonato de Potasio	K ₂ CO ₃	0,4313	0,4316	0,4298
Nitrato de Magnesio	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,5886	0,5289	0,4970
Ioduro de Potasio	KI	0,7299	0,6890	0,6499
Cloruro de Sodio	NaCl	0,7565	0,7529	0,7452
Sulfato de Amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,8242	0,8099	0,7956
Cloruro de Potasio	KCl	0,9330	0,8550	0,791
Nitrato de Potasio	KNO ₃	0,9627	0,9358	0,8703
Sulfato de Potasio	K ₂ SO ₄	0,9848	0,9730	0,9612

Fuente: Bell y Labuza, 2000; Rahman, 1995

2.3.2 Preparación y manejo de los desecadores

Para cada temperatura de estudio, se prepararon e identificaron doce desecadores, cada uno contenía una solución saturada de una sal de a_w conocida, en un rango entre 0,05 y 0,98. En cada desecador se vertió una cantidad de solución saturada de cada sal hasta que se alcanzó una capa de líquido con un espesor entre 0,2 y 0,5 cm.

2.3.3 Preparación de las muestras

Material Nativo

Se colocaron dos (2) gramos de almidón de yuca, cantidad recomendada para materiales secos en polvo (Bell y Labuza, 2000), en recipientes de plástico de 4cm de diámetro y 1cm de altura. La muestra fue esparcida en el recipiente, de

manera que abarcase la mayor área superficial, a fin de propiciar el mayor intercambio posible, entre el ambiente y la muestra.

Material transformado por compresión

El material transformado por compresión fue obtenido del moldeo de probetas de almidón de yuca a través de una prensa automatizada de calentamiento (marca ADQ 11, modelo PP25T).

Para llevar a cabo el moldeo fue necesario incrementar la humedad del almidón de yuca a 25% (base húmeda) a fin de garantizar la transformación total del material utilizándose el agua como agente plastificante. Para ello, se agregó agua al almidón de yuca con una pipeta volumétrica (marca pyrex, apreciación $\pm 0,10$ mililitros), agitando continuamente con una batidora (marca Oster). Luego la preparación fue tamizada y se colocó en una bolsa de cierre hermético en refrigeración (a 4°C), durante veinticuatro horas. Transcurrido el tiempo, se procedió al moldeo de las probetas en una prensa de calentamiento y enfriamiento, durante 50 minutos, con una temperatura de 135°C y una presión de 3500psig. El proceso se inició con un precalentamiento de la prensa, que elevó la temperatura de la prensa (que estaba a temperatura ambiente) a 135°C (este proceso se llevó a cabo en dieciocho minutos). Una vez precalentada, se introdujo la muestra en un molde entre dos placas metálicas que fueron introducidas en la prensa. La prensa fue cerrada y aumentó la presión hasta los 3500psig durante veinte minutos, manteniendo constante la temperatura. Luego, se inició la etapa de enfriamiento de las probetas. El enfriamiento fue desde los 135°C hasta los 40°C. Las probetas se extrajeron del molde, se cortaron a una longitud de 52 milímetros, y por último, se colocaron dentro de los desecadores.

Material transformado por compresión utilizado para la obtención de la isoterma de desorción

A fin de construir la isoterma de desorción del almidón moldeado por compresión, a 30°C, se humedecieron las muestras con agua destilada, y luego se colocaron en cápsulas plásticas de petri, dentro de ocho desecadores, que generaron los ambientes con actividades de agua comprendidas entre 0,07 y 0,97. El procedimiento fue idéntico al empleado en los casos anteriores.

En todos los casos, se utilizó timol cristalino (3 gramos) en los desecadores que contenían soluciones con a_w mayores a 0,8 (sulfato de amonio, cloruro de potasio, nitrato de potasio y sulfato de potasio), a fin de evitar el crecimiento de microorganismos en las muestras. Éste antimicótico ya ha sido utilizado en experimentos similares de determinación de las isothermas de sorción de harina de arroz y avena (Brett y Figueroa, 2005).

Finalmente, los desecadores fueron sellados con grasa de vacío y cinta adhesiva, y se introdujeron en las estufas con control de temperatura ajustadas a 5° C, 30° C y 45°C (estufas marca: Precision Scientific TDS, THELCO, modelo 6 y Equatherm Environmental Incubator, respectivamente), para las isothermas de sorción, y para la isoterma de desorción se utilizó únicamente, la estufa de 30°C. Las muestras se dejaron durante dos semanas en sus respectivos ambientes, con el fin de que alcanzaran el equilibrio.

2.3.4 Verificación del equilibrio

Transcurridas las dos semanas, se verificó el estado de equilibrio de las muestras, pesándolas (balanza analógica identificada como HR35AR, apreciación $\pm 0,0001g$). Este procedimiento se repitió hasta observar una variación de 0,0001 gramos en la masa de las muestras. El equilibrio en las muestras se alcanzó en cuatro semanas.

2.3.5 Determinación de la humedad

Una vez alcanzado el equilibrio, se determinó el contenido de humedad de las muestras mediante el método de estufa atmosférica, descrito en el apartado 2.2.

2.3.6 Manejo de los datos obtenidos

La humedad en base seca requerida para la obtención de la isoterma de sorción, se calculó con las siguientes fórmulas:

$$H_{bh} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \quad (22)$$

H_{bh} : Humedad en base húmeda (adimensional)

M_h : Masa de la muestra húmeda (g)

M_s : Masa de la muestra seca (g)

$$H_{bs} = \frac{H_{bh}}{1 - H_{bh}} \quad (23)$$

H_{bs} : Humedad en base seca (g H₂O/g sólido seco)

Los datos experimentales se graficaron como humedad en base seca versus actividad de agua mediante el programa Statistica 6.0[®], con lo cual se obtuvieron las isotermas de sorción experimentales a cada temperatura en estudio. La actividad de agua de las sales utilizadas son valores reportados en la bibliografía y se encuentran listados en la tabla 6.

A fin de obtener los ajustes de los datos experimentales a los modelos teóricos, se utilizó el programa Statistica 6.0[®].

Para la evaluación de las diferencias entre los valores experimentales y teóricos, se utilizó la siguiente ecuación (Labuza, 2002):

$$E(\%) = \sum_{n=1}^n \left[\frac{H_{bs,observado} - H_{bs,predicho}}{H_{bs,observado}} \right] \cdot \left[\frac{100}{n} \right] \quad (24)$$

$E(\%)$: Estimación del error (%)

n : Número de datos experimentales

$H_{bs,observado}$: Humedad en base húmeda, experimental (adimensional)

$H_{bs,predicho}$: Humedad en base húmeda, predicha por los modelos teóricos (adimensional)

$E(\%) < 5$ indican muy buen ajuste

$5 < E(\%) < 10$ indican un ajuste razonable (bueno)

$E(\%) > 10$ no son un buen ajuste

2.4 Obtención de la temperatura de transición vítrea

La determinación de la T_g se realizó en el material transformado por compresión, para lo cual, se moldearon probetas con un procedimiento similar al detallado en el apartado 2.3.3. Dichas probetas fueron equilibradas en diferentes ambientes de humedad relativa conocida, con lo que se obtuvo la variación de la T_g en función del contenido de humedad.

Una vez equilibradas, las probetas, fueron cubiertas con grasa de vacío y colocadas en papel aluminio (adaptación del procedimiento reportado por Pereira y Oliveira, 2000), a fin de evitar la pérdida de humedad de las muestras durante el ensayo. Se utilizó un mínimo de tres probetas para cada contenido de humedad estudiado.

Los ensayos de DMTA, fueron realizados en un reómetro analizador de sólidos (RSA II, casa Rheometric Scientific). Para la realización del ensayo se ajustó la geometría conocida como three point bending en el equipo.

Luego la probeta se colocó en el equipo (RSA II), se cerró la cámara que contenía la probeta, y se configuró el ensayo, especificándose el rango de temperatura a utilizar en el ensayo, así como, las dimensiones de la probeta: ancho, espesor y largo.

Una vez iniciado el ensayo, la muestra fue deformada con una onda sinusoidal, a una frecuencia de 1 Hertz, así mismo, la temperatura varió, desde -40°C , hasta un máximo de 110°C , siendo la velocidad de calentamiento $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y manteniéndose una deformación de 0,1%.

Con estos ensayos se obtuvieron datos de módulo elástico (E'), el módulo viscoso (E''), así como la tangente de pérdida ($\tan \delta = E''/E'$), en función de la temperatura. La T_g se tomó de los picos del módulo viscoso y del pico de la tangente delta.

2.5 Ensayos de DSC

Se realizaron ensayos de DSC, a fin de verificar la transformación total del material moldeado por compresión.

Para ello se utilizó un DSC 7 de Perkin Elmer, el cual fue calibrado con muestras estándares de Indio y Naftaleno. Se realizó una corrida de calentamiento de 0 a 130°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La corrida se realizó en exceso de agua con

5mg del material transformado y una relación 1:3 material/agua. Se emplearon cápsulas de aluminio.

El sistema reportó una curva de flujo de calor versus temperatura, de la que se esperaba no observar alguna endoterma de gelatinización, la cual indicaría la presencia de transiciones entre estructuras amorfas y cristalinas. La ausencia de la endoterma, garantiza que el material está totalmente transformado, es decir, que la estructura del almidón es completamente amorfa.

2.6 Descripción de Equipos y su funcionamiento

Equipos utilizados en la obtención de las isotermas de sorción

Se utilizaron tres estufas (marca: Precision Scientific TDS, THELCO, modelo 6 y Equatherm Environmental Incubator, respectivamente) a las cuales se les fijó las temperaturas en estudio (5°C, 30°C y 45°C). Igualmente, se utilizó una balanza analógica marca HR35AR (apreciación $\pm 0,0001\text{g}$) para verificar el equilibrio en las muestras.

Equipos utilizados en la obtención de la temperatura de Transición vítrea

Para la realización de los ensayos de DMTA, se utilizó una prensa de calentamiento y un analizador de sólidos.

A fin de moldear el almidón de yuca, se utilizó una prensa automatizada de calentamiento de marca ADQ 11, modelo PP25T, diseñada para la fabricación de láminas de polímeros, a través de un proceso de compresión, y tratamiento térmico programable.

La prensa está constituida por un sistema hidráulico formado por un cilindro y una bomba eléctrica ubicada bajo la misma.

El sistema térmico de la prensa está conformado por dos planchas de acero calibrado, calentadas por resistencias eléctricas internas, y enfriadas mediante conductos internos para circulación de agua. Las planchas de acero tienen placas de amianto que aíslan el calor de las planchas de la estructura de la prensa y del pistón hidráulico respectivamente.

Existen 2 protectores frontales en acero inoxidable, cuyo objetivo es el de proteger al usuario de las altas temperaturas involucradas en estas áreas.

La prensa está provista de una computadora la cual permite configurar el proceso de moldeo.

La prensa automatizada funciona de la siguiente manera:

1. Se enciende el equipo
2. Se enciende la computadora
3. Se abre el programa que controla la prensa, llamado PPLOII
4. Se configura el ensayo, indicando la presión y la temperatura a la cual se trabajará. Igualmente, se indica el tiempo de cada segmento del proceso
5. El proceso se inicia con un precalentamiento que aumenta la temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 135° C.
6. Una vez precalentadas las planchas, se introduce el molde con el almidón y se cierran las planchas, una vez presionada la tecla “enter”.
7. Cuando se cierran las placas, comienza un proceso de compresión que eleva la presión a 3500 psig, esto se lleva a cabo en cinco minutos.
8. Al alcanzar la presión establecida, se lleva a cabo el moldeo, manteniendo la temperatura constante (135°C), durante veinte (20) minutos.
9. Transcurrido este tiempo, se inicia un proceso de enfriamiento, que disminuye la temperatura desde los 135°C hasta los 40°C
10. Las placas se separan y se saca el molde del equipo. Es prudente esperar un tiempo y luego extraer las probetas
11. Finalmente, se cierra el programa y se apaga el equipo

Para la obtención de la T_g , se utilizó un reómetro analizador de sólidos (RSA II, Rheometric Scientific). El reómetro RSA II, está conformado por una estación de ensayo, una computadora, el control de la computadora (controlador del sistema) y el controlador del ambiente del ensayo.

La estación de ensayo está constituida por un transductor, un “actuador”, una cámara y un cañón de calentamiento. El transductor es un instrumento que registra la fuerza de deformación aplicada por el “actuador”. La cámara, controla la temperatura del ensayo por convección forzada y el dispositivo de calentamiento es una resistencia a través de la cual el aire o el gas se calientan.

El control de la computadora está conectado a todos los equipos del sistema, es el componente central del equipo, debido a que regula las funciones de los demás componentes.

Por su parte, el sistema de control de ambiente del ensayo, es un componente que garantiza que se mantengan las condiciones de temperatura del ensayo.

El equipo funciona de la siguiente manera:

1. Se enciende el compresor y se purgan las válvulas
2. Se enciende la computadora
3. Se enciende el equipo
4. Se inicializa el sistema
5. Se ajusta el instrumento apropiado para el tipo de ensayo a realizar, en este caso se utilizará el “three point bending”
6. Se coloca la probeta en el equipo
7. Se cierran las puertas de la cámara que controla la temperatura del ambiente al que se somete la muestra
8. Se configura el ensayo, y se introducen las medidas de las probetas (espesor y ancho)

9. Se inicia el ensayo
10. El equipo empieza a aplicar el calentamiento y la fuerza sinusoidal a través del actuador
11. La computadora comienza a registrar los puntos correspondientes a los módulos que se miden en el ensayo
12. Al finalizar se guardan los archivos y se extrae la muestra del equipo
13. Se cierra el programa, se apaga el equipo y la computadora

Equipo para verificar la transformación del material

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido: Perkin-Elmer-DSC-7, a fin de obtener una curva de flujo de calor versus temperatura. Este equipo consta de una computadora y una cámara en la cual ocurre el ensayo. La cámara tiene un bloque calefactor, unas termocuplas y dos cápsulas: la de referencia y la de la muestra.

A continuación se presenta el funcionamiento del equipo:

1. Se encenderá el compresor
2. Se verificará que haya flujo de nitrógeno hacia el equipo
3. Se encenderá el equipo
4. Se calibrará el equipo con muestras estándares de Indio y Naftaleno
5. Se pesarán de 5 a 10 miligramos de la muestra moldeada, para lo cual se utilizará una balanza analítica marca METTLER TOLEDO, modelo AB104.
6. Se encapsulará el material, en cápsulas de aluminio.
7. Se coloca la muestra en el equipo y se inicia el ensayo.
8. Se inicia el ensayo con -10°C y se llevará a 110°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.
9. Se obtendrá una curva de flujo de calor versus temperatura.
10. El ensayo tendrá una duración de 12 minutos
11. Al finalizar el ensayo, se retira la muestra y se apaga el equipo

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan y analizan los resultados obtenidos producto de la metodología experimental empleada.

3.1 Caracterización de la materia prima

Siguiendo los métodos descritos en la sección de la metodología, se determinó la humedad del almidón de yuca utilizado en el estudio realizado y se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 7. Contenidos de humedad iniciales del almidón de yuca nativo y moldeado por compresión

Almidón de Yuca	Humedad (g H ₂ O/ g sólido seco)
Nativo	13,1
Moldeado por compresión	16,8

3.2 Isotermas de sorción experimentales

A continuación, se presentan las curvas experimentales correspondientes a las isotermas de sorción obtenidas para el almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, a las tres temperaturas estudiadas.

De acuerdo a los valores de humedad presentados en la tabla 7, se puede decir que, en el caso del almidón nativo, cuya humedad inicial es de 13,1%, corresponde a una a_w inicial de 0,5 aproximadamente, lo que indica que para valores inferiores de a_w el material sufrirá un proceso de desorción de agua y para valores superiores, será de adsorción de agua. Igualmente, ocurrirá para el caso del almidón moldeado el cual tiene una a_w inicial de 0,65 aproximadamente.

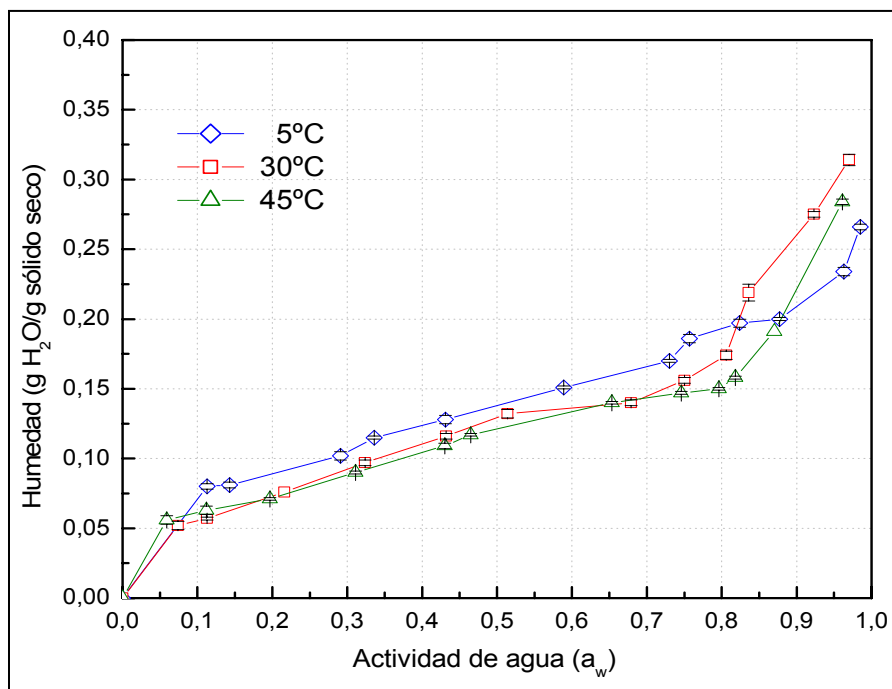


Figura 11. Isotermas de sorción experimentales del almidón de yuca nativo para un rango de temperatura entre 5°C y 45°C.

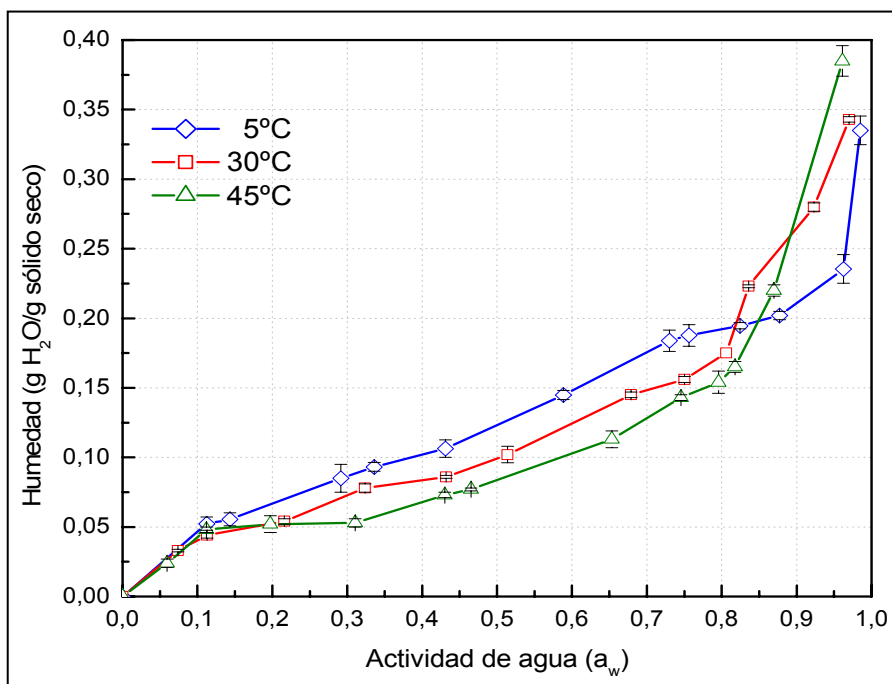


Figura 12. Isotermas de sorción experimentales de almidón de yuca moldeado por compresión para un rango de temperatura entre 5°C y 45°C.

En las figuras 11 y 12, se muestran las isothermas obtenidas para el almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, respectivamente, para las condiciones de a_w y temperaturas definidas para el estudio realizado. Los contenidos de humedad mostrados en las gráficas corresponden a los promedios de las humedades pertenecientes a los triplicados colocados en los ambientes generados (ver apéndice A).

En todos los casos estudiados, se obtuvieron isothermas sigmoidales de tipo II (según la clasificación de BET), isoterma típica de los alimentos, las cuales implican la formación de multicapas por adsorción física sobre los microcapilares del almidón de yuca estudiado (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). La forma sigmoidal, tipo II, obtenida en esta investigación, ha sido reportada por otros investigadores para almidones de yuca (Sanni *et al.*, 1997; Chang *et al.*, 2000; Chatakanonda *et al.*, 2003), papa (Boki y Ohno, 1991; Chatakanonda *et al.*, 2003; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004; Sangeetha, 2006), maíz (Boki y Ohno, 1991; Sangeetha, 2006), trigo y arroz (Boki y Ohno, 1991).

Seguidamente, se muestra la gráfica de la isoterma de desorción obtenida para el almidón de yuca moldeado, almacenado a 30°C.

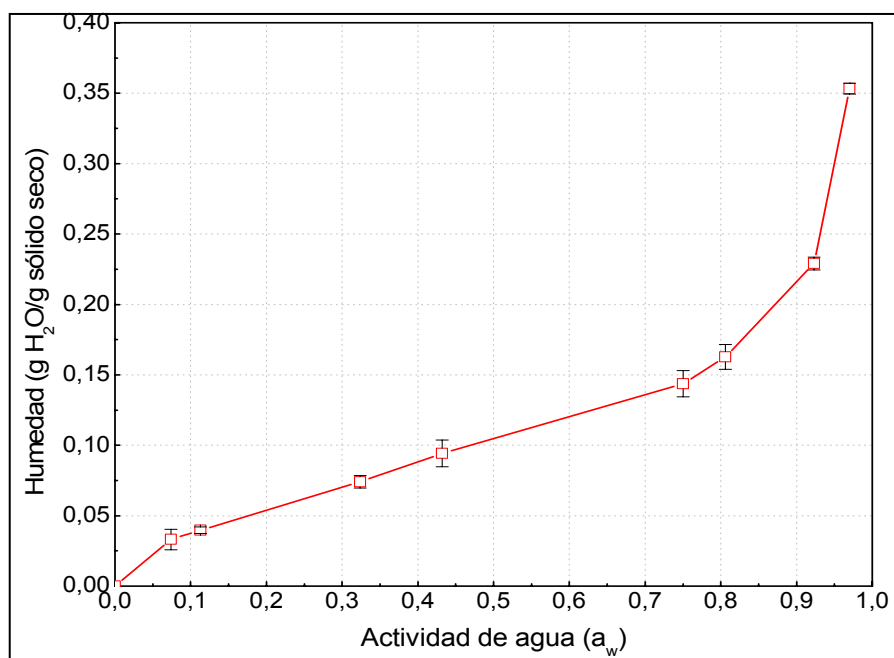


Figura 13. Isotherma de desorción experimental de almidón de yuca moldeado por compresión, a 30°C.

La figura 13, muestra una forma sigmoideal tipo II, la cual coincide con el comportamiento de las isothermas de sorción del almidón de yuca estudiado y con el comportamiento observado por Al-Muhtaseb et al. (2004), quienes realizaron isothermas de desorción para el almidón de papa, polvos de alto contenido de amilosa y de alto contenido de amilopectina.

De manera general, en todas las isothermas obtenidas, se observan tres zonas diferenciadas: **A**, **B** y **C** (ver figura 6, capítulo I). Las curvas presentan diferencias en el rango de contenido de humedad y en el pronunciamiento de las pendientes en cada una de las zonas mencionadas.

En la zona **A** de todas las isotermas, se observa un comportamiento de monocapa, en esta región las moléculas de agua se encuentran fuertemente enlazadas por puentes de hidrógeno. Este comportamiento se aprecia a valores de a_w inferiores a 0,1.

A partir de una a_w de 0,2 y hasta 0,75, se identifica la zona **B**, con una relación, aparentemente, lineal entre la humedad (g H₂O/g sólido seco) y la a_w . Esta zona se rige por el comportamiento del agua de multicapa (de hinchamiento y de capilares pequeños).

Por último, se observa la zona **C**, la cual corresponde a una a_w superior a 0,75. En esta zona, se observa una pendiente, que sugiere la presencia de agua libre, en todas las isotermas obtenidas. Las fuerzas de enlace del agua en esta región son más débiles que en las otras zonas, sugiriendo que las moléculas de agua activa pueden participar en las reacciones bioquímicas (crecimiento microbiológico) y que demuestran actividad como solvente (Ertugay y Certel, 2000).

3.3. Efecto de la temperatura de almacenamiento en las isotermas de sorción experimentales

En las figuras 11 y 12, se muestra el efecto de la temperatura, mediante la comparación de las isotermas de sorción obtenidas a 5°C, 30°C y 45°C.

A 5°C, la sorción de agua resulta mayor que para las demás temperaturas, a una misma a_w . Esta tendencia se observa hasta una a_w superior a 0,8, a partir de la cual se observa un contenido de humedad menor a medida que disminuye la temperatura, esto se conoce como punto de inversión y ha sido reportado por otros investigadores en sistemas de almidón y glucosa (Saravacos y Stinchfield, 1965), azúcares (Audu *et al.*, 1978) y en formulaciones de harina de arroz y avena (Brett y Figueroa, 2005).

El punto de inversión está relacionado al cambio que ocurre en la naturaleza de las interacciones entre los solutos presentes en el alimento y el agua del ambiente que lo rodea, a medida que aumenta la a_w . La presencia de solutos complejos como azúcares o moléculas de alto peso molecular, como en el caso de los carbohidratos, juegan un papel importante en la aparición de este fenómeno (Saravacos, *et al.*, 1986).

El punto de inversión encontrado en el almidón de yuca nativo (figura 11), pudiese relacionarse a la disolución de las redes cristalinas del almidón, a medida que aumenta la temperatura, lo cual permitiría que el material adsorbiese agua, con mayor facilidad, debido a que habría mayor disponibilidad de los grupos polares para formar puentes de hidrógeno con el agua del medio ambiente (Bell y Labuza, 2000). Esto pudiese sustentarse con el hecho, de que se observó aglomeración (término definido en el apartado 1.2.4.6) del almidón nativo, a a_w superiores a 0,75, verificándose lo expuesto por Haque y Roos (2004), quienes indicaron que a mayores humedades relativas y a mayores temperaturas, se observa este fenómeno. La aglomeración se atribuye al humedecimiento de las partículas superficiales del alimento, causando plastificación y disolución de solutos (Mathlouthi y Rogé, 2003).

Las isothermas obtenidas para el almidón de yuca moldeado por compresión, también presentaron el punto de inversión mencionado, a una a_w superior a 0,8. El almidón de yuca moldeado por compresión presenta una estructura totalmente amorfa (esto fue verificado mediante un ensayo de DSC, el cual se muestra en la figura 35, apéndice B). Bell y Labuza (2000), indicaron que una estructura amorfa permite que los grupos polares presentes en el alimento tengan mayor disponibilidad, que una estructura cristalina, para interaccionar con el agua, formándose puentes de hidrógeno tanto en la superficie del alimento como internamente.

Adicionalmente, a mayores temperaturas existe mayor movilidad de las cadenas poliméricas del almidón, debido a que pudiese ocurrir una disminución en la T_g del alimento como consecuencia del efecto plastificante del agua (Roos, 1995). Dicha movilidad, permitiría una mayor interacción del agua del medio circundante con los sitios activos del almidón. Esto pudiese sustentarse con el hecho de que, en esta investigación, se encontró que la T_g del almidón de yuca a una humedad de 17% es de 55°C (véase figura 32), de esto se infiere que al almacenar el almidón de yuca moldeado por compresión (cuya humedad inicial es de 16,8%), a una temperatura de 45°C y a actividades de agua por encima de 0,8, el incremento en el contenido de humedad originó una caída en la T_g (véase figura 4). La disminución de la T_g , permitió que el almidón pasara de un estado vítreo a uno gomoso, originándose la movilidad de las moléculas del biopolímero.

3.4. Comparación entre las isotermas de sorción experimentales del material nativo y moldeado por compresión

La figura 14 muestra la comparación entre las isotermas experimentales obtenidas a 5°C.

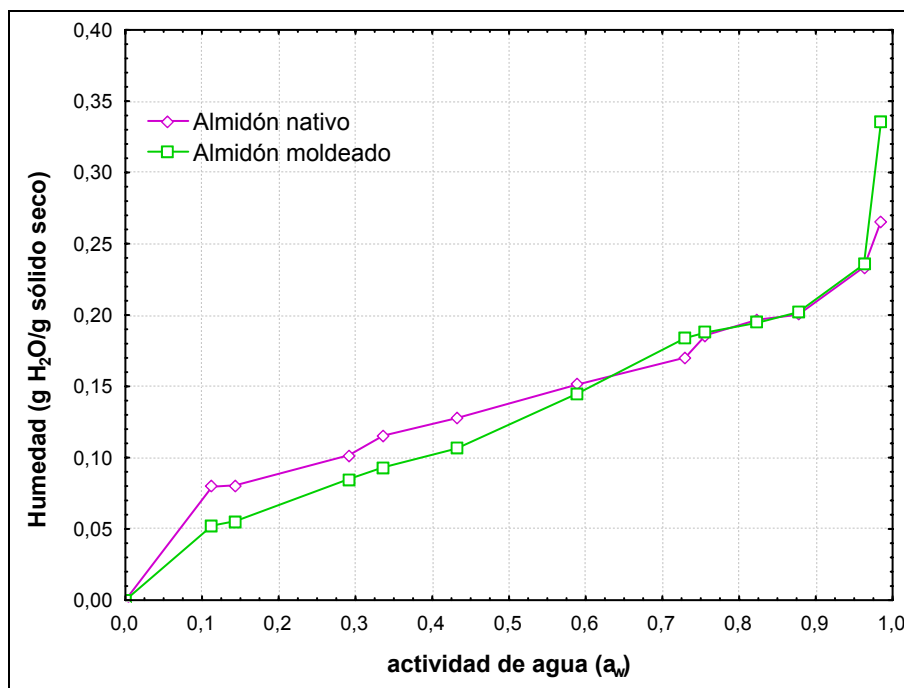


Figura 14. Comparación entre las isotermas de sorción experimentales obtenidas a partir del almidón nativo y moldeado por compresión, a 5°C

La gráfica muestra que para valores de a_w por debajo de 0,6, los contenidos de humedad del almidón de yuca nativo son superiores a los observados para la isoterma del almidón moldeado a la misma temperatura. Posteriormente, la tendencia se invierte, y los contenidos del material moldeado son ligeramente mayores a los observados para el almidón nativo.

Este comportamiento puede atribuirse a la facilidad del almidón moldeado por compresión de liberar el agua cuando se somete a bajas actividades de agua, esta facilidad se atribuye al estado amorfo en que se encuentra este almidón. En tanto

que el almidón nativo, es de estructura semicristalina, por lo cual se esperaría que le fuese más difícil liberar el agua unida a la matriz polimérica. La inversión de esta tendencia pudiese relacionarse con la facilidad del almidón moldeado de adsorber el agua del medio ambiente, debido a que su estructura amorfa permite que se formen puentes de hidrógeno entre los grupos polares de la matriz polimérica y el agua del medio circundante (Bell y Labuza, 2000).

La figura 15 muestra la comparación entre las isothermas de sorción, a 30°C, del almidón de yuca (nativo y moldeado por compresión) y la isoterma de desorción obtenida a partir del almidón de yuca moldeado por compresión.

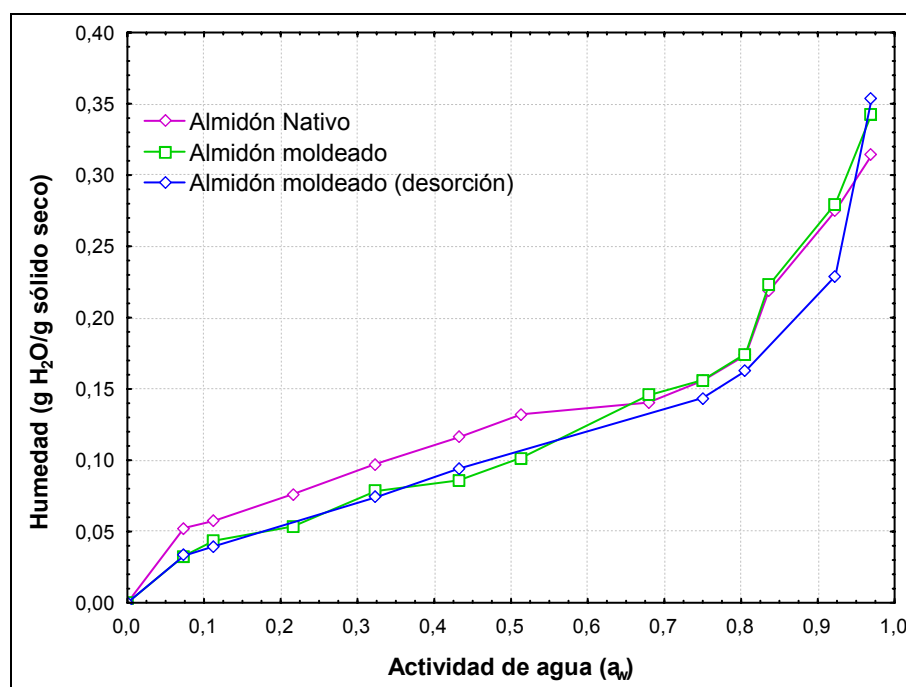


Figura 15. Comparación entre las isothermas de sorción experimentales obtenidas a partir del almidón nativo, moldeado por compresión y, moldeado por compresión sometido a desorción a 30°C.

En esta figura se observa que la tendencia observada en la figura 14, se mantiene. Tanto el almidón de yuca nativo como el moldeado, presentan diferencias en los contenidos de humedad alcanzados, posiblemente debido a sus estructuras. Sin

embargo, la inversión de la tendencia observada a 5°C, ocurre en este caso a una a_w mayor (cercana a 0,7).

En la gráfica se aprecia que el comportamiento de la isoterma de desorción, resulta muy similar al de la isoterma de sorción del almidón de yuca moldeado por compresión, hasta una a_w de 0,6. Por encima de este valor, la isoterma de desorción se sitúa por debajo de las demás isotermas. Este comportamiento pudiese atribuirse a que a altas a_w , las muestras de almidón moldeado por compresión (que fue previamente humedecido para ser sometido a experimentos de desorción), ganaron altos contenidos de humedad, y ocurrió una disminución en la T_g , como resultado del efecto plastificante del agua, lo cual originó el reordenamiento de las moléculas, o inclusive una recristalización (Roos, 1995), haciendo que el agua fuese expelida de la matriz polimérica (Bell y Labuza, 2000).

Esto pudiese verificarse realizando experimentos de rayos X, a fin de hacer seguimiento a las estructura en la que se encuentra el almidón.

Seguidamente, se muestra la figura 16, la cual presenta las isotermas de sorción experimentales del almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, almacenados a 45°C.

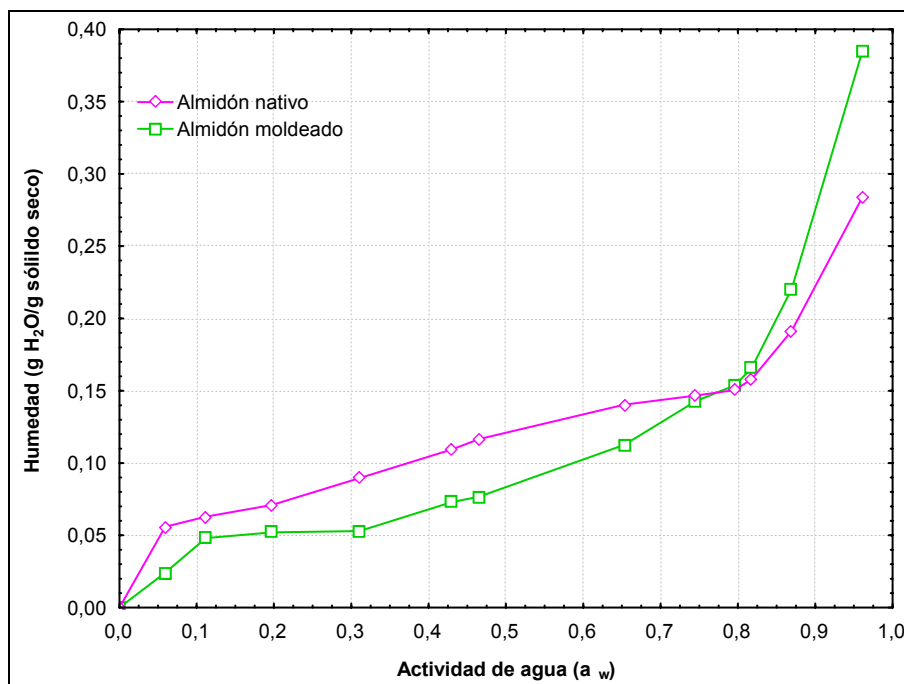


Figura 16. Comparación entre las isotermas de sorción experimentales obtenidas a partir del almidón nativo y moldeado por compresión, a 45°C

La figura refleja una tendencia similar a la obtenida a las temperaturas de 5°C y 30°C, pero con diferencias más notorias entre los contenidos de humedad alcanzados por cada tipo de material. Adicionalmente, se observa que la inversión de la tendencia en la cual el almidón nativo tiene mayores contenidos de humedad que el almidón moldeado, ocurre a una a_w cercana a 0,8.

De manera general, se observó que la inversión en la tendencia ocurre a mayores a_w , conforme aumenta la temperatura. A altas temperaturas, pudiese ocurrir la solubilización de algunas estructuras cristalinas del almidón nativo, lo cual originaría una mayor disponibilidad de grupos hidroxilos quienes formarían mayor cantidad de puentes de hidrógeno con el agua del ambiente circundante (Bell y Labuza, 2000), desplazando el punto en el que ocurre la inversión del comportamiento entre el almidón nativo y moldeado por compresión.

3.5. Ajuste de los modelos matemáticos de sorción a los resultados experimentales

En esta sección se presenta la comparación entre los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos mediante los modelos matemáticos empleados en este estudio. Los parámetros de ajuste a los modelos teóricos fueron obtenidos a través del programa Statistica 6.0®.

Se realizaron los ajustes para las isothermas de sorción experimentales del almidón nativo, moldeado por compresión y la isoterma de desorción del almidón moldeado por compresión, a las condiciones de temperatura estudiadas.

La tabla 8, muestra los parámetros de ajuste obtenidos para los modelos utilizados, así como los factores de regresión y porcentajes de error, obtenidos en el estudio del almidón de yuca nativo, a las temperaturas estudiadas.

Tabla 8. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de las isothermas de sorción del almidón de yuca nativo, a las temperaturas estudiadas

Modelo	Constantes	5°C	30°C	45°C
BET	M_o	0,077	0,070	0,062
	C	138,4	24,24	79,78
	R^2	0,972	0,986	0,997
	$E(\%)$	2,55	3,18	2,23
Smith	A	0,100	0,072	0,078
	B	-0,122	-0,159	-0,118
	R^2	0,952	0,900	0,946
	$E(\%)$	3,41	6,48	4,78
Henderson	A	163,9	145,7	361
	B	2,767	2,537	2,907
	R^2	0,988	0,987	0,984
	$E(\%)$	2,70	4,23	4,69
Halsey	A	0,004	0,003	0,002
	B	2,575	2,451	2,713
	R^2	0,978	0,937	0,935
	$E(\%)$	4,32	10	8,06
Oswin	A	0,133	0,118	0,112
	B	0,239	0,332	0,259
	R^2	0,978	0,977	0,978
	$E(\%)$	3,93	5,79	4,72
GAB	M_o	0,104	0,081	0,081
	C	29,65	26,52	40,32
	k	0,584	0,717	0,640
	R^2	0,993	0,998	0,983
	$E(\%)$	2,81	6,77	5,64

La totalidad de los ajustes realizados, muestran un factor de regresión R^2 superior o igual a 0,9 y errores iguales o inferiores a 10%, lo cual indica que los valores experimentales se ajustaron adecuadamente a los modelos teóricos estudiados. El modelo que mejor ajusta los valores experimentales es el de BET, con errores inferiores al 5%, y R^2 iguales a 0,99, para las tres temperaturas estudiadas. GAB, Oswin, Smith y Henderson, resultaron buenas aproximaciones, para las temperaturas de estudio.

A continuación, se presentan las gráficas comparativas que muestran los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos mediante el ajuste a los modelos matemáticos, para el almidón de yuca nativo, a las condiciones de temperatura estudiadas.

La figura 17, presenta la superposición de dos modelos teóricos: BET y Smith, los cuales abarcan un rango de a_w entre 0,05 y 0,35; y 0,3 y 0,9, respectivamente. Esta superposición permite la visualización de los valores teóricos de humedad, en un amplio rango de a_w .

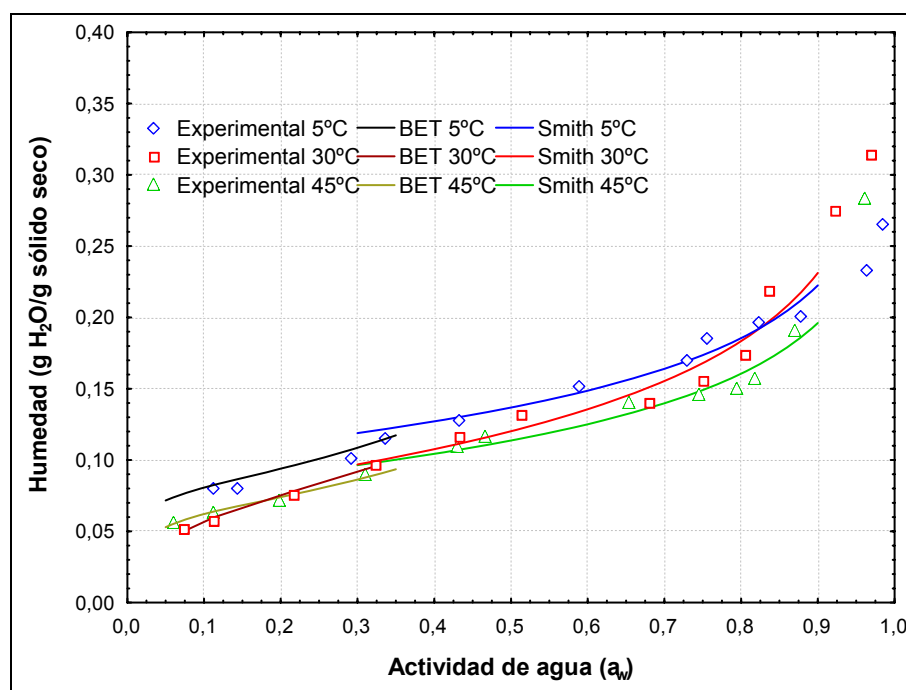


Figura 17. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón nativo, con las isotermas teóricas de BET y Smith, a las temperaturas estudiadas.

En la figura 17, se observa que ambos modelos (BET y Smith) ajustan de manera adecuada los datos experimentales, con errores inferiores al 5%, lo cual representa un excelente ajuste. Esto es coincidente con lo indicado por Timmermann *et al.* (2001), quienes reportaron que los datos de sorción de almidones de trigo y papa, se ajustaban adecuadamente, para el modelo de BET.

Así mismo, se obtuvieron buenos ajustes de los datos experimentales al modelo de Smith, con errores inferiores al 10%. Lang (1978), reportó un buen ajuste de los datos experimentales, de trigo y almidón de maíz, con el modelo de Smith en el rango de a_w estudiado. Adicionalmente, se observa que el modelo de Smith, refleja el punto de inversión entre las isothermas de 5°C y 30°C.

Por otra parte, se observa una discontinuidad en la superposición de ambos modelos, lo cual se atribuye al rango de a_w que abarca cada uno de ellos.

En la figura 18 se muestra la comparación de los datos experimentales de las isothermas de sorción del almidón de yuca nativo, con los valores teóricos obtenidos a partir del modelo de Henderson.

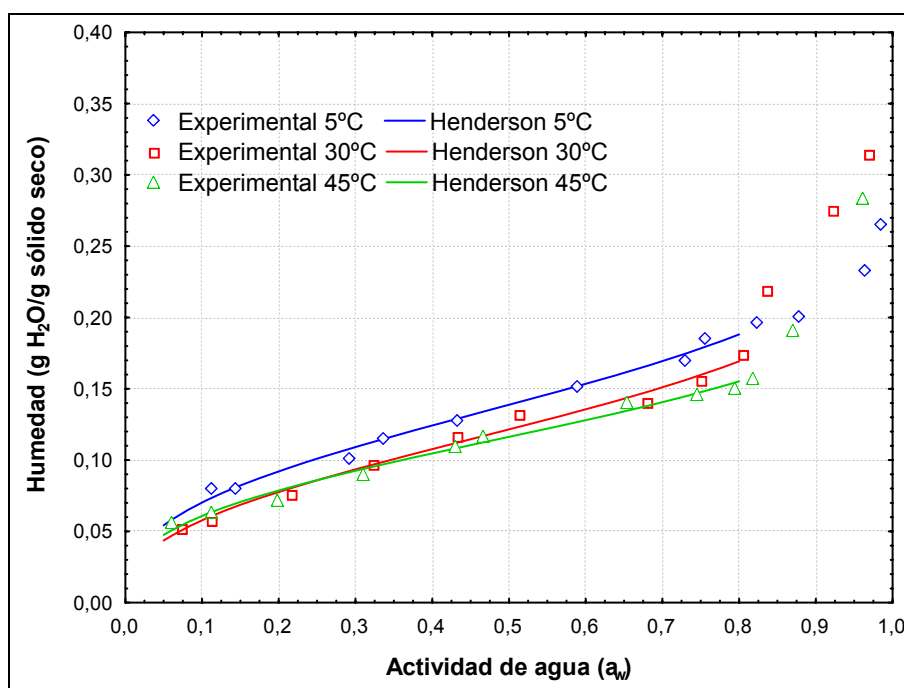


Figura 18. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Henderson, a las temperaturas estudiadas.

La figura 18 muestra un buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Henderson, con un error inferior al 10%, a todas las temperaturas de estudio. Esto es coincidente con lo reportado por Sanni *et al.* (1997), quienes obtuvieron

resultados satisfactorios con este modelo (errores inferiores a 10%), al utilizarlo para el modelado de valores experimentales de sorción de alimentos a base de yuca.

La figura 19, muestra el ajuste de los datos experimentales, correspondientes a las isotermas de sorción del almidón de yuca nativo, al modelo teórico de Halsey.

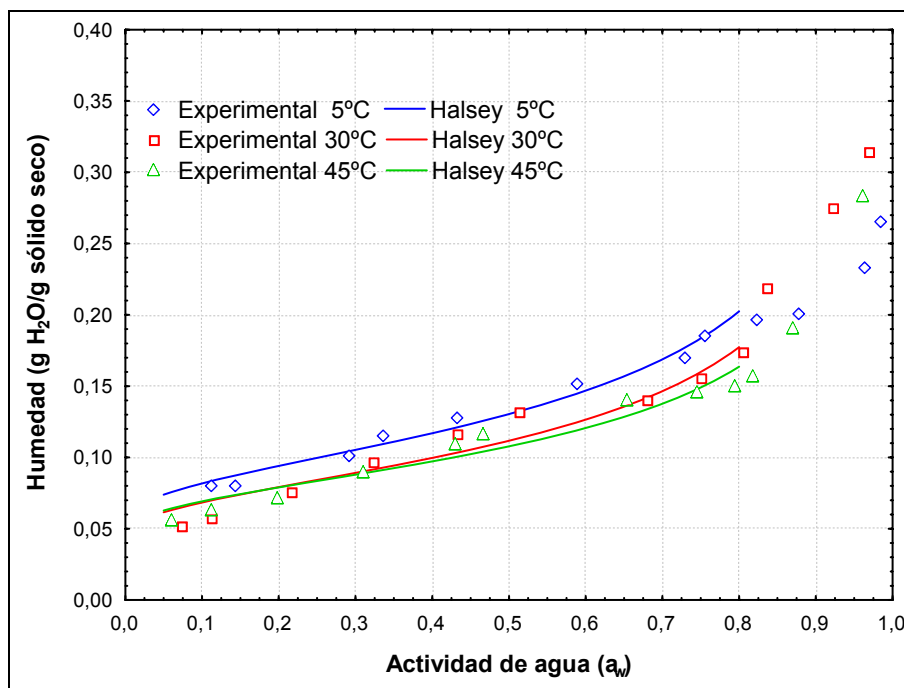


Figura 19. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Halsey, a las temperaturas estudiadas.

En la figura se observa que el modelo de Halsey, resulta una buena aproximación a los datos experimentales, con errores iguales o inferiores al 10%, lo cual difiere de lo reportado por Sanni *et al.* (1997), quienes utilizaron este modelo para el ajuste de datos experimentales de sorción de alimentos a base de yuca y no obtuvieron resultados satisfactorios (errores superiores a 10%).

La figura 20, corresponde a la comparación entre los datos experimentales del almidón nativo y los datos obtenidos mediante el ajuste realizado con el modelo de Oswin.

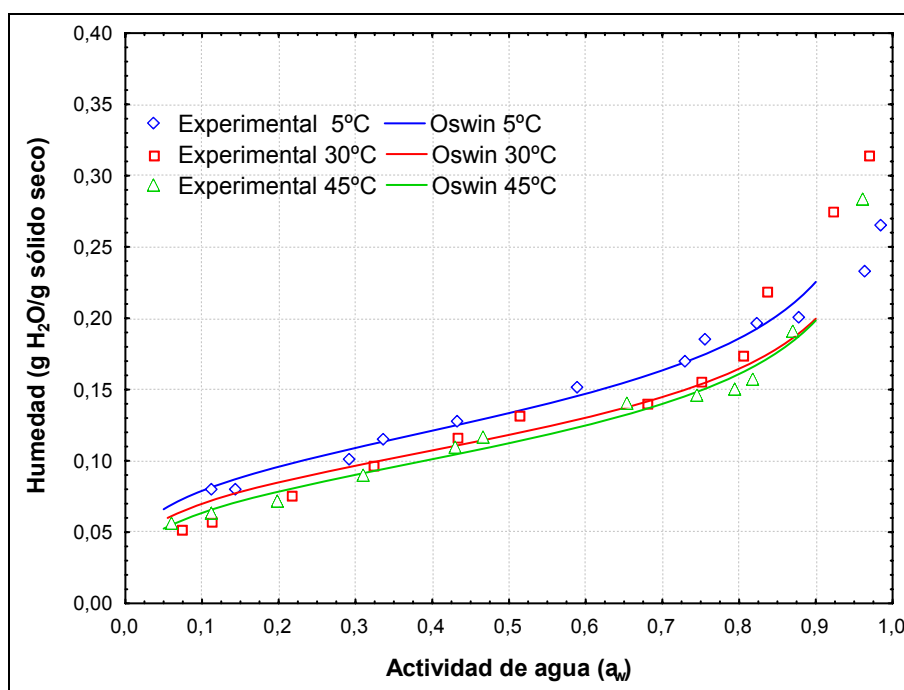


Figura 20. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de Oswin, a las temperaturas estudiadas.

El modelo de Oswin, mostrado en la figura 20, muestra una buena aproximación a los datos experimentales, con errores inferiores al 6%, lo cual es coincidente con lo reportado por Lomauro *et al.*, 1985, quienes obtuvieron resultados satisfactorios con este modelo, para datos experimentales de alimentos amiláceos.

Adicionalmente, este modelo refleja un acercamiento entre las isothermas de 30°C y 45°C, a una a_w cercana a 0,9, y esto se aproximaría al punto de inversión observado experimentalmente. Sin embargo, este modelo no reflejó el cambio de pendiente observado para la isoterma de 30°C.

La figura 21, presenta el ajuste de los datos experimentales realizado mediante el modelo de GAB.

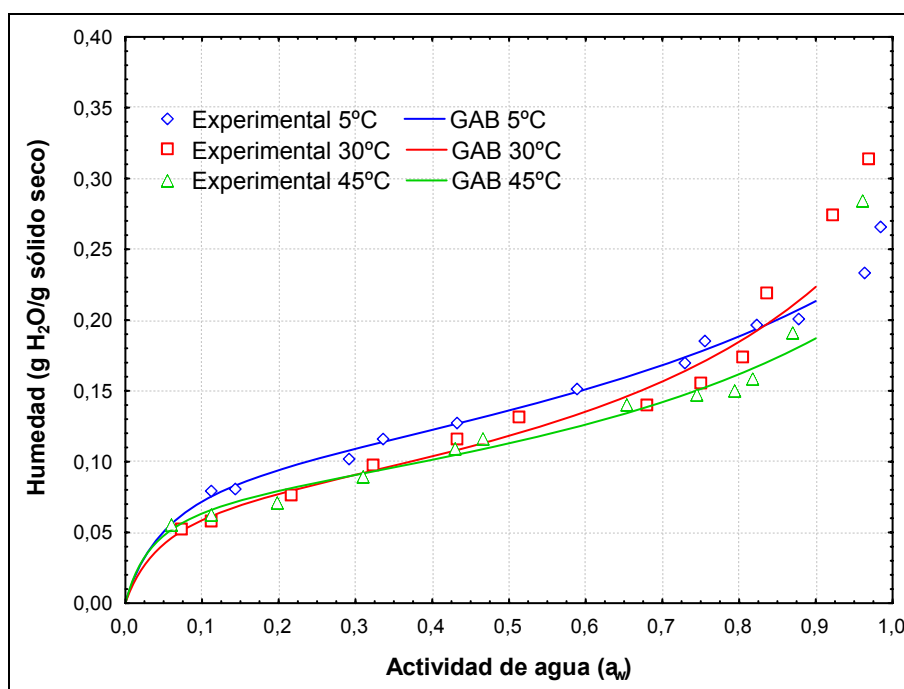


Figura 21. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón nativo, con la isoterma teórica de GAB, a las temperaturas estudiadas.

La figura 21, muestra un buen ajuste a los datos experimentales, con errores inferiores al 7%, y un factor de ajuste de 0,99. Esto es compatible con lo reportado para otros productos amiláceos: almidón de yuca (Chatakanonda, *et al.*, 2003; Sangeetha, 2006), almidón de papa (Chatakanonda *et al.*, 2003; Al-Muhtaseb, 2004; Sangeetha, 2006) y almidón de maíz (Sangeetha, 2006), para los cuales también se reportaron R^2 de 0,99. Adicionalmente, el modelo de GAB representa la ventaja de que es el modelo que abarca mayor rango de a_w , y esto permite modelar la gran mayoría de puntos experimentales obtenidos.

Así mismo, el modelo de GAB, evidencia el punto de inversión observado en las isotermas experimentales, a a_w superiores a 0,8, en las isotermas de 5°C y 30°C.

Seguidamente, se muestra la tabla 9, la cual presenta los parámetros de ajuste obtenidos para los modelos utilizados, así como los factores de regresión y porcentajes de error, obtenidos en el estudio de las isotermas de sorción del almidón de yuca moldeado por compresión, a las temperaturas estudiadas.

Tabla 9. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de las isotermas de sorción del almidón de yuca moldeado por compresión, a las temperaturas estudiadas

Modelo	Constantes	5°C	30°C	45°C
BET	M_o	0,071	0,059	0,043
	C	13,78	12,86	32,46
	R^2	0,994	0,962	0,680
	$E(\%)$	1,84	5,03	16,4
Smith	A	0,076	0,034	0,017
	B	-0,158	-0,219	-0,212
	R^2	0,910	0,980	0,981
	$E(\%)$	7,47	4,73	3,87
Henderson	A	27,73	32,90	37,08
	B	1,783	1,711	1,658
	R^2	0,996	0,991	0,962
	$E(\%)$	2,66	6,14	12,2
Halsey	A	0,016	0,011	0,011
	B	1,737	1,745	1,646
	R^2	0,984	0,974	0,981
	$E(\%)$	2,66	8,7	8,79
Oswin	A	0,119	0,100	0,086
	B	0,321	0,446	0,468
	R^2	0,952	0,983	0,984
	$E(\%)$	8,78	5,10	7,82
GAB	M_o	0,127	0,060	0,045
	C	7,570	19,93	33,07
	k	0,538	0,862	0,908
	R^2	0,992	0,983	0,990
	$E(\%)$	4,95	5,04	8,04

La mayoría de los ajustes realizados, muestran un factor de regresión R^2 superior a 0,9 y errores inferiores al 10%, lo cual indica que los valores experimentales se ajustaron adecuadamente a los modelos teóricos estudiados. Los modelos que mejor ajustan los valores experimentales fueron: Smith, Halsey, Oswin y GAB, con errores inferiores al 10%.

Los demás modelos presentaron buenos ajustes para las temperaturas: 5°C y 30°C, sin embargo, a 45°C, presentaron errores superiores al 10%.

A continuación, se presentan las gráficas comparativas que muestran los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos mediante el ajuste a los modelos matemáticos, para el almidón de yuca moldeado por compresión, a las condiciones de temperatura estudiadas.

La figura 22 presenta la superposición de dos modelos teóricos: BET y Smith, los cuales ajustan las isothermas de sorción experimentales del almidón de yuca moldeado por compresión.

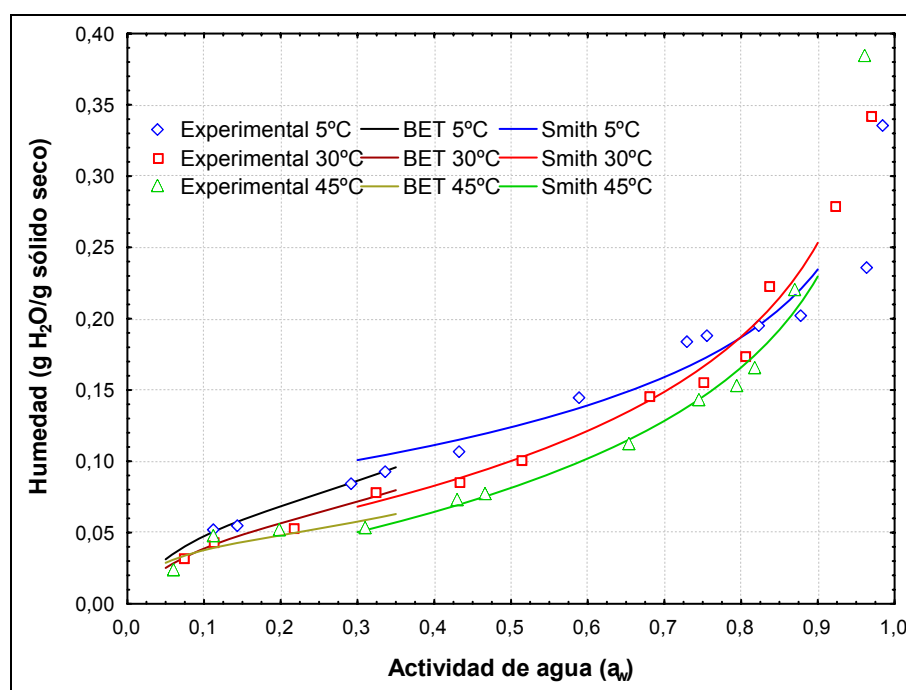


Figura 22. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con las isothermas teóricas de BET y Smith, a las temperaturas estudiadas.

En la figura 22, se observa que los modelos BET y Smith, ajustan de manera adecuada los datos experimentales, a las temperaturas de 5°C y 30°C, con errores inferiores al 10%. A 45°C, se aprecia un buen ajuste de los datos experimentales

al modelo de Smith, sin embargo, no ocurre lo mismo con el modelo de BET, el cual presenta una diferencia, entre valores teóricos y experimentales, de 16%.

Adicionalmente, en la figura 22, se observa que el modelo de Smith refleja el punto de inversión observado en las isothermas experimentales, a las temperaturas de 5°C y 30°C, y un acercamiento de la isoterma de 45°C a la de 30°C, a a_w cercana a 0,9.

Por otra parte, se observa la discontinuidad entre las curvas teóricas de BET y Smith, la cual pudiese atribuirse a los rangos de a_w que abarca cada modelo.

La figura 23 muestra la comparación de los datos experimentales, de las isothermas de sorción elaboradas a partir del almidón moldeado por compresión, con los valores teóricos obtenidos a partir del modelo de Henderson.

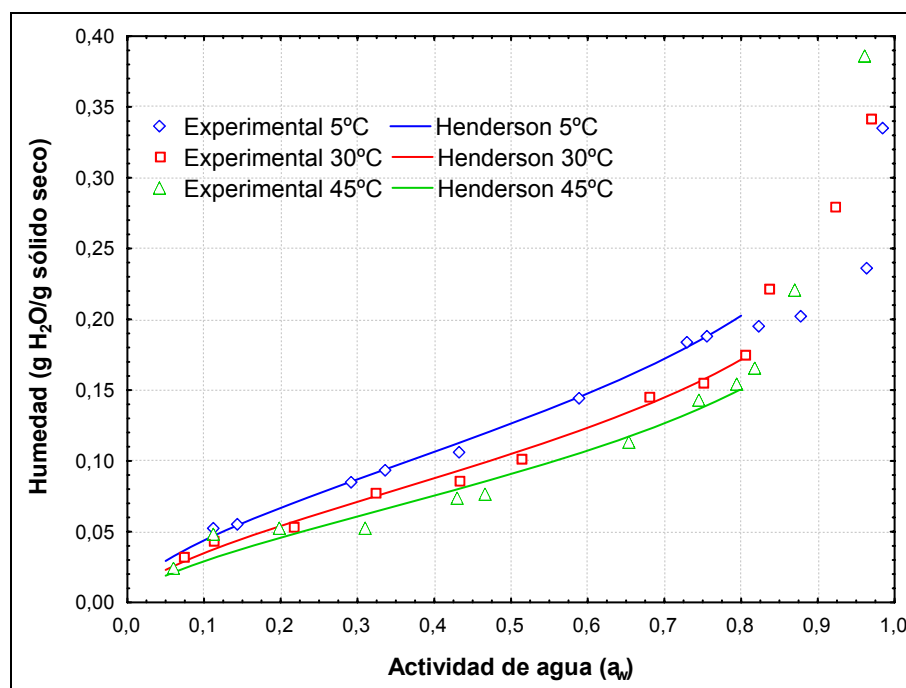


Figura 23. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Henderson, a las temperaturas estudiadas.

En la figura se observa un buen ajuste de los datos experimentales al modelo teórico de Henderson, para 5°C y 30°C, con un error inferior al 7%, sin embargo, a 45°C, se observa que el ajuste no es adecuado, presentando un error del 12%.

La figura 24, presenta el ajuste de las isothermas de sorción experimentales, del almidón de yuca moldeado por compresión, al modelo teórico de Halsey.

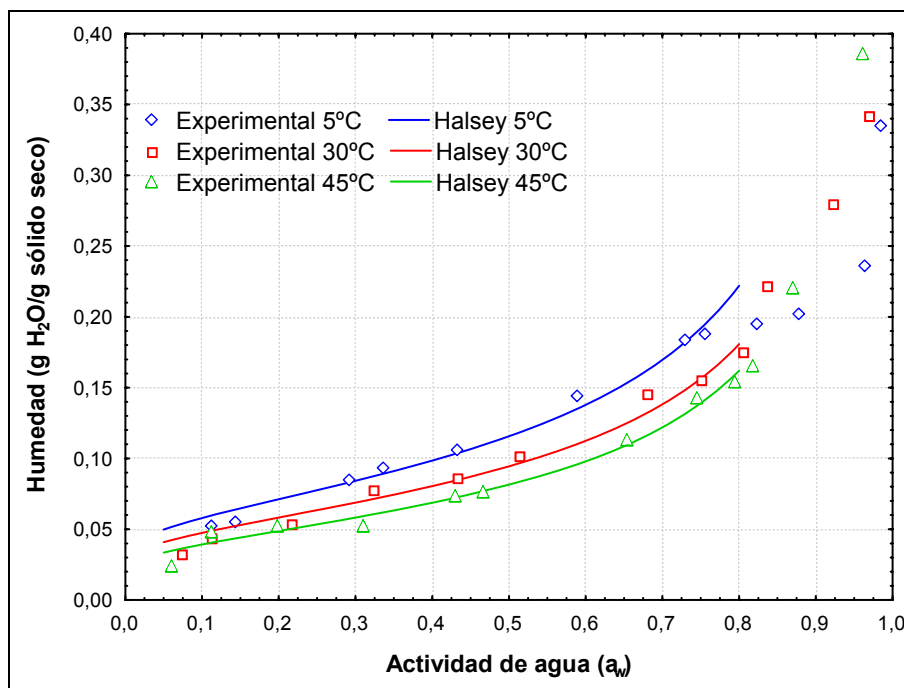


Figura 24. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Halsey, a las temperaturas estudiadas.

En la figura se observa un buen ajuste a los resultados experimentales al modelo de Halsey, con diferencias inferiores al 9%.

La figura 25, corresponde a la comparación entre los datos experimentales del almidón de yuca moldeado por compresión y los datos obtenidos mediante el ajuste realizado con el modelo de Oswin.

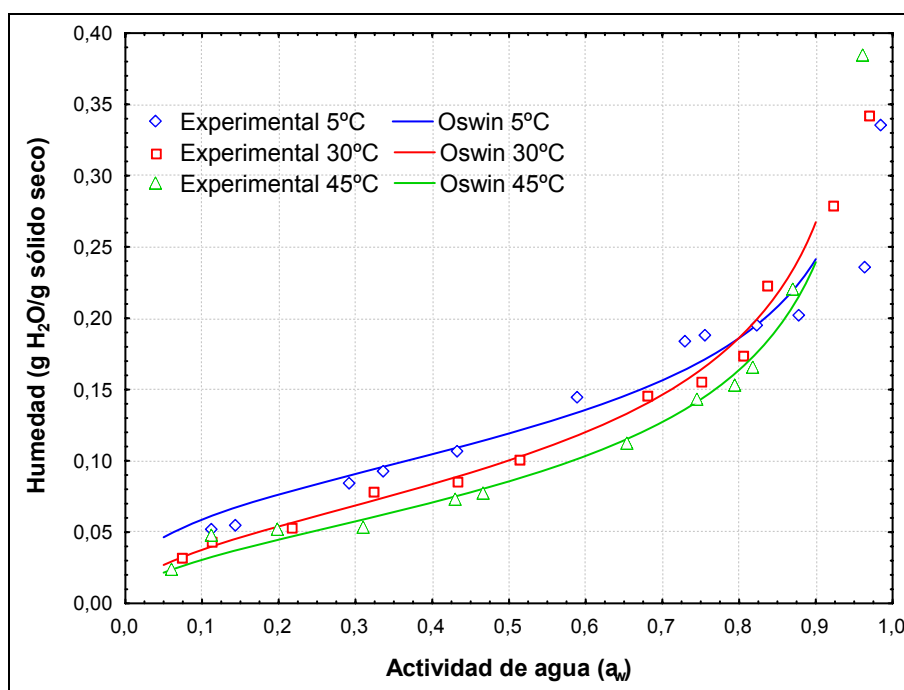


Figura 25. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de Oswin, a las temperaturas estudiadas.

El modelo de Oswin, presentó un buen ajuste, los datos experimentales con errores inferiores al 9%.

Así mismo, el modelo de Oswin, muestra el punto de inversión observado en las isotermas de sorción a una a_w superior a 0,8. En la figura se evidencia el cruce que ocurre entre las isotermas de 5°C y 30°C, así como el acercamiento de las isotermas de 45°C, a la isoterma de 5°C. Este modelo es el que mejor refleja el punto de inversión ocurrido en la isoterma de sorción del almidón moldeado por compresión.

La figura 26, corresponde al ajuste de las isothermas de sorción experimentales, del almidón moldeado por compresión, realizado mediante el modelo de GAB.

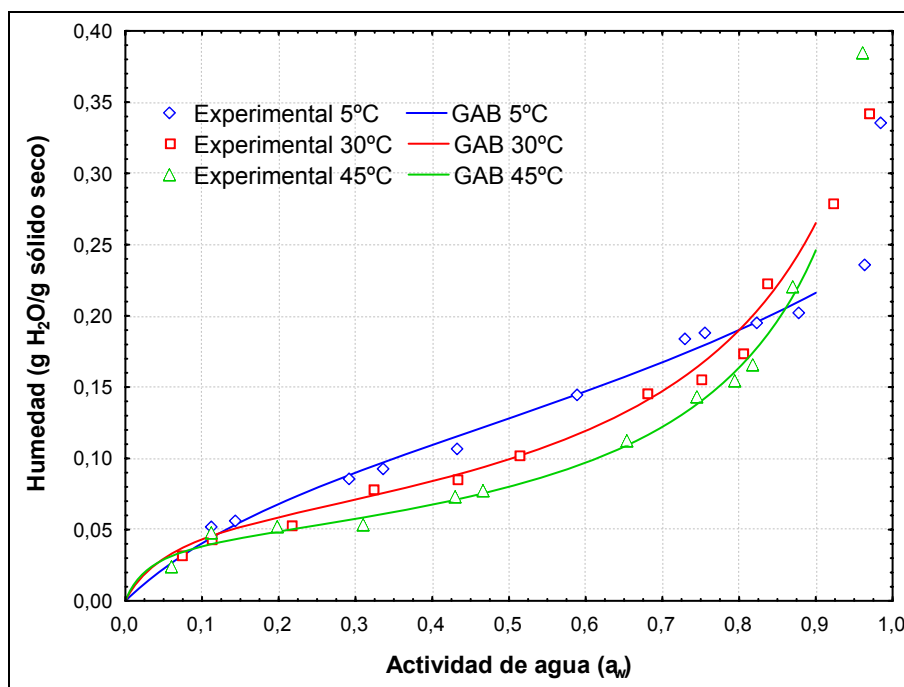


Figura 26. Comparación de la Isoterma de sorción experimental de almidón moldeado por compresión, con la isoterma teórica de GAB, a las temperaturas estudiadas.

El modelo de GAB, representó un buen ajuste a los resultados experimentales, con errores inferiores al 10%.

Así mismo, en la gráfica se observa que el modelo de GAB, refleja el punto de inversión que ocurre en las isothermas de sorción de 5°C y 30°C.

A continuación, en la tabla 10, se presentan los parámetros de ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos, correspondientes a la isoterma de desorción, a 30°C, del almidón de yuca moldeado por compresión.

Tabla 10. Parámetros estimados de los modelos matemáticos, factores de ajuste y porcentajes de error, de la isoterma de desorción del almidón de yuca moldeado por compresión, a 30°C

Modelo	Constantes	30°C
BET	M_o	0,058
	C	13,18
	R^2	0,997
	$E(\%)$	2,12
Smith	A	0,051
	B	-0,156
	R^2	0,996
	$E(\%)$	2,79
Henderson	A	59,9
	B	1,95
	R^2	0,999
	$E(\%)$	2,06
Halsey	A	0,010
	B	1,774
	R^2	0,954
	$E(\%)$	14,6
Oswin	A	0,096
	B	0,377
	R^2	0,993
	$E(\%)$	6,18
GAB	M_o	0,077
	C	11,7
	k	0,686
	R^2	0,998
	$E(\%)$	3,21

La mayoría de los ajustes realizados, muestran un factor de regresión R^2 superior a 0,95 y errores inferiores al 10%, lo cual indica que los valores experimentales se ajustaron adecuadamente a los modelos teóricos estudiados. Los modelos que

mejor ajustaron los valores experimentales fueron: BET, GAB, Henderson y Smith, con R^2 superiores a 0,99 y porcentajes de desviación inferiores al 5%.

Seguidamente, se presentan las gráficas comparativas que muestran los datos experimentales y los datos teóricos obtenidos mediante el ajuste a los modelos matemáticos, para el almidón de yuca moldeado, sometido a experimentos de desorción a 30°C.

La figura 27, presenta la superposición de los modelos de BET y Smith, en contraste con la isoterma de desorción obtenida a partir del almidón de yuca moldeado por compresión.

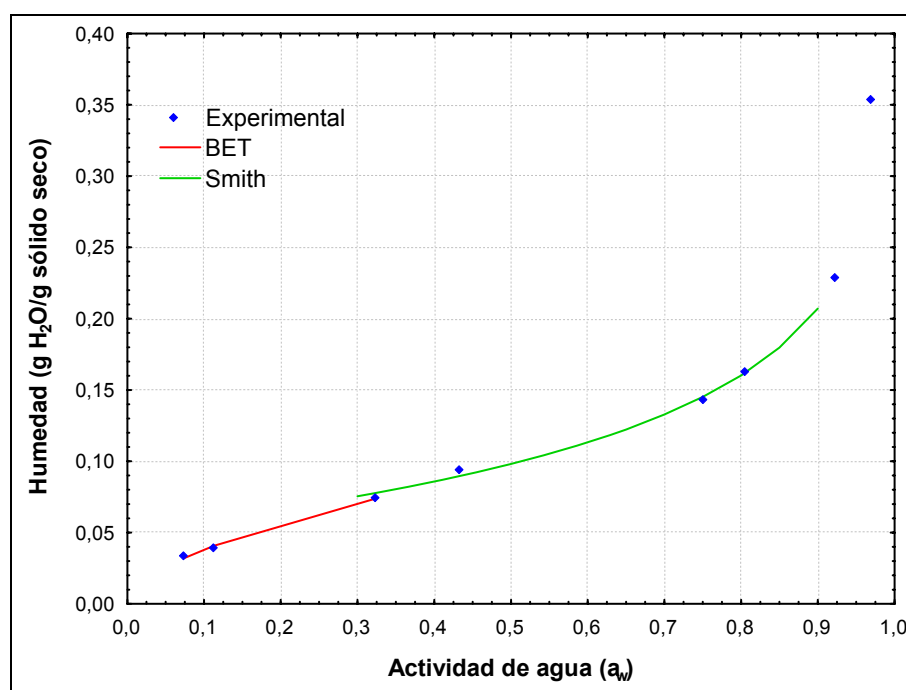


Figura 27. Comparación de la Isotherma experimental de desorción del almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con las isothermas teóricas de BET y Smith.

La figura 27, muestra dos de los modelos que mejor ajustaron los datos observados experimentalmente, con errores inferiores a 3%. Esto coincide con lo reportado por Al-Muhtaseb *et al.* (2004), quienes indicaron que el modelo de Smith

ajustó de manera adecuada las isothermas de desorción de polvos con alto contenido de amilosa. Así mismo, se observa la discontinuidad entre los modelos de BET y Smith, mencionada anteriormente.

La figura 28, muestra la comparación de los datos experimentales de desorción del almidón de yuca moldeado, con los valores teóricos obtenidos a partir del modelo de Henderson.

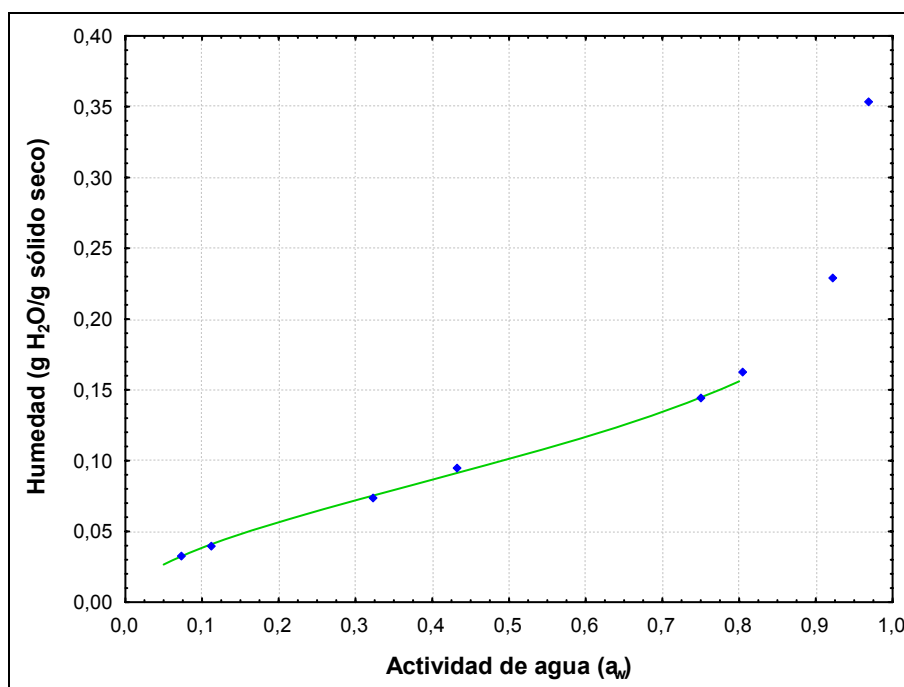


Figura 28. Comparación de la Isotherma experimental de desorción, del almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Henderson.

El modelo de Henderson mostró un excelente ajuste de los datos experimentales, con un error inferior al 3%. Esto difiere de lo expuesto por Al-Muhtaseb *et al.* (2004), quienes concluyeron que el modelo de Henderson no reproducía de manera adecuada las isothermas de desorción de polvos de alto contenido de amilosa, polvos de alto contenido de amilopectina y almidón de papa, debido a que con este modelo obtuvieron errores muy superiores al 10%.

La figura 29, corresponde al ajuste de los datos experimentales de desorción del almidón moldeado por compresión, al modelo teórico de Halsey.

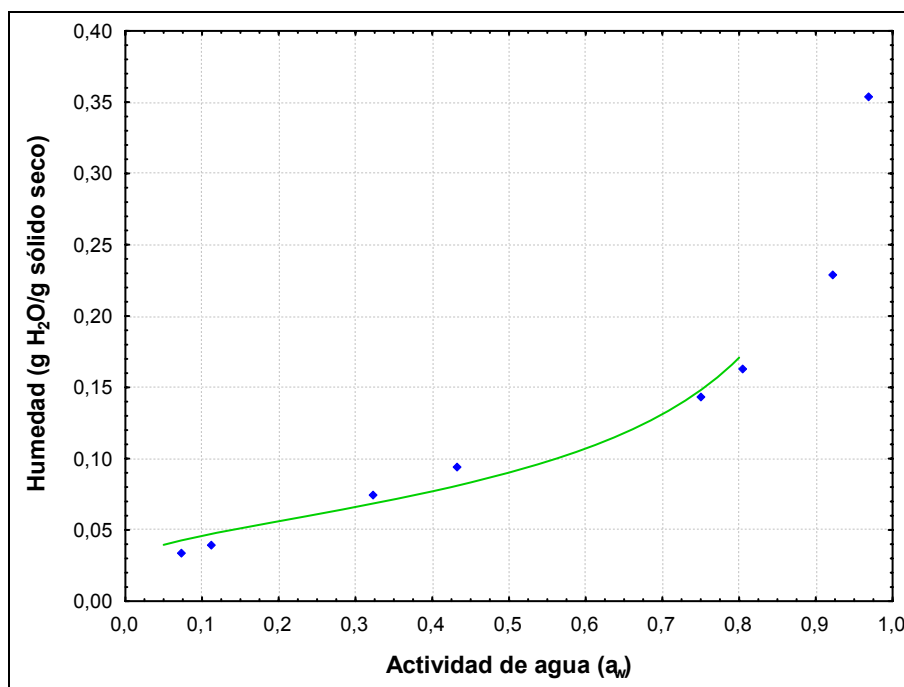


Figura 29. Comparación de la Isotherma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Halsey.

En figura 29, se observa que los datos experimentales no se ajustan de manera adecuada al modelo teórico de Halsey, con un error de 15%. Esto coincide con lo reportado por Al-Muhtaseb et al. (2004), quienes obtuvieron errores mayores al 10%, con este modelo en experimentos de desorción de almidón de papa, polvos de alto contenido de amilosa y alto contenido de amilopectina.

La figura 30, muestra la comparación entre los datos experimentales de desorción del almidón moldeado por compresión, y los datos obtenidos mediante el ajuste realizado con el modelo de Oswin.

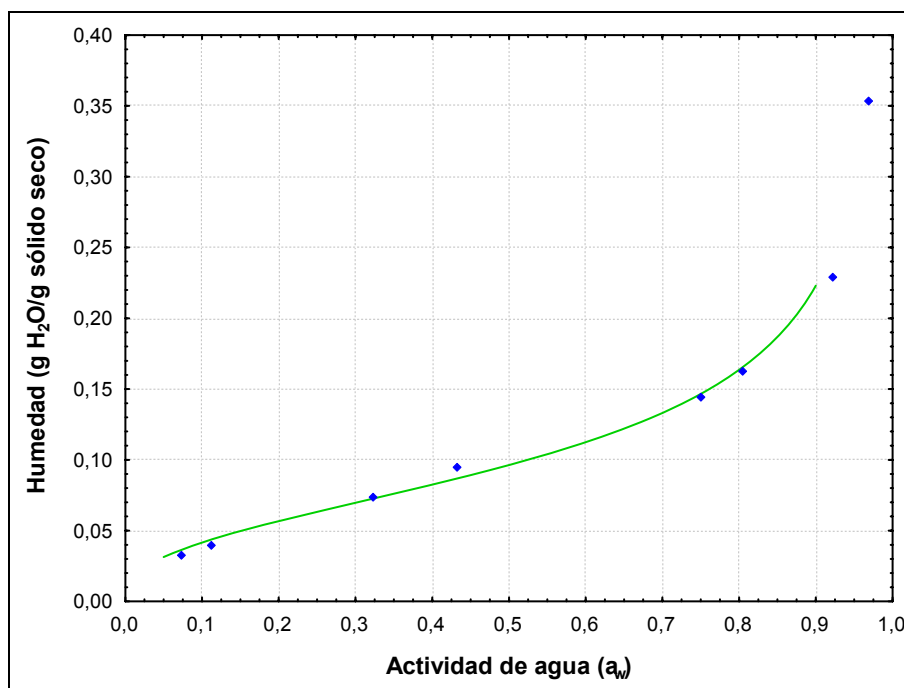


Figura 30. Comparación de la Isoterma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de Oswin.

La figura 30 muestra un buen ajuste de los datos experimentales al de modelo de Oswin, con un error inferior al 7%. Esto difiere de lo reportado por Al-Muhtaseb *et al.* (2004), quienes reportaron errores superiores al 10%, para experimentos de desorción de almidón de papa, polvos de alto contenido de amilosa y polvos de alto contenido de amilopectina.

La figura 31, corresponde al ajuste de los datos experimentales de desorción del almidón moldeado por compresión, realizado mediante el modelo de GAB.

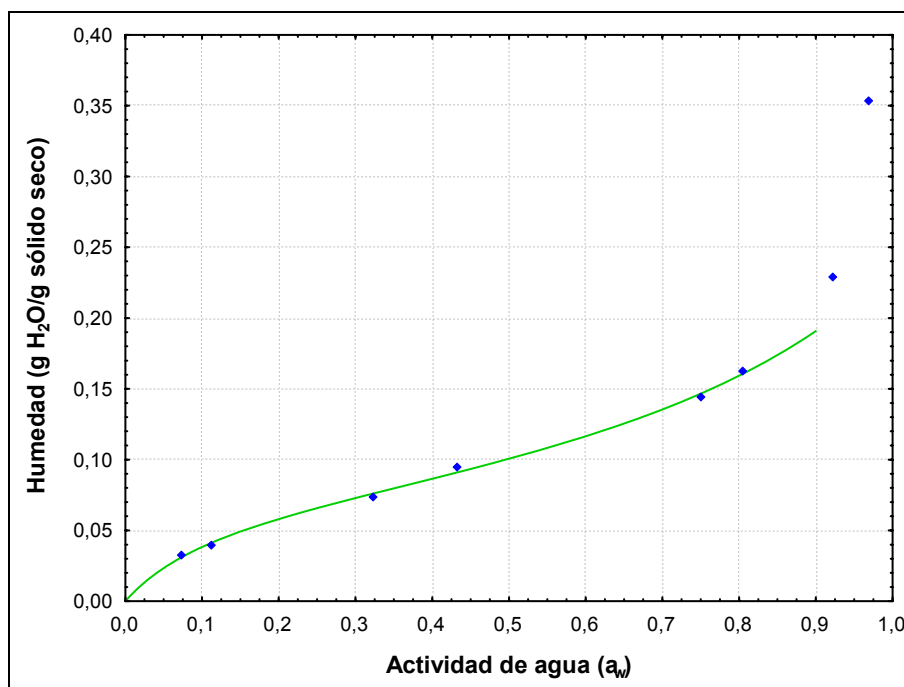


Figura 31. Comparación de la Isotherma de desorción experimental de almidón moldeado por compresión, obtenida a 30°C, con la isoterma teórica de GAB.

La gráfica 31 muestra un excelente ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB, con el cual se obtuvo un error de 4%. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados por Menkov *et al.* (2005), quienes estudiaron las isotermas de desorción de harina de frijoles y obtuvieron errores inferiores al 5%, con el modelo de GAB. Así mismo, Al-Muhtaseb *et al.* (2004), reportaron que el modelo de GAB reproducía de manera adecuada los datos de desorción de polvos con alto contenido de amilosa.

En términos generales, los modelos de GAB y Oswin, son los que mejor ajustan los datos experimentales, en todos los casos estudiados, con errores inferiores a 10%. Esto es coincidente con lo reportado por la bibliografía, debido a que el modelo de GAB ha sido reconocido como satisfactorio para la mayoría de los

alimentos en un rango de a_w entre 0 y 0,9 (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Mientras que el modelo de Oswin, es un modelo desarrollado específicamente para productos amiláceos (Boquet *et al.*, 1978), adicionalmente abarca una rango de a_w entre 0,05 y 0,9.

3.6. Análisis del valor de la monocapa

En la tabla 11, se presentan los valores de monocapa, estimados según los modelos de BET y GAB, para todos los casos estudiados. Estos valores reflejan el contenido de humedad en el que todos los sitios hidrofílicos disponibles son rodeados por una capa de agua (Myhara *et al.*, 1998).

Tabla 11. Valores de monocapa según los modelos de GAB y BET para el almidón de yuca en las formas y temperaturas estudiadas

Almidón de Yuca	Monocapa de BET (g H ₂ O/g sólido seco)			Monocapa de GAB (g H ₂ O/g sólido seco)		
	5°C	30°C	45°C	5°C	30°C	45°C
Nativo	0,0773	0,0703	0,0622	0,104	0,0810	0,0808
Moldeado	0,0707	0,0593	0,0433	0,127	0,0603	0,0453
Moldeado y humedecido	-	0,0578	-	-	0,0769	-

Los valores de monocapa obtenidos para el almidón de yuca nativo, presentaron similitudes con los valores reportados por Chatakanonda *et al.* (2003), quien reportó valores de monocapa de 0,0714 g H₂O/g sólido seco y 0,0793 g H₂O/g sólido seco, para el almidón de yuca, calculados por BET y GAB, respectivamente, a 25°C. Sangeetha (2006), por su parte, estudió el almidón de yuca a 20°C y obtuvo un valor de monocapa de 0,0954 g H₂O/g sólido seco, calculado por el modelo de GAB.

Se han reportado valores similares para otros almidones, tal es el caso del almidón de papa, el cual fue estudiado a 20°C, por Boki y Ohno (1991), quienes

obtuvieron un valor de monocapa de BET de 0,0816 g H₂O/g sólido seco; Chatakanonda *et al.* (2003) reportaron valores de monocapa de 0,0734 g H₂O/g sólido seco (BET) y 0,0782 g H₂O/g sólido seco (GAB), a 25°C; mientras que Sangeetha (2006), reportó un valor de monocapa de GAB de 0,106 g H₂O/g sólido seco, a 20°C.

En cuanto al almidón de maíz, Boki y Ohno (1991), reportaron un valor de monocapa de BET de 0,0715 g H₂O/g sólido seco, a 20°C, mientras que Sangeetha (2006), obtuvo un valor de monocapa de GAB de 0,086 g H₂O/g sólido seco, a la misma temperatura.

Por otra parte, para el caso del almidón de yuca moldeado por compresión, no se encontraron referencias, con las cuales establecer comparaciones.

En el caso de los valores de monocapa obtenidos mediante la isoterma de desorción, se encontró que Al-Muhtaseb *et al.* (2004), estudió la desorción del almidón de papa nativo a 30°C, y obtuvo un valor de monocapa de GAB de 0,056 g H₂O/g sólido seco.

Por otra parte, los valores obtenidos en esta investigación reflejan una clara dependencia con la temperatura. En todos los casos el valor de la monocapa desciende con el aumento de la temperatura, exceptuando el caso del almidón sometido a experimentos de desorción, del que no se puede decir si cumple la misma tendencia, debido a que se determinó únicamente para una temperatura de 30°C.

La dependencia del valor de la monocapa con la temperatura, ha sido observado en almidón de papa estudiado a 30°C, 45°C y 60°C (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004), en harinas de arroz y avena, estudiadas a 5°C, 23°C y 45°C (Brett y Figueroa, 2005) y en harina de maíz estudiada a 25°C, 30°C, 45°C y 65°C (Labuza *et al.*, 1985).

Bell y Labuza (2000), explican que los cambios de temperatura pueden promover transiciones de fase que originan la reducción de la estructura del alimento y por ende, la reducción de grupos polares de la superficie del mismo, en los cuales ocurren las interacciones con el agua.

Adicionalmente, los valores de monocapa de GAB resultan mayores a los valores obtenidos según el modelo de BET, para todos los casos, y esto corresponde a lo esperado, debido a que las suposiciones asumidas por cada modelo. El modelo de GAB involucra las interacciones de las moléculas de la multicapa con el alimento, en el espacio entre la monocapa y el volumen de líquido, en tanto que BET, hace referencia, únicamente, a la primera capa del alimento (Timmerman *et al.*, 2001; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Al comparar los valores de monocapa entre el material nativo y moldeado por compresión, a las tres temperaturas estudiadas, se observa que los valores reportados para el almidón nativo son superiores en la mayoría de los casos a los valores de monocapa del almidón moldeado por compresión, lo cual pudiese explicarse por la estructura del almidón de yuca estudiado. La estructura del almidón nativo es semicristalina, mientras que el almidón moldeado por compresión es amorfo, por lo cual se presume que le resulta más fácil, al almidón moldeado, desprenderse del agua, por lo que su valor de monocapa resulta menor.

Por último, los valores de monocapa (de BET y GAB) reportados para el almidón que fue sometido a experimentos de desorción, resultaron inferiores a los obtenidos para los otros casos estudiados, a la misma temperatura.

3.7. Calores isostéricos de sorción

En las tablas 12 y 13, correspondientes al almidón nativo, moldeado por compresión, respectivamente, se muestran los valores calculados de los calores isostéricos de sorción para cada uno. Para ello, se tomaron los puntos correspondientes a las tres temperaturas estudiadas a contenidos de humedad constante, entre 0,053 y 0,20 g H₂O/g sólido seco.

Tabla 12. Calor isostérico de sorción para varios contenidos de humedad del almidón nativo

Humedad (g H ₂ O/g sólido seco)	1/T (1/K)	a_w	Ln (a_w)	q_{st} (kJ/mol)
0,0818	0,0036	0,113	-2,180	16,28
	0,0033	0,216	-1,533	
	0,0031	0,311	-1,170	
0,116	0,0036	0,336	-1,091	5,54
	0,0033	0,432	-0,839	
	0,0031	0,465	-0,765	
0,155	0,0036	0,589	-0,530	5,60
	0,0033	0,750	-0,288	
	0,0031	0,818	-0,202	
0,202	0,0036	0,824	-0,193	1,85
	0,0033	0,836	-0,179	
	0,0031	0,870	-0,140	

Tabla 13. Calor isostérico de sorción para varios contenidos de humedad del almidón moldeado por compresión

Humedad (g H ₂ O/g sólido seco)	1/T (1/K)	a_w	Ln (a_w)	q_{st} (kJ/mol)
0,053	0,0036	0,113	-2,184	16,96
	0,0033	0,216	-1,532	
	0,0031	0,311	-1,170	
	0,0036	0,291	-1,234	
0,083	0,0033	0,430	-0,844	8,20
	0,0031	0,470	-0,755	
	0,0036	0,431	-0,841	
	0,0033	0,514	-0,666	
0,107	0,0031	0,653	-0,426	5,74
	0,0036	0,589	-0,530	
	0,0033	0,679	-0,387	
	0,0031	0,745	-0,294	

Los valores obtenidos en esta investigación, coinciden (en orden de magnitud) con lo reportado por Iglesias y Chirife (1982), quienes estudiaron el almidón de papa y de maíz, y obtuvieron calores isostéricos de sorción entre 0 y 6,73 kJ/mol, y -0,261 y 1,61 kJ/mol, respectivamente.

Soekarto y Sleinberg (1981) estudiaron la sorción en la yuca, y obtuvieron valores entre 1,5 y 16 kJ/mol, los cuales resultan muy similares a los encontrados en esta investigación. Por su parte, Aviara y Ajibola (2002), obtuvieron calores netos de sorción para la yuca, entre 7,2 y 14,4 kJ/mol, en un rango de temperatura comprendido entre 30 y 70°C.

Los valores reportados en las tablas 13 y 14, indican que el calor neto de sorción disminuye con el aumento del contenido de humedad. Este efecto se debe a que en el alimento existen sitios activos de sorción, con diferentes energías. El vapor de agua se adsorbe primero en los sitios más activos seguidos de los menos

activos, hasta que se completa el valor de monocapa, y a partir del cual el agua tiene mayor disponibilidad (Bertuzzi *et al.*, 2003).

De igual manera, esto puede explicar el hecho de que a humedades similares (por ejemplo 0,082 g H₂O/g sólido seco, en el caso del almidón nativo, y 0,083g H₂O/g sólido seco del almidón moldeado) se observe que el calor de sorción del almidón moldeado es menor al calor de sorción del almidón nativo.

Por otra parte, se calcularon los calores isostéricos de sorción del almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, mediante el modelo de BET. Estos valores se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Calor isostérico de sorción para el almidón de yuca estudiado, calculado mediante el modelo de BET

Almidón de Yuca	B			λ (kJ/mol)			q_{stBET} (kJ/mol)		
	5°C	30°C	45°C	5°C	30°C	45°C	5°C	30°C	45°C
Nativo	138,4	24,24	79,78	44,86	44	44,15	56,25	52,04	55,73
Moldeado	13,78	12,87	32,46	44,86	44	44,15	50,93	50,43	53,30
Moldeado (desorción)	-	13,18	-	-	44	-	-	50,50	-

Los valores isostéricos de sorción, calculados por el modelo de BET, obtenidos para el almidón de yuca estudiado, son consistentes con otros almidones estudiados por Boki y Ohno (1991), a 20°C: almidón de papa dulce, 51,8 kJ/mol; almidón de maíz, 51,9 kJ/mol; almidón de arroz, 53,2 kJ/mol y almidón de trigo, 51,6kJ/mol.

Cabe destacar que, los valores mostrados de calor isostérico de sorción, calculado según el modelo de BET, son mayores a los obtenidos mediante la ecuación de Arrhenius, determinado mediante las isothermas experimentales, esto se debe a que el modelo de BET, supone que la monocapa de adsorción se localiza en sitios activos idénticos, y que la ecuación (24) es válida únicamente, para la primera

capa de adsorción, donde se considera que el calor de sorción calculado mediante el modelo de BET, y el calor latente (λ) se igualan (Bertuzzi *et al.*, 2003). La tendencia obtenida se presume lógica porque un valor alto de calor isostérico de sorción, implica dificultad para adsorber o desorber agua en los sitios activos del sustrato y la monocapa es el lugar en el cual las moléculas de agua se encuentran más fuertemente unidas a éste.

Adicionalmente, cabe mencionar las diferencias obtenidas en los calores isostéricos de sorción entre el almidón de yuca nativo y moldeado. En todos los casos, es decir, a las tres temperaturas estudiadas, se observa que el almidón de yuca nativo tuvo un calor isostérico de sorción mayor al obtenido por el almidón moldeado por compresión. El valor de calor isostérico de sorción mayor, en el almidón nativo, con respecto al almidón moldeado por compresión, indica que el almidón nativo presenta mayor dificultad para adsorber o desorber agua, que el almidón moldeado. Este planteamiento es consistente con lo que se ha venido sosteniendo a lo largo de la discusión, debido a que le resulta más difícil al almidón nativo adsorber o desorber por las redes cristalinas presentes en el almidón nativo, mientras que al almidón moldeado por compresión, le resulta más fácil el intercambio de agua, tanto al adsorber como al desorber.

En el caso particular del almidón de yuca moldeado sometido a experimentos de desorción, se obtuvo un calor de sorción ligeramente mayor, al reportado para el almidón moldeado, obtenido a la misma temperatura, de lo cual, se podría inferir que no existen diferencias significativas.

3.8. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea del almidón de yuca transformado, se determinó a partir de las gráficas reportadas mediante los ensayos de DMTA. La figura 32, presenta el ensayo realizado a una muestra equilibrada a 18,4% de humedad, dicha figura muestra una curva típica obtenida por este tipo de ensayo, en donde se observa una caída en el módulo elástico E' y un pico en el módulo viscoso E'' y en la tangente delta. A través del pico de la curva de E'' y tangente delta, se determinó el valor de la T_g . En el apéndice C, se muestran las gráficas correspondientes a la totalidad de ensayos, y la tabla con los valores de T_g obtenidos.

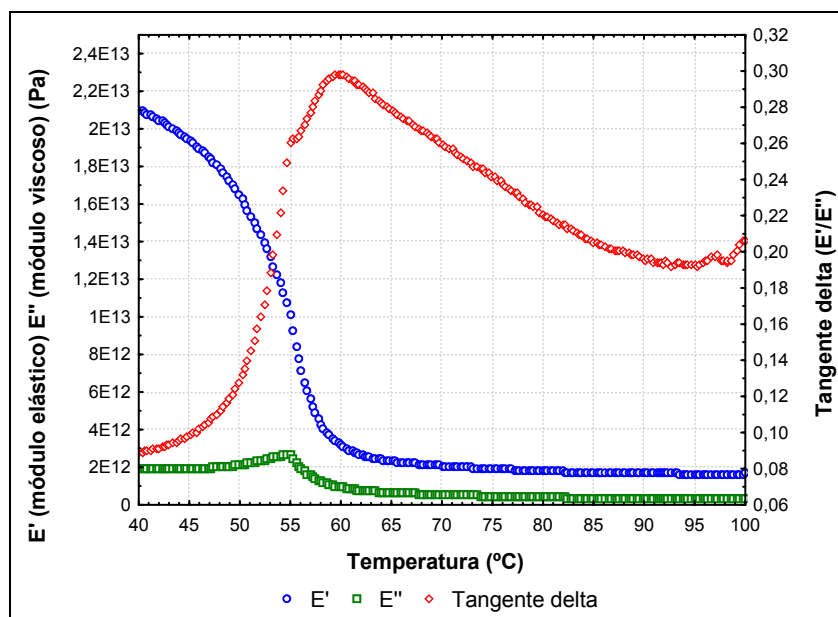


Figura 32. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 1)

En el caso de el módulo E'' , se realizó una ampliación de la escala (como se muestra en la figura 33), a fin de tener una mayor precisión en la determinación de la T_g .

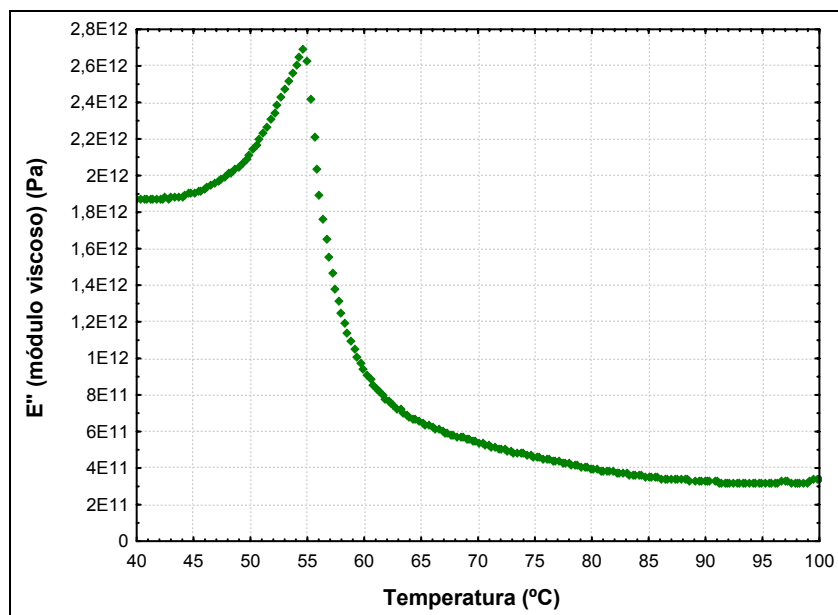


Figura 33. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 1).

En la figura 34, se muestran los valores de la temperatura de transición vítrea, obtenidos por el módulo E'' y la tangente delta, para cada contenido de humedad (g H_2O /g sólido seco) estudiado. En ella se puede observar que a pesar de que existe una pequeña variación en los valores obtenidos por el módulo E'' y la tangente delta, ambos presentan la misma tendencia, es decir, a medida que se incrementa el contenido de humedad, disminuye la T_g .

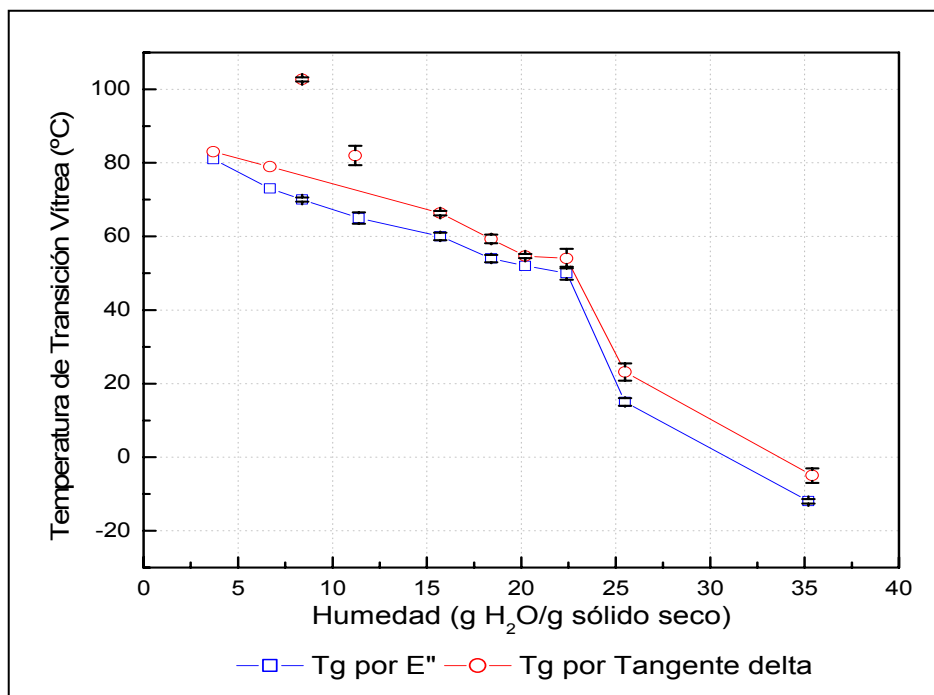


Figura 34. Curva de valores de T_g de almidón de yuca, a diferentes contenidos de humedad

En la figura 34, se puede observar que las mayores diferencias entre los valores obtenidos por el módulo E'' y los obtenidos por la tangente delta, ocurren para contenidos de humedad inferiores a 11%, esto se debe a que a medida que la humedad de la muestra disminuye, la misma se hace más frágil y difícil de manejar, tanto así, que para valores de humedad menores a 8%, no se obtuvieron resultados repetibles (ausencia de barras de error en los dos primeros valores), por lo cual se tomó un ensayo de DMTA, como referencia para obtener la T_g (figuras 36 y 38, apéndice C). Por esta razón, se recomienda realizar un mayor número de ensayos para los contenidos de humedad más bajos de manera de verificar el verdadero valor de la T_g .

La disminución de la T_g con el incremento del contenido de humedad, se atribuye al efecto plastificante que ejerce el agua sobre el material, lo cual hace que la T_g disminuya debido a que ésta facilita la movilidad de las cadenas, por lo que se requiere menor energía (menor temperatura) para que dichas cadenas, tengan

movimientos de largo alcance a los cuales está asociada la temperatura de transición vítrea (Roos, 1995). Este comportamiento de disminución de la T_g con el aumento del contenido de humedad, es observado en todos los polímeros amorfos sintéticos y naturales, frente a la adición de un diluyente (Kaletunc y Breslauer, 1993).

En la gráfica presentada en la figura 34, se observa una caída brusca de la temperatura, para humedades superiores 22%, este comportamiento también fue reportado por Chang *et al.*, (2000) para almidón de yuca, a partir de una humedad del 20% (la figura 86, apéndice D, muestra la gráfica obtenida por Chang *et al.*, 2000). Este comportamiento resulta inusual, ya que se esperaría es que la T_g se estabilice para altos contenidos de humedad, es decir, que llegue un momento en que no exista disminución de la T_g , sino que permanezca en un valor constante a pesar de que se aumente el contenido de humedad, por esta razón, se recomienda un estudio más exhaustivo de la T_g del almidón de yuca, a altos contenidos de humedad, a fin de verificar la tendencia de la curva.

Por otra parte, los valores de T_g obtenidos en esta investigación, presentaron similitudes, en órdenes de magnitud, con los valores reportados por la literatura para el almidón de yuca y otros alimentos. Chang *et al.* (2000), estudiaron la T_g del almidón de yuca (originario de Tailandia), mediante la técnica de DSC. Estos investigadores observaron una T_g entre 30 y 170°C, en un rango de humedad comprendido entre 5 y 25%. Las diferencias encontradas, pudiesen corresponder a la técnica empleada y al lugar de origen del almidón de yuca.

Así mismo, se encontraron similitudes con los valores de T_g , reportados por Zeleznak y Hosney (1987), para almidón de trigo nativo y pregelatinizado. Para el almidón nativo reportaron un rango entre 26°C y 90°C, para humedades entre 15 y 28%; y para el almidón pregelatinizado, obtuvieron valores entre 25°C y 127°C, para humedades entre 7,8 y 24,7%.

Pereira y Oliveira (2000), realizaron ensayos de DMTA, para la obtención de la T_g de harina de trigo, encontrando un valor de 64,5°C para un contenido de humedad de 13,5% (estos investigadores utilizaron el módulo viscoso para determinar la T_g reportada).

Así mismo, Siebenmorgen *et al.*, (2004), reportaron valores de T_g para granos de arroz, que oscilaron entre 20°C y 80°C, para humedades entre 7 y 22%. Estos valores fueron obtenidos mediante ensayos de DMTA y la T_g fue determinada mediante la tangente delta.

IV. CONCLUSIONES

- Las isothermas de sorción determinadas presentaron un comportamiento sigmoideal tipo II, típico de los alimentos amiláceos. Las isothermas mostraron las tres zonas típicas: A (agua de monocapa), B (agua de capilares) y C (agua atada).
- Se observó el punto de inversión de las isothermas. En el caso del almidón nativo, se relacionó con la solubilización de las redes cristalinas a altas temperaturas, mientras que en el almidón moldeado, se atribuyó a la disminución en la temperatura de transición vítrea.
- Los modelos de GAB y Oswin, fueron los que mejor se ajustaron a los datos experimentales con desviaciones inferiores al 10%.
- Los modelos teóricos de Smith, Oswin y GAB, reflejaron el punto de inversión de las isothermas de sorción experimentales. Siendo Oswin el que mejor modeló el punto de inversión en las isothermas de sorción del almidón moldeado por compresión.
- El valor de la monocapa varía inversamente proporcional a la temperatura y adicionalmente, el material nativo obtuvo valores de monocapa mayores a los obtenidos por el material moldeado (en la mayoría de los casos).
- Los calores de sorción calculados mediante la ecuación de Arrhenius resultaron menores a los calculados mediante el modelo de BET, dado a las suposiciones hechas por el modelo de BET.
- Los calores de sorción calculados, mediante Arrhenius y BET, resultaron mayores para el almidón de yuca nativo que para el almidón moldeado por compresión, lo cual implica que el almidón nativo requiere mayor energía para el proceso de sorción de agua, que el almidón moldeado.
- La curva de temperatura de transición vítrea cumple con la tendencia esperada, debido a que la T_g disminuye a medida que se incrementa el contenido de humedad en las muestras.
- A humedades menores a 8%, las muestras presentan alta fragilidad, lo cual dificultó la obtención de la T_g mediante el ensayo de DMTA.

V. RECOMENDACIONES

- Se recomienda el uso del modelo de GAB en la determinación de las características de sorción del almidón de yuca, por presentar los mejores ajustes, y por abarcar la casi totalidad del rango de actividad de agua
- Utilizar la superposición de los modelos BET y Smith, lo cual involucra un rango de 0,05 a 0,9, en cuanto a la actividad de agua, como una buena aproximación de los datos experimentales de sorción del almidón de yuca nativo y de las isothermas de desorción del almidón moldeado.
- Estudiar el fenómeno de recristalización en el almidón de yuca amorfo, mediante el uso de rayos X
- Implementar otros métodos que permitan determinar la T_g en muestras de bajo contenido de humedad, tal como la técnica de DSC
- Estudiar la T_g del almidón de yuca a altos contenidos de humedad

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review". Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C, 80, 118-127 (2002)
- Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Water sorption isotherm of starch powders Part I: mathematical description of experimental data". Journal Food Engineering 61, 297-307 (2004)
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis. Assoc. of Official Analytical Chemists. 16th ed., Arlington, Va.
- Audu, T, Loncin, M. and Weisser, H. "Sorption Isotherms of sugars", Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 11, 31 (1978), citado en Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review". Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C, 80, 118-127 (2002)
- Aviara, N. and Ajibola, O. "Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava", Journal of Food Science, 55, 107-113 (2002)
- Badui, S. "Química de los alimentos". Editorial Pearson Education, México, 26-28, 97-100 (1993)
- Basunia, M.A. and Abe, T. "Moisture adsorption isotherms of rough rice", Journal of Food Science, 42, 235-242 (1999).
- Basunia, M and Abe, T. "Adsorption isotherms of barley at low and high temperatures", Journal of Food Engineering, 66, 129-136 (2005).
- Bell L and Labuza T. "Moisture sorption. Practical aspects of isotherm measurements and use". 2nd Ed., 17-19 (2000).
- Bertuzzi, M.A.; Armada, M. and Gottifredi, J.C., "Thermodynamics analysis of water vapour sorption of edible starch based films", Food Science Technology Institute, 9(2), 115-117 (2003).
- Billiaderis, C. "Structures and Phases Transitions of Starch in Food Systems". Food Technology, 46(6), p. 98-100, (1992).

- Billiaderis, C; Maurice T and Vose J. "Starch Gelatinization Phenomena studied by Differential Scanning Calorimetry", *Journal of Food Science*, 45, 1669-1674 (1989)
- Billiaderis, C; Page, C; Maurice T. and Juliano B. "Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transition of granular starch", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 34, 6-14 (1986), citado en Dautat, F. y Simancas, K. "Efecto de la temperatura, humedad y lípidos en las propiedades reológicas de la harina de arroz", *Sartenejas*, pp. 13-15 (2004)
- Boki, K. and Ohno S. "Equilibrium Isotherm Equations to Represent Moisture Sorption on Starch", *Journal of Food Science*, 56, 1106-1110 (1991)
- Boquet, R; Chirife, J and Iglesias, H.A. "Equations for fitting water sorption isotherms of food: II. Evaluation of various two-parameter models". *Journal of Food Technology*, 13, 319-327 (1978)
- Brett, B. y Figueroa, M., "Estudio de las características de sorción de un sistema alimenticio basado en almidón", *Sartenejas*, (2005).
- Brunauer, S; Emmett, P and Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemists Society*, 60, 309-310 (1938).
- Calzetta, R; Aguerre, R and Suárez, C. "Analysis of the sorption characteristics of amaranth starch", *Journal of Food Engineering*, 42, 51-57 (1999).
- Chang Y, Cheah P and Seow C. "Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state". *Journal of Food Science* 65(3): 445-451 (2000).
- Chatakanonda C, Dickinson, L and Chinacohoti P. "Mobility and distribution of water in cassava and potato starches by ^1H and ^2H NMR". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.51:7445 (2003)

- Chaves M, Sgroppo, S y Avanza, J. "Isotermas de adsorción de berenjenas deshidratadas". Universidad Nacional del Nordeste, Comunicaciones Científicas y tecnológicas 2004. pp 1-4 (2004)
- Chirife, J., "Prediction of water activity of foods". Journal of Food Technology, 15, 59-63 (1978).
- Chirife, J and Del Pilar Buera M. "Water activity, glass transition and Microbial Stability in Concentrated/Semimoist Food System". Journal of Food Science, 59, 5, 921-927 (1994)
- Chirife, J and Iglesias, H. "Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part I. A review. Journal of Food Technology, 13, 159-174 (1978)"
- Comaposada, J.B. "Sorption isotherms and water diffusivity in muscles of pork ham at different NaCl contents", Universidad Politécnica de Cataluña, España, pp. 35, 47 (1999).
- Dautat, F. y Simancas, K. "Efecto de la temperatura, humedad y lípidos en las propiedades reológicas de la harina de arroz", Sartenejas, pp. 13-15 (2004)
- Debnath, S; Hemavathy, J and Bhat, K., "Moisture sorption studies on onion powder", Food Chemistry, 78, 479-482 (2002).
- Diccionario de química avanzada. Grupo editorial norma. Colombia. (1999).
- Ertugay, M and Certel, M. "Moisture sorption isotherms of cereals at different temperatures", Nahrung-food, 44 (2), 107-109 (2000).
- Escudero, M. "Influencia del proceso de reordenamiento (sro) sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones αCuAl , Universidad de Chile, Santiago (Chile)
- FAO, "Tropical starch misses market", 1-4, (1998)
- Fennema, O.R. "Water and Ice" en Food Chemistry (2da edición) Marcel Dekker Inc., Nueva Cork, p. 47, (1985).
- Gailiniani, M.B. and Fung, D.Y.C. "Critical review of water activities and microbiology of drying of meats". C.R.C., 25(2), 159 (1986)

- Gao N; Li J and Peng Z. "The dynamic mechanical properties of EPDM/Al(OH)₃ Composites", 98, 2454-2460 (2005)
- González Z y Pérez E. "Evaluación fisicoquímica y funcional de almidones de yuca (*Manihot esculenta* Crantz) pregelatinizados y calentados con microondas". Acta Científica Venezolana, vol.54 (2), p.127-137 (2003)
- Haque M. and Roos Y. "Water Sorption and Plasticization Behavior of Spray-dried Lactose/Protein Mixtures". Food Engineering and Physical Properties. Vol. 69 (8), p. 384-391, (2004)
- Hoover, R.H. "Composition and physicochemical properties of oat starches", Food Research International, 29(1), 15-26 (1996).
- Hoover, R. "Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review". Carbohydrate Polymers 45: 253-267 (2001)
- Iglesias, H.A and Chirife, J. "BET monolayer values in dehydrated foods and food components", Food Science Technology, 9, 107-112 (1976).
- Iglesias, H.A; Chirife, J and Lombardi, J.L., "An equation for correlating equilibrium moisture content in foods", Food Technology, 10, 289-294 (1975)
- Iturriaga, L. "Thermal and physicochemical characterization of seven argentine rice flour and starches", Food Research International, 37, 439-447 (2004).
- Jouppila K. and Roos Y. "Water sorption and time-dependent phenomena of mild powders". Journal Dairy Science, 77, 1798-1808, (1994a).
- Kaletunc G. and Breslauer K. "Glass Transitions of Extrudates: Relationship with Processing-Induced Fragmentation and End-Product Attributes", Cereal Chemistry, 50, 548-552 (1993)
- Khalloufi, S and Ratti, C. "Quality Deterioration of Freeze-dried Foods as Explained by their Glass Transition Temperature and Internal Structure". Journal Food Science, 68, 3, 892-903 (2003)

- Labuza, T.P; Kaanane, A and Chen, J.Y. "Effect of temperature on the moisture sorption isotherm and water activity shift of two dehydrated foods". *Journal Food of Science*, 50, 385-391 (1985)
- Labuza, T; Nelson, K and Coppersmith, C. "Glass Transition temperature of Food Systems" (1992)
- Labuza, T. "IFT Short Courses Water Activity and Sorption Isotherms". Departament of Food Science and Nutrition, University of Minnesota (2002)
- Labuza, T; Roe, K; Payne, C; Panda, F; Labuza T.J; Labuza, P and Krusch, L. "Storage stability of dry food systems: influence of state changes during drying and storage". *Proceedings of the 14th International Drying Symposium*. Vol. A, 48-68 São Paulo, Brazil (2004)
- Lang, K.H; "Application of a Mass Balance to Predict Water Binding by Formulated Foods". M.S. Thesis, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL (1978) citado en Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review". *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C*, 80, 118-127 (2002)
- Leach H.W. In Whistler, R.L. and Paschall, E.F. (Eds.). "Starch: Chemistry and Technology". Vol. 1. Academic Press Inc. New York. USA (1965)
- Le Meste, M., Champion D., Roundaut G., Blond G. and Simatos D. "Glass Transition and Food Technology: A critical Appraisal". *Journal of Food Science*, 67 (7),2444-2458 (2002)
- Levine, I.N. "Fisicoquímica", volumen I, editorial Mc Graw-Hill, Estados Unidos, p. 342,343 (2004)
- Linden, G. and D. Lorient. "Bioquímica agroindustrial". Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España, p. 283-287. (1996)
- Lomauro, C.J, Bakshi, A. and Labuza, T. "Evaluation of food moisture sorption isotherms equation. Part I. Fruit, Vegetable and meat products". *Lebensm-Wiss-Technology*, 18, 111-117 (1985) citado en Al-Muhtaseb *et al.* (2002) Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review". *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C*, 80, 118-127 (2002)

- Manual de uso del Analizador de muestras sólidas (RSA II). Rheometric ScientificTM.
- Martin, C. and Smith, A. "Starch Biosynthesis". *The Plant Cell*, 7, 971-985 (1995)
- Mathlouthi, M and Rogé, B. "Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders", *Food Chemistry*, 82, 61-71 (2003).
- Menkov, N. "Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures", *Journal of Food Engineering*, 45, 189-194 (2000).
- Menkov, N; Durakova, A and Krastera, A. "Moisture sorption isotherms of walnut flour at several temperatures", *Biotechnology and Biotechnological equipment*, 18, 201-205 (2004)
- Menkov, N; Durakova, A and Krastera, A. "Moisture sorption isotherms of bean flour at several temperatures", *Electronic Journal of Enviromental, Agricultural and Food Chemistry*, 892-896 (2005)
- Montaldo, A. "La yuca o mandioca" (primera edición). San José de Costa Rica. Interamericano de cooperación para la agricultura (1985)
- Moorthy, S. "Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches: a review. *Starch/Stärke*", 32, 265 (2002)
- Mulet, A; García-Pascual, P; Sanjuan, N and García-Reverter, J. "Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel", *Journal of food Engineering*, 53, 75-81 (2002).
- Murray, R; Mayes, P; Granner D; y Rodwell, V. "HARPER. Bioquímica ilustrada". 16ava edición. Editorial El manual moderno. México D.F-Bogotá D.C. (2003).
- Myhara, R; Taylor, M; Slominski, B and Al-Buluski, I. "Moisture sortion isotherms and chemical composition of omani dates", *Jounal of Food Engineering*, 37, 471-479 (1998).
- Nikoladis, A and Labuza, T.P. "Glass Transition State Diagram of a Baked Cracked and Its Relationship to Gluten". *Journal of Food Science*, 61, 4, 803-806 (1996)

- Nowakowski, CM and Hartel RW, "Moisture sorption of amorphous sugar products", *Journal of Science*, 67, pp. 1419-1429. (2002).
- Palou, E; López-Malo, A and Argáiz, A. "Effect of temperature on the moisture sorption isotherms of some cookies and corn snacks", *Journal of Food Engineering*, 31, 85-93 (2003).
- Pereira, P. and Oliveira, J. "Measurement of Glass Transition in Native Wheat Flour by Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)". *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 183-192 (2000)
- Pérez, E; Borneo M; Melito, C and Tovar, J. "Chemical, physical and morphometric properties of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza* B.) starch ", *Acta Científica Venezolana*, 50, 240-244 (1999)
- Radley, J.A "Industrial Uses of Starch and its Derivates", *Applied Science*, Londres, p.4 (1976)
- Rahman, S, "Food Properties Handbook". CRC Press, Inc., Estados Unidos, pp. 2-13, 16, 17 (1995)
- Rockland, Louis B. and Beuchat, Larry, "Water Activity: Theory and Applications to Food", Editado por Institute of food technologists, Nueva York. Pp 6-7, 215-232 (1987).
- Roos, Y.H. "Water activity and physical state effect effects on amorphous food stability". *Journal Food Processing Preservation* 16,433-447 (1993)
- Roos, Y.H. "Phase Transitions in foods". *Internacional Series*. EEUU, pp. 71-81(1995)
- Roos, YH. and Karel, M. "Cristallization of amorphous lactose", *Journal Food Science*, 57, p. 775-777 (1992).
- Sandoval, A; Rodríguez, E y Fernández, A. "Aplicación del Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones de Almidón", *Dyna*, Medellín, Colombia, 146, p. 45-53 (2005).
- Sangeetha, T. "Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches", *Food Hydrocolloids*, 20, 557-566 (2006)

- Sanni, L; Atere, C and Ayoade, K. "Moisture sorption isotherms of fufu and tapioca at different temperatures", Journal of Food Engineering, 34, 203-212 (1997).
- Saravacos, G and Stinchfield, R. "Effect of temperature and pressure on the sorption of water by freeze-dried food materials", Journal of Food Science, 30, 779-786 (1965)
- Saravacos, G; Tsiouvas, D and Tsami, E. "Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins", Journal of Food Science, 51 (2), 381-387 (1986).
- Sepe, M. "Dynamic mechanical analysis". Editorial Plastic Design Library, New York, p 1-15 (1998).
- Siebermorgen, T.J; Yang, W and Sun, Z. "Glass Transition Temperature of Rice Kernels Determined by Dynamic Mechanical Thermal Analysis". American Society of Agricultural Engineers, 47, 3, 835-839 (2004)
- Slade L and Levine H. "Structural stability of intermediate moisture food- a new understanding. In Mitchell JR, Blanshrad JMV, editors. Food structures its creation and evaluation. London: Butterworth. 117-147 (1987)
- Slade L. and Levine H. "Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety". Critical Review Food Science Nutrition, 30, p. 115-360, (1991)
- Slade L and Levine H. "The glassy state phenomenon in food molecules". In Rosenthal A 2001. (1993)
- Soekarto, S.T and Steinberg, M. P; "Determination of binding energy for the three fractions of bound water". Water Activity: Influences on Food Quality, Rockland, L. B. and Stewart, G.F. (eds) (Academic Press, New York, USA), pp 265-279 (1981) citado en Al-Muhtaseb A, McMinn W and Magee T. "Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review". Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part C, 80, 118-127 (2002)

- Timmermann E., Chirife J and Iglesias H. "Water sorption isotherms of food and foodstuffs: BET or GAM parameters?", Journal of Food Engineering, 48, 19-31 (2001).
- Troy HC. and Sharp PF, " α and β Lactose in some mild products ", Journal Dairy Science, 13, p. 140-156 (1930)
- Tsami, E; Maroulis, Z.B; Morunos-Kouris, D; and Saravacos, G.D; "Heat of sorption of water in dried fruits". International Journal Food Science Technology, 25, 350-359 (1990)
- Velázquez, M y Herrera, A. "Cuantificación por IR del agua directamente unida a una matriz polimérica", Sociedad Mexicana de Ciencia y Superficies de Vacío, 11, 24-31 (2000).
- Viollaz, P. and Rovedo, C. "Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten", Journal of Food Engineering, 40(4), 287-292 (1999).
- Wang, L.Z. and White, P.J. "Structure and properties of amylose, amylopectin and intermediate materials of oat starches", Carbohydrates, 71(3), 263-268 (1994a).
- Waniska, R. and Gomez, M. "Dispersion Behavior of Starch". Food Technology, 111-112 (1992)
- Zeleznak, K. and Hosney, R. " Glass Transition in Starch". Cereal Chemical, 64 (2), 121-124 (1987) citado en Labuza, T; Nelson, K and Coppersmith, C. "Glass Transition temperature of Food Systems" (1992)
- Zhou, Meixue; Robards, K.; Glennie-Holmes, M and Helliwell, S. "Structure and pasting properties of oat starches", Cereals Chemistry, 75(3), 273-281 (1998).

VII. APÉNDICES

Apéndice A: Datos experimentales de las isotermas de sorción

Tabla 15. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir de almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, a 5°C

a_w	Almidón nativo (g H ₂ O/g sólido seco)	s^*	Almidón moldeado (g H ₂ O/g sólido seco)	s
0,074	0,052	0,003	0,033	0,001
0,113	0,057	0,001	0,044	0,002
0,216	0,076	0,000	0,054	0,002
0,324	0,097	0,002	0,078	0,003
0,432	0,116	0,002	0,086	0,001
0,514	0,132	0,003	0,102	0,006
0,679	0,140	0,002	0,145	0,002
0,750	0,156	0,002	0,156	0,002
0,806	0,174	0,003	0,175	0,000
0,836	0,219	0,006	0,223	0,001
0,923	0,275	0,002	0,280	0,003

Tabla 16. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir de almidón de yuca nativo y moldeado por compresión (de la isoterma de sorción y desorción), a 30°C

a_w	Almidón nativo (g H ₂ O/g sólido seco)	s	Almidón moldeado (g H ₂ O/g sólido seco)	s	Almidón moldeado (desorción) (g H ₂ O/g sólido seco)	s
0,074	0,052	0,003	0,033	0,001	0,033	0,007
0,113	0,057	0,001	0,044	0,002	0,040	0,002
0,216	0,076	0,000	0,054	0,002	-	-
0,324	0,097	0,002	0,078	0,003	0,0741	0,004
0,432	0,116	0,002	0,086	0,001	0,0942	0,016
0,514	0,132	0,003	0,102	0,006	-	-
0,679	0,140	0,002	0,145	0,002	-	-
0,750	0,156	0,002	0,156	0,002	0,144	0,009
0,806	0,174	0,003	0,175	0,000	0,163	0,009
0,836	0,219	0,006	0,223	0,001	-	-
0,923	0,275	0,002	0,280	0,003	0,229	0,005
0,970	0,343	0,002	0,343	0,002	0,353	0,004

* Desviación estándar

Tabla 17. Datos experimentales de las humedades obtenidas, a partir de almidón de yuca nativo y moldeado por compresión, a 45°C

a_w	Almidón nativo (g H ₂ O/g sólido seco)	s	Almidón moldeado (g H ₂ O/g sólido seco)	s
0,059	0,0559	0,0027	0,024	0,003
0,112	0,0629	0,0030	0,048	0,002
0,197	0,0710	0,0014	0,052	0,004
0,311	0,0896	0,0011	0,053	0,002
0,430	0,1094	0,0018	0,073	0,002
0,465	0,1166	0,0006	0,077	0,001
0,653	0,1403	0,0012	0,113	0,006
0,746	0,1467	0,0009	0,143	0,002
0,796	0,1504	0,0010	0,154	0,008
0,818	0,1579	0,0008	0,165	0,004
0,870	0,1914	0,0003	0,220	0,007

Apéndice B: Ensayo de DSC para la verificación de la transformación del almidón de yuca

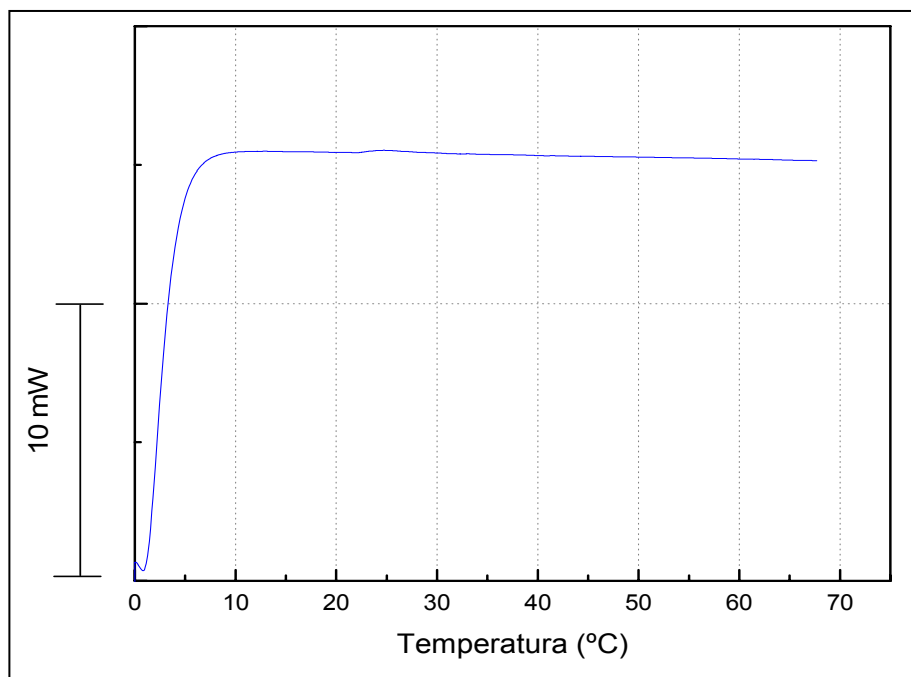


Figura 35. Gráfica reportada por el ensayo de DSC, realizado al almidón de yuca transformado por compresión, a fin de verificar que su estructura sea amorfa

Apéndice C: Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, para 3,7% de humedad.

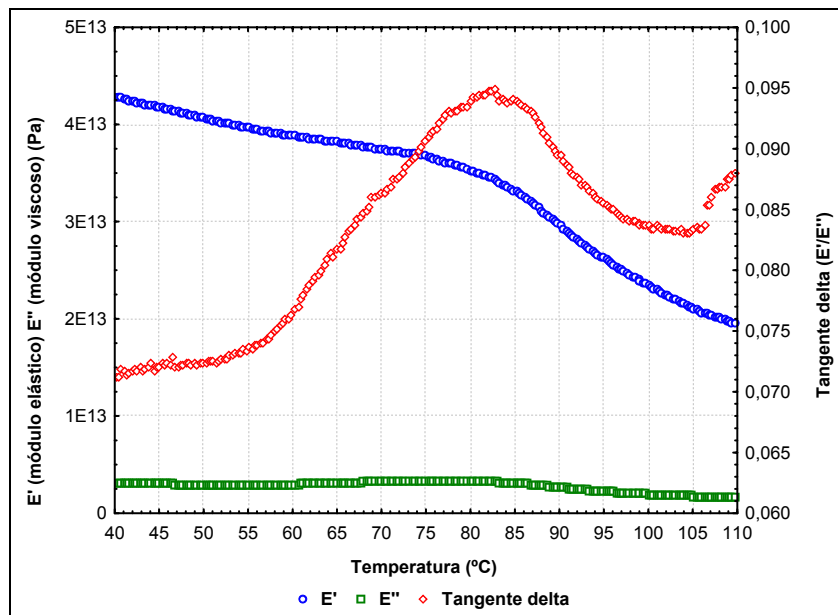


Figura 36. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 3,7% de humedad

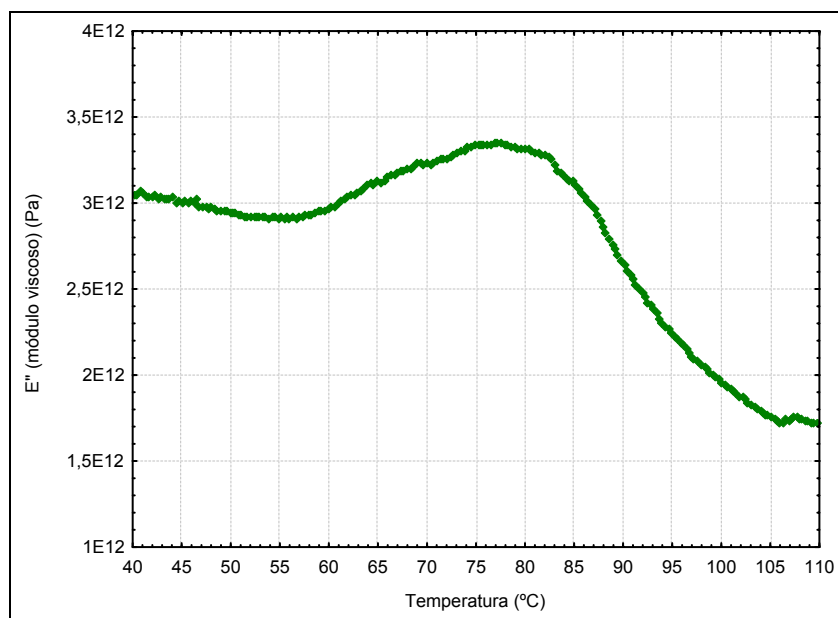


Figura 37. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 3,7%.

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, para 6,7% de humedad.

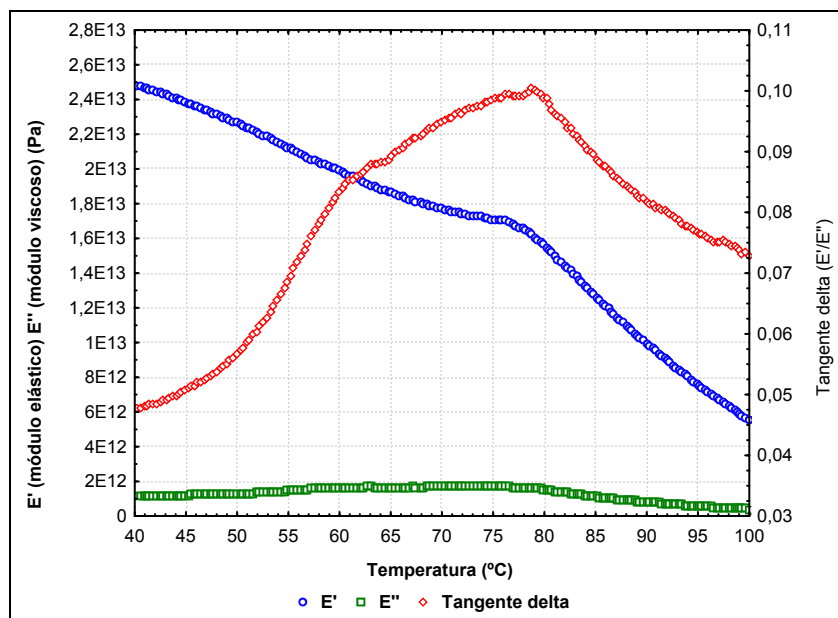


Figura 38. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 6,7% de humedad

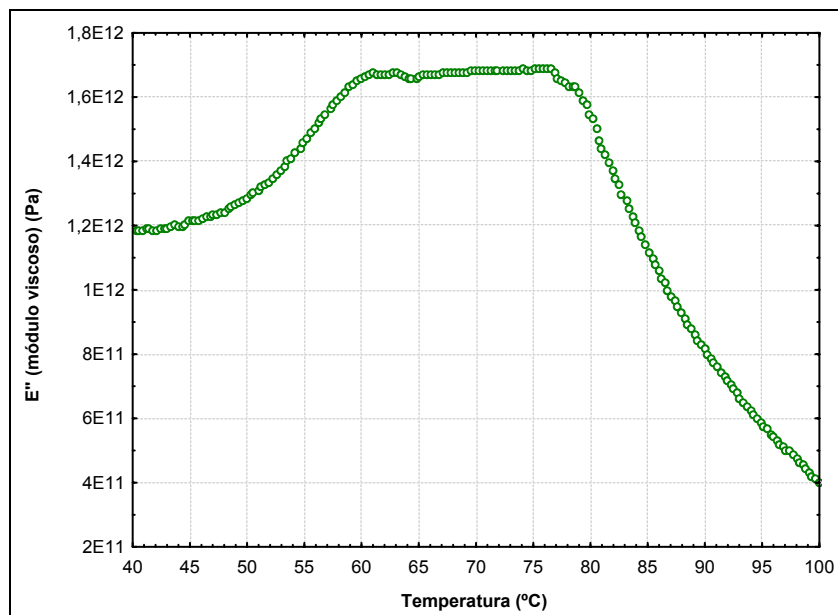


Figura 39. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 6,7%.

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, para 8,4% de humedad.

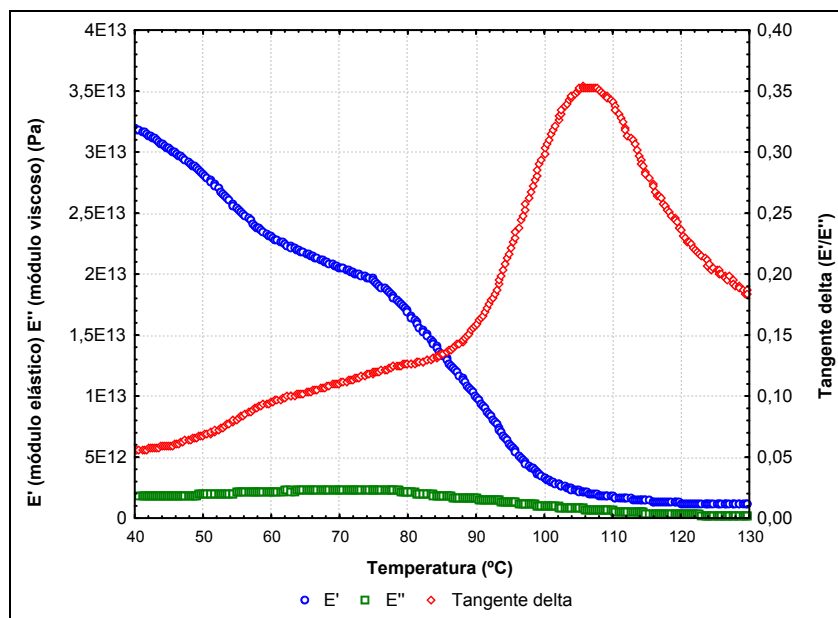


Figura 40. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 1)

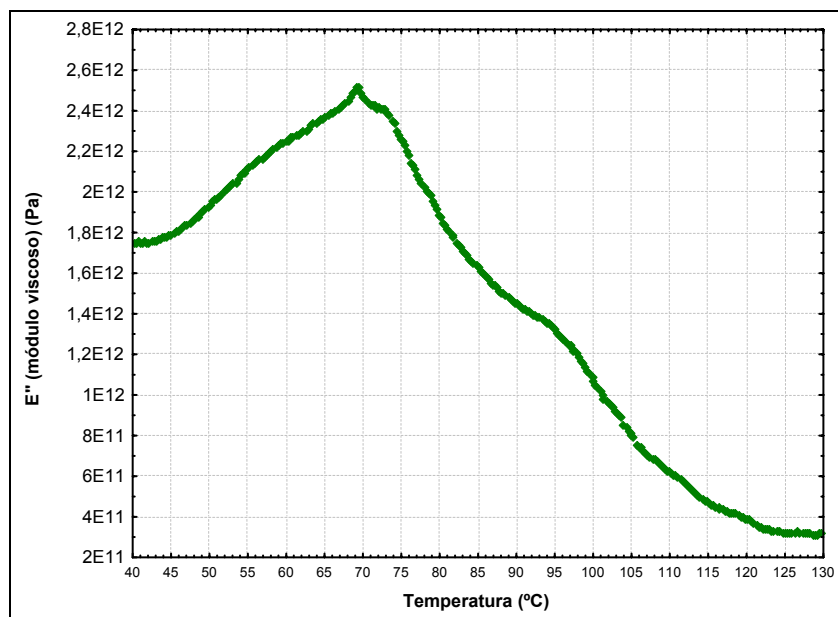


Figura 41. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 1).

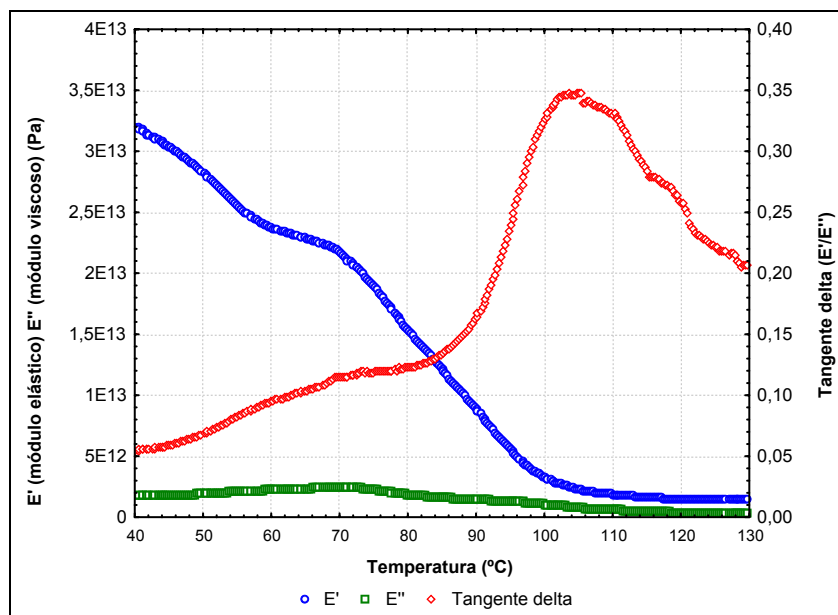


Figura 42. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 2)

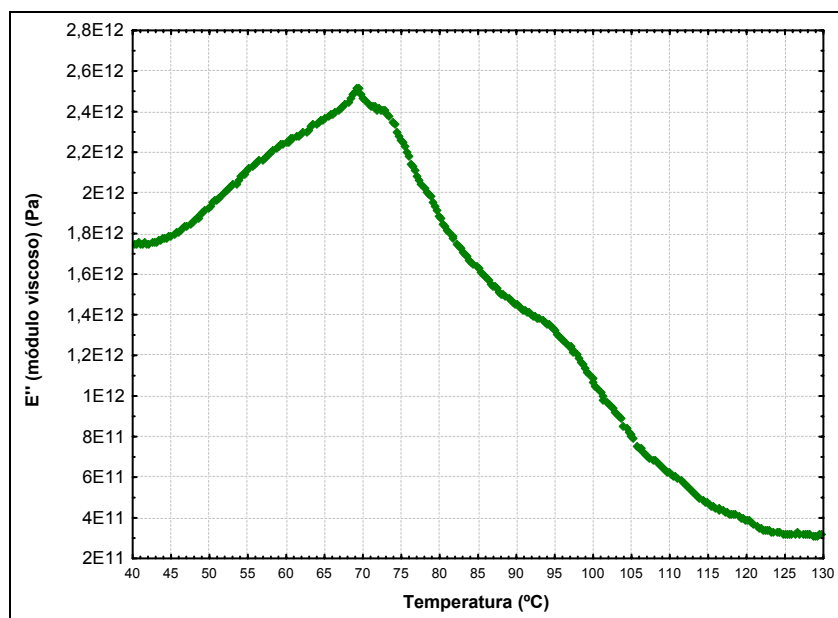


Figura 43. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 2).

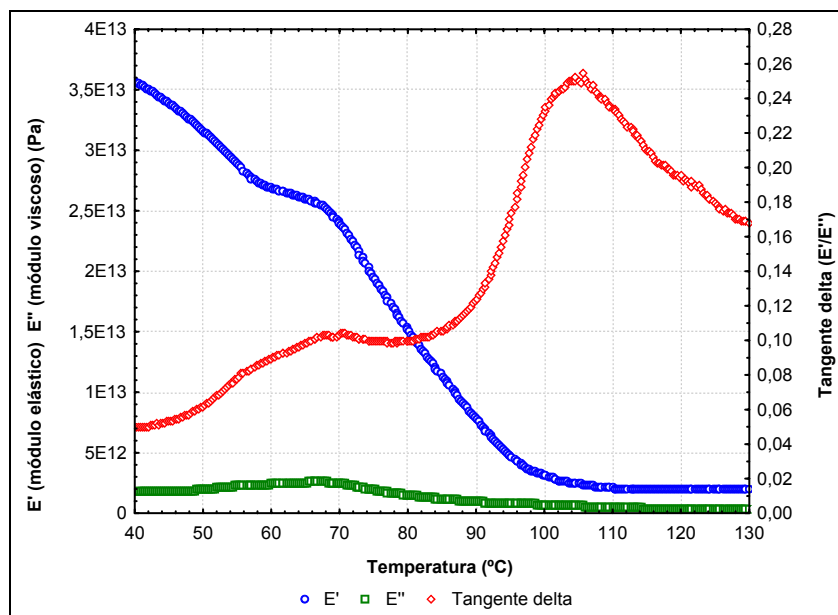


Figura 44. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 8,4% de humedad (muestra 3)

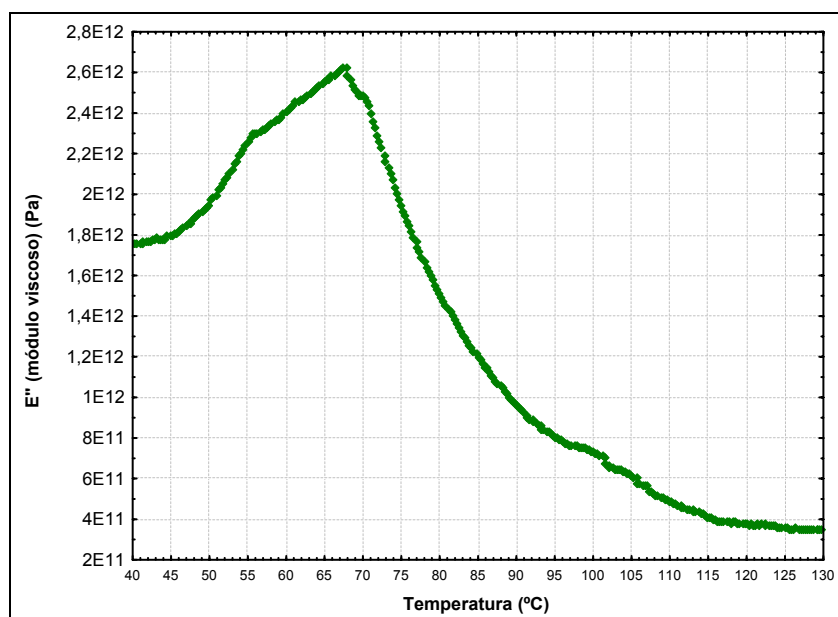


Figura 45. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 8,4% (muestra 3).

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, para 11,2% de humedad.

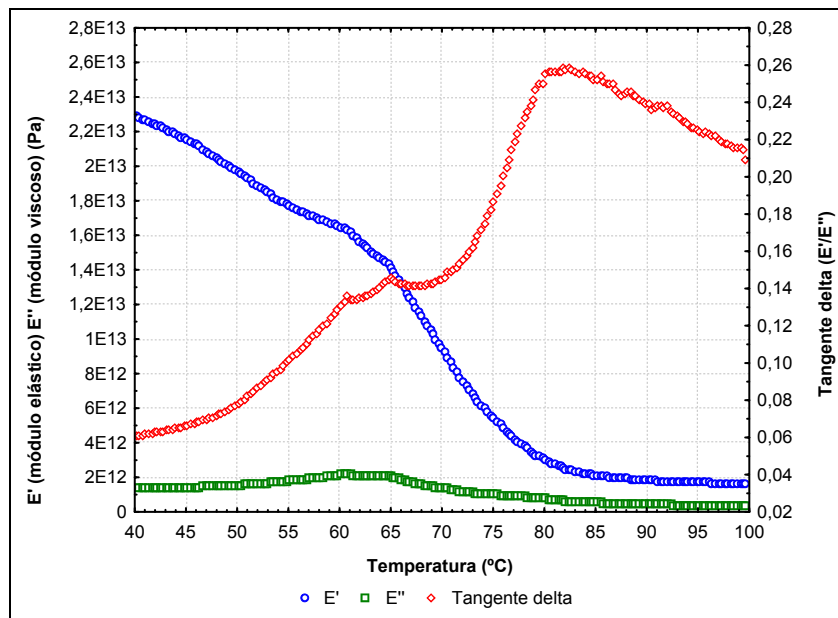


Figura 46. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 1)

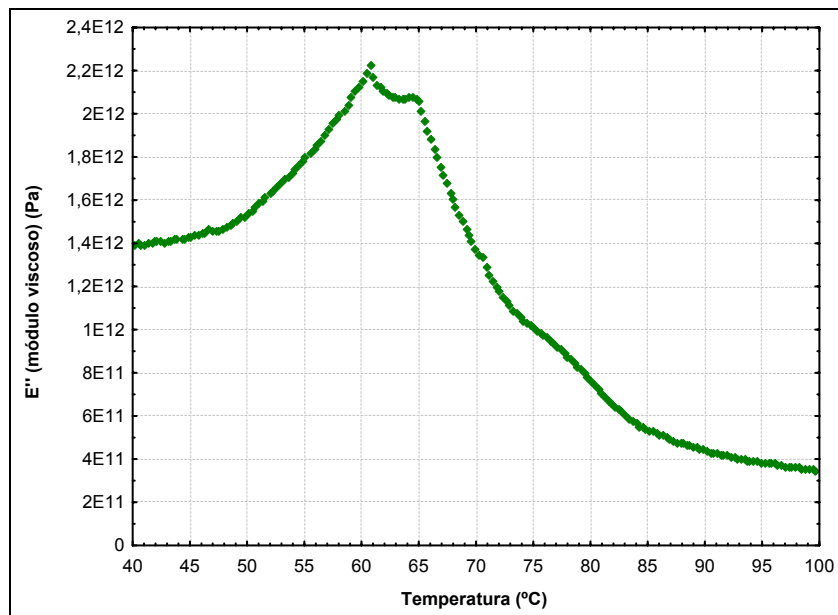


Figura 47. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 1).

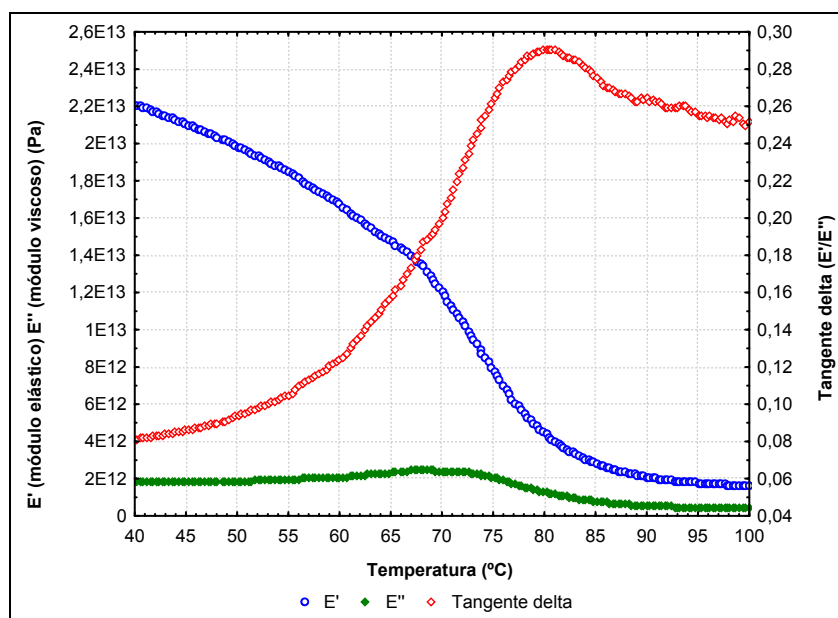


Figura 48. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 2)

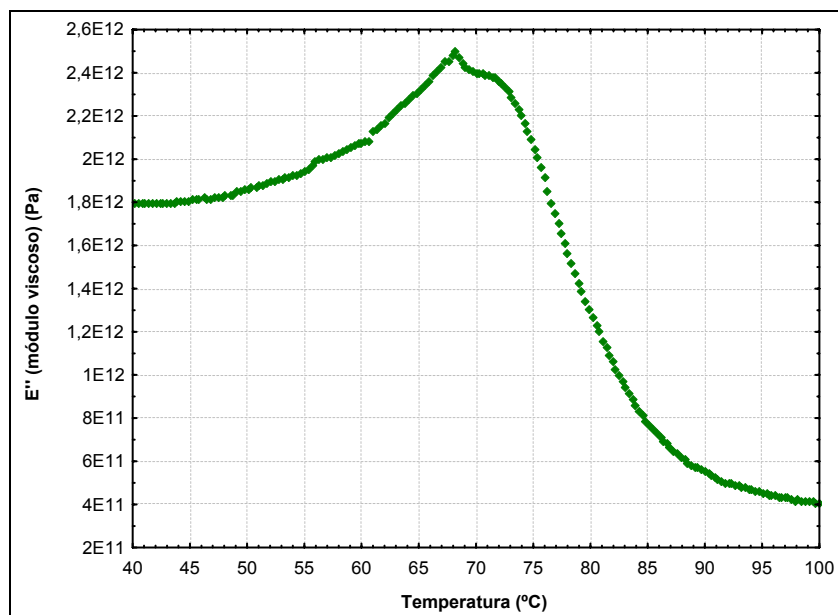


Figura 49. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 2).

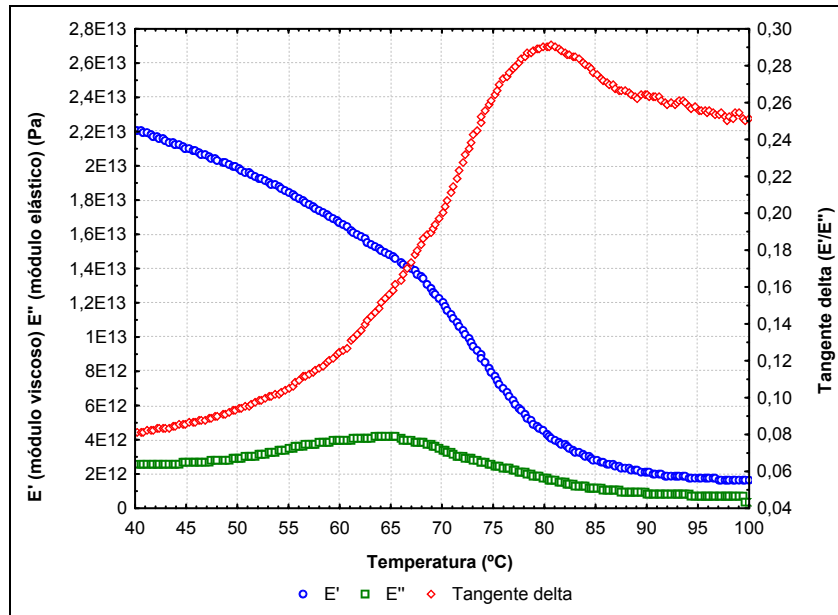


Figura 50. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 11,2% de humedad (muestra 3)

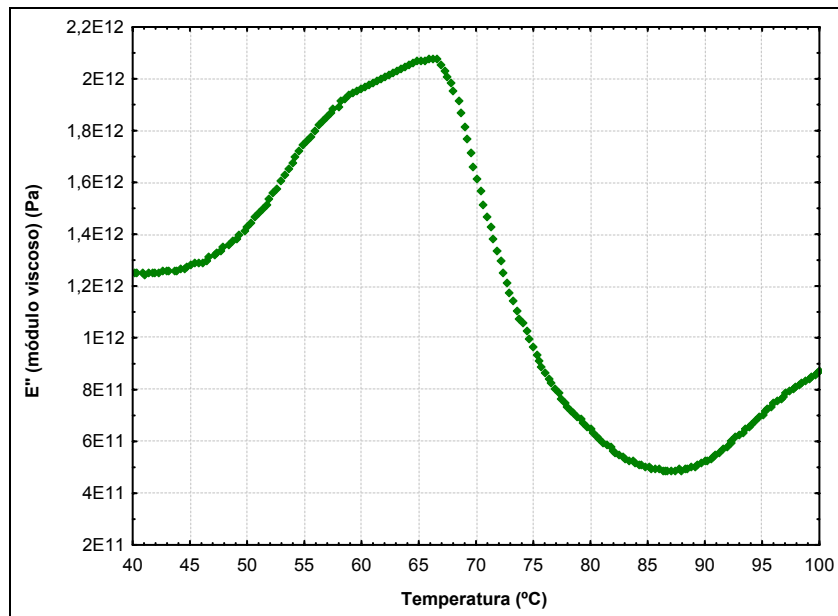


Figura 51. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 11,2% (muestra 3).

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, para 15,7% de humedad.

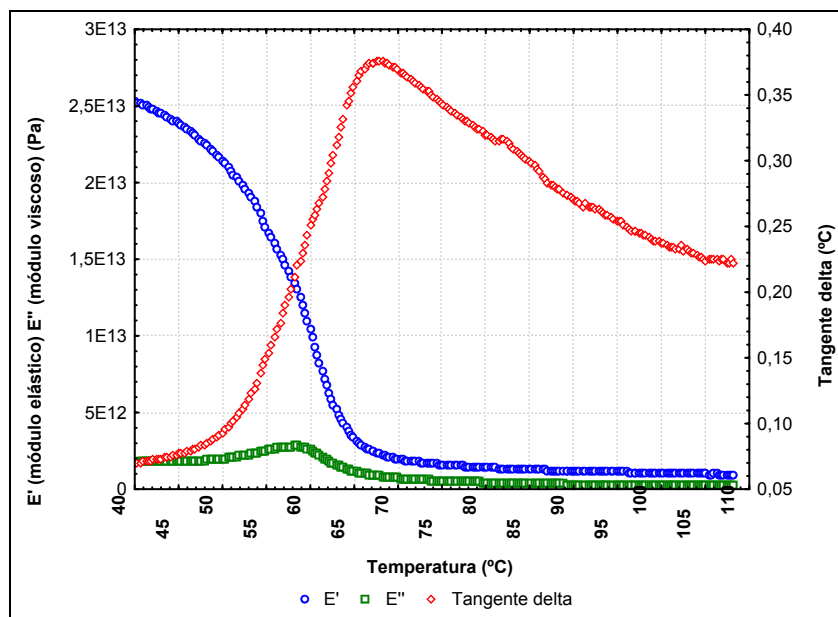


Figura 52. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 1)

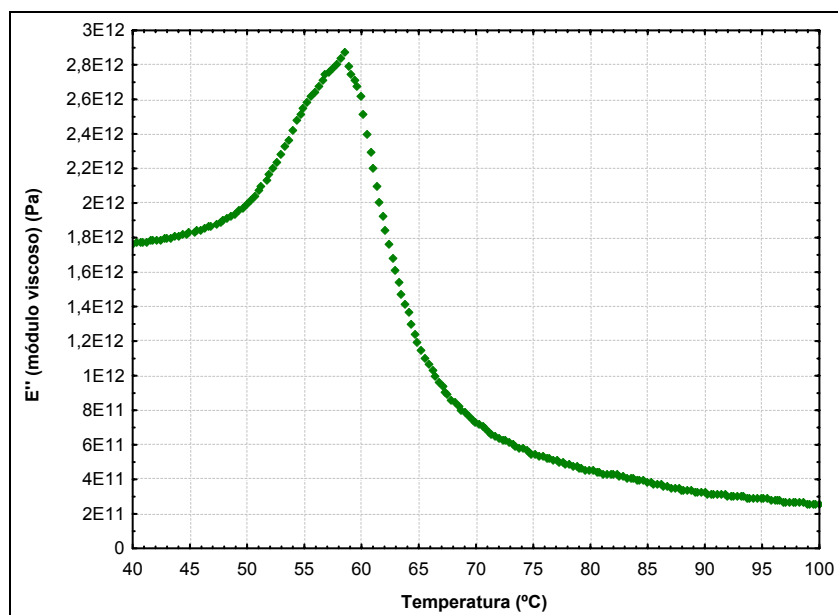


Figura 53. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 1).

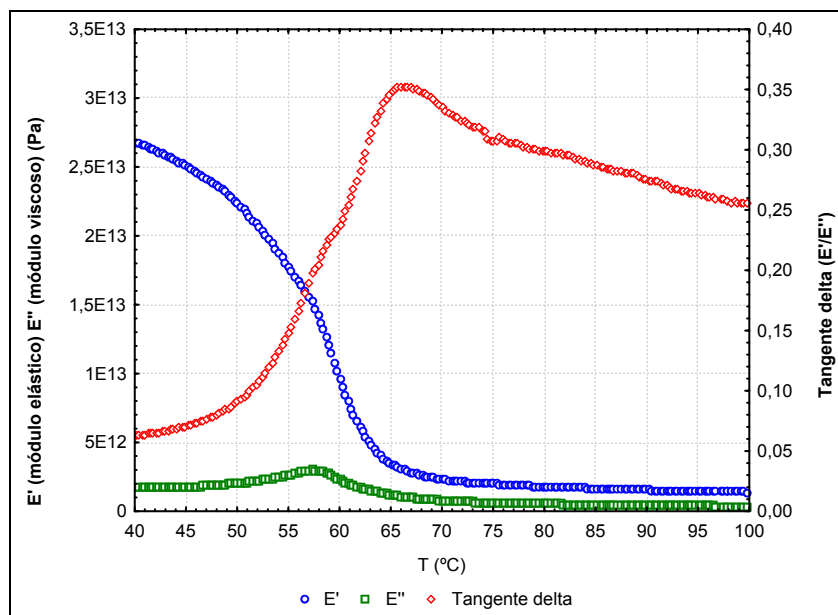


Figura 54. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 2)

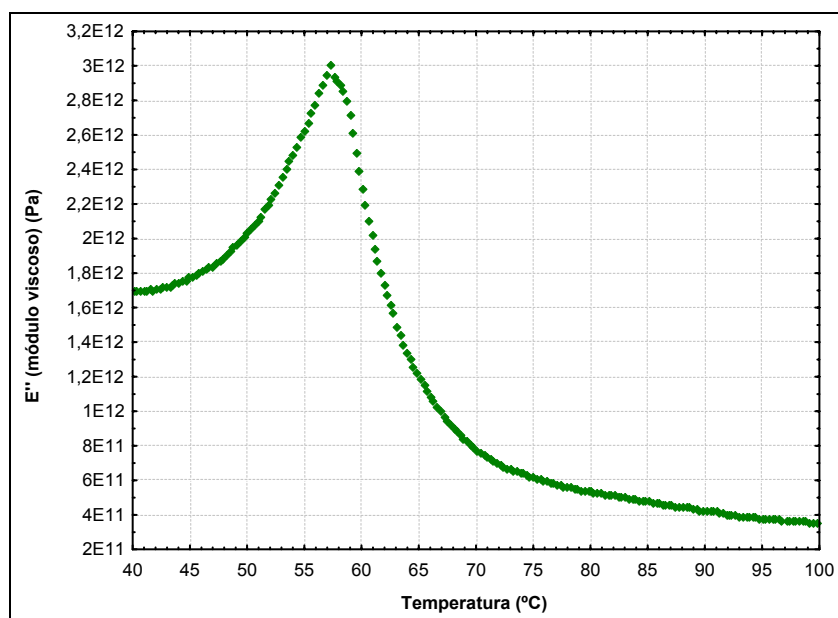


Figura 55. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 2).

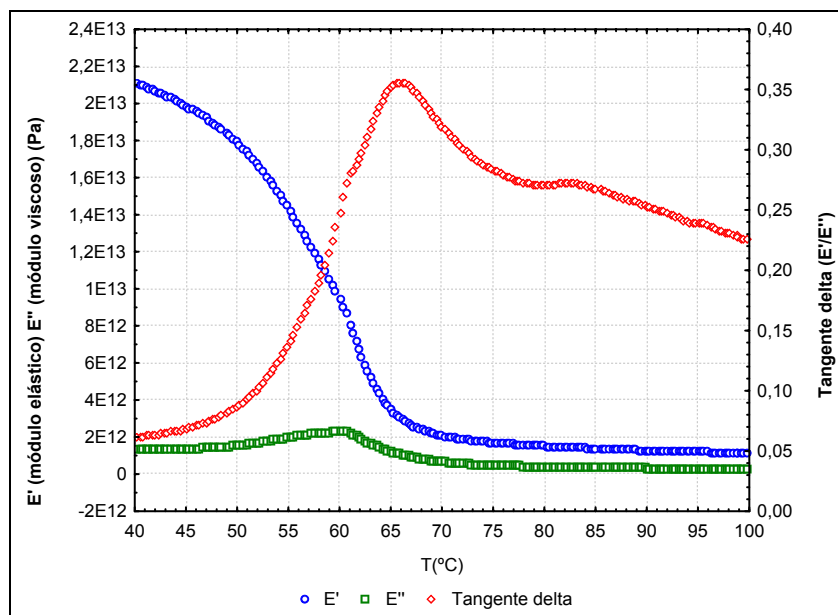


Figura 56. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 15,7% de humedad (muestra 3)

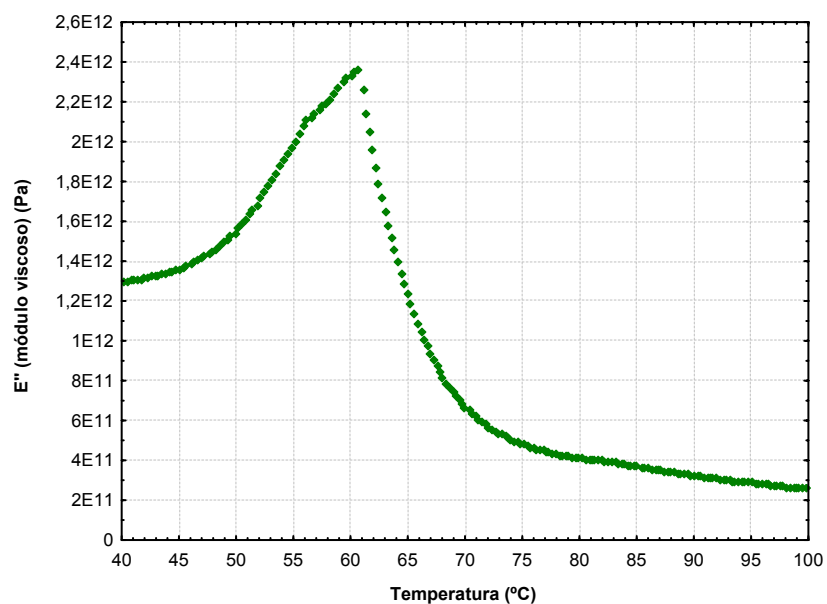


Figura 57. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 15,7% (muestra 3).

Gráficas reportadas por los ensayos de DMTA, 18,4% de humedad.

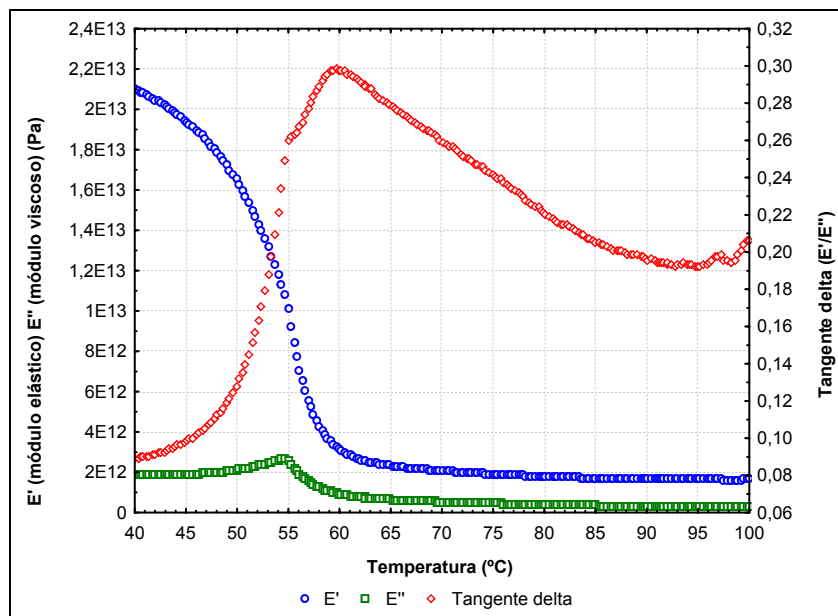


Figura 58. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 2)

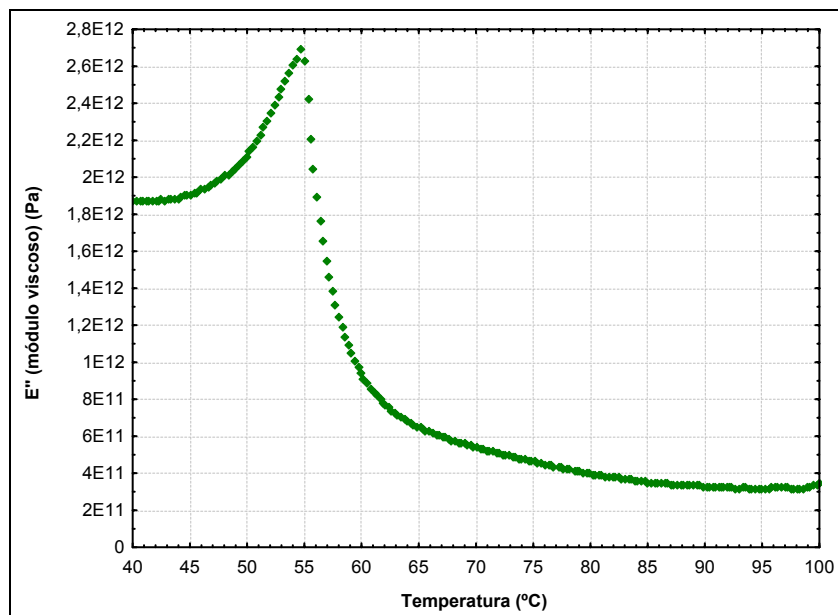


Figura 59. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 2).

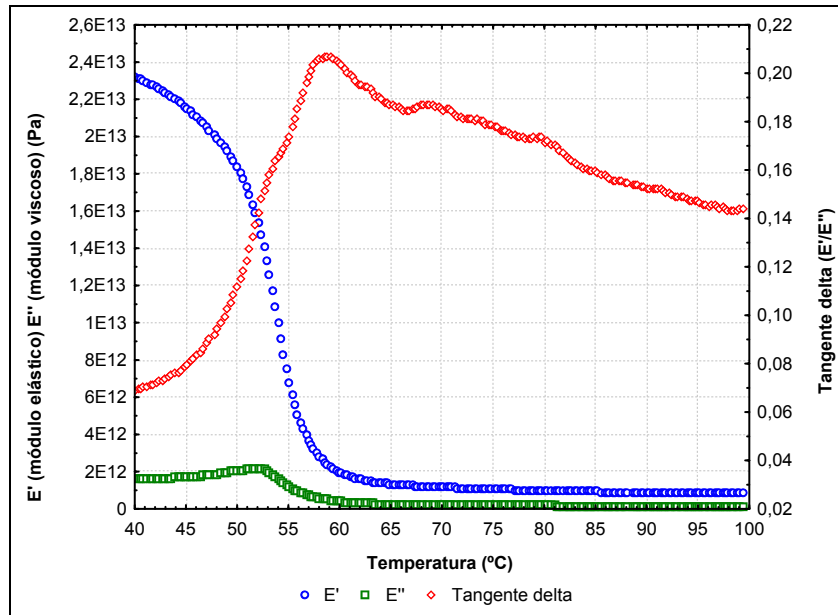


Figura 60. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 18,4% de humedad (muestra 3)

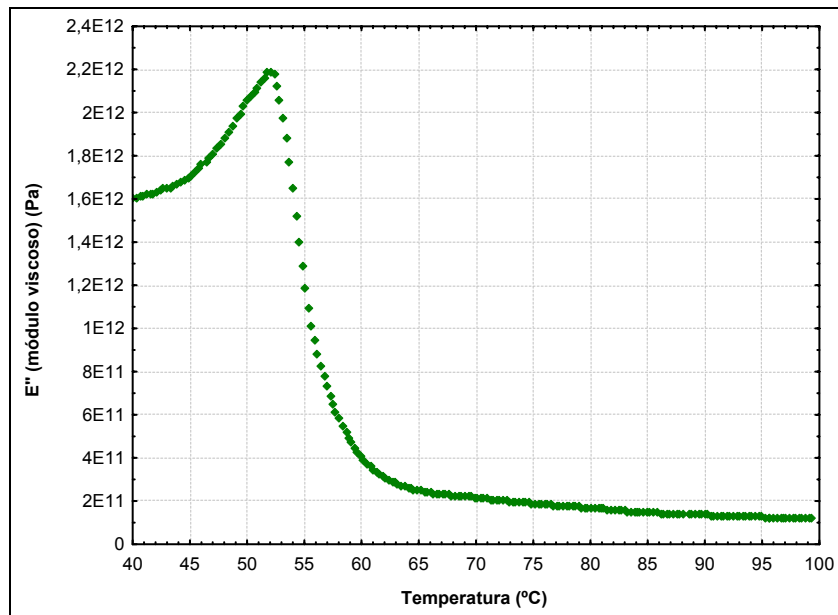


Figura 61. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 18,4% (muestra 3).

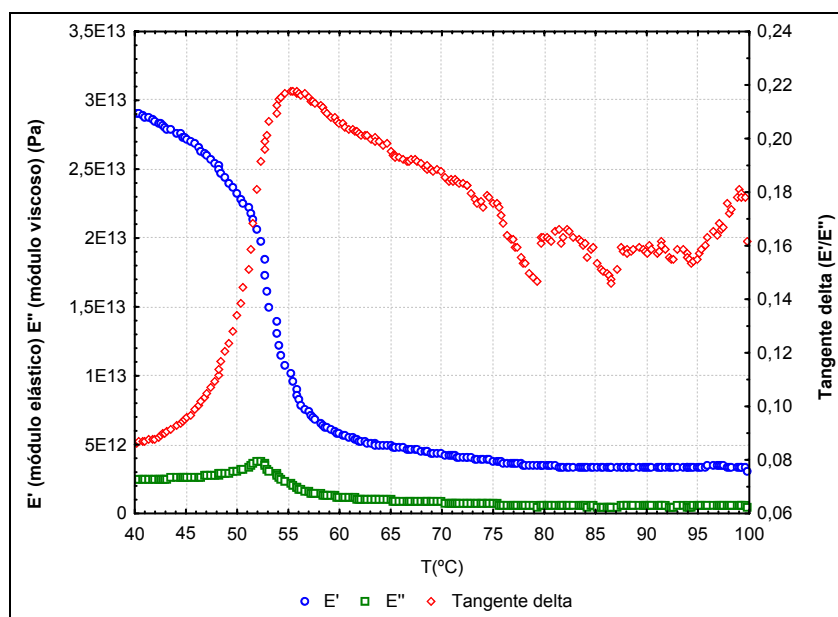


Figura 62. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 1)

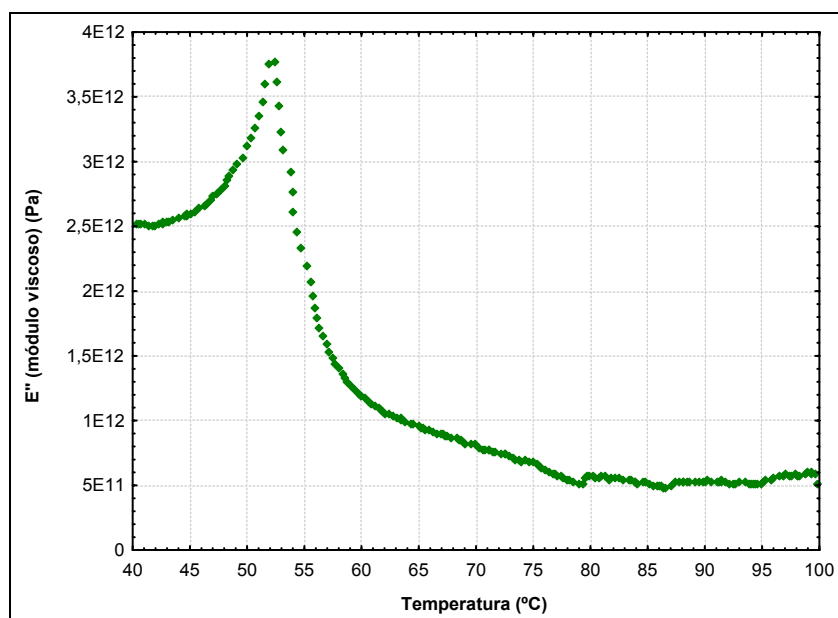


Figura 63. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 1).

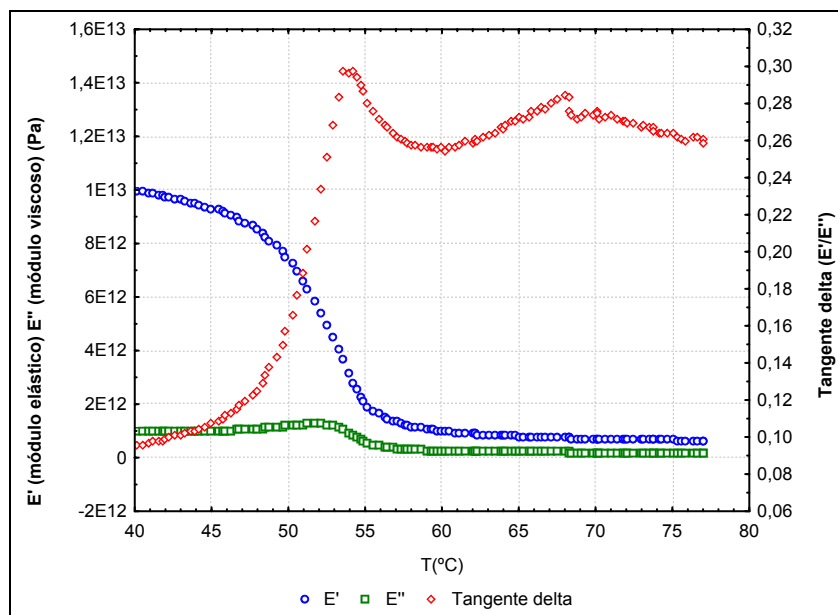


Figura 64. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 2)

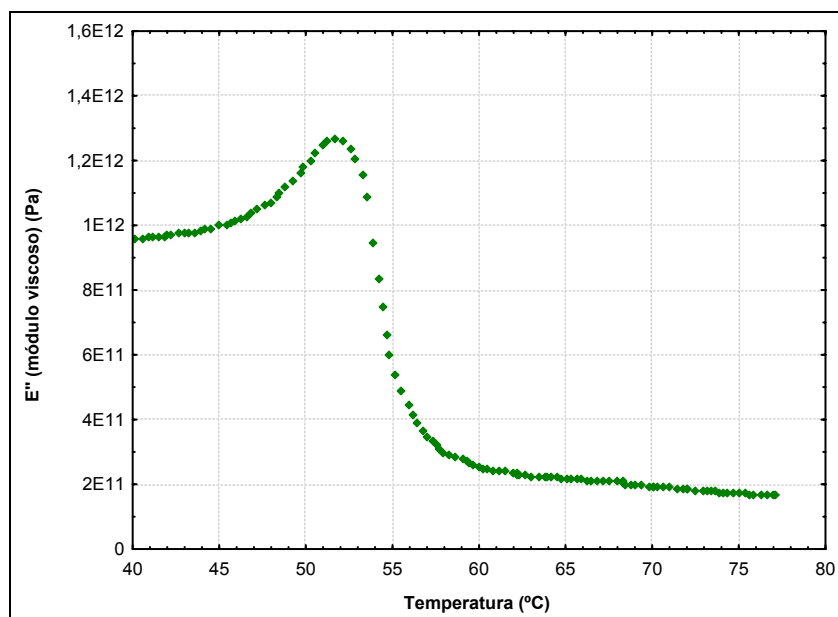


Figura 65. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 2).

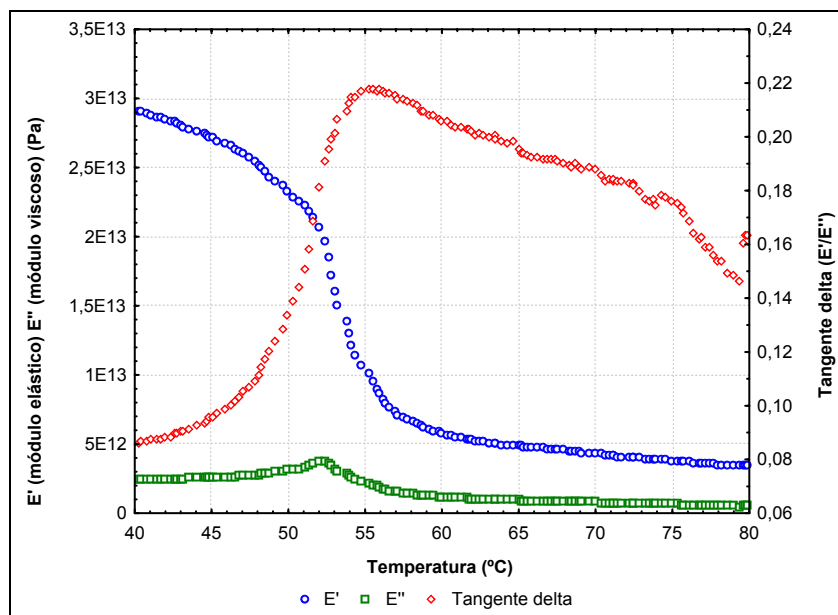


Figura 66. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 20,2% de humedad (muestra 3)

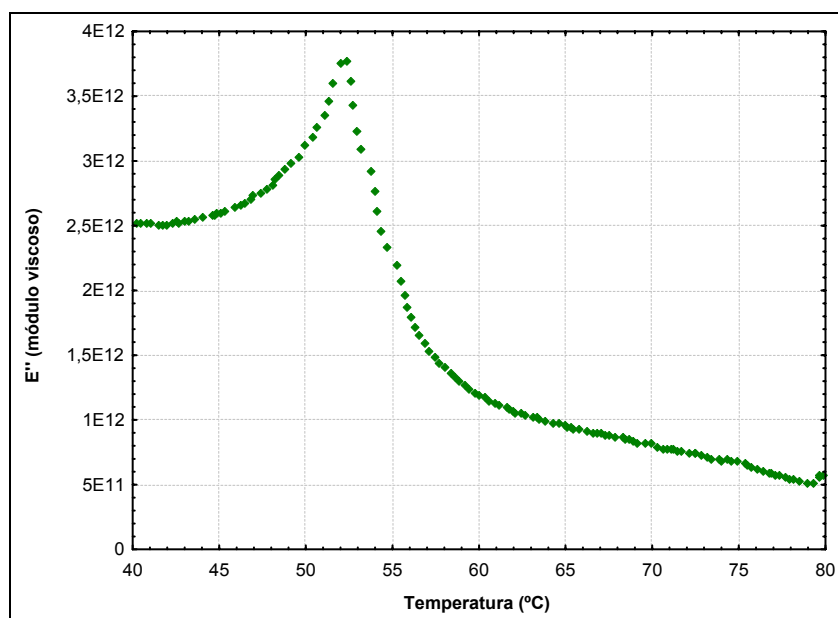


Figura 67. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 20,2% (muestra 3).

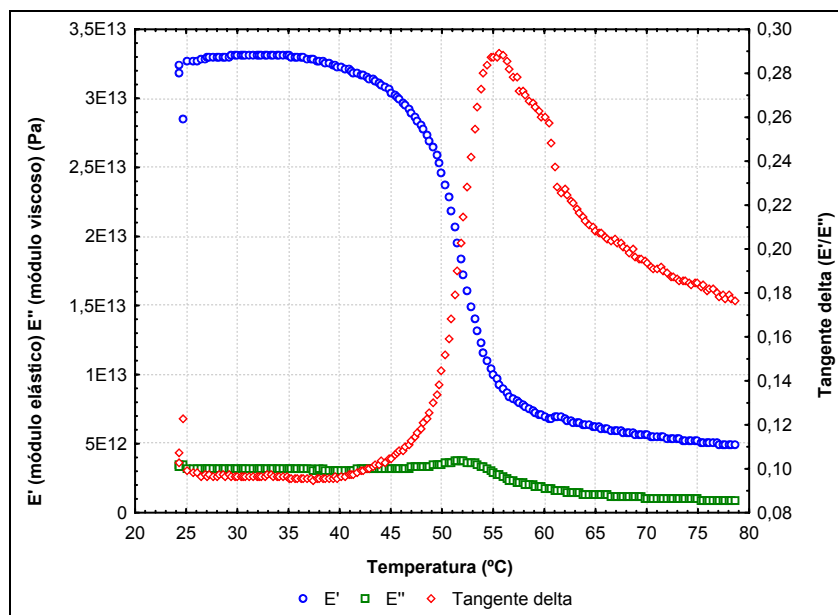


Figura 68. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 1)

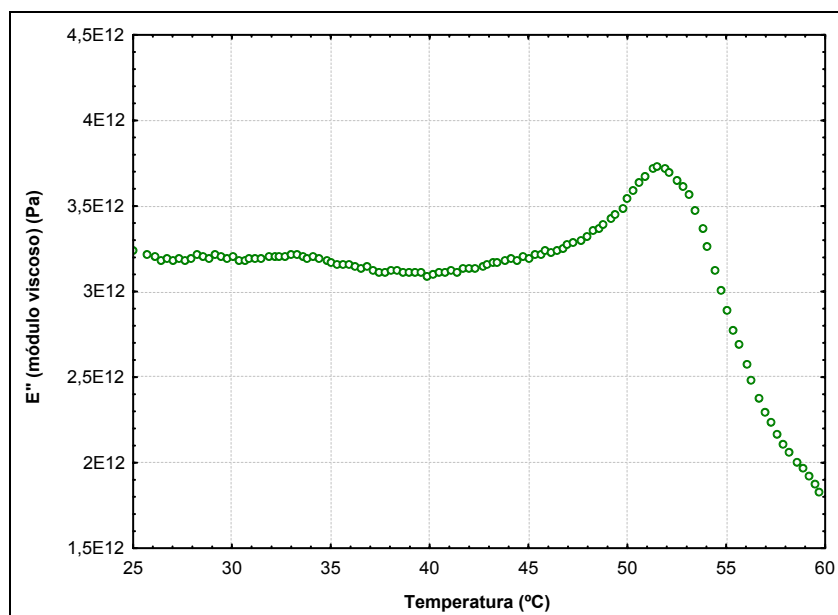


Figura 69. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 1).

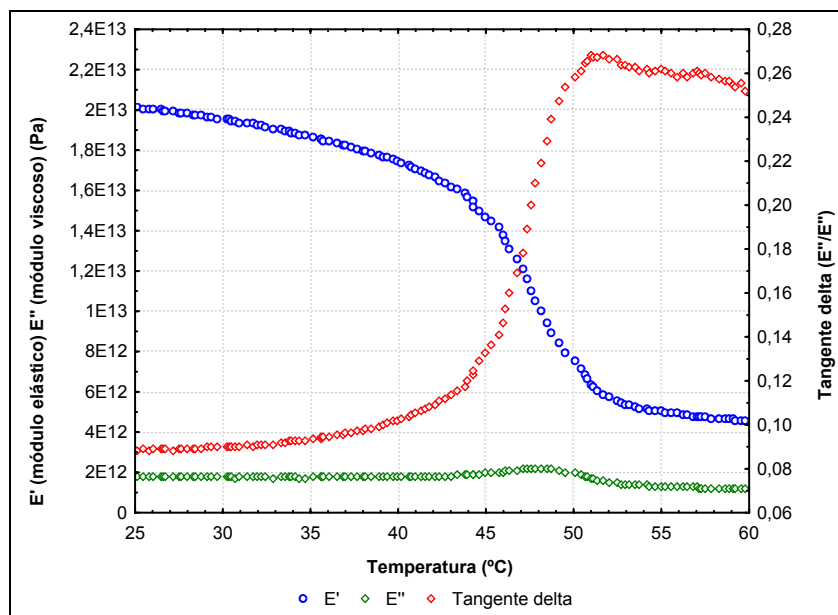


Figura 70. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 2)

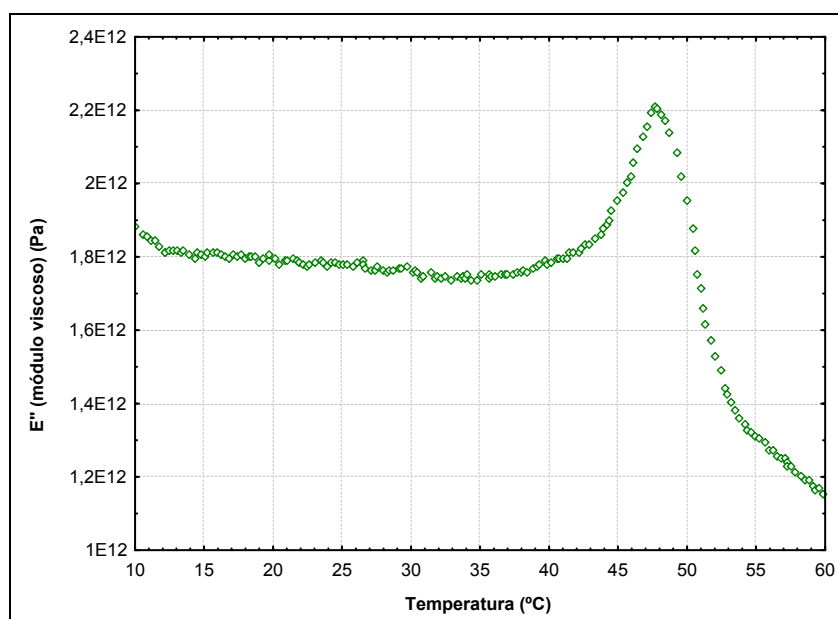


Figura 71. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 2).

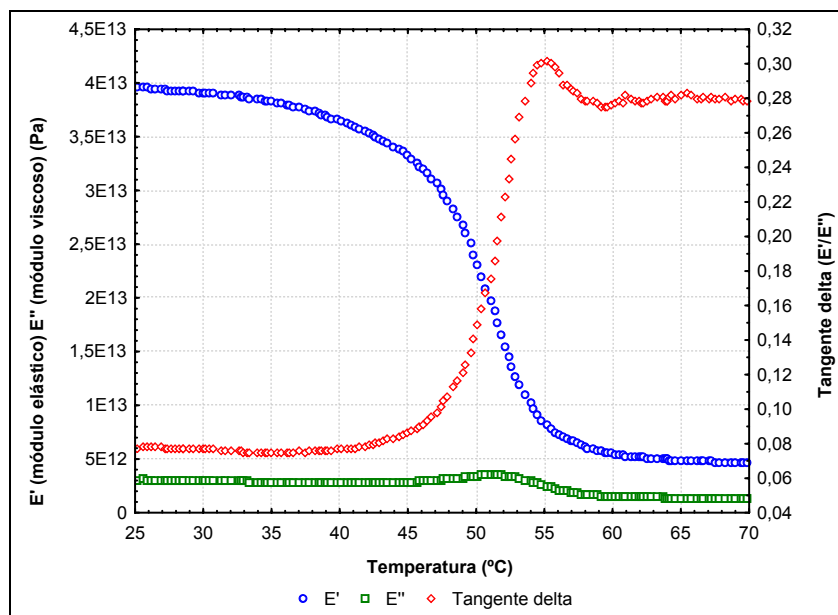


Figura 72. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 22,4% de humedad (muestra 3)

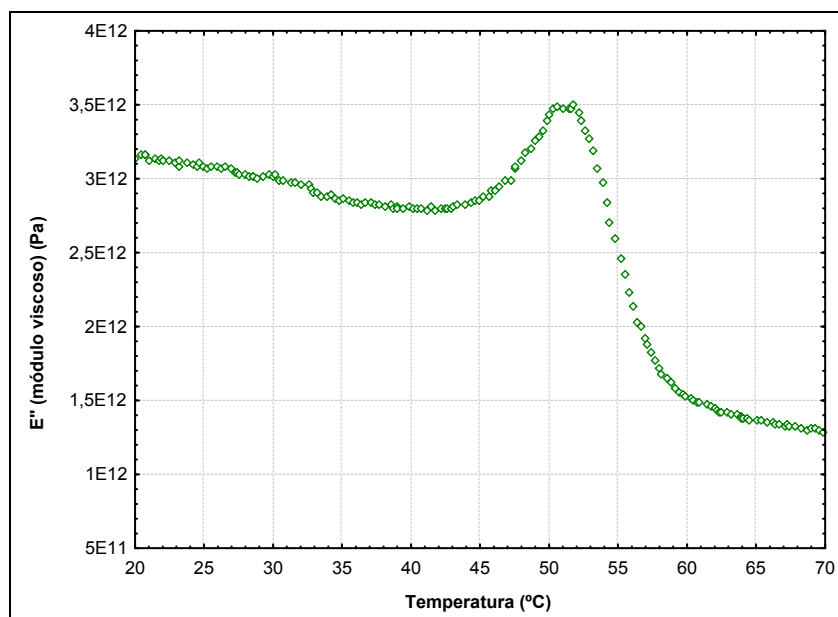


Figura 73. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 22,4% (muestra 3).

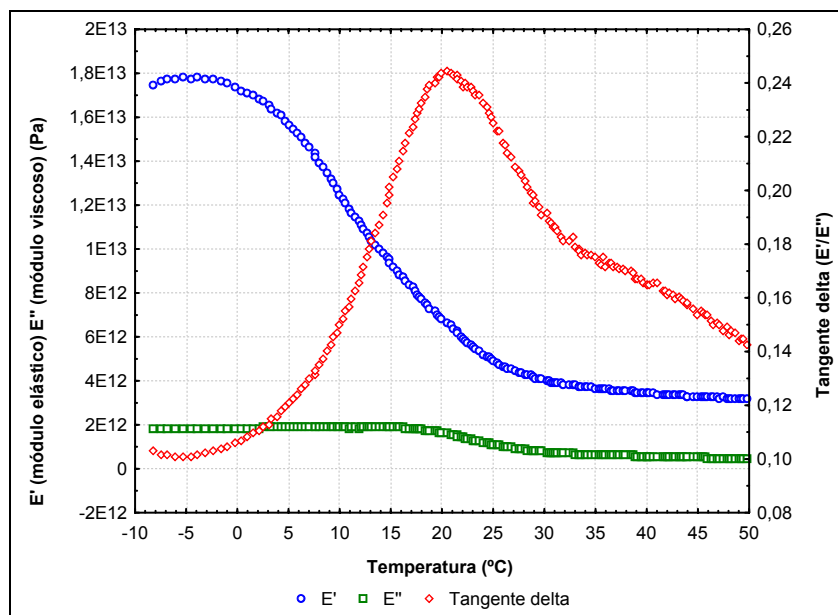


Figura 74. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 1)

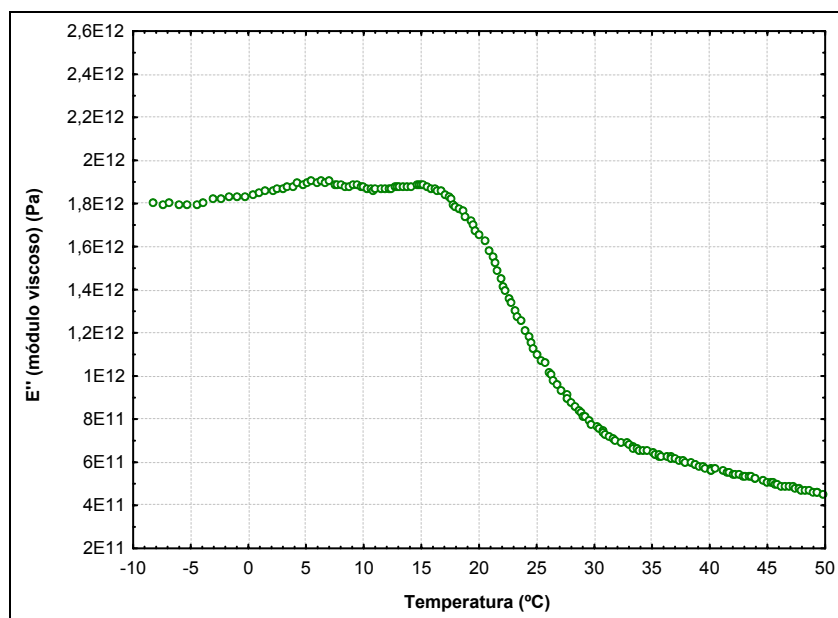


Figura 75. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 1).

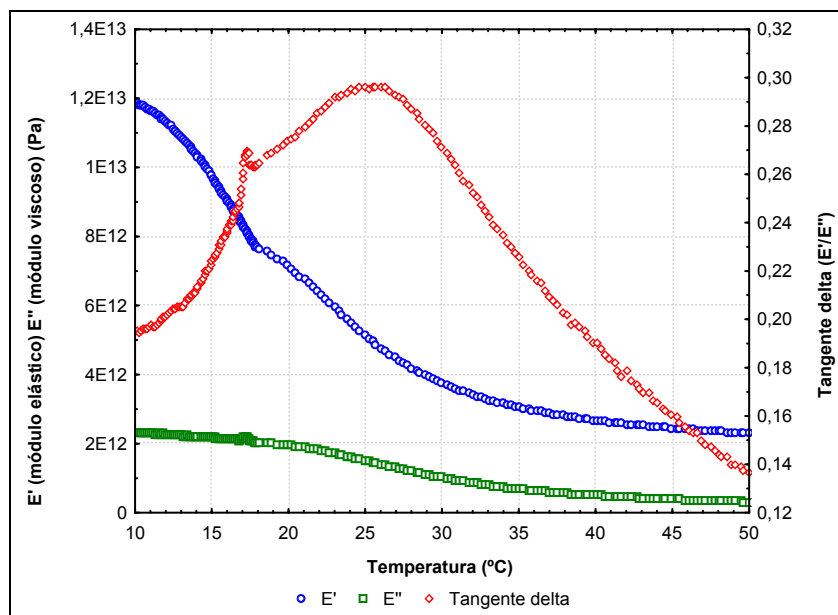


Figura 76. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 2)

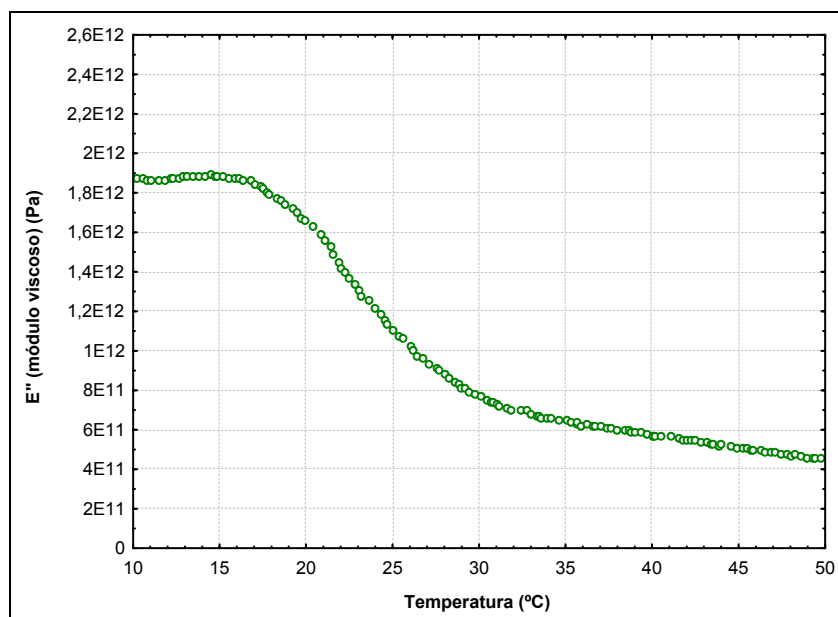


Figura 77. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 2).

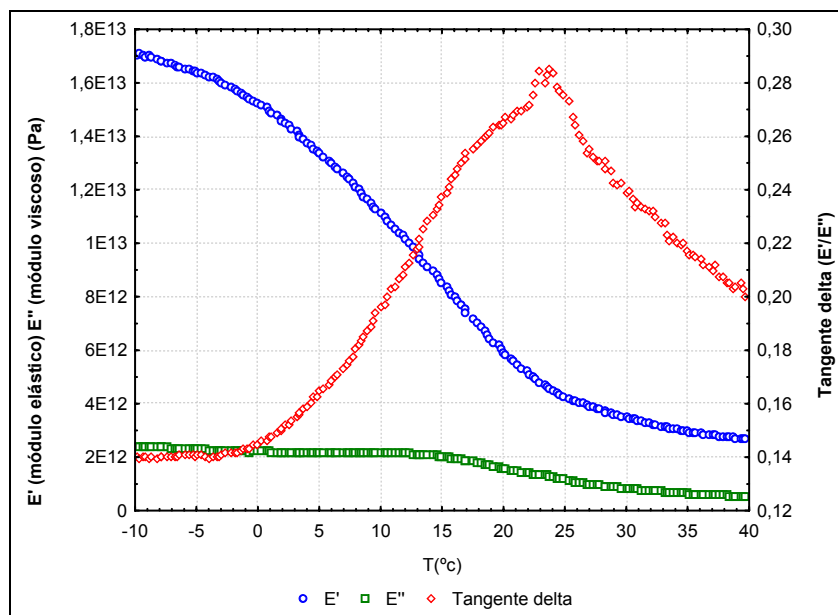


Figura 78. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 25,5% de humedad (muestra 3)

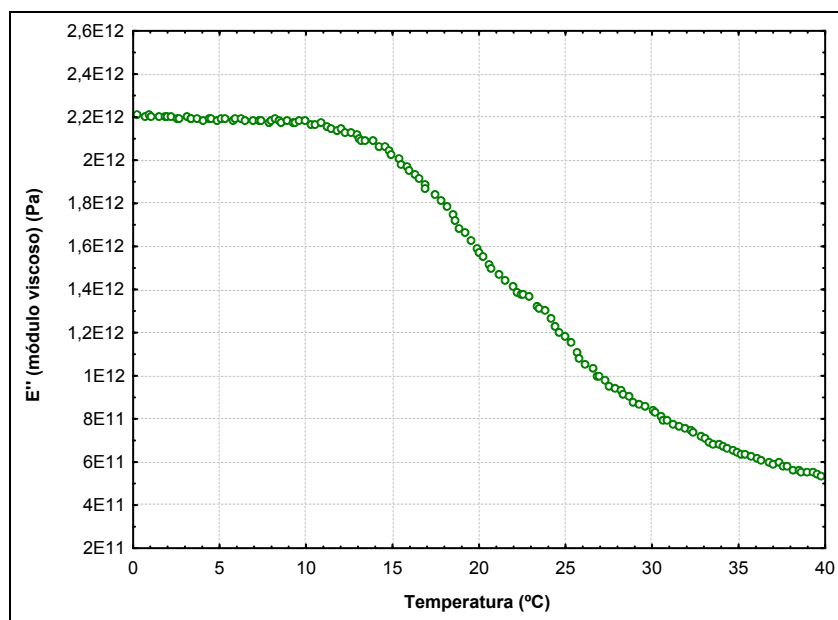


Figura 79. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 25,5% (muestra 3).

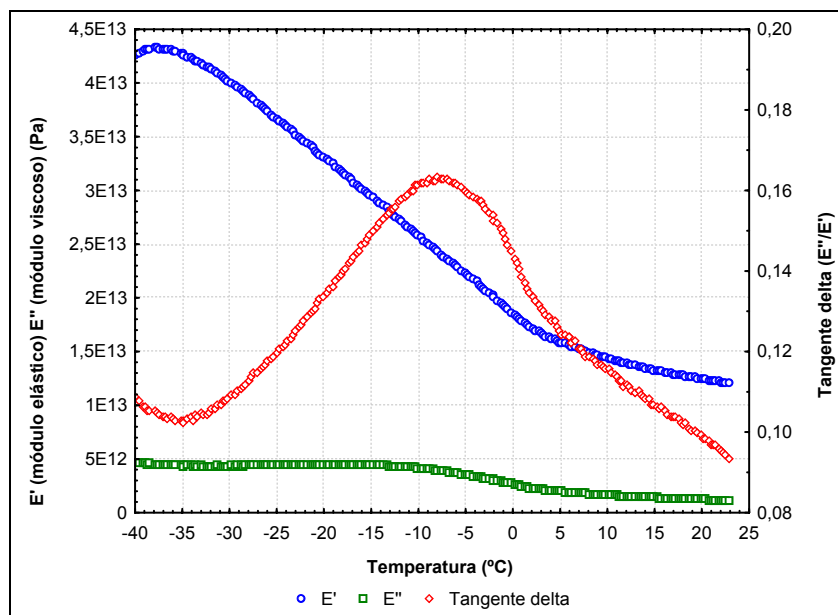


Figura 80. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 1)

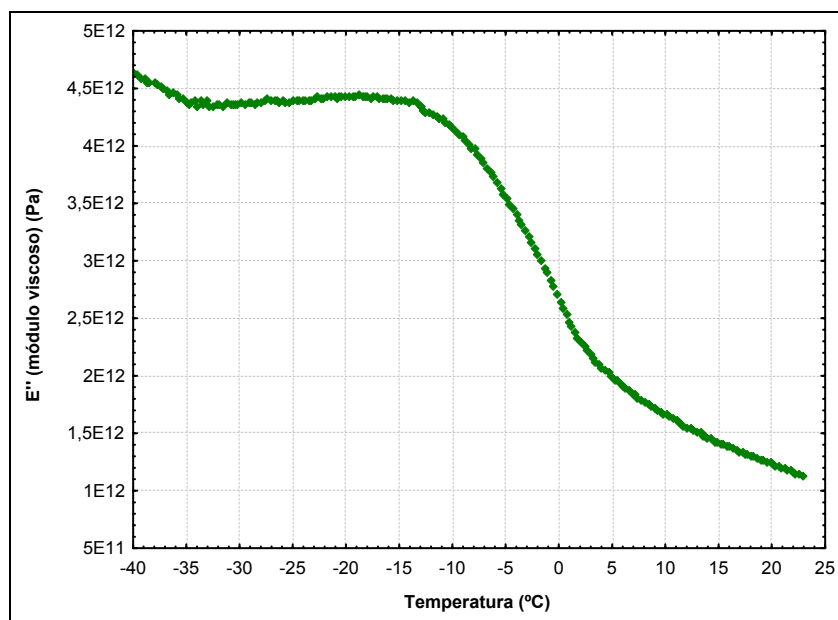


Figura 81. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 1).

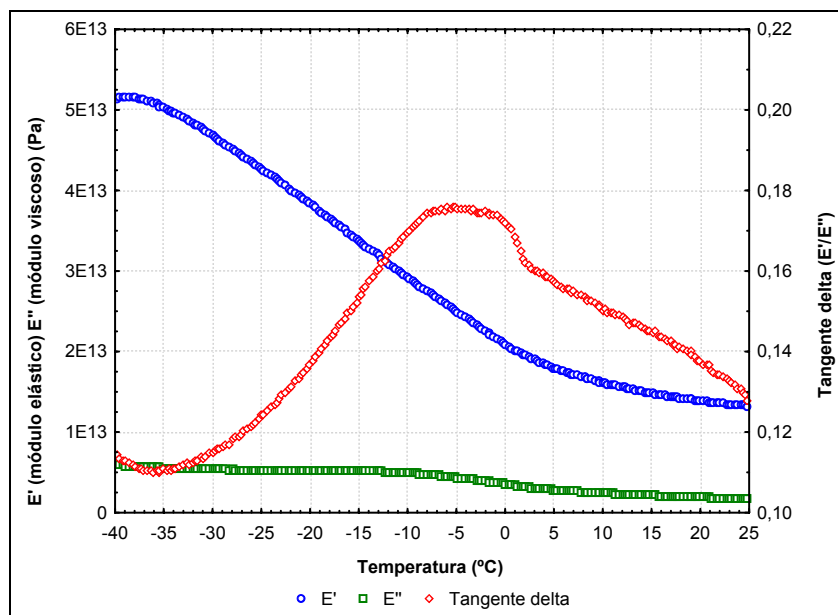


Figura 82. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 2)

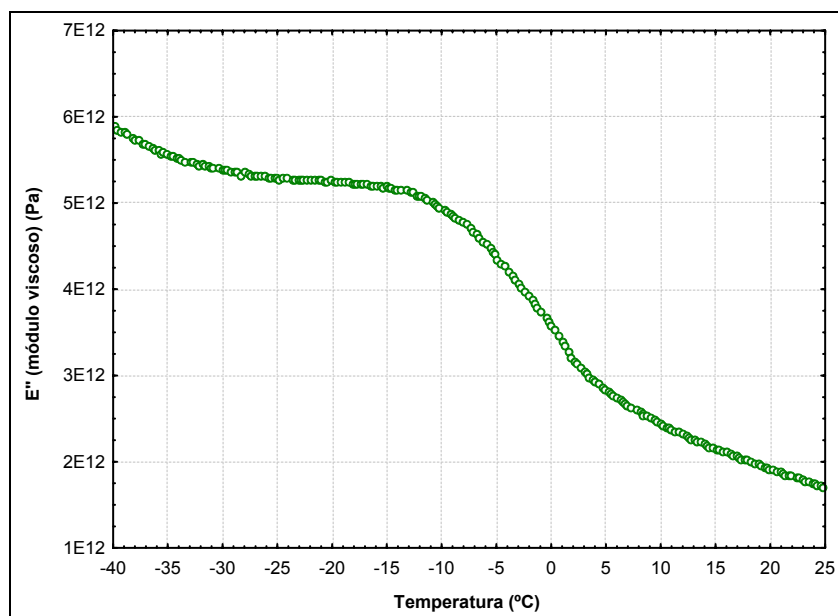


Figura 83. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 2).

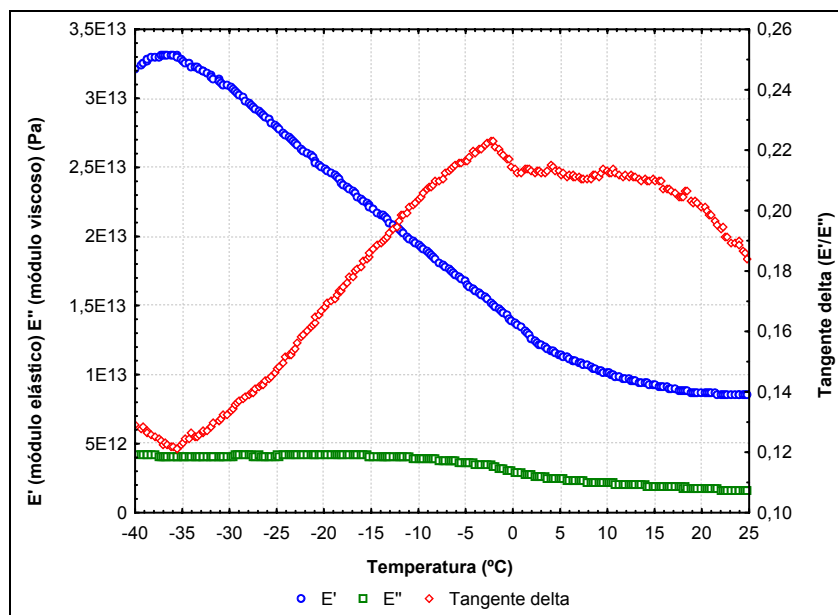


Figura 84. Gráfica reportada por el ensayo de DMTA para 35,2% de humedad (muestra 3)

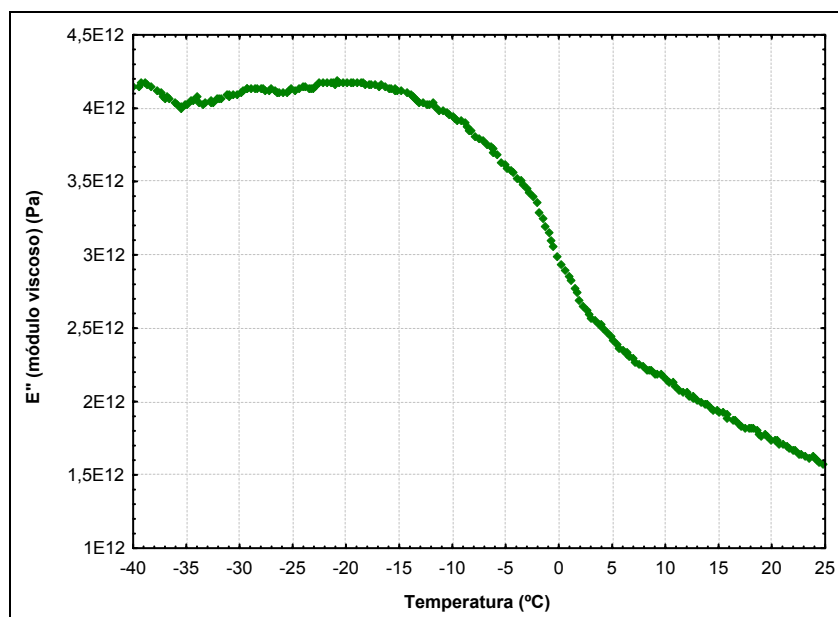


Figura 85. Comportamiento del Módulo viscoso en función de la temperatura, para una humedad de 35,2% (muestra 3).

Tabla 18. Temperaturas de transición vítrea obtenidas a diferentes contenidos de humedad, mediante el módulo E''

Humedad (100% gH ₂ O/g sólido seco)	Temperatura de Transición Vítrea (°C)				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	s
3,7	81	-	-	81	-
6,7	73	-	-	73	-
8,4	70	70	69	70	0,58
11,4	63	65	66	65	1,53
15,7	60	59	61	60	1,00
18,4	55	53	54	54	1,00
20,2	52	52	52	52	0,00
22,4	51	48	51	50	1,73
25,5	14,5	16	14	15	1,04
35,2	-12	-12	-11	-12	0,58

Tabla 19. Temperaturas de transición vítrea obtenidas a diferentes contenidos de humedad, mediante la tangente delta

Humedad (100% gH ₂ O/g sólido seco)	Temperatura de Transición Vítrea (°C)				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	s
3,7	83	-	-	83	-
6,7	79	-	-	79	-
8,4	103	102	103	103	0,58
11,4	81	85	80	82	2,65
15,7	67	66	66	66	0,58
18,4	60	60	58	59	1,15
20,2	55	54	55	55	0,58
22,4	56	51	55	54	2,65
25,5	20,5	25	24	23	2,36
35,2	-7	-5	-3	-5	2,00

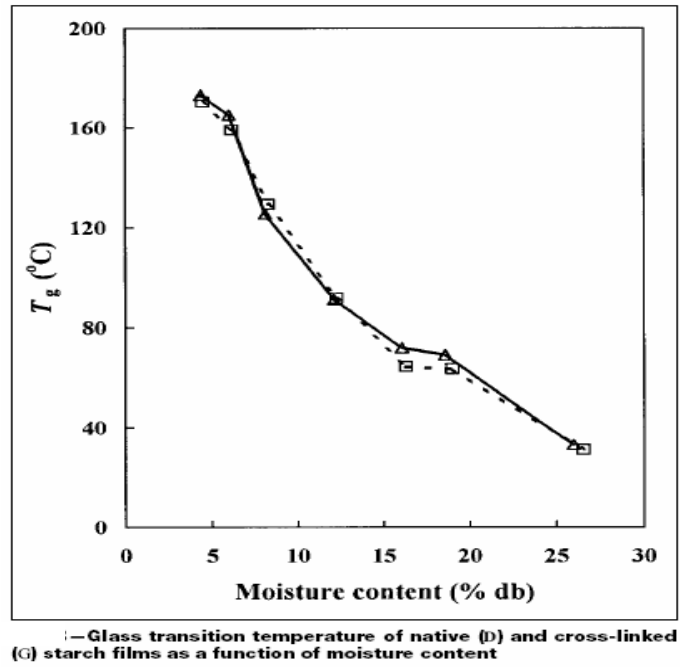


Figura 86. Temperatura de transición vítrea versus el contenido de humedad reportado por Chang *et al.* (2000)