



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN

EFFECTO DE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO SOBRE
LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE ESPINACA
DESHIDRATADA DURANTE SU PROCESO DE ADSORCIÓN.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA:

JESÚS DAVID AGUIRRE PONCE

ASESORA: I.Q. GUADALUPE FRANCO RODRÍGUEZ

CUAUTITLAN IZCALLI; EDO. DE MEX. 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLAN
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLAN
 PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Efecto de condiciones de almacenamiento sobre las propiedades termodinámicas
de espinaca deshidratada durante su proceso de adsorción.

Que presenta el pasante Jesús David Aguirre Ponce

Con número de cuenta: 407025891 para obtener el título de:

Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlan Izcalli, Mex. a 4 de febrero de 2011

PRESIDENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

VOCAL Dra. María Elena Vargas Ugalde

SECRETARIO IQ. Guadalupe Franco Rodríguez

1er SUPLENTE MC. Ma. del Carmen Valderrama Bravo

2º SUPLENTE IA. Zaira Berenice Guadarrama Alvarez

Agradecimientos

A mi madre; por todos esos bellos momentos que me hiciste pasar a lo largo de 23 años y por apoyarme siempre en todo momento, por diario prepararme el desayuno. Gracias mamá por demostrarme que en la vida la cosas se ganan a base de esfuerzos, por el estilo de vida que me diste y por siempre estar a mi lado.

A mi padre; por engrandecer en gran medida mi personalidad, darle un toque de humanidad y un toque de magia, por las circunstancias que me mostraste como ejemplos y por enseñarme tantas cosas maravillosas de la vida.

A mi hermanita Dani, por ser la persona con la que he compartido más tiempo en mi vida y la que seguramente con su personalidad me ayudara a triunfar en esta vida, por siempre apoyarme y por las batallas que siempre hemos tenido.

A toda mi familia por brindarme su apoyo y por ser el motor que me empuja a hacer las cosas bien “los quiero mucho”.

A todas esas circunstancias, momentos, lugares, personas y canciones de José Manuel Arturo Chao, que en mi vida han participado a lo largo de 4 años y medio donde se dio mi despertar intelectual y a mis amigos de la prepa, en especial a Héctor por ser un buen amigo y estar a mi lado en este momento con un vaso de absinth, a Florecita por convertirse en parte de mí, ser una excelente persona y por toda tu ayuda en todo momento en mi historia UNAM, a las ex compañeras y Mijail, que fungieron su papel en los tribilines de aprendizaje, relajo y loqueo (Dianita, Olivia, Ivette, Esmeralda, Alina), gracias Diana por tu apoyo logístico sobre esta tesis.

No te nombro pero tu momento esta plasmadisimo en mi mente y en esta tesis.

A todos mis profesores por guiarme en el camino; Lupita por su apoyo para plasmar la tesis, a Alfredo por escucharme, por su vocación como profesor y por su misión en la buena vida de la carrera, a Javier por ser un buen compañero, darme unas buenas cátedras y expectativas de vida, a Ignacio Trejo por todos sus consejos y esa gran motivación que surgió de el en mi vida, a Maru por apoyarme en la vida estudiantil y por los materiales necesarios para la realización de esta tesis, a la profesora Elenita por su apoyo en la tesis.

A mis compañeros laboratoristas por esa gran sonrisa que diario muestran, por todo su soporte y por qué por personas como ellos la vida tiene un gran sabor “Javier, señora Li y Memo”.

A ti UNAM porque la vida me puso en tus puertas con una canción “puede que seas un milagro”, una primera etapa de mi vida se cumplió gracias a ti y con toda esa motivación caminare cada día el resto de mi vida con respeto y dignidad pensando que tú y todo tu entorno han sido parte de mi utopía de vida, la cual jamás imagine y lo he conseguido, ahora se ha convertido en lo que unos llaman éxito y que yo llamo felicidad.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO	CONTENIDO	PAG.
	ÍNDICE DE CUADROS	
	ÍNDICE DE FIGURAS	
	INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	1
1	ANTECEDENTES	3
1.1	OPERACIÓN DE SECADO	5
1.1.1	PÉRDIDAS DE NUTRIMENTOS EN EL PROCESO DE SECADO	6
1.1.2	PROCESOS DE TRANSPORTE DURANTE EL SECADO	8
1.1.3	AGUA CONTENIDA EN ALIMENTOS	8
1.1.4	DIFERENTES TIPOS DE HUMEDAD EN LOS MATERIALES	9
1.2	ACTIVIDAD DE AGUA (AW)	10
1.2.1	LA ACTIVIDAD DE AGUA EN ALIMENTOS	11
1.2.2	PRESIÓN DE VAPOR EN ALIMENTOS	12
1.2.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN EN ALIMENTOS	13
1.2.4	LA ISOTERMA BET	16
1.2.5	LA ISOTERMA GAB	17
1.3	LA REHIDRATACIÓN DE ALIMENTOS	20
1.3.1	FACTORES EXTRÍNSECOS QUE INFLUYEN SOBRE LA REHIDRATACIÓN	21
1.3.2	FACTORES INTRÍNSECOS QUE INFLUYEN SOBRE LA REHIDRATACIÓN	22
1.3.3	MODELADO MATEMÁTICO DE LA CINÉTICA DE REHIDRATACIÓN	23
1.3.4	CAMBIOS MICROESTRUCTURALES DURANTE LA REHIDRATACIÓN	24
1.4	PROCESO DE ADSORCIÓN DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO	26
1.4.1	FUERZAS INTERMOLECULARES	28
1.4.2	LA FUNCIÓN ENTALPÍA	28
1.4.3	ENERGÍA LIBRE DE GIBBS	30
1.4.4	LA FUNCIÓN ENTROPÍA	32
1.4.5	COMPENSACIÓN ENTALPÍA-ENTROPÍA	33
1.5	LA MICROESTRUCTURA EN ALIMENTOS	36
1.5.1	IMPORTANCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN ALIMENTOS	38

1.5.2	CÁLCULO DEL CONTENIDO DE HUMEDAD CORRESPONDIENTE AL VOLUMEN DE MICROPOROS	42
1.6	LA ESPINACA	45
1.6.1	ORIGEN Y VARIEDADES	45
1.6.2	CARACTERÍSTICAS	46
1.6.3	PROPIEDADES NUTRITIVAS	46
1.6.4	LOS ANTIOXIDANTES	47
1.6.4.1	LA VITAMINA E O TOCOFEROLES	48
2	METODOLOGIA	49
2.1	HIPÓTESIS	49
2.2	PROBLEMA	49
2.3	OBJETIVOS	49
2.3.1	OBJETIVO GENERAL	49
2.3.2	OBJETIVOS PARTICULARES	49
2.4	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL	51
2.4.1	CONTROL DE LA MATERIA PRIMA	51
2.4.2	SELECCIÓN DE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO	51
2.4.3	DETERMINACIÓN DE CURVAS DE ADSORCIÓN	58
2.4.4	DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ESPINACA	61
2.4.5	DETERMINACIÓN DE VOLUMEN DE LLENADO DE MICROPOROS DE LA ESPINACA	66
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
3.1	DETERMINACIÓN DE CURVAS DE ADSORCIÓN	68
3.1.1	DISCUSIÓN REFERENTE A LAS CURVAS DE ADSORCIÓN	70
3.2	DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ESPINACA	70
3.2.1	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN ESPINACA	75
3.3	DETERMINACIÓN DE VOLUMEN DE LLENADO DE MICROPOROS DE LA ESPINACA	76
3.3.1	DISCUSIÓN SOBRE VOLUMEN DE LLENADO DE MICROPOROS DE LA ESPINACA	77
	CONCLUSIÓN	78
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	ANEXO	82

ÍNDICE DE CUADROS

CUADRO	CONTENIDO	PAG.
1	Valor nutricional de espinaca cruda por cada 100 g.	45
2	HR de distintas sales saturadas a temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$.	51
3	Sales que proporcionaron las HR “de equilibrio” en espinaca.	53
4	Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 25°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.	60
5	Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 35°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.	61
6	Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 50°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.	62
7	Resultado del promedio de la medición de las actividades de agua “Aw” a las distintas temperaturas de almacenamiento y respectivas sales saturadas, para la adsorción de espinaca.	63
8	Aw proporcionada por cada una de las sales y su respectivo porcentaje de ganancia de humedad experimental, según la ecuación de GAB.	64
9	Resultados para las constantes obtenidas en la ganancia de humedad según la ecuación de GAB, con respecto a la temperatura.	66
10	Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	67
11	Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	67
12	Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral en el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	69
13	Valores la energía libre de Gibbs a las respectivas condiciones de almacenaje, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	71
14	Resultados de la entropía mínima integral y T_B “temperatura isocinética”.	72
15	Valores para la ecuación Dubinin-Radushkevich correspondientes al eje de las Y “ $(\log (\%H_{GAB}^n))$ ” y X “ $\log^2(1/Aw)$ ” de manera descendente desde mayores valores de Humedad adsorbida en la primera fila, a las menores ganancias de Humedad en la última fila.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	CONTENIDO	PAG.
1	Curva de desorción y adsorción (contenido de humedad representada como X_{eq} vs A_w).	14
2	Clasificación BET sobre la adsorción en materiales.	15
3	Estructura y estabilidad térmica de los materiales nanoporos	37
4	Adsorción de metano.	38
5	Esquema de adsorción.	39
6	Superficies cónicas donde se hace la simulación de la deformación de la estructura debida a las distintas operaciones las cuales dañan irreversiblemente el alimento, la microestructura de compuestos con estructura homogénea.	41
7	Diagrama de bloques en la determinación de la ganancia de humedad de la espinaca desecada	54
8	Programa Solver.	56
9	Promedio de la medición de las actividades de agua “ A_w ” a las distintas temperaturas de almacenamiento y respectivas sales saturadas, para la adsorción de espinaca.	63
10	A_w proporcionada por cada una de las sales y su respectivo porcentaje de ganancia de humedad experimental y según la ecuación de GAB.	65
11	Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico o calor molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	68
12	Valores del cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral en el proceso de adsorción de espinaca deshidratada a las distintas condiciones de H%.	69
13	Valores de la energía libre de Gibbs a las respectivas condiciones de almacenamiento, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.	71
14	Datos pertenecientes a los resultados de la entropía mínima integral a las distintas temperaturas de almacenaje.	73
15	Temperaturas isocinéticas del método de compensación entalpía-entropía.	74
16	Valores para la ecuación Dubinin-Radushkevich correspondientes al eje de las Y “ $(\log (\%H_{GAB}^n))$ ” y X “ $\log^2(1/A_w)$ ”.	76

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

El contenido de humedad juega un papel determinante en las propiedades de los alimentos tales como sabor, textura y vida de anaquel. Sin embargo, 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 la que el agua interacciona con la matriz sólida (Velázquez, 2000). Existe evidencia de que una porción del agua en materiales hidrófilos está fuertemente unida a sitios individuales y que otra porción de agua interacciona con menor energía, siendo el agua libre el agua que no tiene un contacto directo con el sólido (Aguilera, 1999). Se ha comprobado que esta agua repercute en la actividad microbiana y la vida de anaquel de algunos alimentos pues estos factores dependen del grado de movilidad y disponibilidad del agua (Labuza, 1984).

La termodinámica de adsorción de vapor de agua en productos secos ha incrementado su importancia en años recientes, ya que permite una mejor interpretación de las isothermas dentro del mecanismo de adsorción (Apostolopoulos, 1990). A humedades altas los procesos son controlados por interacciones energéticas relacionadas con la composición química del producto, básicamente por la entalpía, mientras a humedades bajas los mecanismos de sorción de vapor de agua son función de la microestructura del alimento, una función relacionada con el manejo entrópico del proceso (Azura, 2007). La velocidad de sorción de las moléculas de agua se ve disminuida tras el llenado de los microporos del alimento y se forma una resistencia debida a las fuerzas moleculares y la alta presión de vapor en los poros, este es el punto de Actividad de Agua (A_w) de mayor estabilidad en alimentos (Fletcher, 2000), lo cual puede ser relacionado con el comienzo del manejo entrópico del proceso y por consiguiente el punto de entropía mínima integral.

El presente trabajo tiene como propósito determinar el punto de estabilidad termodinámica máxima en espinaca, como parámetro de las condiciones óptimas de almacenamiento en productos secos. Se sabe que la espinaca es una hortaliza que sobresale por ser muy rica en vitaminas, algunas de ellas de acción antioxidante, siendo las vitaminas liposolubles las que tienden a perderse tras evitar las reacciones de oxidación en alimentos a baja A_w (Labuza, 1984). Es por esto que determinar el tipo de curva de adsorción y el seguimiento de llenado de agua en los microporos del alimento dan como resultado la determinación del punto exacto de A_w en el cual terminan de llenarse los microporos (punto de máxima estabilidad) y comienza el llenado de agua de multicapa. Entender la relación que existe entre el equilibrio termodinámico y la cinética del proceso de sorción de vapor de agua, es crucial para diseñar y optimizar nuevos métodos para estabilizar los alimentos.

El efecto de bloqueo de poro, no se ha estudiado en alimentos, por lo cual esta teoría posiblemente permita explicar cómo la cinética a diferentes valores de A_w afectan la adsorción de vapor de agua, y como puede ser usada para entender el porqué de los alimentos son más estables a una determinada actividad de agua (Sonwane, 2000).

En principio se presentan generalidades sobre el secado, la influencia que tiene sobre la pérdida de nutrimentos, las reacciones que existen en los alimentos secos; que son los factores principales de la inestabilidad del alimento a baja humedad. Posteriormente se encuentra un apartado para el conocimiento de la rehidratación de alimentos y se prosigue con la termodinámica en alimentos, definiciones termodinámicas y los conceptos esenciales para entender el proceso de absorción desde el punto de vista termodinámico así como las propiedades fisicoquímicas que cambian durante el proceso de adsorción y las respectivas ecuaciones que las rigen.

En seguida se muestra la microestructura en alimentos, cómo la microestructura de alimentos influye en la adsorción y algunos usos de la modificación estructural para la mejora de alimentos y su uso en otros ámbitos.

Posteriormente se da a conocer el problema con la justificación y los objetivos planteados con las variables a manipular, las hipótesis correspondientes a cada uno de ellos y las alternativas de proceso.

Se presenta la metodología que se siguió para llevar a cabo la experimentación, primeramente se mencionan las actividades preliminares que fueron necesarias para la obtención de datos preliminares y para poder desarrollar los objetivos planteados. Posteriormente se muestra la forma en que se realizó el desarrollo de las actividades para cada objetivo, los datos relevantes obtenidos; los cuales ayudaron a la contrastación de hipótesis para la posible resolución de los objetivos planteados.

1. ANTECEDENTES

El agua es el principal componente de los alimentos, ayudándoles a mantener su frescura, sabor, textura y color. Además de conocer el contenido de agua o humedad de un alimento, es imprescindible conocer si ésta, está disponible para ciertas reacciones bioquímicas, enzimáticas, microbianas, o bien interactuando con otros solutos presentes en el alimento, como son, proteínas, carbohidratos, lípidos y vitaminas (Marin y Lemus, 2006).

El secado ha sido la técnica de preservación de alimentos más antigua, el cual se refiere a la remoción de líquido de un sólido por evaporación, durante el proceso se involucra la transferencia de masa y energía. El entendimiento de estos dos mecanismos en el alimento a secar, así como sus propiedades fisicoquímicas, de equilibrio y de transporte sobre el sistema pueden ser de esencial ayuda. Gabas, (2002) publicó que durante el secado los cambios irreversibles pueden producirse a altas temperaturas, por lo que las mediciones experimentales a estas temperaturas son obligatorias. Sin embargo, debido a la compleja composición de los alimentos, la predicción matemática del comportamiento de absorción es difícil pero aun así existen métodos para la determinación de estas propiedades. Se ha descubierto que las isotermas de adsorción de agua y el calor de sorción isostérico en alimentos deshidratados son esenciales para el modelamiento de diversos procesos y el almacenamiento de alimentos. Estas propiedades pueden utilizarse para estimar las necesidades energéticas de la deshidratación de alimentos y proporcionar información importante sobre el mecanismo de adsorción y la interacción entre los componentes de los alimentos y el agua.

El concepto de Actividad de Agua (A_w) fue introducido por el microbiólogo Scott en 1957, y este término indica la calidad del agua contenida en alimentos. Desde la introducción de este concepto, la actividad de agua y la humedad de sorción se ha ocupado en la ciencia de los alimentos, y muchos tratamientos relacionados con estos conceptos han sido publicados (Aguilera, 1999).

Una forma de considerar la pérdida de agua durante el secado es que las moléculas de agua, saltan por difusión a través de poros vacíos con paradas frecuentes debido a la absorción de las macromoléculas y donde las moléculas se activan para superar una barrera de energía libre y continuar la difusión, logrando así la adsorción del adsorbato en la fase adsorbente. De esta manera el proceso de activación puede considerarse como una reacción unimolecular en materiales biológicos.

Se ha observado que conforme algunas condiciones como pH, la composición del disolvente, una molécula de reactivo y la actividad de agua se cambian, la entalpía y la entropía de activación cambian en consecuencia.

En términos generales, una mayor interacción intermolecular o vinculación (relacionado con la entalpía) conducirá a una mayor reducción de la libertad configurativa y por lo tanto un mayor orden del sistema (en relación a la entropía) y esto puede ser la causa de la compensación entalpía-entropía (Zúñiga, 2008). Es por esto que la termodinámica ha sido reportada como uno de los tres enfoques para comprender las propiedades de agua y calcular las necesidades energéticas de calor y de transferencia de masa en los sistemas biológicos (Beristain, 1996), entre otros.

La termodinámica de adsorción de agua en los productos alimentarios secos, ofrece una interpretación más estricta del fenómeno de las isothermas de sorción y ayudar a entender mejor el mecanismo de adsorción. Aunque el verdadero equilibrio en términos termodinámicos no se logra, los estados pseudo-equilibrio alcanzado pueden ser considerados estables para los marcos de tiempo práctico de secado, la afinidad de solutos por solventes y los puntos de estabilidad en condiciones de almacenaje controladas, entre otras.

La mejora continua de procesos ha llevado a que en las últimas décadas la encapsulación de componentes activos así como la determinación de tamaños de porosidad, volúmenes de humedad retenida y cálculo de propiedades termodinámicas en el alimento se haya convertido en mediciones muy atractivas ya que se ha descubierto que la estabilidad de los compuestos se puede ver favorecida cuando las moléculas de agua se encuentran adsorbidas solo en los microporos (poros de diámetro <2 nm) en alimentos.

1.1 OPERACIÓN DE SECADO

La deshidratación a través de la historia es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la conservación de los alimentos. Ya en la era paleolítica, hace unos 400,000 años, se secaban al sol alimentos como frutas, granos, vegetales, carnes y pescados, aprendiendo mediante ensayo y error para conseguir una posibilidad de subsistencia en épocas de escasez de alimentos, no solo necesarios sino que también nutritivos. Esta técnica de conservación trata de preservar la calidad de los alimentos bajando la (A_w) mediante la disminución del contenido de humedad, evitando así el deterioro y contaminación microbiológica de los mismos durante el almacenamiento. Para ello se pueden utilizar varios métodos de deshidratación o combinación de los mismos, tales como secado solar, por aire caliente, por microondas, por liofilización, por atomización, por deshidratación osmótica, entre otros (Marin y Lemus, 2006).

Hoy en día, muchos alimentos deshidratados sirven de base para el desarrollo y formulación de nuevos productos, ya que estos son fuentes de proteínas, vitaminas, minerales, fibra dietética y antioxidantes, por esta razón es que son considerados como componentes o ingredientes de alimentos funcionales, aunado a su fácil incorporación en productos lácteos (leches, postres, yogurt, helados), galletas, pasteles, sopas instantáneas y platos preparados.

Al paso del estado líquido al gaseoso se le da el nombre de vaporización; esta se produce a todas las temperaturas y presiones y se debe a que aquellas moléculas que tienen una energía mayor que la promedio, logran escapar del seno del líquido dando lugar a la formación de vapor. El equilibrio dinámico se llega a dar cuando el número de moléculas que se salen del líquido (se condensan) y la presión que existe en la fase gaseosa así como la temperatura, se hace constante. A la presión que existe en la fase gaseosa se le llama presión de vapor. Un aumento en la temperatura hará crecer la cantidad de líquido que se evapora por unidad de tiempo y área, haciendo que se aumente la concentración en la fase gaseosa hasta que se alcance de nuevo el equilibrio. La nueva presión de vapor será mayor.

La operación de secado tiene por objetivo separar una fracción de disolvente que contiene un sólido, el solvente generalmente es agua aunque puede ser cualquier otro líquido. Siendo esta operación la continuación de la evaporación. Al reducir la humedad del alimento hasta un nivel muy bajo, se elimina la posibilidad de su deterioro biológico, se reduce la actividad microbiana y se reducen apreciablemente las velocidades de otros mecanismos de deterioro. Además del efecto conservante, mediante la deshidratación se reduce el peso y el volumen del alimento, aumentando la eficacia de los procesos de transporte y almacenamiento.

Todas las operaciones de secado dependen de la aplicación de calor para evaporar el agua o los constituyentes volátiles. El mecanismo que regula el secado de un producto en forma de partículas depende de la estructura de éste y de los parámetros de secado como: contenido de humedad, dimensiones del producto, temperatura del medio de calentamiento, velocidades de transferencia superficiales y contenido de humedad de equilibrio.

La eliminación de agua presenta dos problemas importantes: por una parte, el riesgo de alteración de la calidad nutricional y sobre todo la organoléptica del producto tratado, y por otra parte, un consumo alto de energía.

Existen distintas denominaciones de este sistema de conservación, donde las principales diferencias son las cuantitativas: desecación, secado y deshidratación.

En la desecación se alcanza una humedad final que va de 0.12 y 0.14 kilogramos de agua/kg de sólidos secos. El valor de A_w alcanzado debe ser suficientemente bajo para inhibir el crecimiento microbiano y limitar las reacciones microbianas.

La deshidratación es la eliminación del agua en un producto hasta un nivel próximo al 0% de humedad.

El agua se elimina de los alimentos por medio de su difusión, en fase líquida y/o vapor a través de su estructura interior. Al movimiento de agua líquida le seguirá su evaporación en algún punto del alimento, por lo que se requiere calor, demandando un transporte simultáneo de materia y calor. Si se le suministra al agua suficiente energía para su evaporación, el vapor producido se transportará desde la superficie de la capa húmeda en el interior del producto hacia la superficie de éste.

1.1.1 Pérdidas de nutrientes en el proceso de secado

Las diferencias observadas en el valor nutritivo de los alimentos se deben a los distintos sistemas de preparación, a la temperatura durante el proceso y a las condiciones durante el almacenamiento. Las pérdidas de valor nutritivo que se producen durante la preparación de frutas y verduras son generalmente mayores que las que ocasiona el propio proceso de secado. La solubilidad de las vitaminas en agua depende de la vitamina en cuestión. A medida que el proceso de secado avanza, algunas como la riboflavina alcanzan su sobresaturación y precipitan. Otras como ácido ascórbico se mantienen disueltas hasta que el contenido de agua del alimento es muy bajo y reacciona con los solutos, a mayor velocidad a medida que el proceso progresa. Los nutrientes liposolubles como los ácidos grasos esenciales y las vitaminas A, D, E y

K, se encuentran en su mayor parte en la materia seca del alimento, por lo que durante el secado no experimentan concentración alguna. Sin embargo, los metales pesados que actúan como catalizadores de reacciones de oxidación de nutrimentos insaturados, están disueltos en la fase acuosa del alimento. A medida que el agua se elimina, su reactividad aumenta y las reacciones de oxidación se aceleran. Las vitaminas liposolubles se pierden ya que reaccionan con los peróxidos resultantes de la oxidación de las grasas.

El proceso de secado lleva a la pérdida de estructura en el alimento, ya que se elimina agua de constitución estructural y esto provoca el deterioro de moléculas, evitando así que estas tengan la misma capacidad de retener agua.

A medida que aumenta la temperatura de secado se produce el mayor daño de los tejidos vegetales (membrana y pared celular) lo que implica una mayor capacidad de rehidratación y una menor capacidad de retención de agua, es decir, que los tejidos al estar más dañados son capaces de absorber más agua pero no pueden retenerla es decir, adsorberla (Kaymak-Ertekin, 2004).

Aquellos pretratamientos que contribuyen a mantener la integridad de los tejidos, permiten evitar mayores pérdidas de sólidos solubles hacia el medio de rehidratación. Ya durante el escaldado de vegetales existen pérdidas por difusión de sólidos: vitaminas, azúcares, aminoácidos, minerales; adicionalmente una cantidad importante de sólidos solubles pueden migrar a la solución durante la rehidratación, afectando la calidad nutricional del producto y su capacidad de inhibición de agua. Los pretratamientos que emplean altas presiones, previos a la deshidratación osmótica, provocan cambios en la estructura de los tejidos, la compactación de las estructuras celulares y transformaciones de los geles de la pectina, modificando negativamente la posterior rehidratación del producto. Por otra parte la deshidratación a altas temperaturas provoca cambios que son irreversibles en el alimento; pérdida de textura, disminución de vitaminas, color y aroma, entre otros (Marin y Lemus, 2006).

Se han propuesto nuevas tecnología de secado además de combinaciones de las ya existentes, pero de altos costos, no resultando rentables a nivel industrial. Por ejemplo, se han realizado experimentos de rehidratación aplicando vacío y ultrasonidos. No obstante, el aumentar la temperatura de la solución rehidratante sigue siendo el método más utilizado para reducir el tiempo de rehidratación sin incurrir en mayores costos de operación.

1.1.2 Procesos de transporte durante el secado

1. Transmisión de calor desde el gas hasta la superficie del producto. Puede realizarse por conducción, convección o radiación.
2. Transmisión de calor desde la interface sólido-gas hasta el interior del sólido. Solo puede tener lugar por conducción.
3. Transmisión de materia a través del sólido. Se puede producir por difusión o capilaridad. Difusión debida a las diferencias de concentración y capilaridad aprovechando los capilares existentes. La difusión tiene lugar en el secado de productos con humedades inferiores a 25% (Base Húmeda), mientras que la capilaridad se da en niveles altos de humedad 65% y en alimentos que cuenten con esta estructura interna.
4. Transferencia de vapor desde la interface sólido-gas hacia el seno del gas.

1.1.3 Agua contenida en alimentos

1.- Agua capilar: Esta es el agua que esta retenida en la finísima red de espacios capilares (microporos) extracelulares que se encuentran en el tejido de los alimentos y pueden compararse con el agua contenida entre diminutas partículas de suelo. El agua retenida en estos finos capilares tiene una presión de vapor marginalmente más baja que la del agua libre, que depende de las fuerzas de atracción capilar, que a su vez dependen principalmente de las dimensiones de los capilares.

2.- Agua de solución: Cuando hay una pequeña cantidad de un sólido disuelta en agua, la disolución así producida tiene una presión de vapor ligeramente más baja que la del agua pura, y además tiene un punto más bajo de congelación. Estas moléculas disueltas pasan a estar asociadas con parte de las moléculas de agua e impiden que estas últimas presenten sus propiedades normales. La disminución de la presión de vapor llegará hasta el límite una vez que se alcance la saturación del sólido en la solución e incluso puede alcanzarse la sobresaturación, siendo estas soluciones inherentemente inestables.

La mayoría de los alimentos contienen muchísimos factores constitutivos solubles en agua, tales como azúcares, sales minerales, ácidos orgánicos y algunas vitaminas, y la presión de vapor de estas disoluciones será más baja que la del agua libre. Su valor exacto dependerá del grado de concentración de solutos.

3.- Agua adsorbida: Los materiales porosos, tales como el carbón vegetal o el gel de sílice, tienen particularmente capacidad para retener grandes cantidades de gases como nitrógeno, helio o vapor de agua

por medio del proceso de adsorción. La adsorción consiste en la acumulación, en la gran extensión superficial que estos materiales presentan, de capas de moléculas de vapor de agua retenidas en la superficie por fuerzas electrostáticas. En las fases iniciales, las moléculas de agua se acumulan en la superficie a medida que aumenta la presión, hasta que se ha formado una capa entera de una molécula de espesor que cubre toda la superficie; esta fase se conoce con el nombre de “estado de capa monomolecular o monocapa”. A medida que aumenta la presión se forman encima de la capa monomolecular otras capas posteriores de moléculas de gas pero cada capa sucesiva está retenida en la superficie por fuerzas cada vez más débiles a medida que la distancia entre la capa y la superficie va siendo más grande.

En el estado de la capa monocapa, la presión de vapor del agua adsorbida es mucho más baja que la de agua libre, puesto que está ligada a los materiales constitutivos del alimento por fuerzas poderosas.

4.- Agua de composición: Agua que esta combinada en una unión química, con factores constitutivos del alimento. Las proteínas presentes en alimentos contienen gran parte de esta agua de composición y cuando se elimina esta agua, sufren cambios irreversibles en sus propiedades. Esta agua está ligada a los factores constitutivos del alimento por poderosas fuerzas químicas y ejerce una presión de vapor muy baja.

1.1.4 Diferentes tipos de humedad en los materiales

La humidificación de un material se puede efectuar por sorción de vapor de agua contenido en el aire o por contacto directo de la superficie del material con agua. El agua al penetrar en el sólido se enlaza con las moléculas de éste y la energía del enlace depende de la naturaleza y estructura del material (Sonwane y Li, 2006-b). Existen dos grandes grupos de enlaces que se utilizan en la técnica de secado: enlace químico y físico-químico.

Enlace químico

La humedad ligada químicamente se subdivide en agua ligada en forma de iones hidroxilo y de cristal o hidratos. La primera es el resultado de reacciones químicas entre el agua y el material. Esta humedad sólo puede ser eliminada a través de una acción química o por calcinación. La humedad contenida en forma de hidratos cristalinos se puede extraer sólo por calcinación. La humedad ligada químicamente por su estabilidad no puede ser extraída durante el secado, la cual tiene una energía de enlace de $1-100 \times 10^5$ Joules/mol.

Enlace físico-químico

El enlace físico-químico es característico de la humedad adsorbida en la superficie activa del material y de la humedad retenida en el interior del material. En todo el proceso de adsorción de humedad se pueden distinguir dos estados: adsorción de la humedad con desprendimiento de calor e hinchamiento del material y adhesión del líquido sin desprendimiento de calor y sin hinchamiento.

El humedecimiento de un material de estructura y composición homogénea ocurre uniformemente a través de toda su masa. En los granos de cereales, debido precisamente a la diferente estructura y composición bioquímica de sus partes integrantes, el humedecimiento ocurre irregularmente. No obstante, debe aclararse que el humedecimiento se produce en toda la superficie del sólido, pero el transporte de humedad en su interior, a través de sus diferentes capas tiene lugar a velocidades diferentes.

1.2 ACTIVIDAD DE AGUA (A_w)

El fenómeno de adsorción, debe considerar la distribución del adsorbato entre dos fases: la superficie de adsorción (adsorbente) y la otra fase que puede ser líquida o gaseosa, de modo que para las composiciones de las fases en el equilibrio de adsorción, se cumple la igualdad de potenciales químicos en ambas fases:

$$M_i^a = M_i^b \quad \text{Ec. 1}$$

El potencial químico de cualquier componente sólido, líquido o gas, sea éste puro o mezclado, ideal o no, a temperatura constante es:

$$M_i - M_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde M_i^0 y f_i^0 son el potencial químico y la fugacidad del componente i en el estado de referencia, M_i y f_i son el potencial químico y la fugacidad del componente i en el estado de interés respectivamente, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta.

En la ecuación anterior el cociente de fugacidades corresponde a la actividad del componente.

La actividad del componente i es una medida de la diferencia entre su potencial químico en condiciones dadas y en el estado de referencia. En el caso de los alimentos la (A_w) determina el grado de interacción entre ésta y los demás constituyentes del alimento y es una medida indirecta del agua

disponible para llevar a cabo las diferentes reacciones a las que están sujetos los componentes hidrolíticas, químicas, enzimáticas, así como para el crecimiento microbiano.

La A_w se ha definido como la humedad relativa (HR) expresada en fracción decimal. La HR de equilibrio de un material alimenticio está en función de su contenido de humedad y su composición a base de proteínas, carbohidratos, sales minerales.

Se expresa como:

$$A_w = \frac{f}{f_0} = \frac{P}{P_0} = \frac{HR}{100} = \frac{ms}{ma} + ms \quad \text{Ec. 3}$$

f =Fugacidad en un determinado estado a temperatura T

f_0 = Fugacidad en un estado estándar a T

HR =Humedad Relativa

P =Presión parcial de vapor de agua del alimento a T

P_0 =Presión de vapor del agua pura a T

ms = Moles de soluto (g/PM)

ma = Moles de agua(g/18)

1.2.1 La actividad de agua en los alimentos

La actividad de agua de un alimento fresco solo está determinada por la naturaleza y concentración de las especies químicas disueltas como azúcar, ácidos orgánicos y sales inorgánicas (Fontan y Chirife, 1982). El conocimiento de la actividad de agua en alimentos en conserva puede ser de gran interés en esta operación, ya se sabe que la resistencia al calor de los microorganismos se ve generalmente aumentada a altas A_w y disminuye a bajas A_w . El efecto de la A_w en la resistencia al calor de bacterias, levaduras y mohos también ha sido reportado y revisado por investigadores. La A_w también influye en la multiplicación y actividad metabólica de microorganismos (Stella, 1983).

Es por esto que el conocimiento de A_w de productos preservados, tales como carnes curadas, quizá sea útil para explorar la facilidad de reducir la A_w de acuerdo al mínimo calor requerido para asegurar el proceso

implicado, e inhibir las bacterias más resistentes al calor. Se ha encontrado que las interacciones de A_w y pH son un factor importante para la estabilidad microbiana de frutas en conserva, por lo que la A_w puede ser un prerrequisito para reducir el calor del proceso y ser un requerimiento que puede caer en la mejora de los métodos de procesamiento de alimentos comerciales como frutas preservadas, vegetales y carnes (Stella, 1983).

Los datos de la humedad de sorción de diversas frutas y verduras en diferentes niveles de valores de actividad de agua y temperatura, se involucran en la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, donde los valores de isoterma de adsorción son ampliamente utilizados para el cálculo de la entalpía integral en los sistemas alimentarios (Gabas, 2002), mientras que los valores de A_w también son requeridos para el cálculo de otras propiedades termodinámicas y presiones de vapor en alimentos.

1.2.2 Presión de vapor en alimentos “P”

En condiciones normales todos los componentes del aire con excepción del vapor de agua permanecen en estado de gases y solo se condensan formando líquidos a temperaturas sumamente bajas. El vapor de agua contenido en el aire se condensa mucho más fácilmente y además el agua líquida se evapora pasando al aire como vapor de agua. Por lo cual la presión de vapor, es la presión que ejerce la fase gaseosa sobre un líquido y en la que las dos fases coexisten en equilibrio dinámico a una temperatura determinada (Gordon, 1975).

La presión de vapor en líquidos, aparte de verse influenciada por la temperatura también lo es por los sólidos en soluciones que tienen constituyentes no volátiles, soluciones que tienen dos o más constituyentes volátiles, soluciones de hidratos perdiendo agua por eflorescencia, azúcares, sales minerales, ácidos orgánicos y algunas vitaminas, etc. Este descenso es debido a la disminución de moléculas del disolvente en la superficie libre y a la aparición de fuerzas atractivas entre las moléculas del soluto y las moléculas del adsorbato, dificultando su paso a la fase vapor, aumentando así su punto de ebullición y disminuyendo su punto de congelación. Y como menciona la ley de Raoult, cuanto mayor es el soluto presente, menor es la presión de vapor observada.

Este valor es de gran ayuda en la búsqueda de valores termodinámicos, ya que al trazar gráficas logarítmicas de los valores de presión de vapor a la temperatura correspondiente de las sustancias, se obtiene una línea recta donde la pendiente corresponde a la cantidad total de calor latente envuelto en el

proceso de evaporación de la sustancia de referencia. Estos valores obtenidos para calores latentes mediante el uso de las presiones de vapor, han sido estudiados para la obtención de; calores de fusión, calores de hidratación, de disociación, dilución, o solución, de reacciones químicas, entre otras.

Se ha mostrado la relación del método con el punto de congelación de soluciones salinas, diagramas de entalpia, reacciones de vapor de destilación, composición de vapores de soluciones binarias, y fenómenos relacionados con el cambio de vapor de la fase condensada, pueden ser estudiados y evaluados por este método (Othmer, 1940).

Por lo antes mencionado se puede deducir que en un sistema de múltiples componentes, tales como los alimentos, se deben tener en cuenta algunas consideraciones: la composición y energía libre, que dependerá no sólo de la temperatura y la presión, sino también de la cantidad de cada componente presente en el sistema (Apostolopoulos, 1990).

1.2.3 Isotermas de adsorción en alimentos

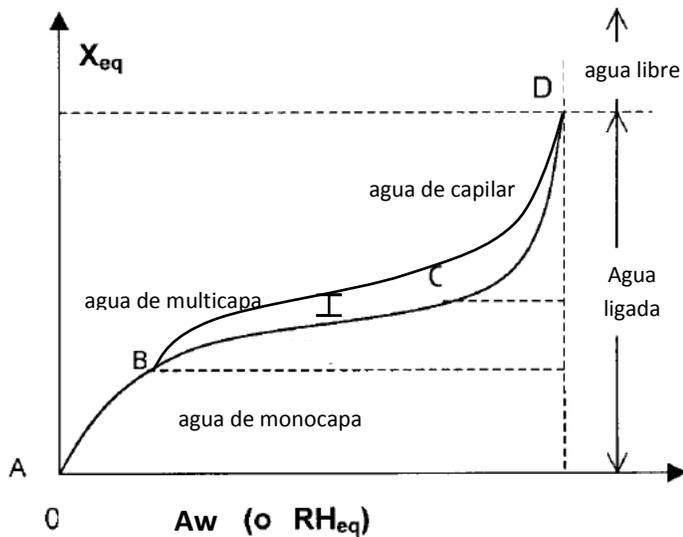
Una isoterma de adsorción es la representación de la relación en el equilibrio, entre la cantidad adsorbida y la presión a una temperatura constante. Se utilizan para investigar las estructuras características de un producto alimenticio, como la superficie específica, el volumen de los poros y la distribución de los tamaños de poros, las propiedades higroscópicas integradas de los diversos componentes, como; proteínas, almidón, celulosa, azúcar, etc.

Como ejemplo, los biopolímeros aislados de alimentos o de alimentos en los que sólo un componente (un polímero) constituye la mayor parte de la materia seca, como la harina de trigo; donde el almidón es el componente principal. Los alimentos que contienen azúcares no se tienen en cuenta para evitar las dificultades asociadas a su mecanismo de adsorción de agua, que consiste en la solubilización y tránsito de fase de los azúcares (Fontan y Chirife, 1982).

Las isotermas de adsorción en alimentos también pueden ser utilizadas para la selección de almacenamiento adecuado, condiciones y sistemas de envasado que maximizan la retención de color, aroma, textura y nutrimentos (Beristain, 1996). Además, se utiliza en la optimización de las operaciones de la unidad de procesado de alimentos, tales como el secado, mezclado, envasado y almacenamiento.

En la figura 1 mostrada debajo, se presentan las isotermas de adsorción en función de la relación entre la actividad de agua y el contenido de agua. A consecuencia de la histéresis, para un valor dado de A_w , el contenido de humedad en la desorción es mayor que en la adsorción, debido a que durante la

primera suceden interacciones entre los componentes del alimento, de modo que los sitios físicos polares donde ocurre la adsorción se pierden. En la parte inferior de la curva de adsorción, están los alimentos deshidratados, al aumentar el contenido de humedad, se encuentran los alimentos de humedad intermedia y luego los de alto contenido de humedad.



AB: La superficie sólida es cubierta con una ligera capa de moléculas de agua adsorbidas. Las fuerzas de interacción son cortas-fuertes y muy intensas.

BC: Las fuerzas de interacción disminuyen y se multiplican las capas de agua las cuales son almacenadas en la superficie sólida.

Figura1.-Curva de desorción y adsorción (contenido de humedad representada como X_{eq} vs A_w).

CD: Las capas de agua coalescen sin microporos en la estructura sólida y el agua es ligada debido a las fuerzas de capilaridad. Entonces para $A_w=1$, la curva tiende a una asíntota que corresponde al agua libre.

⊥: Histéresis, es la pérdida de la estructura debida al proceso de desorción y como tal, pérdida de sitios disponibles para interactuar con agua.

En la figura2 se presenta la clasificación de isothermas según Brunauer, Emmet y Teller, el tipo 1 corresponde a la isoterma de Langmuir que describe la adsorción monomolecular de gas sobre un sólido poroso, el tipo 2 es la isoterma conocida como sigmoidea característica de productos solubles, muestra una tendencia asintótica conforme la actividad de agua se acerca a la unidad. La isoterma tipo 3 o de Flory-Huggings se encuentra la adsorción de un disolvente o plastificante como el glicerol. El tipo 4 muestra la adsorción por un sólido hidrófilo “hinchable”, hasta que se alcanza el máximo de sitios de hidratación. Finalmente el tipo 5 llamado isoterma BET por Brunauer, Emmett y Teller que representa la adsorción multimolecular observada en la adsorción de vapor de agua sobre carbón.

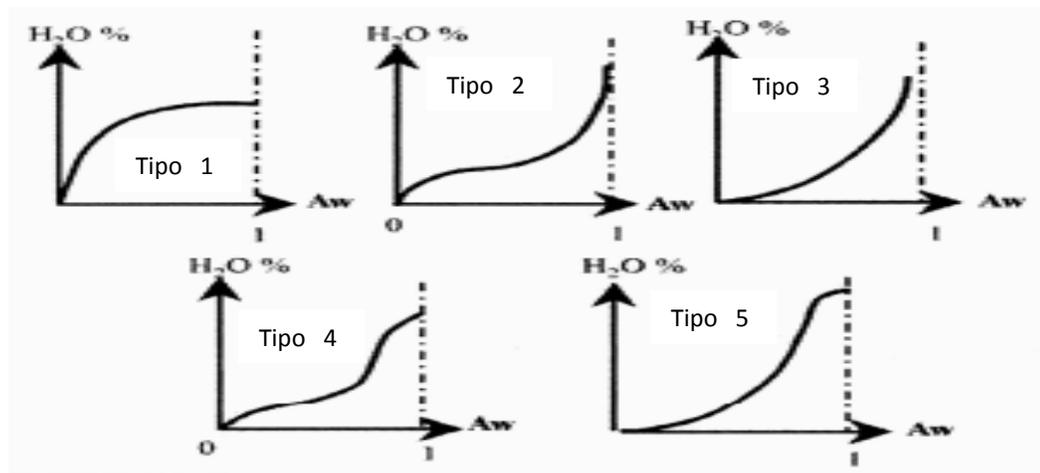


Figura 2.- Clasificación BET sobre la adsorción en materiales (Brunauer et al. 1940).

Los tipos 2 y 3 están estrechamente relacionados a los tipos 4 y 5, sólo que en los casos anteriores el aumento de adsorción se incrementa conforme la presión de vapor del gas adsorbido se aproxima, mientras que en los últimos casos la adsorción máxima se alcanza o casi es alcanzada a una presión inferior a la presión de vapor del gas. En otras palabras la isoterma del tipo 2 se lleva acabo cuando $E_1 > E_L$ (cuando las fuerzas de atracción entre el gas adsorbido y el adsorbente son mayores que las fuerzas de atracción entre las moléculas del gas hacia el estado líquido). La ecuación 4 debajo mostrada describirá este tipo de isoterma. Sin embargo cuando las fuerzas entre adsorbente y adsorbato son pequeños, cuando $E_1 < E_L$ donde la ecuación 4 describirá una isoterma del tipo 3.

Las isothermas tipos 4 y 5 indican que el completo o casi completo llenado de los poros y los capilares del adsorbente se produce a una presión inferior a la presión de vapor del gas, a veces a una presión mucho menor. Esta disminución de la presión de vapor indica que a medida que la presión del gas se incrementa algunas fuerzas adicionales parecen que hacen que el calor de sorción o la energía de enlace de algunas capas mayores sean mayores que E_L (Brunauer et al. 1940).

Los perfiles de isothermas más frecuentes en alimentos son los tipos 2 y 4, y el tipo de adsorbente en conjunto con la afinidad del alimento por éste, produciría una isoterma determinada. Brunauer, S., Deming, L.S. y Teller, E., (1940), observaron que el agua da una isoterma del Tipo 5, mientras que el disulfuro da una isoterma tipo I, las dos isothermas se realizaron sobre carbón. Puede ser que bajo la acción del agua, las partículas finas coagulen en las más gruesas presentando una menor superficie y un diámetro de poro más

grande, mientras que en el disulfuro sobre el carbón, estos siguen siendo divididos con poros estrechos entre ellos.

Esta isoterma del tipo 5 para el agua, muestra que a bajas A_w , los valores de adsorción muy pequeños se llevan a cabo debido a la pequeña fuerza de interacción entre los átomos de carbono de la superficie y las moléculas de agua. Sin embargo, tan pronto como alguna adsorción ha tenido lugar, la adsorción se produce con mayor facilidad debido a la gran atracción dipolo entre las moléculas de agua entre ellas mismas. Así, finalmente, se lleva a cabo un fuerte aumento de la adsorción, hasta que el capilar es llenado.

1.2.4 La isoterma BET

Para ajustar las curvas de isothermas experimentales, se han propuesto varios modelos matemáticos. Hasta hace unos años, el modelo con mayor aplicación en alimentos era la ecuación isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Brunauer, Emmett y Teller, extienden el tratamiento de Langmuir, para explicar la adsorción multimolecular. Como consecuencia de la similitud entre las fuerzas responsables de la adsorción física y las fuerzas de licuefacción (fuerzas de Van der Waals), la adsorción en las superficies tanto planas como convexas no se limita a una monocapa sino que continua hasta que la superficie queda cubierta con una capa multimolecular de líquido.

La isoterma BET (ecuación 4), se obtiene igualando las velocidades de condensación y evaporación en las diversas capas y supone que la energía característica de adsorción del vapor corresponde a la primera capa, en tanto que la energía de licuefacción del vapor, sirve para las capas siguientes.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde V es el volumen adsorbido a la presión de vapor del alimento P , P_0 es la presión de vapor de saturación. La constante c contenida en la ecuación, representa la diferencia de energía entre las moléculas adsorbidas en la primera capa y las capas siguientes, la constante V_m representa la capacidad de adsorción en la primera capa.

$$c \cong -\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Ec. 5}$$

La ecuación BET es aplicable en el intervalo $0.05 < A_w < 0.35-0.4$, el intervalo de mayor interés en el área

de los alimentos abarca desde A_w 0.1 hasta 0.9, lo que representa una limitación importante en la aplicación de la isoterma BET.

Esta ecuación considera el llenado de capas adsorbidas una sobre otra y relaciona que E_L no es el calor de adsorción de una molécula aislada de la capa i de condensación en la parte superior de la capa anterior, sino más bien, que este es el promedio de energía liberada en la construcción de la capa i -ésima (Brunauer et al., 1940). Por otra parte considera que cuando la última capa es adsorbida, no sólo el calor de licuefacción será liberado, sino que también, el doble de la energía superficial es puesto en libertad, ya que dos superficies desaparecen.

En la derivación de la ecuación de BET se supone que pase lo que pase en una de las paredes del capilar ocurre lo mismo en la correspondiente pared de enfrente, de modo que las capas se van acumulando en las dos paredes de los capilares y siempre se reúnen en el centro. Esto puede ser una aproximación, pero evidentemente la situación real debe ser que cuando un elemento de superficie de una de las paredes es adsorbida, hay una cierta probabilidad de que en la pared opuesta al elemento correspondiente de superficie haya cero, una, dos, tres o más capas adsorbidas. La última capa adsorbida puede formarse sólo en el medio de los capilares (Brunauer et al, 1940).

El valor de la cantidad adsorbida a presiones relativas mayores a 0.4, con frecuencia es menor que el predicho por la isoterma BET, se han propuesto tres razones para explicar este hecho (Anderson, 1946).

- 1.- La energía de adsorción en la segunda capa es menor que la energía de licuefacción del adsorbato.
- 2.- La estructura del adsorbente solamente permite la adsorción de un número finito de capas.
- 3.- A causa de los efectos de condensación capilar.

1.2.5 La isoterma GAB

Anderson corrige el modelo BET multiplicando la actividad de agua de la ecuación por una constante $k < 1$, la cual interpreta como el hecho de que la energía de adsorción de la segunda capa es menor que la de licuefacción en las capas siguientes. Para derivar una expresión que tome en cuenta lo anterior, se postula que la energía de adsorción de la segunda a la novena capa difieren de la energía de licuefacción en las capas siguientes, por una cantidad d :

$$E_{2 \rightarrow 9} = E_L + d$$

Ec. 6

El valor de d también se suma a la energía de adsorción de la primera capa, el volumen adsorbido es infinito cuando la presión del adsorbato se iguala a la presión de licuefacción ($P = P_0$), bajo estas condiciones límite la cantidad adsorbida en las primeras nueve capas es despreciable comparada con la cantidad total adsorbida, $d = 0$, $x = 1$ y por tanto $x = P/P_0$, para condiciones diferentes a las límites:

$$x \exp d / RT = kx \quad \text{Ec. 7}$$

La ecuación isoterma de BET modificada bajo estos conceptos es:

$$\frac{x}{V(1-kx)} = \frac{1}{V_m ck} + \frac{(c-1)x}{cV_m} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde $x = Aw = (P/P_0)$, la cual es definida como una presión relativa, V es la cantidad adsorbida a la presión P , V_m la cantidad adsorbida en la monocapa, c y k son constantes.

$$c = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Ec. 9}$$

En la ecuación 9 “a y b” son las constantes de rapidez de adsorción y desorción respectivamente y los subíndices corresponden a la primera y segunda capas.

La isoterma BET considera solamente la diferencia de energía entre las moléculas en la monocapa y las de las capas siguientes a las que le asigna un comportamiento líquido, en tanto que la isoterma de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) postula que las moléculas de agua (adsorbato) tienen entre sí el mismo estado en las capas segunda a la novena, el cual es diferente al de las moléculas de agua en el estado líquido, con ello se introduce una segunda etapa de sorción de moléculas de adsorbato, para la que se requiere la constante k que mide la diferencia de potencial químico estándar entre la moléculas en la segunda etapa y las moléculas de líquido en el estado líquido puro (Chirife y Timmermann, 1991).

El concepto de monocapa de BET resultó ser una guía razonable con respecto a diversos aspectos de interés en los alimentos secos (Iglesias y Chirife, 1976). En los últimos años, la ecuación de Guggenheim,

Anderson y de Boer (GAB) se ha utilizado ampliamente para describir el comportamiento de absorción de los alimentos en el intervalo de actividades de agua de 0.1 a 0.9.

La aplicación de la isoterma GAB ha sido recomendada por el Proyecto la Unión Europea COST 90 en Propiedades Físicas de los Alimentos (Wolf et al. 1985) como la ecuación fundamental para la caracterización de absorción de agua de productos alimenticios y se extendió ampliamente gracias a las rutinas computarizadas de resolución de cuadrados mínimos, la determinación es posible ya sea por regresión no lineal partiendo de la expresión directa de la isoterma GAB o también por regresión parabólica de la ecuación transformada de la isoterma. La ecuación de la isoterma GAB en términos de los parámetros usados en el campo de los alimentos se presenta en la ecuación 10 (Timmermann, 2001).

Otro método en el cálculo de las propiedades de la isoterma de GAB pueden obtenerse con el uso de un programa llamado “Solver” incluido en Microsoft Excel y el seguimiento de este procedimiento será mostrado en las páginas 54 a 57.

$$u = \frac{u_m c k a_w}{(1 - k a_w) [1 + (c - 1) k a_w]} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde u es el contenido de agua (g de H₂O/g s.s.), u_m el contenido de agua en lamocapa, k y c constantes de GAB. La determinación de estos parámetros “ k y c ” puede realizarse como ya se mencionó de la ecuación 8 a partir de la ordenada al origen, $\frac{1}{u_m c}$, y la pendiente $\frac{c-1}{u_m c}$.

Los valores de GAB son más generales y tienen más sentido físico, y los dos parámetros de BET se puede calcular en términos de los tres parámetros de GAB en los que $(c) * (k) = c_{BET}$.

1.3 LA REHIDRATACIÓN DE ALIMENTOS

Algunos alimentos deshidratados enteros, en trozos o pulverizados, deben ser rehidratados para su consumo o uso posterior en diferentes procesos. Es por ello que el estudio de la transferencia de materia ocurrida durante el fenómeno de rehidratación es importante.

La rehidratación no es el proceso inverso a la deshidratación ya que ambos fenómenos tienen diferentes mecanismos de transferencia de materia y dependen de factores distintos. Las operaciones previas a la deshidratación, llamadas pretratamientos, tienen marcada influencia sobre las características y la composición del producto finalmente rehidratado. Aquellos pretratamientos que contribuyen a mantener la integridad de los tejidos, permiten evitar mayores pérdidas de sólidos solubles hacia el medio de rehidratación. Varios autores proponen que la rehidratación se puede considerar como una medida del daño en el alimento ocurrido durante la deshidratación, considerándose como un complejo proceso que ayuda a restaurar las propiedades del alimento fresco anteriormente deshidratado con o sin pretratamientos al secado. En algunos casos la velocidad de rehidratación sirve como medida de la calidad del producto deshidratado y alimentos deshidratados en condiciones óptimas se deterioran menos y se rehidratan de forma normal evitando pérdidas de sus propiedades nutrimentales y sensoriales (Marin, 2006).

Dentro de los medios de rehidratación más utilizados en alimentos se encuentran: la inmersión en agua como la más simple, en soluciones azucaradas (glucosa, sacarosa, fructosa) leche, yogur, jugos de frutas y verduras, entre otras, donde los períodos de inmersión deben ser breves y estos medios de rehidratación deben ayudar a conseguir un producto de características similares al producto fresco.

En cuanto a la transferencia de materia ocurrida durante la rehidratación, se puede mencionar que el agua es adsorbida más rápidamente al inicio del proceso y luego disminuye gradualmente la adsorción hasta que el contenido de humedad alcanza un equilibrio, es decir, que todos los espacios inter o intracelulares queden saturados con agua o con solución hidratante. De esta manera se da la absorción de agua por parte de los tejidos del alimento deshidratado y aumenta sucesivamente el volumen del mismo, junto con una salida de los sólidos desde el interior de estos tejidos (Marin, 2006).

En resumen, en el fenómeno de la rehidratación existen tres procesos simultáneos: a) la adsorción de agua dentro del material deshidratado, b) la lixiviación de solutos y c) el hinchamiento del material, donde el cambio de volumen del producto deshidratado es proporcional a las cantidades de agua adsorbida, aumentado o recuperando su tamaño y volumen inicial.

Las variables operacionales del secado (temperatura, velocidad de aire, humedad relativa y tiempo) afectan significativamente la calidad final del producto rehidratado, por lo que es común utilizar índices numéricos para observar este efecto, entre estos indicadores destacan: la capacidad de rehidratación y la capacidad de retención de agua (que tienen que ver con la estructura, el tejido y la capacidad de mantener el agua absorbida por el alimento). Estos índices pueden disminuir o aumentar ya sea por una desnaturalización y/o agregación de polímeros bajo el efecto del calor, concentración de sales, desorción de agua, destrucción de pectinas y membranas celulares.

3.3.1 Factores extrínsecos que influyen sobre la rehidratación

- Pretratamiento al secado: todo pretratamiento de secado tiene cierta influencia sobre el producto deshidratado en el proceso posterior de rehidratación.

- Método de secado: los diferentes tipos o sistemas de secado son la principal causa que pudiese afectar la rehidratación del producto deshidratado. También se pueden hacer combinaciones de los sistemas de secado, por ejemplo aire caliente con microondas, irradiación previa o al mismo tiempo; igualmente se debe considerar el tipo de secado que menor daño provoque a la estructura del producto y sobre sus propiedades sensoriales y nutrimentales. Por ejemplo, la combinación de deshidratación osmótica y aire caliente mantiene de mejor manera el color superficial del pimiento que el secado solo por aire caliente. Alimentos con alto contenido de almidón (papas) secados con microondas, retienen dos veces más vitamina C que por secado convectivo. Recientemente, pretratamientos con campos de pulsos eléctricos, ultrasonidos e infrarrojo en combinación con secado convectivo, han permitido una mejor permeabilización de las membranas celulares, menos cambios estructurales y una mayor retención de sólidos luego de la rehidratación (Marin, 2006).

- Temperatura y velocidad de secado: se ha observado que altas temperatura de secado implican un menor tiempo de rehidratación, pero los índices de calidad del producto final presentan cambios muy variables con respecto al producto fresco, como son la textura y el color, dejando ver que la temperatura de secado es uno de los principales factores que influyen sobre la calidad del producto rehidratado. El aumento de la velocidad de secado provoca un menor tiempo de secado, pero también presenta la misma tendencia que la temperatura de secado, un mayor daño celular.

- Temperatura de almacenamiento: durante el almacenamiento se va perdiendo calidad de los productos deshidratados (color, aroma, textura), además aparecen reacciones de pardeamiento no-enzimático. Estos

daños se hacen más severos a medida que se aumenta la temperatura de almacenaje, ya que a mayor temperatura mayores son los cambios composicionales y estructurales de los polisacáridos de la pared celular y menor la capacidad de adsorción de agua, reflejándose esto último en la rehidratación. Por todo lo anterior es que se deben optimizar las condiciones de almacenamiento (temperatura, humedad relativa, oxígeno, ventilación, condiciones higiénicas, equipos, entre otros).

1.3.2 Factores intrínsecos que influyen sobre la rehidratación

- Líquido de rehidratación: los alimentos deshidratados generalmente se rehidratan con agua, pero en algunos procesos se utilizan medios de rehidratación tales como leche, yogur, disoluciones azucaradas o salinas, entre otros, siempre con el fin de mejorar las características finales del producto rehidratado, como son la textura, la retención de color y aroma, el aumento de la viscosidad, la disminución de la actividad de agua (A_w) reducción de tiempos de proceso, entre otros. La velocidad de rehidratación es mayor en un medio como el agua, en cambio es menor por ejemplo, en soluciones azucaradas, leche o yogurt, debido a la elevada viscosidad que presentan éstas. Sin embargo, estas últimas pueden transportar sólidos de importancia nutritiva al producto como vitaminas, proteínas, minerales, entre otros.

- La temperatura de la solución de rehidratación: Un alimento deshidratado a una temperatura constante, y luego rehidratado a diferentes temperaturas en un medio rehidratante, aumenta su contenido de humedad de equilibrio cuanto mayor sea la temperatura de rehidratación, debido al gradiente de calor entre el interior del alimento y el líquido de inmersión, además la alta presión que se ejerce sobre los gases que pudiesen estar atrapados entre los espacios intercelulares, permite que se mueven por difusión o capilaridad, tomando ese lugar el líquido rehidratante.

Marin, (2006), observó que con el aumento de la temperatura del medio de rehidratación se incrementó la velocidad del proceso, debido principalmente al aumento de la difusividad de agua y de solutos, otorgando así una reducción sustancial del tiempo de rehidratación. Esto influye sobre ciertas características del producto, como son la estructura de la pared celular, produciendo la pérdida de nutrientes y colorantes, no obstante con algunos pretratamientos al secado se pueden evitar en parte estos problemas. Se ha demostrado que rehidratar con temperaturas menores a 40°C mantiene la estructura original de las pectinas presentes en la pared celular mejorando la capacidad de absorción de agua por el tejido.

- Agitación durante la rehidratación: la generación de turbulencia en el medio de rehidratación logra una mayor homogenización, aumentando la entropía del sistema y la facilidad del intercambio de materia (agua y solutos) siempre teniendo en cuenta la velocidad de agitación.

- Características del producto: antes de aplicar la rehidratación a alimentos deshidratados, se deben conocer las características del alimento en su estado fresco y deshidratado ya que las propiedades fisicoquímicas, mecánicas (microestructurales) sensoriales y nutricionales, cambian considerablemente de un producto fresco a uno deshidratado, de tal manera que estos factores determinan el comportamiento de los alimentos en el proceso de rehidratación.

1.3.3 Modelado matemático de la cinética de rehidratación

Para el modelado matemático de la transferencia de materia de agua, ocurrida durante el proceso de rehidratación de un alimento deshidratado existen varias ecuaciones empíricas que ajustan los datos experimentales de humedad en función del tiempo. Dentro de las más utilizadas están: el modelo difusional, el cual utiliza la segunda ley de Fick (ecuación 11), el modelo empírico de Peleg (ecuación 12) y el modelo probabilístico de Weibull (ecuación 13), las cuales se ha demostrado que simulan correctamente el proceso, además de describir ciertos mecanismos y variables existentes durante el mismo. En la mayoría de los estudios realizados sobre la rehidratación de los alimentos, los modelos de Fick y Peleg son los más usados por presentar parámetros de importancia para la optimización de los procesos.

El modelo de difusión de Fick combina la barrera a la resistencia y depende de las condiciones experimentales, el adsorbente y la estructura, mientras que por encima de una presión relativa de 0,175 la cinética sigue una barrera de resistencia combinada con el modelo de difusión. Sin embargo, la dependencia de la constante de velocidad en la cantidad adsorbida es una función del mecanismo de adsorción (Fletcher, 2000).

$$\text{Fick} \quad \frac{\partial X_{wf}}{\partial t} = D_{we} \frac{\partial^2 X_{wf}}{\partial z^2} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\text{Peleg} \quad X_{wf} = X_o + \left[\frac{t}{k_1 + k_2 \cdot t} \right] \quad \text{Ec. 12}$$

$$\text{Weibull} \quad X_{wf} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\beta} \right)^\alpha \right] \quad \text{Ec. 13}$$

Dónde: X_{wt} es el contenido de agua a un determinado tiempo (g agua/g materia seca); t es el tiempo (minutos), X_o es el contenido inicial de agua (g agua/g materia seca); D_{we} es el coeficiente efectivo de la transferencia difusional ($m^2 \cdot s^{-1}$); z es la distancia unidireccional del centro a la superficie del producto (m); k_1 , k_2 , t y β son constantes de cada modelo.

Otro método que se puede considerar para el modelado matemático de la rehidratación de alimentos, es el método de los Elementos Finitos, el cual considera la difusión a través de una lámina infinita, donde la D_{we} está en función de la humedad del producto en un momento dado, suponiendo una variación de la difusividad de carácter exponencial, descrita por la ecuación 14.

$$D_{we} = e^{(a+b \cdot Y)} \quad \text{Ec. 14}$$

Dónde: a y b son constantes del modelo, e “ Y ” es la fuerza impulsora reducida que relaciona el gradiente de la humedad de la muestra a tiempo real con la humedad inicial y la humedad de equilibrio.

Algunos autores proponen el modelar la cinética de ganancia de masa durante la rehidratación, considerando las curvas de rehidratación o la capacidad de rehidratación, para lo cual se utiliza la ecuación propuesta por Langmuir (ecuación 15).

$$\frac{m}{m_o} = \frac{C \cdot t}{K + t} \quad \text{Ec. 15}$$

Dónde: C (g/g) sería la masa relativa en el equilibrio que depende únicamente de las características propias del tejido que rehidrata. La constante K (min.) es un parámetro cinético relacionado con la resistencia que opone el tejido a la rehidratación y equivale al tiempo de rehidratación necesario para alcanzar el 50% del peso adimensional en equilibrio.

1.3.4 Cambios microestructurales durante la rehidratación

La adsorción de vapor de agua se produce inicialmente en los grupos hidrófilos funcionales seguido por el desarrollo de las agrupaciones de moléculas de agua alrededor de estos grupos funcionales que conducen a una eventual vinculación entre las agrupaciones y llenado de poro. Por el contrario, la adsorción de

hidrocarburos o compuestos no polares tiene lugar en las capas de microestructura molecular, o en cualquier sitio hidrófobo. Estas dos situaciones representan los dos extremos en términos del mecanismo de absorción (Fletcher, 2000).

El orden de la estructura molecular puede tener un papel en el desarrollo de las barreras a la difusión a baja A_w para los materiales porosos. Un valor más bajo de adsorción de agua, se cree que es debido a la menor densidad del adsorbato por la incapacidad del agua adsorbida para formar una completa estructura tridimensional en la ultramicroporosidad (Fletcher, 2000).

Actualmente el uso de diferentes técnicas de microscopía (microscopía de luz, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido) como herramientas para la observación de los cambios provocados por los procesos de conservación en los alimentos, proporciona una visión imperceptible al ojo humano, lo que ayuda a observar el verdadero daño provocado por el proceso de secado. Es muy interesante el análisis de los espacios intra e intercelulares, por donde se produce la transferencia de materia (líquidos y sólidos) durante las operaciones de secado y rehidratación y con estas técnicas de imagen, se pueden observar daños en la pared celular y en la membrana citoplasmática, existencia de macromoléculas, estructura de la matriz celular y otros. Todo lo antes mencionado, con el fin de optimizar y mejorar el proceso de secado.

1.4 PROCESO DE ADSORCIÓN DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO

Las propiedades de un sistema como un todo, que constituyen el carácter macroscópico de la termodinámica clásica, son necesarias y suficientes para la descripción del sistema y deben ser determinadas experimentalmente.

Cuando las condiciones de equilibrio térmico, mecánico o químico no son satisfechas, los estados por los que atraviesa el sistema no pueden ser descritos en términos de coordenadas termodinámicas que se refieren al sistema como un todo, este momento de equilibrio es aquel que se produce cuando las fuerzas externas que afectan al sistema en estudio son exactamente equiparadas por correspondientes fuerzas internas originadas a lo largo del proceso.

Sistema termodinámico es una porción del espacio limitada por una superficie que se denomina pared, susceptible de ser sometida a procesos normales de medición. La pared exterior del sistema es el “alrededor” o resto del universo y la termodinámica tiene por objetivo la descripción macroscópica de sistemas y el estudio del comportamiento energético de este (Castellan, 1987).

Las propiedades termodinámicas de los alimentos se relacionan con la concentración de agua en los alimentos a su presión parcial, que es crucial en el análisis de fenómenos del transporte de calor y masa durante la deshidratación. Ellos determinan el punto final al que los alimentos deben estar deshidratado con el fin de conseguir un producto estable con el contenido de humedad óptimo y la cantidad mínima teórica de energía necesaria para extraer una determinada cantidad de agua de los alimentos (Aviara y Ajibola, 2002).

Además, propiedades termodinámicas, tales como entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía son de suma importancia para el diseño y optimización de operaciones unitarias, como la deshidratación y la humidificación, ya que los cambios en algunas propiedades termodinámicas en relación con el contenido de humedad pueden proporcionar una buena descripción de los mecanismos de adsorción, y se pueden utilizar para estimar los puntos de transición entre los mecanismos (Beristain, 1996):

- Los cambios en la entalpía (ΔH) pueden proporcionar una medida de los cambios de energía que ocurren en la mezcla de moléculas de agua con absorbente durante los procesos de adsorción.
- Los cambios de entropía (ΔS) pueden estar asociados con las fuerzas de unión o repulsión del sistema, la disposición espacial durante la adsorción en la interface agua en un estado definido,

el grado u orden de azar existentes en el sistema de agua-adsorbente y es útil en la interpretación de los procesos como la disolución, la cristalización y la hinchazón.

- Los cambios de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función de su signo pueden ser indicativo de la afinidad de los absorbentes de agua proporciona un criterio de adsorción de agua si se produce como un proceso espontáneo (Apostolopoulos, 1990).
- El efecto de compensación cinética ha sido ampliamente observado en diversas áreas tales como física, química, biología y análisis térmico. Ferro-Fontan et al. (1982), sugieren la existencia de una relación lineal entre la entalpía y la entropía de adsorción de agua en algunos alimentos.

El efecto de un cambio en la estructura o disolvente sobre la energía libre suele ir acompañado de un efecto tanto en la entalpía como en la entropía. La forma en que el cambio estructural o el disolvente afecta a la energía libre se debe a que es una función de la temperatura. A menos que la entropía sea la misma para dos reacciones, una de ellas puede ser la más rápida a una temperatura pero la más lenta a otra temperatura. Del mismo modo para los equilibrios, una reacción puede ser la más completa a una temperatura pero la menos completa en otra temperatura. Aunque en general se cree que las leyes de los organismos vivos son derivables de las leyes de la química y la física, en la práctica estas leyes biológicas se buscan directamente en las ecuaciones termodinámicas. Existe una brecha menor, pero todavía importante, entre la química orgánica y las ideas fundamentales de la energía potencial y estadística cuántica. El nexo de unión es la medida experimental de capacidades caloríficas del cero absoluto a la temperatura de la reacción o teóricamente el cálculo de funciones de partición. Las teorías de la química orgánica por lo tanto, deben ser construidas a partir de las cantidades experimentales de acceso de la química orgánica: las energías libres de activación o de equilibrio, disponibles a partir de experimentos en una sola temperatura, o mejor, las entalpías y entropías de activación o de equilibrio que están disponibles en los experimentos realizados a diferentes temperaturas. Sólo en casos relativamente raros puede demostrarse que la tasa de equilibrio o constantes (sin energías) cambia con la estructura o el disolvente, de manera que es una función precisa de cambios en las energías potenciales. No hay, una conexión simple y precisa entre los efectos de las constantes de velocidad y el equilibrio y los efectos en cantidades de energía potencial como energía de resonancia y la energía de desplazamiento del electrón. Tal vez hay que destacar que los cambios en la entalpía o entalpía de activación tampoco son simples funciones de las cantidades de energía potencial (Leffler, 1955).

1.4.1 Fuerzas intermoleculares

Como consecuencia de las fuerzas químicas de enlace, llamadas fuerzas intramoleculares, los átomos se unen para formar moléculas. También existen fuerzas más débiles entre moléculas o átomos que no se asocian en un enlace químico; llamadas fuerzas intermoleculares. Son las responsables de la agregación o condensación de moléculas, para dar origen a los estados de agregación de la materia: líquido y sólido, son las causantes de la desviación del comportamiento ideal observado en los gases reales.

Las fuerzas intra e intermoleculares tienen un origen electrostático. La ley electrostática básica es la ley de Coulomb, la cual nos proporciona la fuerza entre dos cargas a una distancia determinada y a condiciones de vacío.

Existen distintos tipos de interacciones:

- 1.- Carga-Carga: pueden ocurrir entre Na^+ y Na^+ , Na^+ y Cl^- y Cl^- y Cl^- en un cristal de NaCl , o interacciones similares en cualquier cristal iónico.
- 2.- Carga-Dipolo: es un grupo interaccionando con otro con doble carga, donde dependiendo de la carga de estos uno lo atraerá y por el otro polo este será rechazado.
- 3.- Dipolo-Dipolo: esta depende de la orientación de los dipolos.

En este modelo el agua absorbida se supone que existe en dos estados: uno como el agua en simple solución, y el otro como el agua que se combina para formar un hidrato con una unidad definida (grupo polar) en el polímero. Entonces se supone que las especies presentes en la fase sólida son: (a) disuelta en agua, (b) las moléculas hidratadas (con sus grupos polares saturadas con agua), y (c) polímero anhidro, según Fontan y Chirife, (1982).

1.4.2 La función entalpía

La optimización del proceso de secado requiere una información adecuada en la cinética de secado y la termodinámica, donde el cálculo del consumo de energía durante el secado demanda el conocimiento de la entalpía de adsorción en toda la gama de contenido de humedades. Rizvi y Benado (1984) formularon una expresión para el consumo de energía durante el secado en función del calor isostérico de absorción y el contenido de humedad.

Por lo antes mencionado se requiere de un análisis termodinámico de productos alimenticios, los cuales son necesarios para determinar el punto final a la que un determinado alimento debe estar deshidratado para lograr una calidad estable con una humedad óptima y mínima, mediante la cantidad de energía que se requiere para alcanzar ese punto, el cual puede ser conseguido con las variaciones entálpicas al deducir que la entalpía es la cantidad de energía calórica que el sistema puede intercambiar con su entorno (Al-Mahasneh y Rababah , 2010).

Se dispone de un valor aproximado de ΔH a partir de energías de enlace como son la energía de disociación, la cual es la energía necesaria para producir el rompimiento de un enlace en un compuesto determinado, y la energía de enlace que es el valor promedio de energías de disociación en un enlace dado, para distintos compuestos y distintas situaciones entre ellos. Si la energía de disociación es mayor para los productos que para los reactivos, es decir que los productos son más estables, la reacción se ve favorecida entálpicamente en el sentido de que se desprenderá calor al producirse la combustión, y la reacción será exotérmica.

Los cambios de calor isostérico o calor molar integral de sorción (ΔH_{int})T(J/mol) para el proceso de adsorción a diferentes contenidos de humedad, pueden ser determinados usando la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron según Apostolopoulos, (1990):

$$P = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{Const.} \quad \text{Ec. 16}$$

Dónde: la sustancia adsorbida es agua; $P_v(\text{atm.})$ es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente; (T) es la Temperatura en Kelvin, $\Delta H_s(T)$ (Kcal/mol) es el calor molar integral de sorción, y $H_v^0(T)$ (J/mol) es el calor de condensación del agua pura, R es la constante de los gases.

Trazando un grafica de $-\ln(P_v)$ en función de $(1/T)$ se puede obtener una línea recta de donde la pendiente es el calor isostérico o calor molar integral de sorción, el cual representa la cantidad de calor necesaria para que se dé el cambio de fase hacia la condensación, y que para el caso de la adsorción el resultado tiene signo negativo debido a que el proceso de adsorción es exotérmico.

De acuerdo con Azuara, y Beristain, (2006), el valor de la entalpía molar integral, puede calcularse con los datos obtenidos de la ecuación anterior y según la siguiente ecuación:

$$(\Delta H_{int})_T = \left(\frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) H_v^0(T) \quad \text{Ec. 17}$$

Las isothermas de sorción de agua y el calor de sorción isostérico en alimentos deshidratados son esenciales para la alimentación para la modelación de diversos procesos y almacenamiento de alimentos. Estas propiedades pueden utilizarse para estimar las necesidades energéticas de la deshidratación de alimentos y proporcionar información importante sobre el mecanismo de adsorción y la interacción entre los componentes de los alimentos y el agua (Gabas, 2002).

El calor isostérico de sorción es una cantidad molar diferencial derivada de la dependencia de la temperatura de la isoterma, y representa las energías de las moléculas de agua vinculante a un nivel de hidratación en particular, en contraste, el calor integral, es la energía media de todas las moléculas de agua ya vinculada a ese nivel (Schneider, 1981).

La entalpía diferencial representa la suma algebraica de la entalpía integral a un nivel de hidratación en particular, más el cambio de orden o el desorden después de que nuevas moléculas de agua fueron absorbidas por el sistema al mismo nivel de hidratación (Beristain, y Azuara, 2002).

1.4.3 Energía libre de Gibbs

Funcion de Gibbs, G, definida como: $G=H-TS$ Ec. 18

Dónde de esta ecuación y de la función de Helmholtz o “A”, se introducen los criterios de equilibrio y el cambio espontaneo, en relación de las funciones recién definidas, siendo estas las desigualdades más importantes de la termodinámica para la química; “H” la entalpía, “T” temperatura y “S” la entropía.

$$dG_{T,P} \leq 0$$

El equilibrio puede representarse como las condiciones en las cuales dos o más compuestos tienen la misma energía libre molar. $G_A = G_B$ y $\Delta G_{T,P} = 0$.

Las funciones termodinámicas nos ayudan a explicar el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y el interior de los alimentos (Rizvi y Benado, 1984; Beristain, 1990). La estabilidad de un alimento depende principalmente de sus características de sorción de humedad. Las isothermas de sorción son útiles para modelar los cambios en el contenido de agua y para calcular las propiedades

termodinámicas diferenciales e integrales como, la mínima entropía integral, la cual puede considerarse como la actividad de agua en la cual el alimento tiene su máxima estabilidad (BeristainyAzua, 2002).

Como consecuencia de las leyes primera y segunda de la termodinámica, los potenciales H, G, E y A están relacionados entre sí y S, T, P y V por las ecuaciones de Maxwell. Estas a su vez tienen un efecto lineal sobre la entalpía-entropía.

El equilibrio y el tipo de constantes se expresan convenientemente en términos del cambio de la energía libre estándar y la energía libre de activación. Las energías libres son funciones de la temperatura absoluta, la entalpía y la entropía, y estas dos últimas a su vez pueden ser consideradas como independientes de la temperatura en los campos de medida utilizados para fines más prácticos. El efecto de un cambio en estructura o solubilidad sobre las energías libres suele ir acompañado de un efecto tanto en la entalpía como en la entropía y la forma en que el cambio estructural o solubilidad afecta a la energía libre es por qué esta misma es una función de la temperatura.

En una serie de reacciones relacionadas con la participación de cambios moderados en la estructura o solubilidad, las entalpías y entropías varían, pero generalmente no de forma independiente. Una gran entropía va generalmente con una gran entalpía y una entalpía pequeña con una pequeña entropía. Esto es cierto si las cantidades describen los equilibrios. A veces la correlación de entalpía-entropía con los enfoques de la precisión muestra una relación lineal característica de esa reacción en particular. Existen relaciones simples entre las variaciones en esta última y las variaciones en la estructura de moléculas orgánicas.

El cálculo de la energía libre de Gibbs es de gran ayuda en los proceso de adsorción ya que los cambios de la energía libre de Gibbs (ΔG) negativos nos indican que el proceso es espontáneo e indica la afinidad de los absorbentes de agua, incluso proporciona un criterio de la absorción de agua.

Su valor puede determinarse con el uso de la siguiente ecuación empleada por Rockland (1969) e Iglesias (1976). Según (Apostolopoulos y Gilbert, 1990):

$$\Delta G_s = R \ln \frac{P}{P_0} = R \ln A_w \quad \text{Ec. 19}$$

Dónde: P (atm.) es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente; P_0 (atm.) es la presión de vapor del agua pura; (T) es la Temperatura en Kelvin; ΔG_s (Kcal/mol) es la energía libre del alimento seco

durante la adsorción; R es la constante de los gases y a_w es la actividad del agua del alimento a las condiciones de almacenamiento.

1.4.4 La función entropía

El análisis termodinámico y entrópico particularmente en productos alimenticios, es necesario para determinar el punto final a la que un cierto alimento debe estar deshidratado para lograr una calidad estable con una humedad óptima y con la mínima cantidad de energía que se requiere para alcanzar ese punto (Aviara y Ajibola, 2002).

Cuando las etapas de un proceso son reversibles el valor integra $\frac{\delta Q}{T}$ es el mismo por los dos caminos, dependiendo sólo de los estados final e inicial, esta condición la cumplen las funciones de estado, por lo tanto $\frac{\delta Q}{T}$ debe estar asociada a una diferencial exacta, que es una función de estado.

$$dS = \frac{\delta Q(rev)}{T} = 0 \quad \text{Ec. 20}$$

Este es el criterio más general que ofrece la termodinámica respecto al equilibrio, y se dice que en el cero absoluto, las entalpías y energías libres son idénticos. El tercer principio de la termodinámica establece que la entropía en el cero absoluto de una sustancia pura y perfectamente cristalina es cero, y su ecuación se reduce a $S_T = \int \frac{c_p}{T} dT$

Cualquier proceso real o irreversible se caracteriza por un aumento de la entropía total de todos los sistemas involucrados. Por consiguiente, en un sistema puede ocurrir un cambio espontáneo, si existe cualquier proceso para el cual se cumple:

$$dS_t > 0 \text{ La suma cubre todos los sistemas afectados.}$$

Para la obtención de los valores entrópicos se utilizó la ecuación 21, que se describe a continuación, empleando los valores obtenidos para $(\Delta H_{int})_T$ y la Ecuación de Hill et. al, (1951) la cual fue modificada como lo propuso Apostolopoulos, (1990) dando como resultado la Ecuación 22 y de la cual se pueden estimar los cambios en la entropía molar integral $(\Delta S_{int})_T$:

$$(\Delta S_{int})_T = S_S - S_L = -\frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln a_w \quad \text{Ec. 21}$$

$$(\Delta S_{int})_T = \frac{(\Delta H_{int})_T - \Delta G_s}{T} \quad \text{Ec. 22}$$

Dónde: $S_s = S/N_1$ (J/mol K) es la entropía molar integral del agua adsorbida en el alimento; S (J/mol K) es la entropía total del agua adsorbida en el alimento; $a_w = A_w$ la actividad de agua del alimento y S_L (J/mol K) la entropía molar del agua líquida pura en equilibrio con el vapor.

Las respectivas entropías diferenciales e integrales se obtienen a partir de su diferencial de calores, respectivamente. La entropía analizada usualmente cualitativa o cuantitativamente (mecánica estadística) en términos de orden-desorden de las moléculas adsorbidas, es la entropía integral y no la entropía diferencial (Hill et. al, (1951); Rizvi y Benado, (1984). También se ha supuesto que el valor de la monocapa es el contenido de agua crítica en las que los alimentos deshidratados son más estables, un punto que puede determinarse mediante la obtención de valores entrópicos. La entropía diferencial representa la suma algebraica de la entropía integral a un nivel de hidratación en particular, más el cambio de orden o el desorden después de que nuevas moléculas de agua fueron absorbidas por el sistema al mismo nivel de hidratación (Beristain y Azuara, 2002).

En los valores mínimos de entropía se puede esperar que se tengan fuertes lazos entre el adsorbato y adsorbente (Nunes y Rotstein, 1991), y por lo tanto, el agua está menos disponible para participar en las reacciones de deterioro.

1.4.5 Compensación entalpía-entropía

La compensación entalpía-entropía ha sido observada ampliamente en diferentes áreas de la física, química, biología y análisis térmico. Labuza, (1984) describió los problemas que pueden presentarse al aplicar la ley de compensación en reacciones relacionadas con los alimentos, tales como inactivación térmica de microorganismos, desnaturalización de proteínas y degradación de ácido ascórbico. Beristain, (1996) demostró que la compensación entalpía entropía es útil para obtener información sobre los mecanismos que controlan la sorción de vapor de agua en los alimentos. Estudios recientes utilizando propiedades termodinámicas integrales, han confirmado que la mínima entropía integral es el punto de máxima estabilidad de los alimentos secos y se presenta cuando las moléculas del agua se adsorben en los microporos (Azuara y Beristain, 2006). Esto ha mostrado que durante la sorción de vapor de agua en alimentos, a humedades relativas bajas, el proceso es controlado por la entropía, mientras que a humedades relativas intermedias y altas el proceso es controlado por la entalpía (Beristain, 1996; Azuara y Beristain, 2006). Es decir, a humedades bajas los mecanismos de sorción de vapor de

agua son función de la microestructura del alimento, en cambio a humedades altas el proceso está controlado por interacciones energéticas relacionadas con la composición química del producto.

Los valores de $(\Delta H_{\text{int}})_T$ y $(\Delta S_{\text{int}})_T$ pueden ser correlacionados con la ley de compensación (Beristain, 1996):

$$(\Delta H_{\text{int}})_T = T_B (\Delta S_{\text{int}})_T + \Delta G_B \quad \text{Ec. 23}$$

Dónde: T_B (K) es la temperatura isocinética, y ΔG_B (J/mol) es el valor de la energía libre de Gibbs a la temperatura T_B . En la ecuación ΔG_B (J/mol) corresponde simplemente a la intersección cuando el valor de $(\Delta H_{\text{int}})_T=0$, la principal relación es la T_B , que tiene un significado físico de temperatura de equilibrio.

La temperatura isocinética T_B es alcanzada cuando todas las constantes de velocidad o de equilibrio son las mismas dentro de la relación. Se deben tomar consideraciones en estos tipos de cálculos ya que la interpretación del efecto de la estructura o los cambios de solubilidad sobre la velocidad de una reacción pueden no estar directamente relacionados. Cuando la temperatura elegida pueda estar cerca de la temperatura isocinética no existe una conclusión certera de la constancia de los límites y del efecto en el cambio de estructura o la naturaleza del disolvente.

Un ejemplo, es la impresión de que la solvatación no tiene ninguna importancia en los radicales libres. Estas variaciones pueden causar cambios significativos, o errores grandes los cuales han sido tratados para corregirse mediante un método de compensación en el cambio de entropía (Leffler, 1955).

La mínima entropía integral MEI ocurre cuando se llenan los microporos del alimento (diámetro < 2 nm) por lo tanto, en estos pequeños poros los efectos estéricos y otros asociados con la proximidad de las paredes del poro (efectos entrópicos) son predominantes y la difusión está controlada por interacciones entre las moléculas del agua y las paredes del poro (Fletcher, 2000). Azuara y Beristain (2006) obtuvieron resultados similares al estudiar la adsorción de vapor de agua en cuatro productos de yogurt.

De acuerdo a Leffler (1955), si la temperatura isocinética T_B es mayor que la temperatura media armónica (T_{hm}) el proceso está controlado por la entalpía; y si por el contrario $T_B < T_{\text{hm}}$, el proceso está controlado por la entropía. Es importante notar que el control entrópico termina en el punto de mínima entropía integral e inmediatamente después inicia el control entálpico.

La temperatura media armónica (T_{hm}) fue definida como (Krug et al., 1976):

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_1^N (1/T)}$$

Ec. 24

Dónde: N es el número total de isothermas utilizadas.

Krug et al., 1976 encontraron que la propagación de los errores experimentales tienden a crear una distribución de las estimaciones de entalpía y entropía a lo largo de una línea caracterizada por una pendiente igual a la media armónica de las temperaturas experimentales, en lo cual se basaron para crear un procedimiento sensible para la determinación de la existencia de un efecto sobre los valores de la compensación entalpía-entropía.

1.5 LA MICROESTRUCTURA EN ALIMENTOS

Existen distintas clasificaciones de tamaños de los componentes microestructurales, dentro de los cuales se pueden englobar dos grandes grupos que son los siguientes:

- Microporos: Sonwane y Li, (2005a) observaron en la microestructura del alimento, una nanoesfera hueca, que en particular tenía un radio interno de 1.5 nm y un espesor de 0.6 nm. También observaron que un nanotubulo tenía un espesor de pared de aproximadamente 1nm. Puede obtenerse con la fracción de llenado de poro de radio r a una determinada presión P y puede obtenerse con la ecuación Dubinin Radushkevich.
- Mesoporos: La molécula de adsorbato en un mesoporo se encuentra en el intervalo de 2 a 50 nm y está presente en estados completamente diferentes cuando está en la submonocapa y en las regiones de múltiples capas. Por lo tanto, la mayoría de los modelos de predicción de comportamiento del agua en esta zona han tratado de describir estas dos regiones de la isoterma usando dos diferentes modelos de forma independiente.

El transporte de moléculas dentro de un sólido poroso puede ocurrir a través de cualquiera o la totalidad de varios mecanismos. Esto podría depender del tamaño, la conectividad del espacio vacío, la movilidad, el recorrido libre medio de las moléculas en fase gaseosa y en superficies, y la disposición de las superficies en la prestación de un camino macroscópico relacionado dentro de las partículas porosas. Varios mecanismos de transporte, van desde la presión impulsada por flujo en escalas del tiempo y de longitud larga, a la superficie de difusión en pequeñas escalas y tiempos cortos. En esta gama de escalas de longitud y el tiempo, los procesos operativos evolucionan del movimiento puramente físico sin interacción de las moléculas adsorbidas a las reacciones químicas en las que en el caso de la difusión superficial, se da la secuencia de cierre y corte de vínculos entre las superficies y moléculas adsorbidas. En la mayoría de las situaciones, las colisiones molécula-superficie suponen que ocurren sin una redistribución de energía significativas y con desorción instantánea en una dirección aleatoria. En realidad, la adsorción puede ocurrir, pero si las especies adsorbidas son inmóviles, la superficie sólo proporciona un depósito para las moléculas, sin ningún tipo de contribución es a las tasas de difusión en estado estacionario. Sin embargo, la piscina de moléculas adsorbidas, puede contribuir a la capacidad aparente del sistema en las mediciones de la difusividad. Cuando las moléculas adsorbidas pueden moverse, las superficies contribuyen como un camino para la difusión que se suma a la proporcionada por el espacio vacío. La aplicación de la técnica clásica de difusión gaseosa, donde solo se considera contribuirá la

difusión total, puede concluir en estimaciones incorrectas del gas difundido (Sonwane y Li, 2005a). Este mismo autor realizó un modelo tridimensional sobre la distribución y tipos de poros existentes en alimentos, el cual se muestra a continuación:

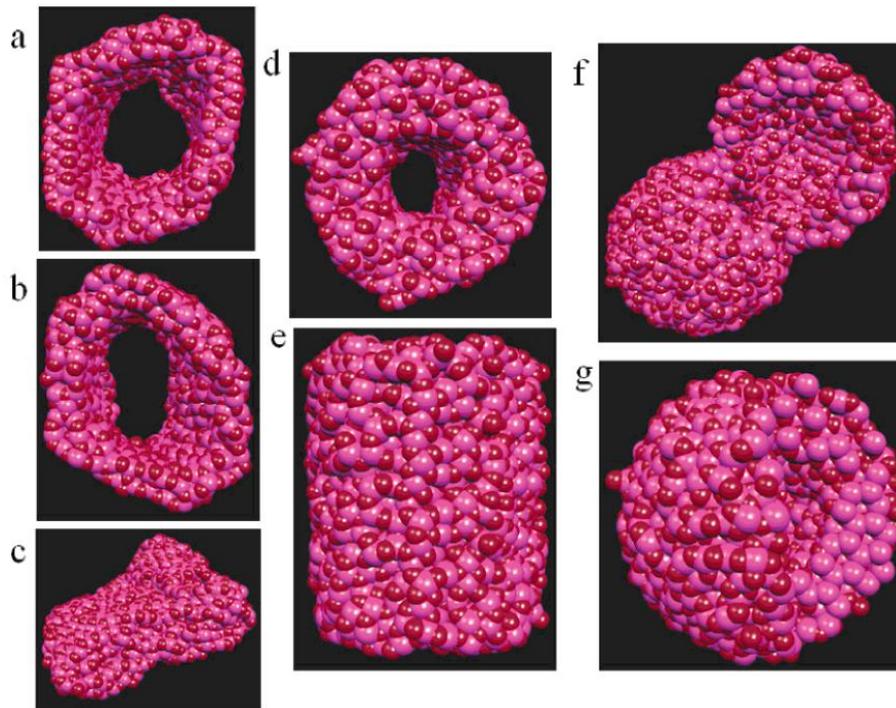


Figura3.- Estructura y estabilidad térmica de los materiales nanoporos. “a, b y c” (nanoporos con 0.6 nm de espesor de pared a 300, 500 y 1000 °K respectivamente). “d y e” muestran las dos diferencias vistas del mismo nanoporo, con un espesor de pared de 1 nm y a 1000°K. Mientras que las figuras “f y g” muestran la sección transversal de los nanoporos con 0.6 nm de espesor de pared.

Existen una serie de técnicas para ver la microestructura de alimentos, incluyendo algunos métodos que proveen información física, química y estructural a nivel molecular. Dentro de la microestructura los polímeros, coloides y otros materiales, son esenciales para entender la interacción entre los componentes del alimento a las distintas escalas y arquitectura de la microestructura que se forma en el alimento. Las estructuras de macromoléculas sobre moléculas de mayor nivel de organización son progresivamente ensamblados de la escala molecular a la macroescala, hasta que las propiedades y la funcionalidad deseadas se alcanzan (Aguilera, 1999).

El tamaño y la distribución de huecos, deben ser investigados con estudios experimentales. Sonwane y Li, 2005b introdujeron los valores de deformaciones en las paredes mediante distribución normal de los parámetros, donde las cavidades esféricas mostraron una media de 0,7 nm y una desviación estándar de 0,2

nm. Sin embargo, la unión de dos o más cavidades adyacentes podría dar lugar a grandes vacíos. Estos huecos más grandes no tienen fuerte potencial y tienen menor adsorción que el agua.

Un material ideal para la prueba de los procesos fundamentados en la fisicoquímica tales como transiciones de fase, difusión gaseosa y de la estructura de las moléculas en el estado adsorbido ha sido el carbón activado. En el cual Sonwane, (2000) realizó estudios sobre la adsorción de gases y del cual se tomó la siguiente imagen.



Figura 4.- Adsorción de metano a) En nanotúbulos b) En nanotúbulos de una matriz polimérica modificada.

En la figura 4 se muestra como este autor midió la susceptibilidad magnética de metano en los nanoporos de fibras de carbón activado y dedujo la presencia de oxígeno en estados dominados por grupos en los estados condensados y en la fase gas-líquido. Tales estados preceden la condensación capilar y pueden deberse al orden de orientación en las paredes del poro.

Las moléculas de agua presentes en las paredes de los compuestos pueden ser significativamente mayores en comparación con otros adsorbentes y la razón principal de esto es la presencia de una gran estructura en forma de red tridimensional formada por el agua.

1.5.1 Importancia de la microestructura en alimentos

Para la ingeniería microestructural, el procesamiento de alimentos se entiende como un esfuerzo para preservar, transformar, crear y destruir estructuras.

Si bien es una simple y pequeña molécula de alrededor de 3.3 Å de diámetro, el agua exhibe inusuales propiedades por la existencia de sus grandes fuerzas atractivas sobre las moléculas. La forma de V y la polarización del enlace O-H resultan en una carga asimétrica distribuida que es la base de las fuerzas

atractivas intermoleculares. El agua puede participar en tres dimensiones enlazándose el hidrogeno con energías de entre 2 a 40 KJ/mol. En el mismo sentido los solutos pueden realzar o interrumpir la estructura normal del agua (Aguilera, 1999).

En los alimentos secos, las moléculas de agua son comparables en número con las moléculas de la parte sólida. A nivel microestructural, la localización e interacción del agua con los demás componentes es probablemente muy importante y para entender este mecanismo primero hay que analizar el mecanismo de depresión de la presión de vapor del agua:

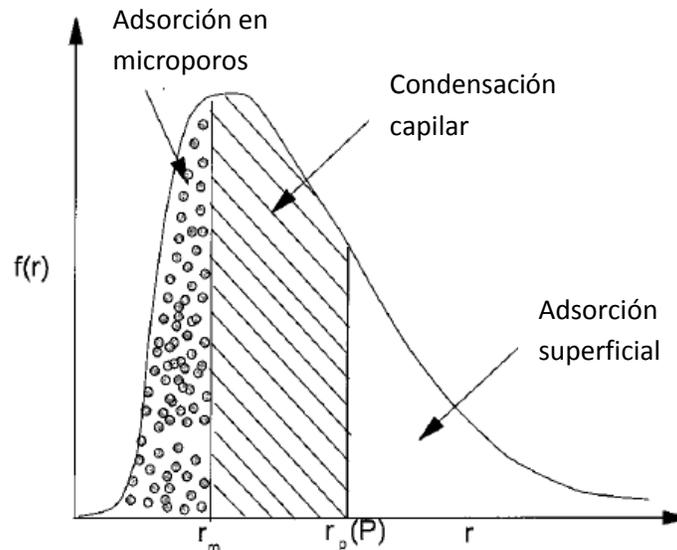


Figura5.- Esquema de adsorción. Grado en el que interviene el tamaño de poro en las reacciones de alimentos, conforme la distribución de los tamaños y tipos de poros, r es el radio de los poros.

- A bajas A_w , menores de 0.2, se da la sorción en la capa monomolecular y de 0.2 a 0.5 de A_w se encuentran las submonocapas. En este intervalo de A_w el agua se encuentra fuertemente unida, es inmóvil y existen interacciones agua-ion y agua-dipolo, esta agua no es congelable y puede existir rancidez por la elevada concentración de grasas, las cuales se ven favorecidas por la luz, el oxígeno del aire y la temperatura. El agua es una estructura creada por el enlace de hidrogeno y la cual es perturbada cada vez que se introduce un soluto. De acuerdo al tipo de soluto agregado será el tipo de desviación que se dé sobre la ley de Raoult. Debajo de este punto de A_w pueden existir fuertes desviaciones de la ley de Raoult, por la gran cantidad de componentes que interaccionan con el agua, en particular sales y componentes de alto peso molecular como polisacáridos y proteínas,

componentes insolubles que forman la matriz estructural de los alimentos, en los que la fase acuosa está contenida.

- En A_w entre 0.5 y 0.8 se da la capilaridad, los alimentos se encuentran en su mayoría en esta fase, aquí se absorbe el agua en la multicapa, es decir en capas externas y de mucho mayor tamaño, el agua tiene propiedades reducidas como disolvente, existe movilidad reducida del agua, existen puentes de hidrogeno entre moléculas de agua y agua soluto, una alta cantidad de agua no congela a -40°C y los polímeros de alto peso molecular pueden inmovilizar fuertes cantidades de agua como gel.
- Para A_w superiores a 0.8 el agua se encuentra atrapada en macrocapilares, el agua contiene solutos de peso molecular bajo como sales y monosacáridos, las propiedades del agua son similares al agua pura, y esta agua representa un valor cercano al 95% del alimento (Badui, 2006).

El estudio de la microestructura de alimentos, de recubrimientos de alimentos o de compuestos derivados de alimentos puede ser utilizada con distintos propósitos siendo la más importante la reducción o el daño estructural producida durante el proceso de secado, la cual es denominada histéresis, otros grandes usos de la microestructura de alimentos es que puede fungir como adsorbente para la eliminación de compuestos volátiles, adsorbente de compuestos tóxicos o como un producto químico sensor, en la inmovilización de enzimas, ligandos, complejos y coloides químicamente activos y nanopartículas o como portador de sustancias, en la fabricación de membranas en selección del tamaño mediante la separación de proteínas y vitaminas, como una serie de biosensores para la separación de compuestos, para la conversión catalítica de compuestos, en almacenaje de compuestos, entre otras aplicaciones.

Cuando los poros en alimentos, se distribuyen al azar, puede existir un apretado embalaje no conductor en el cual la probabilidad de la creación de difíciles accesos, accesos completamente cerrados o poros sin salida, es mayor.

En la búsqueda de encontrar una solución al problema de la sinéresis en alimentos se encontró que existen moléculas donde sus tamices de mesoporos moleculares tienen un único tipo de poros, el cual consiste en canales de mesoporos en hexágonos dispuestos paralelamente donde los canales adyacentes están conectados por microporos presentes en las paredes, tal estructura provee un reactor ideal o catalizador en los canales de mesoporos, como una tubería de transporte de reactivo sin resistencia a la difusión significativa y donde las paredes de los microporos ofrecen los sitios de activación de las reacciones. Sin embargo, la forma y el tamaño de los poros presentes en las paredes podrían ser microporos o mesoporos

de orden inferior. La desventaja, es la amorfia de las paredes, que los hace inestables térmica, hidrotérmica y mecánicamente (Sonwane, y Li, 2005b).

En otro tipo de microestructuras, la presencia de sal afecta la distribución, contenido de compuestos y la afinidad de polímeros por el sustrato. Cuando las esferas de los nanotubulos se distribuyen al azar puede existir un apretado embalaje no conductor en el cual la probabilidad de la creación de difícil accesos o accesos completamente cerrados o poros sin salida es mayor.

Por lo antes mencionado, una mejora estructural puede ser el cubrir las paredes de los materiales con moléculas por medio de tratamientos especializados o mediante síntesis directa con microorganismos precursores de materiales, lo cual proveería una ruta para aumentar la porosidad y reducir el diámetro de poro (Sonwane y Li, 2005a). Estos estudios indican que si se pueden sintetizar materiales porosos con distribución bimodal y con una distribución estrecha de ambos “microporos y mesoporos”. Aparte de la ajustabilidad de sus poros en diámetro y la gran superficie, estos materiales ofrecen alta estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica, así como la facilidad de modificación de las propiedades de superficie mediante la incorporación de heteroátomos como Al, B, Ti, V, y Monoligandos orgánicos según Sonwane, (2000).

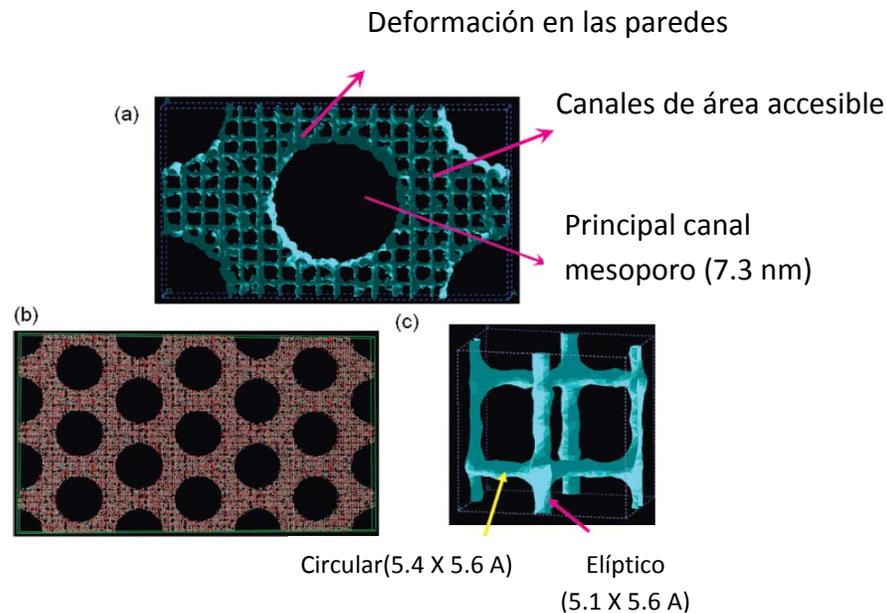


Figura 6.- Superficies cónicas donde se hace la simulación de la deformación de la estructura debida a las distintas operaciones las cuales dañan irreversiblemente el alimento, (b) y (c) .- La microestructura de compuestos con estructura homogénea.

En la figura 6 se muestran los canales formados en la microestructura de los alimentos, se aprecia en la figura (a) el daño que puede ser causado en la microestructura del alimento y cómo esto disminuye

su porosidad y también la superficie disponible para la interacción de los constituyentes con el agua y demás componentes, esto recae en lo que se conoce como histéresis.

La figura (b) muestra la homogeneidad de los poros, vista verticalmente y correspondiente a los mesoporos.

La figura (c) muestra cómo está formada la estructura de los microporos, su tamaño y conformación espacial.

1.5.2 Cálculo del contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos

Conocer y entender la cinética del proceso de sorción resulta crucial para diseñar y optimizar la sorción de vapor de agua en los alimentos. El tamaño de los poros del alimento influye en la cinética de sorción porque determina la humedad relativa en la que se forma una resistencia en la boca de los poros, aunado a esto, el efecto de bloqueo de poro no se ha estudiado en alimentos y esta teoría puede explicar cómo se relaciona la cinética de sorción a diferentes humedades relativas con los estados de equilibrio y la estabilidad de los alimentos (Sonwane, 2000).

La adsorción de gases y vapores condensables en los mesoporos de materiales, se caracteriza generalmente por la adsorción de múltiples capas seguidas de una etapa distinta vertical (condensación capilar) en la isoterma esta va acompañada por una histéresis. Sin embargo, estudios de adsorción en nuevos materiales con estructuras bien organizadas de mesoporos han demostrado la ausencia de histéresis de los materiales que tienen tamaño de poro por debajo de un valor crítico. Tales materiales con poros interconectados con una distribución de tamaño mayor muestran un lazo de histéresis con un punto de cierre que es característico de la adsorción. Recientes estudios sugieren la medición del tamaño de poro para que la condensación capilar se produzca, en este punto de llenado de poros y que corresponde con el tamaño crítico por debajo del cual la histéresis no ocurre. Este tamaño crítico es menor y por debajo del cual la condensación es reversible, como se observó en resultados aplicando la teoría de la tensión clásica de Kadlec y Dubinin, (1969); según lo menciona Sonwane y Li, (2005a). La cual se emplea para el llenado de microporos en la condensación del agua para la adsorción y la pérdida de agua en la desorción. En el primer caso, la teoría se aplica a los meniscos cilíndricos que se encuentran formados durante la adsorción, mientras que en el otro caso se aplica al caso del hemisferio que es formado por el agua, durante la desorción (Sonwane, 2000).

El modelo de Dubinin-Radushkevich es hasta hoy el más usado para estudiar el llenado de los poros en la región de los microporos (n_o) (Sonwane, 2000). El modelo actual se usa para en la predicción de la distribución de tamaño de poro, incluso para mezclas binarias.

El modelo Dubinin-Astakhav o Dubinin Radushkevich se rige bajo el concepto de que a cualquier presión de adsorción en poros por debajo de un tamaño crítico, se obtendrá la respectiva presión mediante el volumen de llenado y posteriormente los mesoporos tendrán una región de submonocapa en donde se tendrán bajas presiones. En el caso de la región de múltiples capas tendrán presiones más altas, con poros de tamaño más pequeño que un tamaño particular, la difusión se llevará a cabo por condensación capilar, mientras que los poros más grandes tendrán un espesor de múltiples capas del adsorbato. Esto se muestra en la figura 5.

Por lo antes mencionado, el contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos (n_o) puede obtenerse con la Ecuación de Dubinin-Radushkevich (Fletcher y Thomas, 2000):

$$\log n = \log n_o - B \log^2 \left(\frac{P_v^o}{P_v} \right) \quad \text{Ec. 25}$$

Dónde: n (kg H₂O/100 kg s.s.) es la humedad adsorbida a humedad relativa constante; n_o (kg H₂O/100 kg s.s.) es la humedad adsorbida correspondiente al volumen de microporos, y B es una constante relacionada a la estructura microporosa del adsorbente.

Una clave desconocida en este modelo es el tamaño de microporo crítico por debajo del cual el mecanismo de volumen de llenado existe. Mientras que la IUPAC ha recomendado un límite de 2 nm (diámetro) para conseguir la condensación capilar y la ausencia de histéresis, los estudios recientes de la adsorción en materiales con mesoporos regulares, sugieren que los tamaños reales críticos de poros varían y pueden ser significativamente diferentes, donde los tamaños críticos de poros dependen de numerosos factores tales como el sistema adsorbato-adsorbente y la temperatura.

Bhatia et al., (2000) investigaron el efecto del bloqueo de poro en la dinámica de la adsorción anómala de yodo sobre carbón activado. Sus resultados sugieren que la cinética de sorción está fuertemente influenciada por la formación de una resistencia en la boca de los poros.

El efecto de bloqueo de poro posiblemente permita explicar cómo es afectada la adsorción de vapor de agua por la cinética a diferentes $A_w(s)$ y como puede ser usada para entender el porqué de los alimentos son más estables a una determinada actividad de agua.

Lo anterior podría demostrar que la mínima entropía integral (MEI) ocurre cuando se llenan los microporos del alimento (diámetro < 2 nm); por lo tanto, en estos pequeños poros los efectos estéricos y otros asociados con la proximidad de las paredes del poro (efectos entrópicos) son predominantes y la difusión es controlada por interacciones entre las moléculas del agua y las paredes del poro (Fletcher y Thomas, 2000). Azuara y Beristain (2006) obtuvieron resultados similares al estudiar la adsorción de vapor de agua en cuatro productos de yogurt.

La estabilidad del alimento dependerá de que el agua adsorbida en su superficie interaccione con la matriz polimérica en los sitios más activos, formando una capa protectora contra la oxidación y a la vez, no participando como medio para reacciones de deterioro. Los microporos del alimento terminan de llenarse a una actividad de agua determinada y en ese momento se crea una resistencia en la boca de los poros que disminuye la velocidad de sorción de las moléculas de agua. Al mismo tiempo, comienzan a interactuar con menor energía en la boca del poro las moléculas de agua con otras moléculas de agua, formando una segunda capa con mayor movimiento que incrementa la entropía integral. De todo lo anterior es aceptable suponer que mientras ocurre el llenado de los microporos, la difusión es controlada por interacciones entre las moléculas de agua que se difunden en las paredes del poro; es decir, la adsorción se desarrolla por mecanismos entrópicos y la fuerza impulsora del cambio es la diferencia en la actividad de agua del alimento y la humedad relativa del ambiente. Dentro de los microporos las moléculas de agua se acomodan ordenadamente, por lo que mientras exista volumen de microporos disponible, las moléculas se adsorberán disminuyendo su entropía integral. La MEI se presentará en la humedad relativa o A_w del alimento donde se llenen todos los microporos, y aparecerá inmediatamente después un incremento de la resistencia en la boca de los poros que disminuirá la velocidad de adsorción de vapor de agua (Azuara y Beristain, 2006).

Después de llenar los microporos, las moléculas de agua interactúan con otras moléculas de agua en la boca de los poros y comienzan a llenar los mesoporos ($2 \text{ nm} < \text{diámetro} < 50 \text{ nm}$), donde las fuerzas de superficie y capilaridad controlan la difusión y los macroporos (diámetro $> 50 \text{ nm}$) donde las características del poro afectan muy poco la adsorción, la entropía integral comienza a aumentar y el proceso es controlado por mecanismos entálpicos.

1.6 LA ESPINACA

La espinaca (*Spinacia oleracea*) es una planta anual, de la familia de las *amarantáceas*, subfamilia *quenopodioideáceas*, cultivada como verdura por sus hojas comestibles, grandes y de color verde muy oscuro. Su cultivo se realiza durante todo el año y se puede consumir fresca, cocida o frita. En la actualidad es una de las verduras que más habitualmente se encuentra congelada.

1.6.1 Origen y variedades

Fue cultivada por primera vez en Persia y de ahí deriva su nombre: اسد فناج *Esfenaj*. Los árabes la introdujeron en España hacia el siglo XI y se extendió por toda Europa alrededor del siglo XV.

Las dos variedades de espinacas que se cultivan son:

Variedad de hoja rizada: se suele comercializar fresca. Resiste muy bien el transporte y está adaptada para crecer en invierno.

Variedad de hoja lisa: se comercializa congelada o enlatada y su consumo está más extendido que en el caso de la variedad rizada.

Las espinacas también se pueden clasificar según la época del año en la que se siembran. Las variedades de verano: se siembran en primavera y verano y son las más empleadas. Dentro de este grupo se encuentran la espinaca "Rey de Dinamarca" y la "Cleanleaf".

En cuanto a las variedades de invierno: son de hoja triangular, más gruesas y resistentes que las de verano. Las espinacas más consumidas dentro de este grupo son las espinacas "Broad-Leaved Princkly", "Greenmarket" y "Monnopa".

Así mismo, se comercializan otras variedades de espinaca que se dividen en función del color y la textura de sus hojas. Estas son:

Espinaca "Lagos", de color verde oscuro muy brillante. "Martine", de hojas redondas y color verde muy oscuro. "Tanus", con hojas de color verde brillante y gruesas, además de la variedad "Viroflay", que presenta hojas lisas de color verde.

Carbohidratos	3.6 g
- Azúcares	0.4 g
Grasas	0.4 g
Proteínas	2.9 g
Vitamina A equiv.	469 µg 52%
- β-caroteno	5626 µg 52%
Vitamina C	28 mg 47%
Vitamina E	2 mg 13%
Vitamina K	483 µg 460%
Calcio	99 mg 10%
Hierro	2.7 mg 22%

% CDR diaria para adultos.
Fuente: Base de datos de nutrientes (USDA) 

Cuadro 1.- Valor nutricional de espinaca cruda por cada 100 g.

1.6.2 Características

Forma: Se trata de un conjunto de hojas lisas o rizadas dispuestas en roseta que surgen de un tallo más o menos ramificado.

- Tamaño: El tallo mide unos 15 centímetros de largo y las hojas cerca de 20 centímetros, aunque su tamaño dependerá de la variedad a la que pertenezcan.
- Color: el color de las hojas es verde oscuro y brillante.
- Sabor: ligera acidez, pero agradable.

1.6.3 Propiedades nutritivas

Las espinacas están compuestas en su mayoría por agua. Su contenido de hidratos de carbono y grasas es muy bajo. Aunque tampoco tiene una cantidad muy alta de proteínas, es uno de los vegetales más ricos en este nutrimento. Su contenido en fibra, al igual que ocurre con la gran mayoría de las verduras, es considerable, lo que resulta beneficioso para la salud. Las espinacas destacan por una riqueza en vitaminas y minerales que sobrepasa a las de la mayoría de los vegetales (Casseres, 1980).

En relación con su riqueza vitamínica, las espinacas presentan cantidades elevadas de provitamina A y de vitaminas C y E, todas ellas de acción antioxidante. Asimismo es muy buena fuente de vitaminas del grupo B como folatos, B2, B6 en menor proporción, también se encuentran B3 y B1.

- La provitamina A se transforma en vitamina A conforme el cuerpo la necesita. Dicha vitamina es esencial para la visión, el buen estado de la piel, el cabello, las mucosas, los huesos y para el buen funcionamiento del sistema inmunológico.
- La vitamina C interviene en la formación de colágeno, glóbulos rojos, huesos y dientes, al tiempo que favorece la absorción del hierro de los alimentos y aumenta la resistencia frente las infecciones.
- La vitamina E interviene en la estabilidad de las células sanguíneas y en la fertilidad.
- Los folatos colaboran en la producción de glóbulos rojos y blancos, en la síntesis de material genético y en la formación de anticuerpos del sistema inmunológico.
- La vitamina B2 o Riboflavina se relaciona con la producción de anticuerpos y de glóbulos rojos, interviene en procesos de obtención de energía y en el mantenimiento del tejido epitelial de las mucosas.

- En cuanto a su contenido en minerales, las espinacas son ricas en calcio, hierro, magnesio, potasio, sodio, además de presentar también buenas cantidades de fósforo y yodo. Lo que ocurre es que el calcio es de peor aprovechamiento que el que procede de los lácteos u otros alimentos que son fuente importante de este mineral. Algo similar ocurre con el hierro, cuya absorción es mucho mayor cuando procede de alimentos de origen animal.
- El magnesio se relaciona con el funcionamiento de intestino, nervios y músculos. Además, forma parte de huesos y dientes, mejora la inmunidad y posee un suave efecto laxante.
- El potasio, al igual que el sodio, es un mineral necesario para la transmisión y generación del impulso nervioso y para la actividad muscular normal. Regula también el equilibrio de agua dentro y fuera de la célula.
- De su contenido de sustancias antioxidantes, además de la provitamina A y de las vitaminas C y E, las espinacas son ricas en glutatión, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido beta-cumárico y carotenoides como la luteína y la zeaxantina. Éstos últimos son compuestos muy importantes para la salud de los ojos (Casseres, 1980).

1.6.4 Los antioxidantes

La oxidación de las grasas es la forma de deterioro de los alimentos más importante después de las alteraciones producidas por microorganismos. La reacción de oxidación es una reacción en cadena, es decir, que una vez iniciada, continúa acelerándose hasta la oxidación total de las sustancias sensibles. Con la oxidación, aparecen olores y sabores a rancio, se altera el color y la textura, y desciende el valor nutritivo al perderse algunas vitaminas y ácidos grasos poliinsaturados. Además, los productos formados en la oxidación pueden llegar a ser nocivos para la salud.

Las industrias alimentarias intentan evitar la oxidación de los alimentos mediante diferentes técnicas, como el envasado al vacío o en recipientes opacos, pero también utilizando antioxidantes. La mayoría de los productos grasos tienen sus propios antioxidantes naturales, aunque muchas veces estos se pierden durante el procesado (refinado de los aceites, por ejemplo) pérdida que debe ser compensada. Las grasas vegetales son en general más ricas en sustancias antioxidantes que las animales. También otros ingredientes, como ciertas especias (el romero, por ejemplo), pueden aportar antioxidantes a los alimentos elaborados con ellos. Por otra parte, la tendencia a aumentar la insaturación de las grasas de la dieta como una forma de prevención de las enfermedades coronarias hace más necesario el uso de antioxidantes, ya que las

grasas insaturadas son mucho más sensibles a los fenómenos de oxidación. Los antioxidantes pueden actuar por medio de diferentes mecanismos:

- Deteniendo la reacción en cadena de oxidación de las grasas.
- Eliminando el oxígeno atrapado o disuelto en el producto, o el presente en el espacio que queda sin llenar en los envases, el denominado espacio de cabeza.
- Eliminando las trazas de ciertos metales, como el cobre o el hierro, que facilitan la oxidación (Youngston, 1994).

Los que actúan por los dos primeros mecanismos son los antioxidantes propiamente dichos, mientras que los que actúan de la tercera forma se agrupan en la denominación legal de "sinérgicos de antioxidantes", o más propiamente, de agentes quelantes. Los antioxidantes frenan la reacción de oxidación, pero a costa de destruirse ellos mismos. El resultado es que la utilización de antioxidantes retrasa la alteración oxidativa del alimento, pero no la evita de una forma definitiva. Otros aditivos alimentarios (por ejemplo, los sulfitos) tienen una cierta acción antioxidante, además de la acción primaria para la que específicamente se utilizan (Youngston, 1994).

1.6.4.1 La Vitamina E o tocoferoles

Está formada por un conjunto de líquidos oleosos solubles en los disolventes de las grasas. Existen ocho tipos en total. Tiene una función antioxidante pues evita la oxidación de los ácidos grasos insaturados presentes en las membranas celulares, reduciendo los fenómenos de deterioro. No obstante, todavía no se ha establecido completamente su relación con el retraso en la aparición de tumores y el proceso de envejecimiento de los humanos. En ciertos animales, no en el hombre, su carencia está asociada con alteraciones en el hígado y en el sistema inmunitario; además, puede conducir a la esterilidad. Está presente en los aceites vegetales, en el germen de trigo, en los huevos y en la mantequilla (Youngston, 1994).

2 METODOLOGÍA

2.1 HIPÓTESIS

A medida que disminuye la humedad del alimento las interacciones energéticas relacionadas con la composición química del producto disminuyen, un fenómeno controlado por la entalpía, hasta la etapa de humedades bajas donde los mecanismos de sorción de vapor de agua son función de la microestructura del alimento, una función relacionada con el manejo entrópico del proceso. Se espera que a una actividad de agua de 0.3 a 0.4 en almacenamiento a temperatura ambiente, los microporos del alimento terminen de llenarse, disminuya la velocidad de sorción de las moléculas de agua, y sea esta actividad de agua el punto de contrastación con la entropía mínima integral. Encontrándose el punto de estabilidad máxima en el alimento.

2.2 PROBLEMA

Evaluar el efecto termodinámico (entálpico y entrópico) que se da en el proceso de adsorción de espinacas deshidratadas.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto termodinámico y contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos, en la estructura nanomolecular de espinaca deshidratada, mediante las variaciones de condiciones de almacenamiento como son la temperatura, actividad de agua y presión de vapor, para encontrar el punto de máximo equilibrio termodinámico presente en el proceso de adsorción del alimento.

2.3.2 Objetivos particulares

1. Evaluar el contenido de agua en la monocapa a través de la variación de la temperatura y la humedad relativa del medio, para conocer las curvas de adsorción y sus respectivas presiones de vapor del alimento a las distintas condiciones.
2. Determinar las presiones de vapor del alimento y sus respectivas actividades de agua, mediante la entalpía molar integral y la entropía molar integral para las distintas curvas de adsorción a las distintas temperaturas del medio con el fin de conocer los regímenes termodinámicos en espinaca deshidratada.

3. Desarrollar un gráfico del contenido de humedad correspondiente al volumen de los microporos mediante las humedades adsorbidas y las actividades de agua alcanzadas en los distintos puntos del proceso de adsorción, y así conocer la humedad adsorbida correspondiente al volumen de microporos.

2.4 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.4.1 Control de la materia prima

Las especificaciones de los materiales utilizados para la etapa experimental se muestran a continuación:

- Espinaca: Obtenida del supermercado, la cantidad unitaria para la etapa experimental fue de 0,1 gramos de sólidos secos \pm 0.001 gramos por frasco gerber.

RECIPIENTE ACONDICIONADO PARA EL ALMACENAJE DE ESPINACA DESHIDRATADA A DISTINTAS HUMEDADES RELATIVAS

- Sales de HR especifica: Proporcionadas por UNAM
- Frasco Gerber de 100 -150g: Comprados en el supermercado lavados y llevados a peso constante en estufa a 90°C
- Papel aluminio: Marca Azteca, Comprado en el supermercado, charolas de 2.5 x 2.5 x 0.5 cm, llevado a peso constante en estufa a 90°C
- Rejillas de asbesto: Compradas en tlapalería, apertura de cuadraturas de 0.2 cm, rejillas de soporte de las charolas de aluminio, contenedoras de la espinaca de 12 cm².

2.4.2 Selección de condiciones de almacenamiento

❖ Se realizó la selección pertinente de las sales que proporcionaron las propiedades ambientales de Humedad Relativa para la espinaca deshidratada.

Cuadro 2.- HR de distintas sales saturadas a temperatura de 23 \pm 2°C

Sal	HR	Saturación (g / 5g en agua)
Nitrato de Potasio KNO ₃	94.62	1.4
Sulfato de zinc ZnSO ₄ . 7H ₂ O	89	1.835
Cromato de potasio K ₂ CrO ₄	85.86	1.97
Cloruro de sodio NaCl	75.47	1.325
Dicromato de sodio Na ₂ CrO ₇ . H ₂ O	52	3.195
Nitrato de zinc Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	42	2.5
Cloruro de calcio CaCl ₂	31	2.305
Cloruro de litio LiCl	15	2.295

Cloruro de Bario BaCl_2	91.03
Sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	91.34
Sulfato de Litio Li_2SO_4	84.22
Bromuro de Sodio NaBr	59.14
Cloruro de magnesio MgCl_2	33.47

Referencia.-Index merk y CRC Handbook of Chemistry and Physics 69 edición.

Las condiciones de saturación de las sales a temperatura ambiente, fueron adquiridas como se presenta en la tabla antes mostrada, de donde fueron seleccionadas las sales utilizadas, mientras que la técnica fue propuesta por Lang, (1981). Las sales fueron seleccionadas de acuerdo a su disponibilidad en el laboratorio.

❖ Se procedió a desecar una cantidad determinada de espinaca con la ayuda de un desecador y la termobalanza (OHAUS-MB45, Equipar).

- Desecador con sales (sulfato de calcio anhidro) 97% CaSO_4 , 3% COCl_2

- 1.-Se introdujo la sal dentro del desecador.
- 2.-Se esperaron 2 días para que las condiciones del desecador fueran las favorables.
- 3.- Se introdujo la muestra de espinaca a desecar.

- Termobalanza (OHAUS-MB45, Equipar)

1. Se calibró el equipo mediante el movimiento de perillas hasta que el equipo fuese estable.
2. Se colocó la muestra de espinaca lavada y seca en el recipiente con la mitad de su capacidad de muestra.
3. Se tomó el valor cuando la diferencia de peso de las muestras fue menor a 0.001g.
4. Se retiró la muestra del equipo e introdujo dentro de un desecador.

NOTA: Para alcanzar un contenido de humedad constante en la espinaca desecada, se usó la termobalanza y se consideró que se alcanzaba con este equipo, el 0% de humedad.

❖ Se realizó la preparación de las sales disueltas en agua y durante varios días se tomó la medición del aumento de masa en espinaca, siendo esto necesario para alcanzar las Humedades Relativas y como tal, de equilibrio sobre espinaca seca, alcanzadas por las sales. Se consideró que el equilibrio fue supuesto cuando la variación del peso de la espinaca fue menor a 0.001 g.

Se determinó que la ganancia de agua a las distintas condiciones de saturación dadas por la HR de las sales, se alcanzaba tras los 5 días de almacén.

❖ Con base en los resultados obtenidos, se eligieron las mejores condiciones y estructura adecuada para el almacenamiento, la toma de datos y medición de la masa de espinaca desecada. Debajo se muestra el cuadro correspondiente a las sales seleccionadas para las condiciones de humedad relativa en los frascos con espinaca, y así determinar la adsorción de vapor de agua por parte de la espinaca.

Cuadro 3.- Sales que proporcionaron las humedades relativas “de equilibrio” en espinaca.

Sal	HR	Saturación g / 5g en agua
Nitrato de Potasio KNO_3	94.62	1.4
Sulfato de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	89	1.835
Cromato de potasio K_2CrO_4	85.86	1.97
Cloruro de sodio $NaCl$	75.47	1.325
Dicromato de sodio $Na_2CrO_7 \cdot H_2O$	52	3.195
Nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	42	2.5
Cloruro de calcio $CaCl_2$	31	2.305
Cloruro de litio $LiCl$	15	2.295

A continuación se muestra el diagrama de bloques de la secuencia establecida para la obtención de los valores de ganancia de agua en el proceso de adsorción de la espinaca deshidratada.

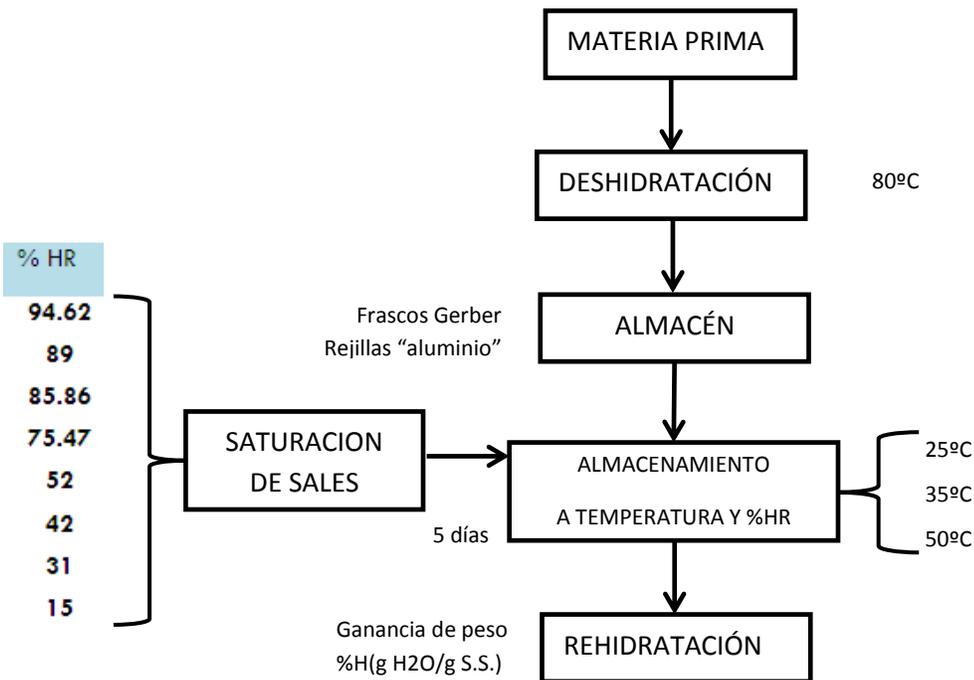


Figura 7.- Diagrama de bloques en la determinación de la ganancia de humedad de la espinaca desecada.

En este diagrama de bloques se muestran de manera esquemática, las operaciones sintetizadas para la obtención de los parámetros para las curvas de adsorción, valores necesarios como variables en posteriores cálculos. Se pesó una cantidad de espinaca desecada, sobre papel aluminio llevado a peso constante. Se colocó una concentración determinada de sal saturada con agua, en un frasco, dentro del cual se situó la espinaca en el papel aluminio sobre una rejilla elaborada manualmente. Se introdujeron los frascos a la estufa por 5 días con las condiciones de temperatura constante establecidas, se retiraron los frascos una vez que fue determinada repetidas veces la ganancia de peso y hasta que concluyó la variación de peso en la espinaca rehidratada.

Los valores obtenidos de ganancia de humedad, se muestran en las páginas 60 a 63 de acuerdo a la temperatura de almacenaje y condición de HR dada por cada una de las respectivas sales.

2.4.3 Determinación de curvas de adsorción

Las isothermas de adsorción experimentales para la espinaca, se observan mediante el grafico que muestra el porcentaje de ganancia de humedad “%H”, en función de la HR del ambiente proporcionada por cada una de las sales saturadas. Mientras que para el cálculo de las isothermas de adsorción para el modelo matemático Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB), se requiere de la determinación de valores específicos, los cuales se muestran a continuación.

$$u = \frac{u_m c k a_w}{(1 - k a_w) [1 + (c - 1) k a_w]} \quad \text{Ec. 26}$$

Dónde el valor u corresponde al contenido de agua (g de H₂O/g S.S.). Valores propios a los cálculos de %H a las diferentes condiciones de HR y temperaturas de almacenamiento. u_m es el contenido de agua en la monocapa y “k y c” son constantes de GAB.

Estos tres últimos valores, se obtienen de la aplicación de la ecuación, mediante regresión no lineal partiendo de la expresión directa de la isoterma GAB, a través de un programa ofrecido por la paquetería Excel llamado Solver, dentro del cual se introdujeron las constantes y se seleccionó que llegara al valor mínimo de la sumatoria de los %H mediante la variación de las constantes.

Establecer objetivo; expresa el mínimo valor numérico posible, se obtiene al realizar la sumatoria de:

Una vez realizada la sumatoria esta respectiva celda se coloca como parámetro de "Establecer objetivo".

Cambiando las celdas de las variables; expresa las tres constantes k , c y u_n , que se introducen a la ecuación en Excel dándoles un valor arbitrario a las tres, de "1". Esto significa que el programa variara cada una de las constantes hasta que encuentre el mínimo valor posible para la celda de "Establecer Objetivo".

Paso final "Resolver".

Figura 8.- Programa Solver. En él se muestra la forma en la que los valores son introducidos al programa.

NOTA: El concepto del método, sus alcances, forma de operación y restricciones serán mostradas en el anexo.

En las páginas 65 y 66 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes cálculos de isothermas de adsorción, experimentalmente y mediante el modelo matemático de GAB descritos con anterioridad, cabe mencionar, que estos valores fueron analizados con un criterio estadístico para observar el ajuste del modelo GAB, "porcentaje de desviación media relativa (Azura, y Beristain, 2006).

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Me_i - Mc_i|}{Me_i} \quad \text{Ec. 27}$$

Dónde: Me_i y Mc_i son el contenido de humedad experimental y el calculado con el modelo de GAB, respectivamente, y N es el número de datos experimentales. El modelo es aceptable si $P\%$ es menor a 10.

2.4.4 Determinación de propiedades termodinámicas en el proceso de adsorción de espinaca

Para la resolución del objetivo 2, se requirieron algunas ecuaciones termodinámicas para la predicción de la adsorción en espinaca, estas ecuaciones requerían entre sus variables; la A_w de almacenamiento y la respectiva $P(\text{atm})$ “Presión de vapor del alimento”, la “ T ” temperatura de almacenamiento. También se requerirán valores de la $P_0(\text{atm})$ “Presión de vapor del agua pura a la temperatura “ T ” de almacenamiento”, la $H_v^0(T)$ (Cal/mol) que es el calor de condensación del agua pura, y R (Cal/Kmol), que es la constante de los gases, entre otros valores.

A continuación se presentará el desglose de la metodología que se llevó a cabo para la obtención de resultados correspondientes al objetivo 2.

Con los datos obtenidos para las isotermas de GAB, se determinaron más parámetros de A_w mediante la aplicación de las ecuaciones y la iteración de los valores de A_w correspondientes a un $\%H_{GAB}$, ya que estos valores de A_w intervienen en la determinación de las presiones de vapor del alimento a temperatura de almacén, y este corresponde a $P = A_w * P_0$.

Para el cálculo del $\Delta H_s(T)$ (Kcal/mol), que es el calor molar integral de sorción se utilizó la ecuación 16 según Apostolopoulos, (1990):

$$P = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{Const.} \quad \text{Ec. 16}$$

Dónde: la sustancia adsorbida es agua; P (atm.) es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente; (T) es la Temperatura en Kelvin, $\Delta H_s(T)$ (Kcal/mol) es el calor molar integral de sorción, y $H_v^0(T)$ (KCal/mol), es el calor de condensación del agua pura, R es la constante de los gases. Valores que podrán ser observados en las páginas 67 a 73.

Según Azuara y Beristain, (2006), el valor de la entalpía molar integral, puede calcularse con los datos antes obtenidos de la ecuación 16 y ésta, está dada por la siguiente ecuación:

$$(\Delta H_{int})_T = \left(\frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) H_v^0(T) \quad \text{Ec. 17}$$

El cálculo de la entalpía molar integral $(\Delta H_{int})_T$ (Kcal/mol) como ya se mencionó, es un cálculo correctivo

del calor molar integral y este se llevó a cabo con los valores obtenidos para el calor molar integral de sorción (calor isostérico).

Para obtener los valores de la entropía molar integral correspondientes al periodo de adsorción en espinaca deshidratada, se requirió del cálculo de la energía libre de Gibbs, cuyos valores pudieron determinarse con el uso de la siguiente ecuación, según (Apostolopoulos, 1990):

$$\Delta G_s = R \ln \frac{P}{P_0} = R \ln A_w \quad \text{Ec. 19}$$

Dónde: P (atm) es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente; P_0 (atm) es la presión de vapor del agua pura; (T) es la Temperatura en Kelvin, ΔG_s (Kcal/mol) es la energía libre del alimento seco durante la adsorción, R es la constante de los gases y A_w es la actividad del agua del alimento a las condiciones de almacenamiento. Los resultados obtenidos a cada temperatura de almacenaje, serán mostrados en las páginas 71 y 72.

El cálculo de la entropía mínima integral, se obtiene con los valores obtenidos de; ΔG_s y la $(\Delta H_{int})_T$, junto con la ecuación de Hill y col. (1951) y Apostolopoulos, D. (1990), se puede estimar los cambios en la entropía molar integral $(\Delta S_{int})_T$:

$$(\Delta S_{int})_T = \frac{(\Delta H_{int})_T - \Delta G_s}{T} \quad \text{Ec. 22}$$

Una vez obtenido este valor, se procede a verificar si existe compensación entalpía-entropía, de la cual los valores de $(\Delta H_{int})_T$ y $(\Delta S_{int})_T$ pueden correlacionarse con la ley de compensación (Beristain, 1996):

$$(\Delta H_{int})_T = T_B (\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad \text{Ec. 23}$$

Dónde: T_B (K) es la temperatura isocinética, y ΔG_B (J/mol) es el valor de la energía libre de Gibbs a la temperatura T_B . En la ecuación ΔG_B (J/mol) corresponde simplemente a la intersección cuando el valor de $(\Delta H_{int})_T=0$. La principal relación es la T_B , que tiene el significado físico de temperatura de equilibrio.

El estudio y análisis de resultados de la gráfica serán mostradas en un apartado especial, mostrado en las páginas 73 a 75.

Para verificar el comportamiento termodinámico en el alimento, se requiere de la medición de la temperatura media armónica “ T_{hm} ” y comparar este valor con la T_B temperatura isocinetica.

La T_{hm} se calcula por la siguiente ecuación:

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_1^N (1/T)} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde: N es el numero de isotermas y T es la temperaturas controladas en Kelvin.

Resultados son mostrados en las páginas 74 y 75.

2.2.4 Determinación de volumen de llenado de microporos de la espinaca

Para efectuar las mediciones correspondientes al objetivo 3, se requirió conocer las ganancias de humedad obtenidas por la ecuación GAB y de las distintas A_w que contenían los alimentos en las distintas condiciones de almacenamiento. Donde para el cálculo de la humedad correspondiente al volumen de microporos se requirió del grafico que representa la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Fletcher y Thomas, 2000):

$$\log n = \log n_o - B \log^2 \left(\frac{P_v^o}{P_v} \right) \quad \text{Ec. 25}$$

Donde: n (g H_2O /g S.S.) es la humedad adsorbida a humedad relativa constante; n_o (g H_2O /g S.S.) es la humedad adsorbida correspondiente al volumen de microporos, y B es una constante relacionada a la estructura microporosa del adsorbente.

El valor correspondiente a la humedad adsorbida para el volumen de microporos, se obtiene de la pendiente de la regresión lineal de los valores contenidos en la ecuación Dubinin-Radushkevich y estos valores y sus respectivos resultados se muestran en el cuadro 15, en el que se pueden apreciar los valores pertinentes al cálculo del volumen de llenado de microporos, como se mencionó con anterioridad, también se observan los valores de la pendiente y la ordenada al origen; la pendiente corresponde al volumen máximo de llenado de microporos. Las tres ecuaciones muestran un coeficiente de correlación lineal cuadrático, aceptable, mientras que en los valores correspondientes a los 35°C y 50°C este índice indica que se tuvieron ligeras desviaciones los resultados. Para las tres temperaturas, se alcanza un %H parecido. El análisis de estos resultados se mostrara en las páginas 76 a 78.

3 Resultados y discusión

3.1 Determinación de curvas de adsorción.

De acuerdo a las condiciones de almacenamiento seleccionadas, se realizó la rehidratación de espinaca, de las cuales se determinó la ganancia en peso, condiciones esenciales para la realización de este trabajo y las cuales se muestran a continuación.

Cuadro 4.- Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 25°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.

25°C						TRATAMIENTO ESTADÍSTICO			
HR de la Sal	Papel (g)	Espinaca deshidratada (gS.S.)	Total papel + espin (g)	Masa a los 5 días (g)	Ganancia de agua (gH ₂ O)	Media de ganancia Agua (gH ₂ O)	Media espinaca deshidratada (gS.S.)	D.S.	C.V.
KNO₃ 93.6%	0,0449	0,1043	0,1492	0,2163	0,0671	0,0640	0,1042	0,004293	0,0670784
	0,0522	0,1045	0,1567	0,2158	0,0591		%H(gH ₂ O/gS.S.)	61,4400	
	0,0447	0,1037	0,1484	0,2142	0,0658				
ZnSO₄ 89.0%	0,0449	0,1140	0,1589	0,2036	0,0447	0,0590	0,1062	0,0143503	0,2432248
	0,0459	0,1036	0,1495	0,2229	0,0734		%H(gH ₂ O/gS.S.)	55,5730	
	0,0479	0,1009	0,1488	0,2077	0,0589				
K₂CrO₄ 85.86%	0,0504	0,1125	0,1629	0,1929	0,0300	0,0301	0,1076	5E-05	0,0016639
	0,0472	0,1027	0,1499	0,18	0,0301		%H(gH ₂ O/gS.S.)	36,2453	
	0,0488	0,1076	0,1564	0,18645	0,03005				
NaCl 75.0%	0,085	0,1144	0,1994	0,2161	0,0167	0,0176	0,1077	0,0008544	0,0484766
	0,1208	0,108	0,2288	0,2462	0,0174		%H(gH ₂ O/gS.S.)	16,3649	
	0,0408	0,1008	0,1416	0,16	0,0184				
Na₂Cr₂O₇ 52.0%	0,0763	0,1016821	0,1780	0,1906	0,0126	0,0157	0,1018	0,0045514	0,2900736
	0,1098	0,1065566	0,2164	0,2379	0,0215		%H(gH ₂ O/gS.S.)	15,4114	
	0,0483	0,0954	0,1437	0,1553	0,0116				
CaCl₂ 28.6%	0,1187	0,1010971	0,2198	0,2354	0,0156	0,0150	0,1015	0,0021673	0,1444666
	0,0785	0,1089938	0,1875	0,2048	0,0173		%H(gH ₂ O/gS.S.)	14,7808	
	0,044	0,0979	0,1419	0,154	0,0121				
LiCl 11.25%	0,0753	0,1032419	0,1785	0,1795	0,0010	0,0014	0,1025	0,0004164	0,301114
	0,0952	0,1006097	0,1958	0,1976	0,0018		%H(gH ₂ O/gS.S.)	1,34928	
	0,0431	0,1036	0,1467	0,1481	0,0014				

Como se puede apreciar en el cuadro 4, se encuentran del lado izquierdo las distintas sales que nos proporcionaron la Humedad Relativa dentro de los frascos, cada repetición de los datos por triplicado para cada sal fue separada por las líneas. Se muestran las masas en gramos, de cada uno de los materiales

indicados en la parte superior. En la parte superior derecha se indica el tratamiento estadístico que se realizó y debajo de estas columnas se muestran los resultados de los valores obtenidos en las columnas previas. Se puede observar que a medida que disminuye la humedad relativa dada por las sales, disminuye el porcentaje de ganancia de humedad “%H”, esto como resultado de la humedad de equilibrio en el ambiente. De los resultados obtenidos para la ganancia de humedad, se determinaron su Desviación Estándar y Coeficientes de Variación.

Cuadro 5.- Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 35°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.

35°C						TRATAMIENTO ESTADÍSTICO			
HR de la Sal	Papel (g)	Espinaca deshidratada (gS.S.)	Total papel + espin (g)	Masa a los 5 días (g)	Ganancia de agua (gH ₂ O)	Media de ganancia Agua (gH ₂ O)	Media espinaca deshidratada (gS.S.)	D.S.	C.V.
KNO ₃ 93.6%	0,0735	0,0878	0,1613	0,21255	0,05125	0,0513	0,0878	0,00455	0,0887805
	0,0461	0,1035	0,1496	0,1963	0,0467		%H(gH ₂ O/gS.S.)	58,3713	
	0,1009	0,0721	0,1730	0,2288	0,0558				
ZnSO ₄ 89.0%	0,0651	0,0701	0,1352	0,1849	0,0497	0,0446	0,0920	0,0012728	0,0285166
	0,0493	0,1087	0,1580	0,1992	0,0412		%H(gH ₂ O/gS.S.)	48,5144	
	0,0303	0,0972	0,1275	0,1705	0,0430				
K ₂ CrO ₄ 85.86%	0,0704	0,0681	0,1385	0,1714	0,0329	0,0298	0,0916	0,002192	0,0735581
	0,0476	0,1150	0,1626	0,1893	0,0267		%H(gH ₂ O/gS.S.)	34,1968	
	0,059	0,09155	0,15055	0,18035	0,0298				
NaCl 75.0%	0,0736	0,1065	0,1801	0,2048	0,0247	0,0214	0,1054	0,0018385	0,0860442
	0,0493	0,1033	0,1526	0,1710	0,0184		%H(gH ₂ O/gS.S.)	20,2655	
	0,0334	0,1065	0,1399	0,1609	0,0210				
Na ₂ Cr ₂ O ₇ 52.0%	0,0813	0,1041	0,1854	0,1955	0,0101	0,0102	0,0967	0,0011136	0,1091719
	0,0794	0,105	0,1844	0,1931	0,0087		%H(gH ₂ O/gS.S.)	10,5508	
	0,0789	0,0723	0,1512	0,1621	0,0109				
CaCl ₂ 28.6%	0,0759	0,1039243	0,1798	0,1843	0,0045	0,0042	0,1036	0,0011998	0,284971
	0,088	0,0992448	0,1872	0,1925	0,0053		%H(gH ₂ O/gS.S.)	4,0643	
	0,0672	0,1076	0,1748	0,1777	0,0029				
LiCl 11.25%	0,0915	0,1264445	0,2179	0,2215	0,0036	0,0027	0,1131	0,0007554	0,2813132
	0,0515	0,1115	0,1630	0,1653	0,0023		%H(gH ₂ O/gS.S.)	2,37383	
	0,0463	0,1014	0,1477	0,1499	0,0022				

En el cuadro 5 se pueden observar los resultados para la temperatura de almacenamiento de 35°C, se muestra la misma secuencia descrita en el cuadro anterior y el siguiente y como dato particular, se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura de almacenamiento, disminuye el porcentaje de la ganancia de agua.

Cuadro 6.- Resultado de la masa de los constituyentes en almacenamiento a 50°C realizado por triplicado, y su respectivo tratamiento estadístico para cada HR de sal referente.

50°C						TRATAMIENTO ESTADÍSTICO			
HR de la Sal	Papel	Espinaca deshidratada (gS.S.)	Total papel + espinaca	Masa a los 5 días	Ganancia de agua (gH ₂ O)	Media de ganancia Agua (gH ₂ O)	Media espinaca deshidratada (gS.S.)	D.S.	C.V.
KNO ₃ 93.6%	0,1408	0,1007	0,2415	0,2928	0,0513	0,0513	0,1007	0,0012583	0,0245284
	0,1423	0,1022	0,2430	0,2943	0,0528				
	0,1398	0,0997	0,2405	0,2918	0,0503		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
ZnSO ₄ 89.0%	0,0493	0,1087	0,1580	0,1992	0,0412	0,0412	0,1087	0,0015	0,0364078
	0,0508	0,1102	0,1595	0,2007	0,0427				
	0,0478	0,1072	0,1565	0,1977	0,0397		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
K ₂ CrO ₄ 85.86%	0,0369	0,0998	0,1367	0,1733	0,0366	0,0348	0,0993	0,0018	0,0517241
	0,0447	0,0987	0,1434	0,1764	0,0330				
	0,0408	0,0993	0,1401	0,1749	0,0348		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
NaCl 75.0%	0,1207	0,1362	0,2569	0,2799	0,0230	0,0207	0,1130	0,0012021	0,0580716
	0,0561	0,1019	0,1580	0,1747	0,0167				
	0,0493	0,1033	0,1526	0,1710	0,0184		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
Na ₂ Cr ₂ O ₇ 52.0%	0,0450	0,1010	0,1460	0,1552	0,0092	0,0093	0,1007	0,0025515	0,2743516
	0,0574	0,1009	0,1583	0,1702	0,0119				
	0,0457	0,1003	0,1460	0,1528	0,0068		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
CaCl ₂ 28.6%	0,0756	0,0993	0,1749	0,1792	0,0043	0,0053	0,1053	0,0016197	0,3036883
	0,0894	0,1084	0,1978	0,2023	0,0045				
	0,0381	0,1083	0,1464	0,1536	0,0072		%H(gH ₂ O/gS.S.)		
LiCl 11.25%	0,0504	0,1132	0,1636	0,1672	0,0036	0,0029	0,1062	0,0007	0,2413793
	0,0511	0,0992	0,1503	0,1525	0,0022				
	0,0508	0,1062	0,1570	0,1599	0,0029		%H(gH ₂ O/gS.S.)		

En el cuadro 6 se pueden observar los resultados para la temperatura de almacenamiento de 50°C, en el cuadro se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura de almacenamiento, disminuye el porcentaje de la ganancia de agua.

Para la resolución del objetivo particular 1, se ocuparon los valores obtenidos de porcentajes de ganancia de humedad “%H”, los cuales fueron mostrados en los cuadros 4, 5, 6. Se requirió además para el uso de las ecuaciones la medición de la Aw, la cual se llevó a cabo con el equipo (Higrómetro de Punto de Rocío AquaLab Mod. CX-2.), el cual utiliza la técnica de punto de rocío en espejo frío, donde un espejo dentro de la cámara se calienta y enfría repetidamente mientras se forma el punto de rocío del agua, la cual posteriormente se evapora.

Cuadro 7.- Resultado del promedio de la medición de las actividades de agua “Aw” a las distintas temperaturas de almacenamiento y respectivas sales saturadas, para la adsorción de espinaca.

%HR de Sal	Aw		
	25°C	35°C	50°C
94.62	0,901	0,857	0,848
89	0,8650	0,823	0,8
85.86	0,8400	0,838	0,83
75.47	0,7230	0,721	0,72
52	0,6690	0,669	0,602
42	0,6670	0,607	0,599
31	0,2700	0,244	0,192

En el cuadro 7 se puede observar que mientras disminuye el porcentaje de Humedad Relativa, la actividad de agua disminuye progresivamente. También se observa que conforme aumentó la temperatura de almacenamiento, la Aw presente para la espinaca deshidratada tuvo un decremento en su valor, que en la figura 9, es representativa del cambio de humedad “%H(gH₂O/gS.S.)” con respecto a la HR proporcionada por cada una de las sales saturadas a la temperatura de almacenamiento correspondiente.

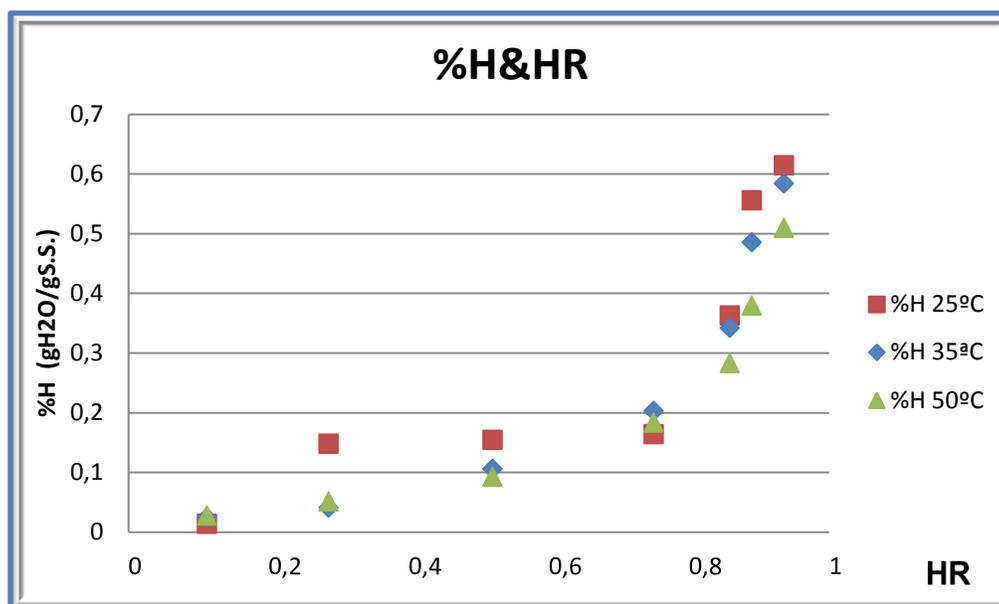


Figura 9.- Promedio de la medición de las actividades de agua “Aw” a las distintas temperaturas de almacenamiento y respectivas sales saturadas, para la adsorción de espinaca.

En la Figura 9, se puede apreciar que la isoterma de adsorción a los 25°C marcada con cuadrados, presenta los mayores valores de %H, seguida de la isoterma de adsorción con una temperatura de almacenamiento de 35°C y la que presentaba los valores menores fue la isoterma a los 50°C. Éste comportamiento se debe a que a medida que se incrementa la temperatura ambiental, se incrementan los movimientos moleculares y como tal, la energía necesaria para superar la presión de vapor en el ambiente y el cambio de fase del líquido. Las tres graficas muestran una isoterma del tipo 4, la cual indica la adsorción por un sólido hidrófilo “hinchable”, hasta que se alcanza el máximo de sitios de hidratación. Los parámetros antes mencionados fueron ajustados mediante el modelo de GAB, el cual será mostrado a continuación.

Cuadro 8.- Aw proporcionada por cada una de las sales y su respectivo porcentaje de ganancia de humedad experimental según la ecuación de GAB.

25°C (gH20/gS.S.)			35°C (gH20/gS.S.)			50°C (gH20/gS.S.)		
Aw	%H	%H _{gab}	Aw	%H	%H _{gab}	Aw	%H	%H _{gab}
0,901	61,44	63,915	0,857	58,3713	55,4387	0,848	50,9434	46,2148
0,8650	55,573	48,2551	0,823	48,5145	39,3903	0,8	37,9025	30,6556
0,8400	36,2454	40,2812	0,838	34,1969	45,5434	0,83	28,2841	39,2776
0,7230	16,3649	19,2873	0,721	20,2656	17,227	0,72	18,3186	17,4189
0,6690	15,4114	14,2977	0,669	10,5508	12,1141	0,602	9,2323	8,70974
0,6670	14,7809	14,1448	0,607	4,0644	8,25397	0,599	5,0633	8,56854
0,2700	1,34929	1,83146	0,244	2,3738	1,04929	0,192	2,7307	0,89374

Los datos del cuadro 8, antes mostrado, son el resultado de los valores de ganancia de humedad para la espinaca deshidratada, cada columna muestra un valor en particular y se puede apreciar la comparación entre los resultados según $\% H_{GAB}$ o $\% H$ obtenida de manera experimental.

Los valores de la ganancia de agua según la isoterma de GAB son mostrados en la figura 10, en la cual se observan las tres isotermas ajustadas con el modelo de GAB, estas muestran una tendencia similar, mientras que a elevadas Aw, la isoterma de GAB para los 25°C muestra un menor porcentaje de ganancia de Humedad “%H”, que representa la etapa de absorción en el alimento. Mientras tanto la isoterma de GAB para los 35°C muestra el mayor porcentaje de ganancia de Humedad “%H”, y el valor a los 50°C, mostro un valor intermedio.

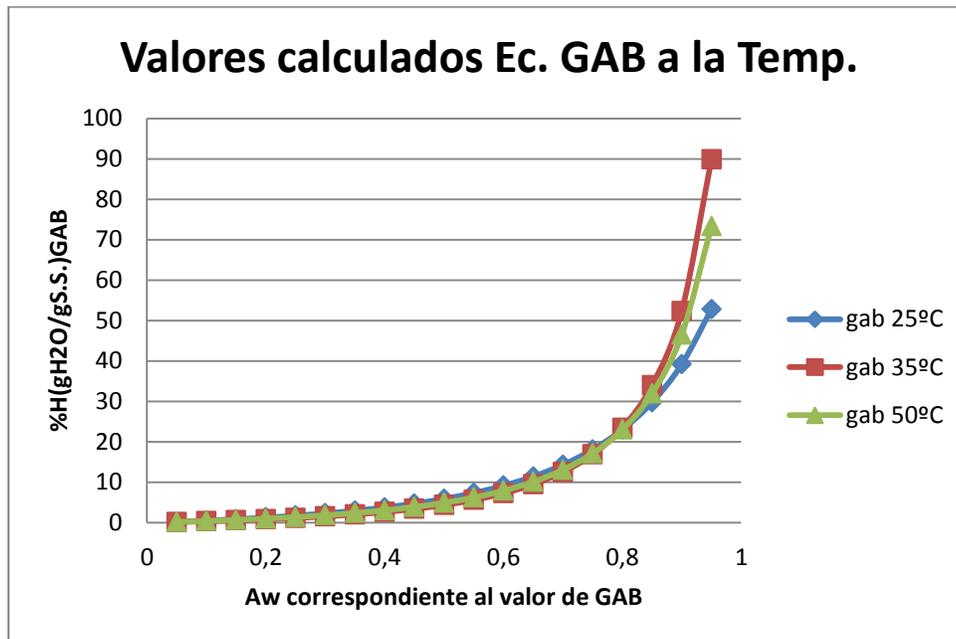


Figura 10.- Aw proporcionada por cada una de las sales y su respectivo porcentaje de ganancia de humedad experimental y según la ecuación de GAB.

Lo antes descrito puede tener varios posibles efectos, como son; una vez que se disminuye la temperatura de almacenamiento para llevar a cabo las pesadas del producto, el agua ambiental tenderá a condensar sobre el producto, aumentando así su %H, la variedad de espinacas puede influir en estos valores ya que Gabas, (2002) postula que el cruce de isothermas en alimentos a altas Aw, puede ser resultado del contenido de monosacáridos que se están disolviendo. Mientras que el tratamiento térmico previo, afecta la cantidad de agua absorbida y el agua retenida en el alimento, al aumentar el tamaño de poro y disminuir la resistencia al flujo de aire hacia el exterior.

En seguida se mostraran los valores de las constantes de GAB para cada temperatura de almacenamiento en los cuales se observó que el *P%* para cada una de las temperaturas de almacenamiento es aceptable.

Cuadro 9.- Resultados para las constantes obtenidas en la ganancia de humedad según la ecuación de GAB, con respecto a la temperatura.

	ALMACENAMIENTO		
	25°C	35°C	50°C
k	0,8595	0,9758	0,9909
c	0,0351	0,0944	0,2522
u_m	133,9566	27,8686	12,9345
%P	6,2900	8,0640	0,2640

3.1.1 Discusión referente a las curvas de adsorción.

En el proceso de adsorción de espinaca deshidratada, si se crearon las condiciones de humedad relativa adecuadas para la determinación de las actividades de agua y presiones de vapor en el alimento en el proceso de adsorción, ya que se demostró que la espinaca presenta una isoterma de adsorción del tipo 4 “característica de alimentos” según la clasificación de BET, mientras que la correlación de la isoterma de GAB arrojó datos confiables de los cuales, Kaymak-Ertekin, (2004) tuvo resultados similares en diversos tipos de alimentos. Este tipo de tratamiento además de mostrar un vínculo con la medición de propiedades termodinámicas, nos puede dar una proyección del cómo afectan las condiciones atmosféricas a los distintos tipos de productos, el conocimiento del efecto que se produce durante la adsorción, y el mecanismo de interacción del agua u otro adsorbato con los constituyentes del alimento.

Por otra parte, se corroboró la seriedad de los resultados obtenidos mediante el porcentaje de desviación media relativa según Azuara y Beristain, (2006) en los cuales se encontraron valores satisfactorios de desviación media relativa, estos presentan un % *P* menor a 10%. Los resultados son mostrados en el cuadro 9, mientras que el menor porcentaje de desviación media relativa, se dio para la temperatura de 50°C.

3.2 Determinación de propiedades termodinámicas en el proceso de adsorción de espinaca.

Para la determinación de las propiedades termodinámicas según la secuencia descrita, se establecieron los valores de las constantes requeridas, las cuales son mostradas en los cuadros subsecuentes.

Cuadro 10.- Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

	P_0 (atm)	T ° K	1/T	H_v^0 (T)(KCal/mol)	R (Cal/Kmol)
25°C	0,03	298,15	0,00335402	0,00045099	1,986
35°C	0,06	308,15	0,00324517	0,00063083	
50°C	0,12	323,15	0,00309454	0,00090061	

Cuadro 11.- Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

25°C			35°C			50°C		
Aw	P(atm)	- Ln P	Aw	P(atm)	- Ln P	Aw	P(atm)	- Ln P
0,1032	0,003096	5,7776	0,1456	0,0087	4,7403	0,1235	0,0148	4,2117
0,1790	0,0053	5,2269	0,2380	0,0142	4,2488	0,2091	0,0250	3,6852
0,2095	0,0062	5,0695	0,2717	0,0163	4,1164	0,2414	0,0289	3,5411
0,2380	0,0071	4,9420	0,3020	0,0181	4,0107	0,2712	0,0325	3,4251
0,3061	0,0091	4,6904	0,3732	0,0223	3,7990	0,3629	0,0435	3,1338
0,3600	0,0108	4,5282	0,4259	0,0255	3,6669	0,3978	0,0477	3,0420
0,4615	0,0138	4,2798	0,5199	0,0311	3,4675	0,5000	0,0600	2,8134
0,6008	0,0180	4,0160	0,6390	0,0383	3,2612	0,6279	0,0753	2,5856
0,7294	0,0218	3,8220	0,7415	0,0444	3,1123	0,7410	0,0889	2,4198
0,7669	0,0230	3,7718	0,7705	0,0462	3,0741	0,7730	0,0927	2,3777
0,7961	0,0238	3,7345	0,7926	0,0475	3,0458	0,7972	0,0956	2,3468
0,8390	0,0251	3,6820	0,8246	0,0494	3,0061	0,8321	0,0998	2,3040
0,8700	0,0261	3,6458	0,8472	0,0508	2,9792	0,8563	0,1027	2,2753
0,8932	0,0267	3,6194	0,8642	0,0518	2,9593	0,8741	0,1048	2,2547

En el cuadro 11 se muestran los datos correspondientes al cálculo del calor molar integral o calor isostérico, y los datos necesarios para el gráfico $-\ln(P)$ vs $(1/T)$, mediante las tres distintas presiones de vapor del agua pura a sus tres inversos de la temperaturas de almacenamiento se puede obtener una línea recta de donde la pendiente es el calor isostérico o calor molar integral de sorción. Estos resultados serán mostrados a continuación.

En base a la secuencia llevada a cabo, se procederá a realizar el análisis minucioso de las distintas propiedades medidas en el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

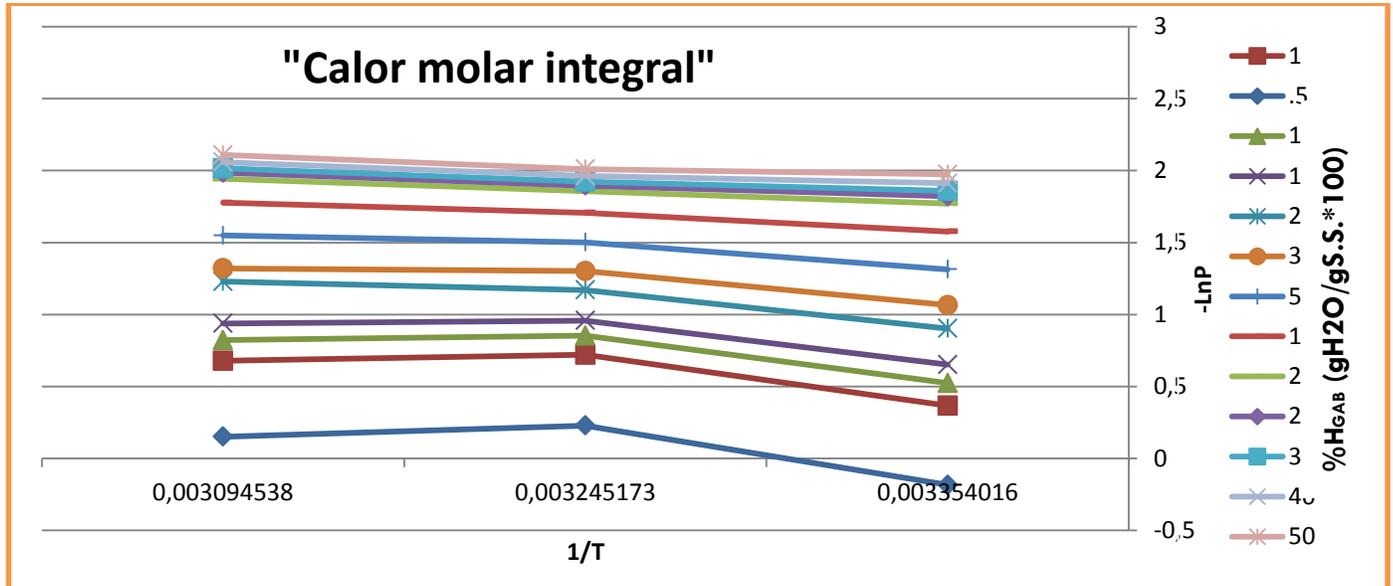


Figura 11.- Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico o calor molar integral, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

En la figura 11, se muestran los valores para el cálculo del calor molar integral, el cual se obtuvo de la pendiente. Si los valores se ajustan al coeficiente de correlación lineal, el calor molar integral es independiente de las presiones de vapor del alimento a las distintas temperaturas de almacenaje, por otra parte puede observarse que a medida que disminuye el %H, las rectas marcadas tienden a alcanzar valores mayores de la presión en escala logarítmica, lo que trajo consigo un mayor valor de su pendiente y como tal, mayores valores de calor molar integral, cabe mencionar que los valores obtenidos muestran un signo negativo debido al proceso de adsorción, el cual tiene un control exotérmico.

En el siguiente cuadro se mostraran los resultados obtenidos para estos dos parámetros, donde los valores del ajuste lineal de las presiones de vapor fueron evaluados mediante r^2 , lo cual representa la conformidad de los resultados dados para el calor isostérico.

Cuadro 12.- Valores de las constantes ocupadas para el cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral en el proceso de adsorción de espinaca deshidratada “iniciando a la menor P y la última fila con la mayor P”

1/T	- Ln P a la °T			Pendiente (Cal/mol)	-ΔHs(T) (Kcal/mol)	R ²	(-ΔHint) a °T (Kcal/mol)		
	0,003354	0,003245	0,003095				25°C	35°C	50°C
	5,7776	4,7403	4,2117	5878,34	11,6743	0,970	11,6739	11,6737	11,6734
	5,2269	4,2488	3,6852	5805,63	11,5299	0,976	11,5295	11,5293	11,5290
	5,0695	4,1164	3,5411	5761,94	11,4432	0,980	11,4427	11,4425	11,4423
	4,9420	4,0107	3,4251	5724,54	11,3689	0,983	11,3684	11,3683	11,3680
	4,6904	3,7990	3,1338	5901,10	11,7195	0,993	11,7191	11,7189	11,7186
	4,5282	3,6669	3,0420	5629,70	11,1805	0,996	11,1801	11,1799	11,1796
	4,2798	3,4675	2,8134	5570,44	11,0629	0,999	11,0624	11,0622	11,0620
	4,0160	3,2612	2,5856	5449,49	10,8226	0,999	10,8222	10,8220	10,8217
	3,8220	3,1123	2,4198	5353,29	10,6316	0,999	10,6311	10,6310	10,6307
	3,7718	3,0741	2,3777	5326,37	10,5781	0,999	10,5777	10,5775	10,5772
	3,7345	3,0458	2,3468	5304,66	10,5350	0,999	10,5346	10,5344	10,5341
	3,6820	3,0061	2,3040	5270,81	10,4678	0,999	10,4673	10,4672	10,4669
	3,6458	2,9792	2,2753	5243,63	10,4138	0,999	10,4134	10,4132	10,4129
	3,6194	2,9593	2,2547	5222,90	10,3726	0,998	10,4130	10,4130	10,4120

Este cuadro muestra cómo se realizó el gráfico para la obtención del calor molar integral y el cálculo posterior de la entalpía molar integral. Estos dos parámetros termodinámicos mostraron valores negativos, los cuales se indican en el título de la columna y cuyo análisis se muestra a continuación.

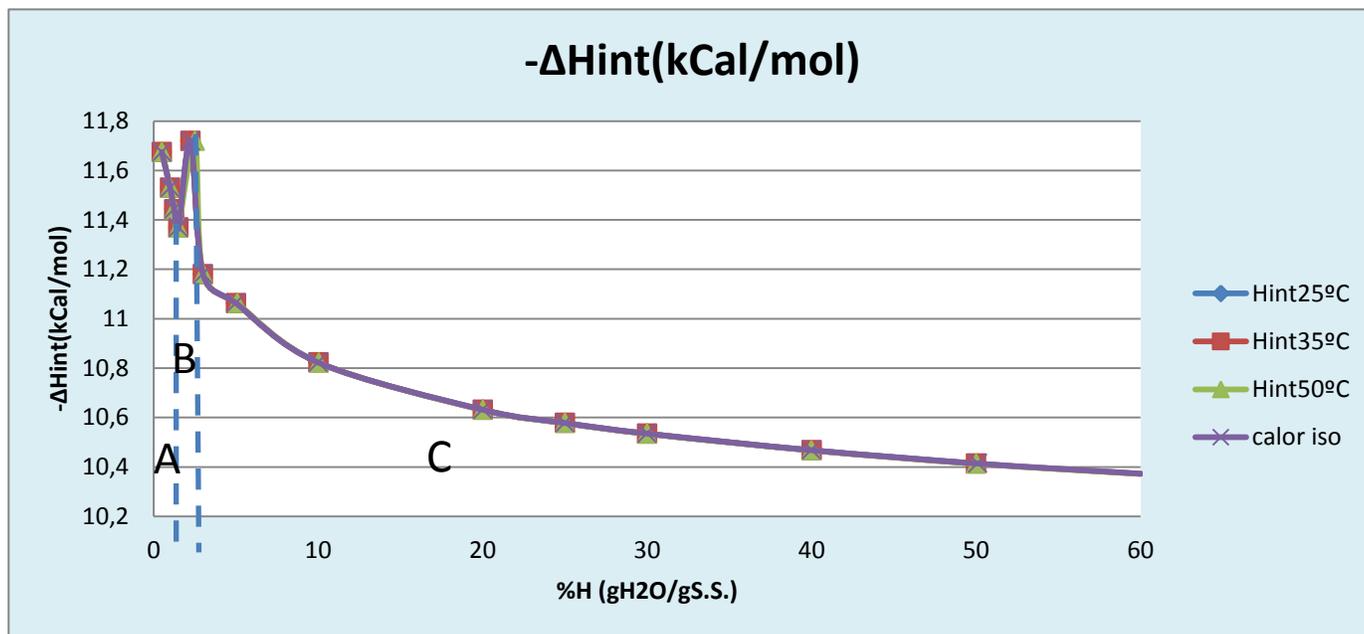


Figura 12.- Valores del cálculo del calor isostérico y entalpía molar integral a las distintas condiciones de H% .

Como se observa en la figura 12, los valores resultantes muestran que estos intervalos de temperatura de almacenamiento, no intervienen directamente en las energías de las moléculas, sobre el calor isostérico que representa las energías de las moléculas de agua ligada a un nivel de hidratación en particular, y el calor integral en el cual la energía es el promedio de todas las moléculas de agua ya vinculada a ese nivel.

Se puede deducir que existe un primer periodo “A” en el que la energía necesaria para que se dé la condensación, disminuye hasta un %H de 2%, para posteriormente sufrir un súbito aumento hasta un 2.5% representado por el periodo “B” y después cambiar la dirección de pendiente hasta obtenerse las menores variaciones de entalpía respecto al aumento del porcentaje de ganancia de humedad, representado por la letra “C”. Estos valores de porcentaje de ganancia de humedad “%H”, indican que a menores A_w 's el alimento presenta grandes fuerzas atractivas que son las representantes de los altos valores entálpicos. A medida que aumenta el contenido de humedad en el alimento, se reduce de manera ligera la entalpía integral en el producto (Apostolopoulos, 1984). El aumento súbito es significativo del final de llenado de los microporos del alimento, correspondientes a una A_w de entre 0.28 a 0.35 según la observación de los resultados, en la cual se crea una sábana de agua que cubre los microporos y por consiguiente las fuerzas atractivas correspondientes a los sitios hidrófilos y grupos con sitios disponibles comienzan a disminuir, también hay disminución de las presiones de vapor y difusión de agua en el alimento debida al recubrimiento de agua en capas más superficiales sobre el alimento, repercutiendo todo esto en la disminución de los valores entálpicos. Por otra parte los valores termodinámicos muestran la afinidad entre adsorbente-sorbente y la adhesión y cohesión que puede existir en el alimento.

Debajo se muestran los valores correspondientes al grafico de la energía libre de Gibbs, necesarios para el cálculo de la entropía mínima integral y para observar los efectos termodinámicos sobre el alimento.

Cuadro 13.- Valores la energía libre de Gibbs a las respectivas condiciones de almacenamiento, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

ΔG_s (Kcal/mol)					
25°C		35°C		50°C	
Aw	ΔG_s	Aw	ΔG_s	Aw	ΔG_s
0,1032	1,3448	0,1456	1,1410	0,1235	1,2384
0,1790	1,0187	0,2380	0,8500	0,2091	0,9266
0,2095	0,9255	0,2717	0,7716	0,2415	0,8414
0,2380	0,8500	0,3020	0,7090	0,2712	0,7727
0,3061	0,7010	0,3732	0,5836	0,3629	0,6002
0,3600	0,6049	0,4259	0,5054	0,3978	0,5458
0,4615	0,4579	0,5199	0,3873	0,5000	0,4104
0,6008	0,3017	0,6390	0,2652	0,6279	0,2756
0,7294	0,1868	0,7416	0,1770	0,7411	0,1774
0,7670	0,1571	0,7705	0,1544	0,7730	0,1525
0,7961	0,1350	0,7926	0,1376	0,7973	0,1341
0,8390	0,1039	0,8247	0,1141	0,8321	0,1088
0,8700	0,0825	0,8472	0,0982	0,8563	0,0919
0,8933	0,0668	0,8643	0,0864	0,8742	0,0796

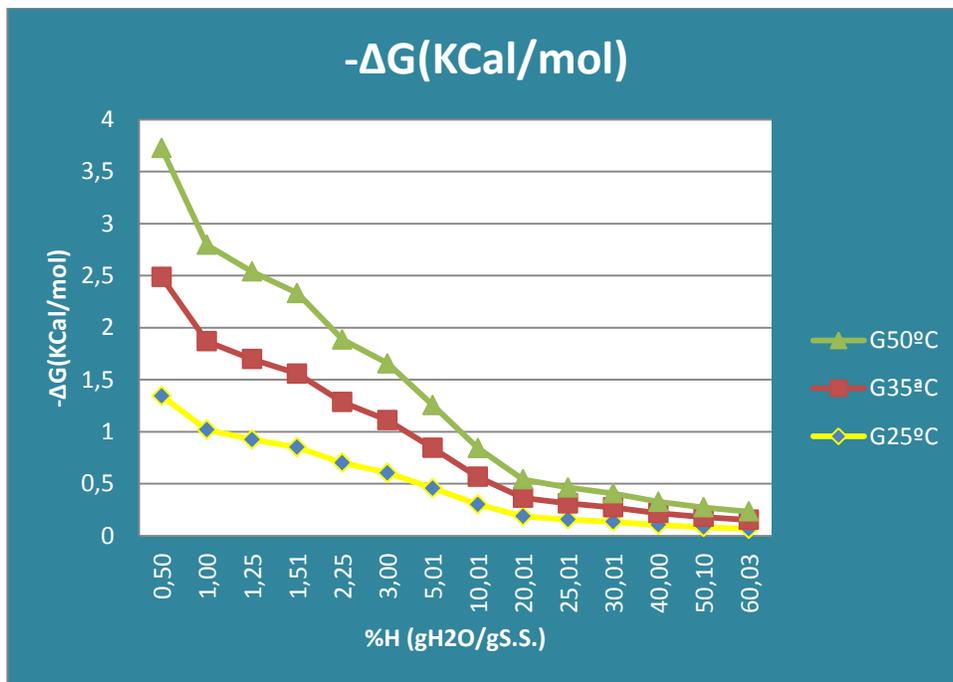


Figura 13.- Valores de la energía libre de Gibbs a las respectivas condiciones de almacenaje, para el proceso de adsorción de espinaca deshidratada.

NOTA: Los valores termodinámicos para la Energía libre de Gibbs y Entropía mínima integral, han sido mostrados en la gráfica 12 y 13 respectivamente, con los valores de %H calculada a 25°C. Esto para fines prácticos, ya que no existe gran diferencia entre estos valores y poder presentar las tres temperaturas de almacenaje en un mismo gráfico.

En la ilustración mostrada en la parte de arriba podemos observar que los valores de la energía libre de Gibbs decrecen a medida que disminuye la temperatura de almacenaje, debido a la disminución de los movimientos moleculares y consiguientes rompimientos moleculares e iones disponibles para interactuar. Mientras que se observa que este valor, también disminuye de manera proporcional con el aumento del %H, lo cual es debido a la disminución de los propios sitios de grandes fuerzas de interacción, y el paso a interacciones débiles y sitios de menor interacción, como lo son los muchos puentes de hidrogeno formados en la multicapa del alimento. Este cálculo en particular relaciona la afinidad de la espinaca con el agua, lo que indica que en la espinaca hay sitios fuertemente hidrofílicos, mostrando una dependencia de los cálculos termodinámicos por el contenido de humedad, donde tras alcanzado el hinchamiento del producto, disminuyeron los valores de la energía de Gibbs. Por otro lado al obtenerse valores negativos de la energía de Gibbs se puede decir que el proceso se maneja de manera espontánea, como se mencionó en el marco teórico.

Cuadro 14.- Datos pertenecientes a resultados de la entropía mínima integral y T_B “temperatura isocinética”.

Aw			(- ΔS_{int}) a °T (cal/mol)			(- ΔH_{int}) a °T (Kcal/mol)		
25°C	35°C	50°C	25°C	35°C	50°C	25°C	35°C	50°C
0,123	0,123	0,123	34,644	34,180	32,291	11,673	11,673	11,673
0,209	0,209	0,209	35,253	34,656	32,809	11,529	11,529	11,529
0,241	0,241	0,241	35,275	34,629	32,805	11,442	11,442	11,442
0,271	0,271	0,271	35,279	34,591	32,787	11,368	11,368	11,368
0,362	0,362	0,362	36,955	36,136	34,406	11,719	11,718	11,718
0,397	0,397	0,397	35,469	34,640	32,906	11,180	11,179	11,179
0,500	0,500	0,500	35,567	34,642	32,961	11,062	11,062	11,062
0,627	0,627	0,627	35,286	34,258	32,635	10,822	10,822	10,821
0,741	0,741	0,741	35,030	33,925	32,348	10,631	10,631	10,630
0,773	0,773	0,773	34,951	33,824	32,259	10,577	10,577	10,577
0,797	0,797	0,797	34,880	33,739	32,183	10,534	10,534	10,534
0,832	0,832	0,832	34,759	33,597	32,053	10,467	10,467	10,466
0,856	0,856	0,856	34,650	33,474	31,930	10,413	10,413	10,412

$T_{B1}(°K)$	117,5	$R^2 = 0,97$
$T_{B2}(°K)$	-350,6	$R^2 = 1$

Los resultados mostrados en el cuadro 14, representan los cambios termodinámicos calculados con los parámetros y ecuaciones descritas con anterioridad, donde el primer valor tiene la menor Aw y la mayor en su última fila, simbolizados por la entropía mínima integral, y los cuales fueron calculados a distintas

temperaturas de almacenamiento, se muestran en el cuadro los parámetros entrópicos y entálpicos ya que estos son la base de la temperatura isocinética indicada en la parte superior derecha, manifiesta dos tendencias distintas debidas al llenado de poros.

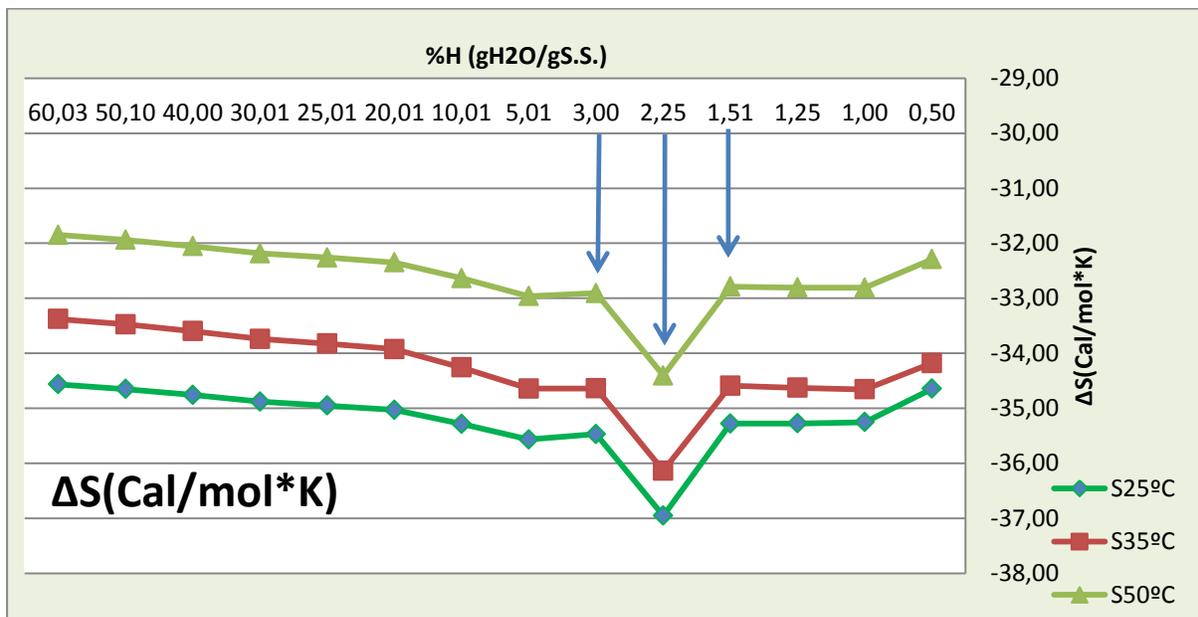


Figura 14.- Resultados de la entropía mínima integral a las distintas temperaturas de almacenaje.

Se puede apreciar en la figura 14 el punto correspondiente a la entropía mínima integral “EMI”. Existe un valor alto de entropía en el alimento en los más bajos contenidos de agua en la espinaca, hasta que se alcanzó el punto correspondiente a 1,51 gH₂O/gS.S. en el cual se dio un decremento súbito en este valor. Lo antes descrito, es el resultado de la configuración espacial de los sitios disponibles y en el cual va aumentando el grado de orden, reflejándose en una disminución de la entropía a un valores más negativos, y posteriormente un desorden en el sistema sorbente-adsorbente, el cual se lleva a cabo por un hinchamiento en el alimento, cambiando la superficie de adsorción heterogénea y el cambio de este régimen hacia los sitios activos en una etapa homogénea donde las moléculas de agua son muy ordenadas, hasta que se induce el proceso de llenado de agua de multicapa. Se puede apreciar también que el punto que registra la entropía mínima integral corresponde a un %H de entre 2.25 y 2.5 (gH₂O/gS.S.) correspondiente a actividades de agua de entre 0.28 a 0.35. Estos puntos están ligados con la máxima estabilidad del alimento debido a que no existen problemas con la histéresis, difusión de componentes y además existe una gran presión de vapor de agua en el alimento, la cual evita la movilidad de los componentes en las zonas homogéneas y heterogéneas del alimento. El cálculo de la entropía mínima

integral, también es útil en la interpretación de los procesos de dilución, hinchazón y cristalización. E indica si la adsorción de agua se produce como un proceso espontaneo. (Apostolopoulos, 1990).

Con las dos variables de entalpía molar integral (ΔH_{int})T y entropía molar integral (ΔS_{int})T se procedió a determinar la temperatura isocinética, mostrada en la figura 15.

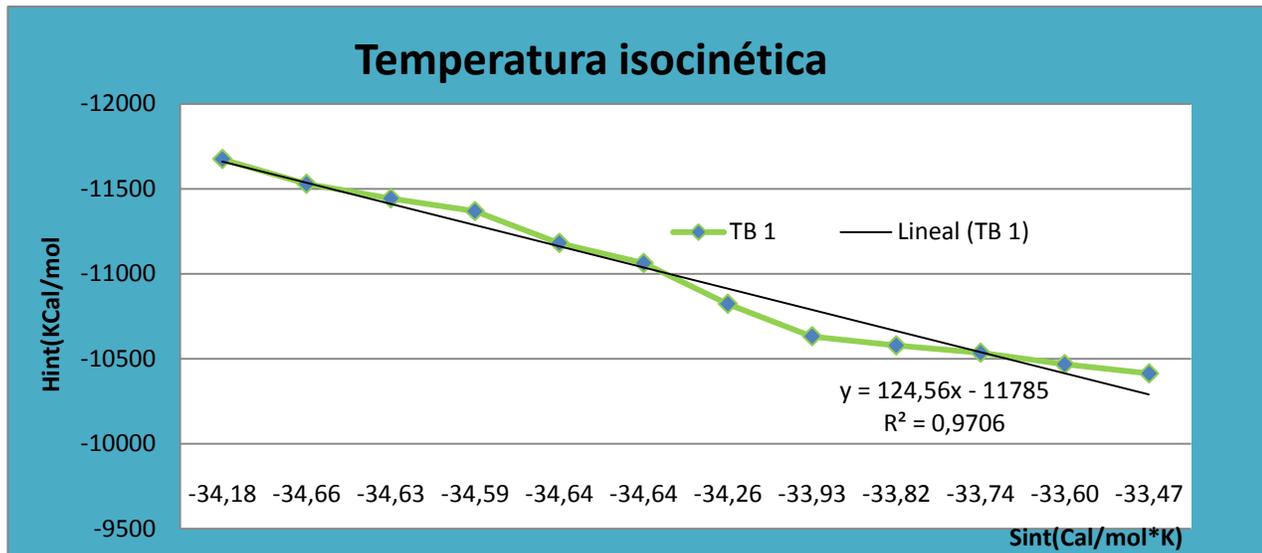


Figura 15.- Temperaturas isocinéticas del método de compensación entalpía-entropía.

Se puede observar en la figura 15 una posible tendencia, de dos obtenidas, una de ellas es irreal, pues muestra valores negativos de T_B de $-350,65$ K, lo que representa que en este intervalo de valores existe una transición en la cual no se encuentra correlacionada la entalpía-entropía y por lo cual no es mostrada. Mientras tanto la temperatura isocinética mostrada, tuvo un valor de $124,56$ K lo cual representa la temperatura en el proceso de adsorción, según la cual Labuza (1984) observó que este valor se aplica bien a la muerte térmica de microorganismos, desnaturalización de proteínas, y degradación de ácido ascórbico en sistemas alimenticios. Mientras que, un valor tan pequeño de temperatura es resultado de las bajas temperaturas de almacenaje. Azuara y Beristain, (2006) obtuvieron resultados similares para el periodo de adsorción de suero de leche.

$$T_{hm} = \frac{3}{\frac{1}{298.15} + \frac{1}{308.15} + \frac{1}{323.15}} = 309.4785 \text{ K}$$

En el control del proceso, la temperatura isocinética “ T_B ” fue menor que la temperatura media armónica “ T_{hm} ” en un momento de la rehidratación, en el cual “ $117.56 \text{ K} < 309.48 \text{ K}$ ”, por lo cual el proceso

fue controlado entrópicamente. Mientras que en otra etapa, este cambio su valor el proceso a un valor negativo -350 K.

Por otra parte se encontró que la T_{mh} tuvo un valor de 309.47 °K. La T_B fue menor que la T_{hm} lo que representa que la adsorción de espinaca deshidratada tiene un proceso controlado por la entropía.

3.2.1 Discusión de los resultados de las propiedades termodinámicas en espinaca

Mediante la compensación entalpía-entropía observamos que a humedades altas, el proceso es controlado por interacciones energéticas relacionadas con la composición química del producto, mientras que a humedades bajas, los mecanismos de sorción de vapor de agua son función de la microestructura del alimento, por lo que el cambio de régimen entálpico a entrópico se vio reflejado como el descenso máximo de los valores de entropía. Por lo cual esta hipótesis fue verdadera y se acepta.

Se puede decir que a los 25°C de almacenaje, el máximo punto de estabilidad en el alimento, se da a una A_w de 0.306 con una EMI de -36.955 Cal/Kmol; a 35°C la estabilidad máxima en espinaca se da a una A_w de 0.37 con una EMI de -36.136 Cal/Kmol; y para finalizar a los 50°C, se da a una A_w de 0.36 con una EMI de -34.4, mientras que los valores de la entalpía molar integral fueron muy similares para las tres distintas temperaturas de almacenaje con un valor de 11.71 Kcal/mol. Donde es recomendable con fines de ahorro energético y a la similitud de resultados, el almacenaje a 25°C

El valor de la EMI se debe a que en los primeros puntos de %H se lleva a cabo una adsorción química, es decir, por medio de la interacción y fuertes enlaces promovidos por los grupos disponibles en el adsorbente y la sorción se desarrolla por mecanismos entrópicos, donde la fuerza impulsora del cambio, es la diferencia en la actividad de agua y humedad relativa en el ambiente, hasta que sea alcanzado el llenado de los microporos de la espinaca y como resultado se consiga la adsorción y absorción en la multicapa. Los datos obtenidos fueron similares a los obtenidos por Apostolopoulos, (1990), para la adsorción en granos de café.

El resultado del análisis estadístico mediante la compensación entalpía-entropía y la R^2 de 0.97, representa que los datos no se ajustan al cien por ciento a una línea recta, que puede deberse a la heterogeneidad del sistema en el cual incluso en el agua de la multicapa, existen solutos que intervienen en las fuerzas presentes, incluso factores ambientales o de las distintas variedades de espinaca comprada, y lo cual repercute en las distintas composiciones químicas de las espinacas analizadas.

3.3 Determinación de volumen de llenado de microporos de la espinaca.

De acuerdo con la metodología descrita para el objetivo particular 3, a continuación se muestra el desarrollo experimental que se llevó a cabo para la contrastación de este objetivo.

Cuadro 15.- Valores para la ecuación Dubinin-Radushkevich correspondientes al eje de la Y “(log (%H_{GAB}”n”))”y X “log²(1/Aw)” de manera descendente desde mayores valores de Humedad adsorbida en la primera fila, a las menores ganancias de Humedad en la última fila.

Aw	%H _{GAB} ”n”			log (%H _{GAB} ”n”)			log ² (1/Aw)		
	25°C	35°C	50°C	25°C	35°C	50°C	25°C	35°C	50°C
0,95	98,7515	208,5438	177,1840	1,9945	2,3192	2,2484	0,0005	0,0005	0,0005
0,9	63,3936	92,8230	80,8085	1,8020	1,9677	1,9075	0,0021	0,0021	0,0021
0,85	43,2442	51,4713	47,0940	1,6359	1,7116	1,6730	0,0050	0,0050	0,0050
0,8	30,7735	31,9873	30,6556	1,4882	1,5050	1,4865	0,0094	0,0094	0,0094
0,75	22,5775	21,3168	21,2588	1,3537	1,3287	1,3275	0,0156	0,0156	0,0156
0,7	16,9396	14,8826	15,3514	1,2289	1,1727	1,1861	0,0240	0,0240	0,0240
0,65	12,9200	10,7325	11,3929	1,1113	1,0307	1,0566	0,0350	0,0350	0,0350
0,6	9,9705	7,9187	8,6153	0,9987	0,8987	0,9353	0,0492	0,0492	0,0492
0,55	7,7544	5,9360	6,5971	0,8895	0,7735	0,8194	0,0674	0,0674	0,0674
0,5	6,0563	4,4957	5,0900	0,7822	0,6528	0,7067	0,0906	0,0906	0,0906
0,45	4,7332	3,4232	3,9394	0,6752	0,5344	0,5954	0,1203	0,1203	0,1203
0,4	3,6877	2,6080	3,0450	0,5668	0,4163	0,4836	0,1584	0,1584	0,1584
0,35	2,8514	1,9777	2,3391	0,4551	0,2962	0,3690	0,2079	0,2079	0,2079
0,3	2,1754	1,4834	1,7748	0,3375	0,1713	0,2491	0,2734	0,2734	0,2734
0,25	1,6239	1,0908	1,3187	0,2106	0,0377	0,1202	0,3625	0,3625	0,3625
0,2	1,1705	0,7757	0,9467	0,0684	-0,110	-0,023	0,4886	0,4886	0,4886
0,15	0,7950	0,5206	0,6408	-0,099	-0,283	-0,193	0,6788	0,6788	0,6788

Resultados para la ecuación Dubinin-Radushkevich

25°C	35°C	50°C
$y = -0.1214x + 2.0066$	$y = -0.1527x + 2.2007$	$y = -0.1385x + 2.1187$
$R^2 = 0.9949$	$R^2 = 0.9722$	$R^2 = 0.9754$

Para finalizar el estudio de este trabajo, se muestra el gráfico para la resolución del objetivo 3, el cual representa mediante la determinación de su pendiente, el punto de ganancia de humedad “%H” en el que se lleva a cabo el llenado de los microporos para la adsorción de espinaca deshidratada.

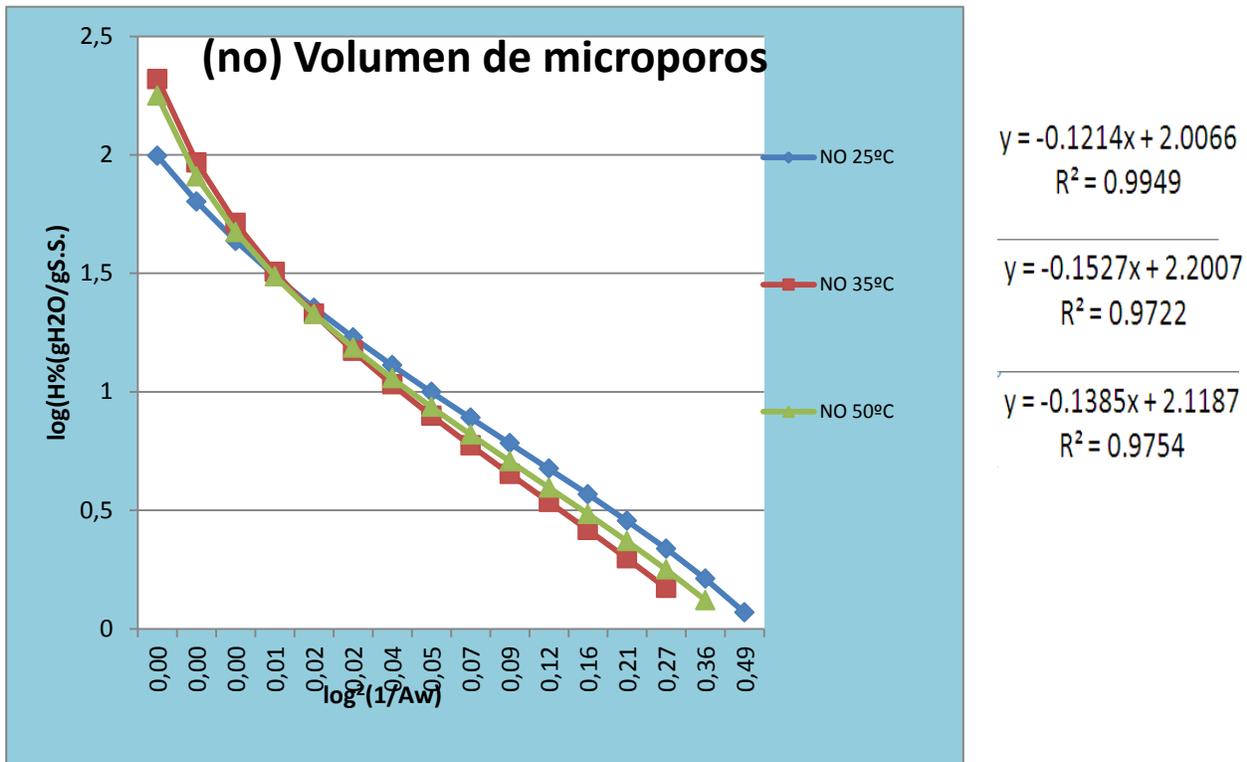


Figura 16.- Valores para la ecuación Dubinin-Radushkevich correspondientes al eje de las Y “(log (%H_{GAB}”n”))” y X “log²(1/Aw)”.

Se puede observar en la figura 16 cómo se lleva a cabo el llenado de los microporos en la espinaca, es decir, el resultado de este valor muestra el porcentaje de ganancia de humedad máximo “%H”, al que se llega con el llenado de los microporos de la espinaca. De este valor se puede deducir la Aw correspondiente a este %H y con lo cual se puede decir que para los 25°C el porcentaje de ganancia de humedad como se muestra en la figura es de 2 gH₂O/gS.S. correspondiente a una Aw de 0.28; mientras que para los 35°C de almacenaje, el porcentaje de ganancia de humedad fue de 2.2 gH₂O/gS.S. correspondiente a una Aw de 0.35; mientras que para el porcentaje de ganancia de humedad a los 50°C fue de 2.11 gH₂O/gS.S. correspondiente a una Aw de 0.33.

La tendencia de la gráfica mostrada para las tres distintas temperaturas nos muestra que no existe diferencia significativa en la medición a las distintas temperaturas, si bien esto es cierto, el resultado de las ecuaciones obtenidas, sus pendientes y ordenadas al origen, muestran ligeras discrepancias, debidas a factores que involucran desde el periodo y condiciones de almacenamiento, la variedad de la espinaca, hasta el manejo del fruto durante la experimentación.

Los valores no son iguales a los resultados obtenidos para el punto de EMI, si son estos muy parecidos y muestran la misma tendencia, esto puede deberse a que termina el llenado de los microporos, pero las energías de estabilidad máxima no son completadas hasta que se crea una resistencia máxima, o fuerza de vinculación, ayudada por un mayor decremento de la presión de vapor que oprima el agua contenida en los microporos hasta que ésta alcance su punto de estabilidad máxima, formando una capa protectora contra la oxidación y a la vez, no participando como medio para reacciones de deterioro.

3.3.1 Discusión sobre volumen de llenado de microporos de la espinaca.

Podemos decir que los microporos del alimento terminaron de llenarse a una actividad de agua de entre 0.28 y 0.35, y en ese momento se creó una resistencia en la boca de los poros que disminuyó la velocidad de sorción de las moléculas de agua, lo cual puede relacionarse con el comienzo del manejo entrópico del proceso y por consiguiente fue la comparación más cercana a la entropía mínima integral, por lo que se acepta la hipótesis para la adsorción de microporos en espinaca como alimento y materia prima para la determinación de las propiedades termodinámicas y microestructurales en la ingeniería en alimentos.

Este estudio es pertinente para conocer incluso el tamaño del volumen del microporo, mediante la aplicación de distintas ecuaciones, pero se puede decir que los microporos presentan un diámetro de alrededor de 2 nm. y que las grandes fuerzas presentes en esta pequeñísima estructura del alimento, pueden promover en gran medida a la movilidad de los constituyentes en el alimento, evitando así, que se lleven a cabo las reacciones de deterioro y migración de constituyentes esenciales de contenido vitamínico.

Por otra parte, el evitar sobrepasar esta A_w se evitan los daños irreversibles ocasionados por los procesos de secado, por lo cual puede evitarse en gran medida la histéresis en el alimento y como tal, la absorción de agua y pérdida de propiedades organolépticas.

Se comprobó mediante la R^2 que presentaban los gráficos, que a los 35°C existe menor linealidad con un valor de R^2 de 0.97 y a 25°C se ajustó mejor a una línea recta con un valor de R^2 de 0.99.

Conclusiones

Se puede concluir que, mediante la determinación de las curvas de adsorción, pueden obtenerse distintas propiedades termodinámicas que permiten la selección de condiciones de almacenamiento; la interpretación y análisis de las fuerzas que se llevan a cabo en el proceso de adsorción; los requerimientos calóricos necesarios para que se lleve a cabo el secado como operación unitaria; la afinidad del adsorbente con el sorbente el cual no puede ser solo agua sino que pueden ser distintos sorbentes y de lo cual puede ser observada la cohesión y adhesión por parte de los constituyentes; en la afinidad entre distintos polisacáridos y proteínas por el agua y la selección de entre estas y su uso industrial.

De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que:

- El periodo de adsorción de espinaca deshidratada, muestra una isoterma del tipo 4, característica de alimentos.
- A los 25°C de almacenaje, el máximo punto de estabilidad en el alimento se da a una A_w de 0.306 con una EMI de -36.955 Cal/Kmol; a 35°C la estabilidad máxima en espinaca se da a una A_w de 0.37 con una EMI de -36.136 Cal/Kmol; y para finalizar a los 50°C, a una A_w de 0.36 con una EMI de -34.4, mientras que los valores de la entalpía molar integral fueron muy similares para las tres distintas temperaturas de almacenamiento con un valor de 11.71Kcal/mol.
- Existió compensación entalpía-entropía con una R^2 de 0.97 y donde la T_{hm} tuvo un valor de 309.47 K, con lo cual se puede decir que la T_B fue menor que la T_{hm} lo que representa que la adsorción de espinaca deshidratada tiene un manejo entrópico de su proceso.
- Los microporos del alimento terminaron de llenarse a una actividad de agua de entre 0.28 y 0.35

Con lo antes mencionado se encontró que las propiedades termodinámicas presentes en el proceso de adsorción en el alimento, cuentan con muchos beneficios, en cuanto, a distintos usos que se les puede dar a estas, en el cual, si se mantienen condiciones bien estandarizadas de las determinaciones de curvas de adsorción, puede ser un método rápido y efectivo para los efectos antes mencionados.

Se cumplió con la hipótesis y los objetivos planteados, los cuales son aceptables para el rango de A_w y temperaturas supuestas. La mejor temperatura de almacenamiento es 25°C por la escasa significancia de los resultados a las distintas temperaturas. Mientras que la A_w de agua máxima de llenado de microporos y de condición optima de almacenamiento será de 0.35 para este lote de espinaca.

Referencias bibliográficas

- Aguerre, R. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*. Vol.51. No. 6. 1547-1549.
- Aguilera, J. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. Aspen Publishers. E.U.A.. 325-391.
- Al-mahasneh, A., Rababah, M. (2010). Moisture adsorption thermodynamics of fractionated sesame hulls. *Journal of Food Process Engineering*. Vol. 33. 802-819.
- Anderson, R.B., (1946). Modification of the BET equation, *Journal American Chemistry Society*. 68. 686-691.
- Apostolopoulos, D. (1990). Water Sorption of Coffee Solubles by Frontal Inverse Gas Chromatography. *Journal of Food Science*. Vol.55. No. 2.475-477.
- Aviara, A. N., Ajibola, O. O. (2002). Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering*. Vol. 55. 107-113.
- Azuara, E. (2007). Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de agua en proteína de suero de leche. *Redalyc*. Vol. 6. No. 3. 358-365.
- Azuara, E. y Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*. 24. 1501-1507.
- Badui, D. S. (2006). *Química de los alimentos*. Pearson. México. 736.
- Bhatia, S. K., Liu, F. y Arvind, G. (2000). Effect of pore blockage on adsorption isotherms and dynamics: anomalous adsorption of iodine on activated carbon. *Langmuir* 16. Vol. 8. 4001-4008.
- Beristain, C. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*. Vol. 30. No. 1. 405-415.
- Beristain, C., Azuara, E. (2002). Effect of water activity on the stability to oxidation of spray dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum. *Journal of Food Science*. Vol. 67. No. 1. 206-211.
- Brunauer, S., Deming, L.S. y Teller, E. (1940). On a theory of van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 62. 1723-1732.
- Casseres, E. (1980). *Producción de hortalizas*. IICA. Costa Rica. 381.
- Castellan, G.W. (1987). *Fisicoquímica*. Pearson. México. 1055.
- Chirife, J. (1983). The water activity of canned foods. *Journal of Food Science*. Vol. 48. 1385-1387.
- Chirife, J., Timmermann, E. O. (1991). Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *Journal of Food Engineering*. Vol. 15. 75-82.
- D'Arcy, R. L., Watt, I. C. (1970). Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents. *Transactions of the Faraday Society*. Vol. 66. 1236 – 1245.

- Ferro Fontán, C., Chirife, J., Sancho, E., and Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*. Vol. 47: 1590.
- Fletcher, A. (2000). Compensation effect for the kinetics of adsorption/desorption of gases/vapors on microporous carbon materials. *Langmuir*. Vol. 16. No. 15. 6253-6266.
- Fletcher, A.J. y Thomas, K.M. (2000). Compensation effect for the kinetics of adsorption/desorption of gases/vapors on microporous carbon materials. *Langmuir* 16. 6253-6266.
- Fontan, F. C., Chirife, J. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*. Vol.47. 1590-1594.
- Gabas, F. C. (2002). Water sorption Enthalpy-Entropy Compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science*. Vol. 65. No. 4. 680-685.
- Iglesias, H.A., Chirife, J., and Viollaz, P. (1976). Thermodynamics of water vapor sorption b sugar beet root. *Journal of Food Tecnology*. 11: 91.
- Kadlec, O., Dubinin, M. M. (1969) *J. Colloid Interface Sci*. Vol. 31. 479.
- Kaymak-Ertekin, F. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Journal of Food Engineering*. Vol. 37. 429-438.
- Krug, R. (1976). Enthalpy-entropy compensation. 2-Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*. Vol. 80. No. 21, 2341-2351.
- Labuza, T. (1984). *Food Science and Nutritional Health*. West Publishing Company. E.U.A.. 212-323.
- Lang, K. (1981). Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*. Vol. 46. 936-938.
- Leffler. J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*. Vol. 20.1202-1231.
- Nunes, R. y Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*. 9. 113-117.
- Marin, E. B., Lemus, R. M. (2006). La rehidratación de alimentos deshidratados. *Revista chilena de nutrición*. Vol. 33. No. 3. 923-942.
- Othmer, D. F. (1940). Correlating vapor pressure and latent heat data. A new plot. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 32.841-856.
- Rizvi, S.S.H., and Benado, A.L., (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technolgy*.38. 83-92.
- Schneider AS. (1981). Hydration of biological membranes. Stewart GF, editors. Water activity influences on food quality. *New York: Academic Press*. 338-405.

- Sonwane, C. (2000). Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry*. Vol. B 104. 9099-9110.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K. (2000). Pore blockage on adsorption isotherms *Journal Physics Chemistry. B .104*. 9099.
- Sonwane, C., Li, Q. (2005). Molecular Simulation of RMM: Ordered Mesoporous SBA-15 Type Material Having Microporous ZSM-5 Walls *Journal of Physical Chemistry*. Vol. B 109. 17993-17997.
- Sonwane, C., Li, Q. (2005). Structure and Transport Properties of Nanostructured Materials. *Journal of Physical Chemistry*. Vol. B 109. 5691-5699.
- Stella, M. A. (1983). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Science*. Vol. 48. 1385-1387.
- Timmermann, E. O. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters. *Journal of Food Engineering*. Vol. 48. 19-31.
- Velázquez, G. (2000). Cuantificación por IR del agua directamente unida a una matriz polimérica. *Redalyc*. Vol. 011. 22-31.
- Wolf, W., Spiess, W. E. L., Jung, G. (1985). Standardization on isotherm measurements. Properties of water in foods in relation to food quality and stability. *The Netherlands: Martinus Nijho Publishers*. 661-679.
- Youngston, R. (1994). *Antioxidantes y radicales libres*. Nueva Vida. España. 171.
- Zúñiga, R. N. (2008). Enthalpy–entropy compensation for water loss of potato slices during deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*. Vol. 88. 1-8.

Anexo

Programación no lineal

El solucionador GRG no lineal es utilizado para resolver problemas de optimización no lineal suave. El GRG (Generalizado de Gradiente Reducido) Solver, ha sido probado en uso durante más de 20 años.

Este método se basa en la suposición de que la solución óptima estará en un punto extremo. Así, el procedimiento debe ser capaz de discernir si durante la solución a un problema ocurre en un punto extremo. Es un proceso iterativo que permite ir mejorando la solución por cada iteración. El proceso concluye cuando no es posible seguir mejorando más dicha solución. Parte de una solución factible conocida como punto inicial. El algoritmo intenta entonces moverse, a partir de este punto, en una dirección a través de la región factible, de tal forma que el valor de la función objetivo mejore. Tomando un salto o movimiento determinado en dicha dirección factible, se pasa a una nueva solución factible mejorada. De nuevo, el algoritmo identifica una nueva dirección factible, si existe, y un salto determinado avanzando hacia una nueva solución factible mejorada. El proceso continúa hasta que el algoritmo alcanza un punto en el cual no existe una dirección factible para moverse que mejore el valor de la función objetivo. Cuando no hay posibilidad de mejora, o el potencial para tal mejora es arbitrariamente pequeño, el algoritmo finaliza. En ese momento la solución es un *óptimo local*, y por tanto no necesariamente *global*.

Dado el carácter de las soluciones de los programas no lineales es importante tener en cuenta los mensajes que proporciona el «Solver»:

· *Solver ha encontrado la solución. Todas las restricciones y condiciones óptimas están satisfechas.* En este caso habrá encontrado un óptimo local, que no necesariamente será global. Matemáticamente, este mensaje indica que las condiciones de Karush-Kuhn-Tucker para óptimos locales han sido satisfechas. Salvo en un problema con un solo óptimo global, se debería ejecutar el «Solver» desde diferentes puntos iniciales para incrementar la seguridad sobre la globalidad del óptimo.

· *Solver ha convergido hacia la solución actual. Todas las restricciones están satisfechas.*

En este caso el valor de la función objetivo cambia muy lentamente en las últimas iteraciones. La opción «Convergencia» controla este proceso. El algoritmo termina si el cambio relativo en el valor de la función objetivo durante varias iteraciones es menor que el factor de convergencia. Si se intuye que «Solver» finaliza demasiado rápido o que el punto obtenido no es óptimo, será preciso reducir la convergencia para evitar soluciones subóptimas.

· *Solver no puede mejorar la solución actual. Todas las restricciones están satisfechas.* Este mensaje indica que el modelo presenta degeneración y que el algoritmo ha entrado en un ciclo. La degeneración puede ser evitada en muchos casos eliminando restricciones redundantes.

También es importante tener en cuenta que «Solver» presenta dificultades en muchos casos para empezar a aplicar el algoritmo cuando se inicializa en un punto de valor nulo para todas las variables. Por tanto, es aconsejable comenzar por una solución no nula. Además, en la mayoría de los casos, cuanto más cercanos sean los valores iniciales al óptimo más rápido será el proceso de resolución.

El proceso de solución del GRG, al igual que otros muchos algoritmos de programación no lineal, calcula valores de la primera derivada parcial de la función objetivo y de las restricciones en cada iteración.

Las estimaciones iniciales de los valores de las variables que experimentan un cambio tienen un impacto significativo sobre la efectividad del método. La opción «Estimación» indica cómo se realiza dicho proceso. La alternativa «lineal» utiliza una extrapolación lineal a partir de la tangente a la función objetivo reducida. La alternativa «cuadrática» extrapola a través de un ajuste cuadrático de dicha función en el punto actual. Salvo que la función objetivo reducida se ajuste a un modelo cuadrático, y si no se tiene ninguna información especial a cerca del comportamiento de la misma, la alternativa lineal es la más segura, si bien la más lenta.

Limitaciones, eficiencia y observaciones sobre la utilización de solver

- Existen muchas funciones propias de la hoja de cálculo que presentan discontinuidades y que como consecuencia no pueden ser tratadas por el «solver». Una lista parcial de dichas funciones, que deben ser evitadas en la formulación de modelos a optimizar, incluye: ABS, MIN, MAX, ENTERO, REDONDEAR, SI, ELEGIR, CONTAR. En caso de duda sobre la continuidad de una función es recomendable su representación gráfica en el rango de valores considerado.
- Aunque la parte derecha de las restricciones puede ser cualquier expresión numérica, para evitar posibles errores es adecuado utilizar siempre constantes, o referencias a celdas que contienen valores constantes. Si la parte derecha depende de una de las variables de decisión, el programa transforma internamente la restricción pasando dicha expresión a su parte izquierda.
- El «Solver» reconoce el caso en que la parte izquierda de la restricción es una variable de decisión y la parte derecha una constante, tratando a las mismas como cotas superiores o inferiores, lo cual requiere menores tiempos de computación.
- No existen diferencias en términos de eficiencia entre una restricción del tipo $A1 \leq 10$ ó $A1 \leq A2$ donde A2 contiene el valor 10, dado que reconoce a la celda A2 como una constante. La segunda alternativa tiene ventajas para construir el modelo de forma más operativa. Tampoco existen diferencias en la eficiencia por el hecho de definir nombres para las celdas en lugar de utilizar referencias.
- Las fórmulas introducidas en la parte derecha de las restricciones (incluso expresiones con constantes como 2+1) incrementan los tiempos de solución del modelo.
- Por defecto, la opción «Asumir modelo lineal» no está señalada, por lo que el método de optimización utilizado será el GRG. Si bien esto puede permitir llegar a la solución de un programa lineal, siempre será más rápida y segura su resolución por el método simplex.
- «Solver» ajusta sólo los valores de las variables de decisión, permaneciendo constantes las celdas que no dependen de dichos valores. Excel realiza un chequeo previo para conocer qué celdas tendrán cambios, se logran ahorros de tiempo si se eliminan celdas que no tienen relación directa con el programa. Una opción puede ser la de copiar el modelo en otra hoja, sin referencias de celdas ni hojas. Este proceso se puede automatizar mediante macros.

