

**Características de Adsorción de Humedad de la Harina Precocida de Yuca
(*Manihot esculenta crantz*)**

**Characteristic of Water Adsorption of Precooked Cassava Flour
(*Manihot esculenta crantz*)**

Ali, R. Fuente¹ y Juan J. Fernández-Molina¹

¹Programa Ciencias del Agro y del Mar, Vicerrectorado de Infraestructura y Procesos Industriales, Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales “Ezequiel Zamora”, UNELLEZ, San Carlos, estado Cojedes 2201. Email: alifuentes@cantv.net, juanfer24@cantv.net.

Recibido: 07-10-2005 / Aceptado: 05-05-2006

RESUMEN

Se obtuvieron las isotermas de sorción de humedad experimentales de la harina precocida de yuca (*Manihot esculenta crantz*) a cuatro temperaturas (20, 25, 30 y 35 °C), en un rango de actividad de agua 0,202 - 0,835. Los datos de a_w y contenido de humedad para todos los casos, ajustaron a la ecuación lineal cúbica de estructura $a_w = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3$ propuesta, con coeficientes de determinación (R^2) en el rango 0,9916 - 0,9997; siendo válida solo para contenidos de humedad menores a 0,1335 g de H_2O/g de sólido seco en la harina precocida de yuca. Los valores de los R^2 para el modelo propuesto que se aplicó se compararon con los R^2 obtenidos del ajuste de los datos de sorción a las ecuaciones de Henderson (1952), Ratti *et al.*, (1989) y la ecuación de GAB (Guggenheim *et al.*, 1984), encontrando semejanza en el rango de valores de R^2 obtenidos con el modelo de Ratti *et al.* (1989). Por otra parte, se determinó el valor de la monocapa con la ecuación de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) en su forma polinómica de segundo grado. Los valores obtenidos con el modelo de GAB se ubicaron en el rango 0,0090 - 0,0132 g de H_2O/g de sólido seco; para un rango de actividad de agua crítico de 0,2270 - 0,3596. El valor de la monocapa no varía proporcionalmente con la temperatura. Finalmente, se evaluó la influencia de la temperatura sobre la actividad de agua, con la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma integrada. Se encontró que el calor isostérico de sorción y la energía de sorción mostraban una relación con la humedad de la harina, semejante a la reportada por otros investigadores para diferentes productos alimenticios.

Palabras clave: harina de yuca, isotermas, calor de sorción

SUMMARY

Experimental water sorption isotherms of precooked cassava flour (*Manihot esculenta crantz*) were obtained at four temperatures (20, 25, 30, 35°C), on a water activity range of 0.200 - 0.835. The water activity and moisture content for all data cases, were adjusted to a proposed cubic linear equation structured as $a_w = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3$, with coefficient of determination (R^2) ranging from 0.9916-0.9997 being valid for water contents lower than 0.1335 g H₂O/ g dry solid, only for the precooked cassava flour. The R^2 values for the proposed model were compared with the R^2 gathered from the sorption data adjusted using the Henderson (1952), Ratti *et al.* (1989) and GAB (Guggenheim *et al.*, 1984) equations; likewise results were found with R^2 values obtained from Ratti *et al.* (1989) model. On the other hand, the monolayer value was determined using GAB (Guggenheim *et al.*, 1984) in a second degree polynomial. The values obtained with GAB model were on the ranged of 0.0090 - 0.0132 g H₂O / g dry matter, for a water activity range of 0.2270 - 0.359. The monolayer value did not vary proportionally with temperature. Finally, the influence of temperature over water activity was evaluated by the Clausius-Claypeiron equation in its integrated form. It was found that the sorption isosteric heat and sorption energy showed a relationship with flour moisture content, similar to that reported by other researchers for different food products.

Keywords: *cassava flour, isotherms, sorption heat*

INTRODUCCIÓN

La harina precocida de yuca está ubicada dentro de la categoría de alimentos deshidratados, en donde la actividad de agua juega un rol importante en la conservación de las mismas, además de la consideración que como parámetro, debe hacerse en relación con el diseño de tratamientos de secado, en la selección de materiales de empaque y, con mayor énfasis, en la definición de las condiciones de almacenamiento. El desconocimiento de un valor definido de a_w en la harina precocida de yuca, puede traer serios inconvenientes durante la conservación, debido a la proliferación de hongos y mohos. De ahí que no solo es importante de contar con instrumentación adecuada para la determinación experimental de este parámetro, sino también con modelos teóricos que permitan predecirlo, en función de variables que puedan ser medidas con facilidad. La isoterma de sorción de humedad, que constituyen la huella digital para un producto alimenticio determinado, permite predecir las condiciones finales de almacenamiento de un determinado producto, lo que conlleva a prolongar su vida útil y calidad microbiológica.

Considerando que no se ha efectuado ninguna investigación sobre el comportamiento de sorción de agua en harina precocida de yuca, en el presente trabajo se planteó como objetivos: determinar las características de sorción de humedad de la harina precocida de yuca (*Manihot sculenta*), mediante obtención de las isotermas de sorción, utilizando el método de aproximación al equilibrio (Karel *et al.*, 1975). Ajustar los datos de actividad de agua y humedad obtenidos, mediante análisis de regresión no lineal, para obtener un modelo matemático que permitió predecir la actividad de agua; y se compararon los resultados del análisis con el ajuste de los datos a las correlaciones de Henderson (1952), Ratti *et al.* (1989), Iglesias y Chirife (1978) y GAB (Guggenheim *et al.*, 1984). Igualmente se encontró el valor de la monocapa mediante la ecuación de GAB, a las temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C; y finalmente se evaluó la influencia de la temperatura sobre la actividad de agua, a partir de la determinación del calor isostérico de sorción (Soekarto y Steinberg, 1981).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

Para la realización de la investigación se usó harina precocida de yuca, proveniente de yuca expandida en el mercado local de la ciudad de San Carlos, estado Cojedes, Venezuela.

Preparación de la harina precocida de yuca

Las raíces de yuca fueron procesadas en el Laboratorio de Ingeniería y Tecnología de Alimentos (LITA), de la UNELLEZ, San Carlos, estado Cojedes, Venezuela. Se seleccionaron raíces sanas y se sometieron a lavado con abundante agua, pelado manual y rebanado fino en una rebanadora Duplex, modelo G22-VEL, se colocaron en bandejas metálicas perforadas, seguido de secado en un deshidratador

marca Bijedem Holzwechsel tipo RR/964 a 50 °C durante 4 horas. Las rodajas secas fueron molidas en un molino de martillo, marca RETSDIETZ, modelo SKI y malla 0,75 mm. La harina se embasó en bolsas plásticas con cierre hermético Ziplo y se almacenó bajo refrigeración hasta su uso.

Análisis Físico-químico

La materia prima se caracterizó utilizando los métodos oficiales de la AOAC (1984) y Normas COVENIN, para determinar los siguientes componentes:

Humedad: Procedimiento 14003 de la AOAC (1984). Proteína: Norma COVENIN 1195-80. El factor utilizado para la harina fue de 6,25. Grasa cruda: se determinó por el método de Goldfish; en equipo marca LABCONCO, modelo 35001 y de acuerdo con el procedimiento de la AOAC (1984). Cenizas: Norma COVENIN 1115-79; Fibra cruda: Norma COVENIN 1194-79 y carbohidratos por diferencia.

Determinación de Isoterma de Sorción

La determinación de las isotermas de sorción para la harina se realizó a cuatro temperaturas diferentes (20, 25, 30 y 35 °C), abarcando el rango de a_w 0,20 - 0,85; y siete sales saturadas: Acetato de Potasio ($KC_2H_3O_2$), Cloruro de Magnesio ($MgCl_2$), Carbonato de Potasio (K_2CO_3), Nitrato de Magnesio ($MgNO_3$), Cloruro de Cobalto ($CoCl_2$), Cloruro de sodio ($NaCl$), Cloruro Potasio (KCl), con a_w de 0,200; 0,327; 0,528; 0,649; 0,752 y 0,843, respectivamente.

La medición de la actividad de agua se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita por Landaeta y Fernández (2005); Fuentes (1996). Se utilizaron recipientes plásticos, los cuales se llenaron con 2 gramos de harina sin compactar, con el objeto de facilitar el contacto con la atmósfera del microambiente (Ruiz, 1991; Lim *et al.*, 1995, Landaeta y Fernández, 2005).

Las mediciones se hicieron por triplicado, (21 mediciones), que se lograron colocando los envases sellados en estufa a 20, 25, 30 y 35 °C durante 5 días.

La a_w se determinó utilizando el equipo de medición de actividad de agua marca DECAGON, modelo CX-2 (Pullman, WA, USA), que emplea como principio el método sicrométrico. Es importante señalar que la construcción de las isotermas se realizó utilizando los valores de a_w obtenidos con el DECAGON, y no los valores teóricos indicados para las soluciones salinas.

Ajuste de Datos de Sorción de Humedad

Mediante análisis de regresión no lineal del programa estadístico Statistica v-6, se construyó un modelo que ajustó los datos experimentales de a_w y humedad, con lo cual se obtuvo el coeficiente de determinación (R^2) y las constantes (parámetros) de la ecuación. La estructura de la ecuación propuesta fue:

$$a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4 \quad (1)$$

donde X y a_w son el contenido de humedad y la actividad de agua, respectivamente.

Para comparar el ajuste de los datos de sorción de humedad proporcionado por el modelo propuesto, los datos también se ajustaron con las correlaciones de Henderson (1952), Ratti *et al.* (1989), Iglesias y Chirife (1978) y GAB (Guggenheim *et al.*, 1984); utilizando análisis de regresión no lineal del programa Statistica v-6.

Valor de la Monocapa

El valor de la monocapa lo constituye el contenido de humedad a la cual cada grupo iónico y polar está unido a una molécula de agua (Kouassi, 2003).

Para aplicar el modelo de GAB, se escribió la misma como un polinomio de segundo grado, lo que permitió estimar los factores α , β y γ aplicando regresión no lineal, y posteriormente determinar m_1 (valor de la monocapa) y los parámetros C y K mediante las relaciones (Lievonon y Roos, 2002; Kouassi, 2003):

$$a_w/m = \alpha(a_w)^2 + \beta a_w + \gamma \quad (2)$$

$$m_1 = \sqrt{-\frac{1}{4\alpha\gamma - \beta^2}} \quad (3)$$

$$K = \frac{1}{m_1 C \gamma} \quad (4)$$

$$C = \frac{\beta - \left(\frac{1}{m_1}\right)}{-2\gamma} \quad (5)$$

Para determinar el valor de la monocapa se utilizaron los modelos propuestos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938) y GAB (Lievonon y Roos, 2002; Sandoval y Barreiro, 2002; Kouassi, 2003).

El modelo de BET puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1}{m_1 C} + \frac{a_w(C-1)}{m_1 C} \quad (6)$$

Se graficó $a_w/m(1-a_w)$ en el eje de ordenadas y a_w en el eje de abscisas, se obtuvo una recta cuya intersección con el eje de ordenada es $1/m_1 C$, y pendiente igual a $(C-1)/m_1 C$. Con la ayuda de esta ecuación se pudo determinar m_1 (valor de la monocapa) y la constante C.

Influencia de la Temperatura sobre la Actividad de Agua

De las curvas de adsorción de humedad obtenidas (ajustada con el modelo propuesto) y aplicando la

ecuación de Clausius-Clapeyron para dos temperaturas (Soekarto y Steinberg, 1981; Lievonen y Roos, 2002) se obtuvo el calor de sorción, expresado en términos de energía de sorción de humedad (ΔH_B). La energía de enlace obtenida por este método correspondió a intervalos de temperatura de 20 - 25 °C, 25 - 30 °C y 30 - 35 °C, para la harina; por lo que se consideró que a una temperatura promedio de cada intervalo (22,5; 27,5 y 32,5 °C), el valor de ΔH_B es constante.

Análisis Estadístico

A los datos experimentales de actividad de agua y humedad que se obtuvieron a través de un esquema de tratamiento de tres factores: soluciones saturadas (a_w teóricos) a 7 niveles; temperatura a 4 niveles y harina precocida a 1 nivel; arreglados como un experimento factorial en un diseño completamente aleatorizado, se les aplicó un análisis de supuestos del ANOVA (Análisis of Variance), utilizando el procedimiento univariado del SAS (Statistical Analysis System); y para las respuestas generadas por el modelo factorial, se utilizó el procedimiento ANOVA para las pruebas de significancia F de tratamientos, definiéndose las variables Y_1 = actividad de agua y Y_2 = humedad. Para verificar cuales tratamientos fueron significativos, se utilizó la prueba de comparación de medias LSD (Least Significant Difference) del SAS.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Análisis de la Materia Prima

El análisis proximal de la harina precocida de yuca se presenta en el Cuadro 3. La harina muestra un contenido de humedad que puede considerarse dentro del rango de alimentos deshidratados. Los valores de los componentes de la harina de yuca, reportados en el Cuadro 3, son similares a los obtenidos Wheatley *et al.*, (1997).

Cuadro 3. Análisis proximal de la harina de yuca

Componente	(g/100g)
Humedad	12,00
Proteína (Nx6,25)	0,70
Cenizas	0,30
Grasa Cruda	0,20
Almidón (Por diferencia)	86,80

2. Análisis estadístico

2.1 Análisis estadístico de los datos experimentales

Del análisis estadístico aplicado a los datos experimentales, el procedimiento univariado normal indicó asimetría en las curvas mostradas por las variables actividad de agua (Y_1) y humedad (Y_2),

pues los valores Skewness se ubicaron en -0,45227 y 0,4909 respectivamente (Cuadro 4).

2.2. Análisis estadístico para el modelo propuesto

2.2.1. Análisis de varianza para la regresión

Se aplicó el procedimiento proc glm para las Fuentes de variación, y se seleccionaron las sumas de cuadrados para generar el Cuadro 5 de análisis de varianza.

La regresión resultó altamente significativa para el modelo propuesto. Las repeticiones son no significativas; lo que indicó que el experimento tuvo un buen control local y experimental, por lo que no se justifican las repeticiones experimentales; sin embargo fue necesario hacerlas, pues con ello se calcularon los errores.

Cuadro 4. Análisis estadístico de las variables contenido de humedad y actividad de agua de la harina de yuca.

Parámetros	$a_w(Y_1)$	Humedad (Y_2)
N	84	84
Media	0,1934	0,0698
Desviación estándar	0,5884	0,0536
Varianza	0,0374	0,0029
Sumatoria (Y)	49,4275	5,8439
Skewness	-0,45227	0,4909
Kurtosis	-1,01679	-0,8280
Probabilidad $> T $	$< 0,0001$	$< 0,0001$

Cuadro 5. Análisis de varianza para la regresión del modelo propuesto

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F_{cal}	Singnificancia
Tratamientos	27	3,005228	0,111305	17,82	**
Regresión	4	2,856015	0,714004	109,16	**
X	1	2,140962	2,140962	327,31	**
X ²	1	0,666313	0,666313	101,86	**
X ³	1	0,048591	0,048591	18,31	**
X ⁴	1	0,048740	0,048756	18,44	ns
Repetición	2	0,003762	0,001881	0,29	ns
Error Exp.	46	3,008990	0,006541		
Total	83	5,865005			

El R^2 verdadero para la regresión es:

$$R^2 = \frac{\text{Regresión}}{\text{Total}} \times 100 = [2,856/5,865] = 48,70\%$$

2.3. Ajuste de Datos de Sorción de Humedad de la Harina

En el Cuadro 6 se presentan los parámetros del modelo propuesto y los coeficientes de determinación (R^2), de acuerdo con la variable.

2.4. Análisis de varianza para el modelo

En el Cuadro 7 se muestra el resumen del análisis de varianza (anavar), aplicado al modelo propuesto, utilizando el método forward.

De acuerdo con los coeficientes de regresión parcial que se muestran en el Cuadro 7, se infiere que la variable (término) X^4 contribuye con solo 0,2%; la variable X^3 contribuye con 1,31%; la variable X^2 contribuye con 8,99% y la variable X contribuye con el 89,36%.

Cuadro 6: Parámetros del modelo propuesto ($a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4$) a la temperatura de 20 °C.

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	R^2
0,3651	3,4480				0,8936
0,2753	7,5699	-26,3763			0,9835
0,2398	10,9356	-81,8219	233,024		0,9966
0,2277	13,1643	-153,239	965,1683	-1334,34	0,9986

Cuadro 7. Análisis de varianza para el modelo: $a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4$

Variable Número	Variable	R^2 Parcela	R^2 Modelo	C(p)	F	Pr > F
1	X	0,8936	0,8936	580,081	226,87	<0,0001
2	X^2	0,0899	0,9835	40,5074	370,17	<0,0001
3	X^3	0,0131	0,9966	5,0000	37,08	<0,0001
4	X^4	0,0020	0,9986	40,0798	1,67	0,1996

Desde un punto de vista práctico puede decirse que el modelo es suficiente hasta el término cuadrático, para lo cual se tendrá un R^2 de 98,35%; por lo que el modelo será:

$$a_w = 0,2753 + 7,5699*X - 26,3763*X^2$$

Si se introduce el término cúbico, el R^2 será de 99,66%.

$$a_w = 0,2398 + 10,9356*X - 81,8219*X^2 + 233,0248*X^3$$

Si se introduce el término X^4 , el R^2 será de 99,86%

$$a_w = 0,2277 + 13,1643*X - 153,239*X^2 + 965,1683*X^3 - 232,03446*X^4$$

El procedimiento estadístico de regresión no lineal se aplicó igualmente a los datos de sorción de humedad de la harina precocida, a las temperaturas de 25, 30 y 35 °C, generándose los parámetros del modelo propuestos que se muestran en los Cuadros 8, 9 y 10; así como también el análisis de varianza correspondiente.

Cuadro 8: Parámetros del modelo propuesto ($a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4$) a la temperatura de 25 °C

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	R^2
0,33356	3,5443				0,8936
0,2550	7,0587	-21,8949			0,9975
0,2462	7,9781	-37,0924	62,3071		0,9988
0,2486	7,0880	-5,6311	-269,544	1057,023	0,99919

Cuadro 9: Parámetros del modelo propuesto ($a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4$) a la temperatura de 30 °C

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	R^2
0,3651	3,3431				0,8450
0,2568	8,2809	-30,8833			0,9848
0,2291	10,5376	-65,0301	133,4773		0,9914
0,2027	14,1873	-169,494	1107,324	-2831,71	0,9978

Cuadro 10: Parámetros del modelo propuesto ($a_w = \beta_0 + \beta_1X + \beta_2X^2 + \beta_3X^3 + \beta_4X^4$) a la temperatura de 35 °C

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	R^2
0,3356	4,0563				0,8601
0,2234	10,3373	-45,9492			0,9461
0,0816	22,0177	-243,335	898,805		0,9840
0,2027	14,1873	-169,494	1107,324	-2831,71	0,9886

Para todos los casos, las variables son estadísticamente altamente significativas a un nivel de 99,99 %, excepto para la variable X^4 , que es no significativa.

Los métodos subsiguientes, backward y maxr, coinciden con éste método forward. Para que lo anterior fuese cierto, se supuso que no hay error en la experimentación; que no es verdad.

Landaeta y Fernández (2005) ajustaron datos de sorción de humedad de harina precocida de batata a un modelo de estructura abierta, similar al que se propuso en esta experiencia, e indicaron que aun cuando estadísticamente el modelo es suficiente hasta el término cuadrático, los valores de actividad de agua y humedad extremos predichos aumentan considerablemente el error con respecto a los valores observados. La isoterma obtenida por el modelo generado ($a_w = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3 + \beta_4 X^4$) no tiene un comportamiento típico para el caso de la harina precocida. El error entre los valores predichos y observados disminuyó al eliminar el término $\beta_4 X^4$ al modelo propuesto. Por tal razón, para generar las isotermas de sorción de humedad se consideró hasta la porción cúbica (X^3) del modelo, por cuanto mejora los coeficientes de determinación en relación con la porción cuadrática X^2 .

En las Figuras 7, 8, 9, y 10 se muestran las isotermas de sorción de humedad de la harina precocida de yuca, ajustadas con la ecuación propuesta que se seleccionó ($a_w = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3$) a las temperaturas que se estudiaron.

Como se observa en los Cuadros 6, 8, 9 y 10, el modelo cúbico seleccionado ajustó los datos de sorción de humedad de la harina precocida de yuca, con coeficientes de determinación en el rango 0,9886 - 0,9988; en el rango de humedad y temperatura considerados. Los valores de R^2 más altos se corresponden con las temperaturas de 20 y 25 °C.

Los resultados del análisis de regresión no lineal aplicado a los datos de sorción de humedad de la harina precocida de yuca con las ecuaciones de Henderson (1952), Ratti et al., (1989), Iglesias y Chirife (1978) y GAB (Guggenheim *et al.*, 1984) para las temperaturas consideradas de presentan en los Cuadros 11, 12, 13 y 14.

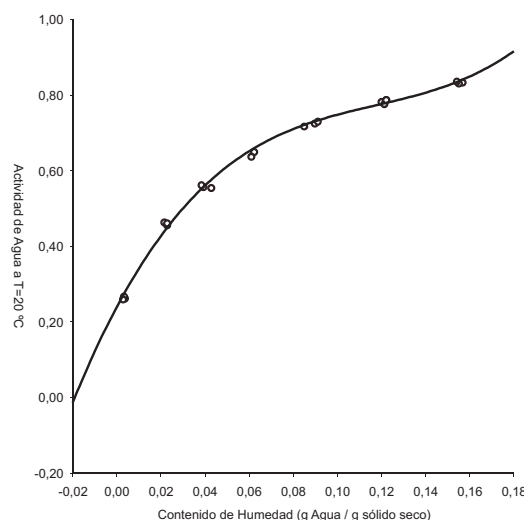


Figura 7. Isoterma de sorción de humedad de harina de yuca, ajustada con el modelo propuesto a 20C.

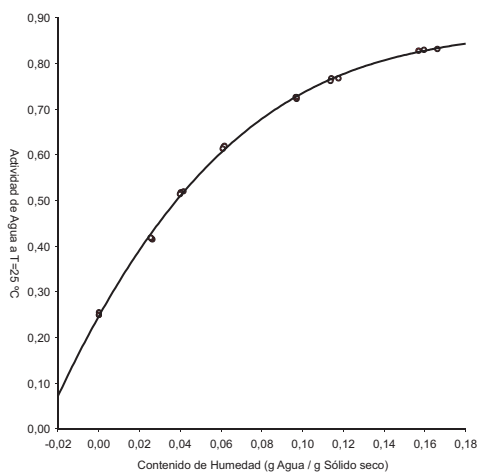


Figura 8. Isotherma de sorción de humedad de harina de yuca, ajustada con el modelo propuesto a 25 C.

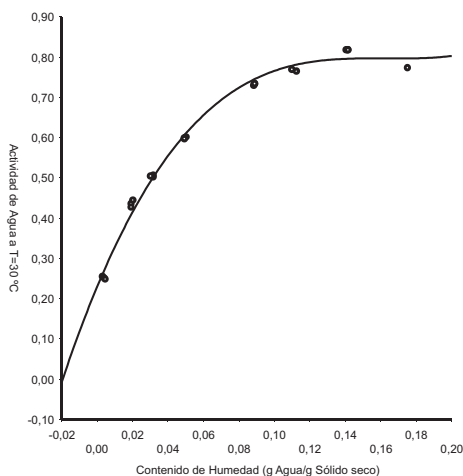


Figura 9. Isotherma de sorción de humedad de harina de yuca, ajustada con el modelo propuesto a 30 C.

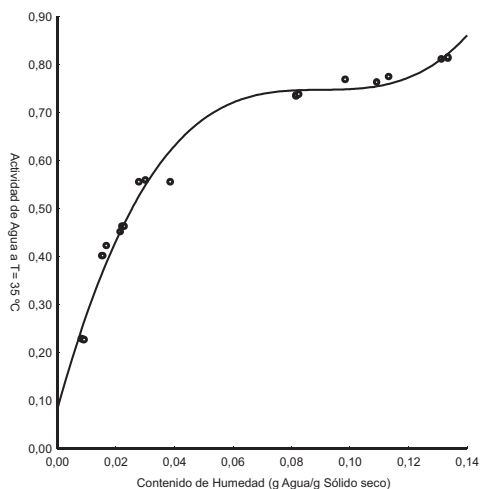


Figura 10. Isotherma de sorción de humedad de harina de yuca, ajustada con el modelo propuesto a 35 C.

Cuadro 11. Parámetros de la ecuación de Henderson (1952) para harina de yuca a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	K	N	R ²
20	4,0412	0,4747	0,9850
25	2,7338	0,3661	0,8428
30	4,2950	0,5053	0,9869
35	5,9678	0,6051	0,9744

Cuadro 12. Parámetros de la ecuación de Ratti *et al.* (1989) para harina de yuca a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	C ₁	C ₂	C ₃	Q ₁	Q ₂	Q ₃	R ²
20	-0,0634	12,5508	0,1089	-2,4352	5,9254	-0,5028	0,9988
25	-0,6627	88,0899	0,2986	-0,6227	7,5285	-0,0629	0,9997
30	-108,8776	0,2085	-0,9803	61,5071	32,8739	4,5628	0,9980
35	-1541,204	11,3439	-0,8992	-0,0421	384,7047	1554,757	0,9916

Cuadro 13. Parámetros de la ecuación de GAB para harina de yuca a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Parámetros					
	α	β	γ	C	K _b	R ²
20	-59,7105	27,9932	27,9932	2,9581	1,0437	0,9445
25	-53,9204	25,3771	25,3771	2,9606	1,0410	0,9427
30	-61,9495	28,6119	28,6119	2,9487	1,0541	0,8716
35	-78,6706	35,5963	35,5963	2,9359	1,0685	0,9610

De los cuatro modelos aplicados, la ecuación de Ratti *et al.* (1989) ajustó con mayor precisión los datos de sorción, con coeficientes de correlación en el rango 0,9916-0,9997; siendo el valor más alto el correspondiente a la temperatura de 25 °C. Landaeta y Fernández (2005) obtuvieron valores de coeficientes de correlación similares para datos de sorción de humedad de harina precocida de batata, ajustados con la ecuación de Ratti *et al.*, con lo que se demuestra la utilidad de la misma para un amplio rango de actividad de agua de diversos alimentos.

La ecuación de Henderson (1952) ajustó los datos de sorción de humedad con relativa precisión, observándose coeficientes de correlación en el rango 0,8428-0,9869. Sin embargo, es un modelo útil por contener solo dos parámetros en su estructura. Lahsani *et al.* (2002) ajustó datos de sorción de humedad de pera pelada avinagrada, con la ecuación de Henderson, obteniendo isothermas adsorción-desorción con coeficientes de determinación >0,90; demostrando la utilidad de la misma aun en rangos de humedad

variables. Sandoval y Barreiro (2002) aplicaron la ecuación de Henderson a datos de sorción de humedad de cacao no fermentado, logrando una correlación de 0,946 en un rango de actividad de agua de $0,5 < a_w < 0,95$ y Landaeta y Fernández (2005) también utilizaron la correlación de Henderson (1952) en harina de batata, obteniendo resultados similares.

Los datos de sorción de humedad de la harina precocida de yuca también ajustaron al modelo de GAB, con coeficientes de determinación en el rango 0,8716 - 0,961; correspondiendo el valor más alto a la isoterma de 25 °C. El error, en relación con los valores observados y predichos fue significativamente mayor, al compararlos con los obtenidos con el modelo propuesto.

El parámetro m_1 que se muestra en la Cuadro 14 para todas las temperaturas es el valor de la monocapa, definida como la cantidad de agua capaz de interaccionar con todos los sitios de adsorción disponibles en un material seco (Velásquez-Cruz *et al.*, 2000). El valor de la monocapa se afecta con la temperatura y para temperaturas bajas existe mayor disponibilidad de agua. La tendencia que presenta el valor de la monocapa con respecto a la temperatura, no está definida o al menos los estudios que se han efectuado sobre los fenómenos de sorción en alimentos, no lo consideran (Landaeta y Fernández, 2005).

La actividad de agua correspondiente al agua de la monocapa (actividad de agua crítica) se encuentra en el rango 0,2270 - 0,3596 para todas las temperaturas estudiadas; valores por encima de aproximadamente 0,30; región donde el agua es retenida en los sitios polares de energía relativamente alta (Wolf *et al.*, 1972).

Cuadro 14. Cantidad de agua en la monocapa y $a_{w\text{crítica}}$ de la harina precocida de yuca a diferentes temperaturas, utilizando la ecuación de GAB.

Temperatura (°C)	m_1 (g/gH ₂ O)	$\alpha_{w\text{crítica}}$
20	0,0132	0,3596
25	0,0128	0,3356
30	0,0112	0,2882
35	0,0090	0,2270

Influencia de la temperatura sobre las isotermas de sorción

La temperatura afectó las isotermas de sorción de humedad de la harina precocida de yuca. A medida que aumenta la temperatura, se produce un aumento de la actividad de agua a partir de 0,030 g de agua/g de sólido en las isotermas a las temperaturas de 20, 25 y 35 °C. Para el caso de la isoterma a 30 °C, el efecto de la temperatura no es significativo con respecto a la isoterma a 25 °C, tal como se muestra en la Figura 12, donde se observa el solapamiento de las mismas. Resultados similares obtuvieron Fuentes (1996) y Landaeta y Fernández (2005) en harinas precocidas de quinchoncho y canavalia y batata respectivamente similares a la harina de yuca, a las mismas temperaturas estudiadas. Igualmente, comportamientos semejantes se han reportado en datos de sorción de humedad de diferentes alimentos incluidos en la categoría de deshidratados por diferentes autores (Roman *et al.*, 1982; Brotons, *et al.*, 1986; Saravacos *et*

al., 1986; y otros). En las isotermas de la harina de yuca mostradas en la Figura 11, que se ajustaron con la ecuación de Ratti *et al.* (1989), se observa el efecto de la temperatura.

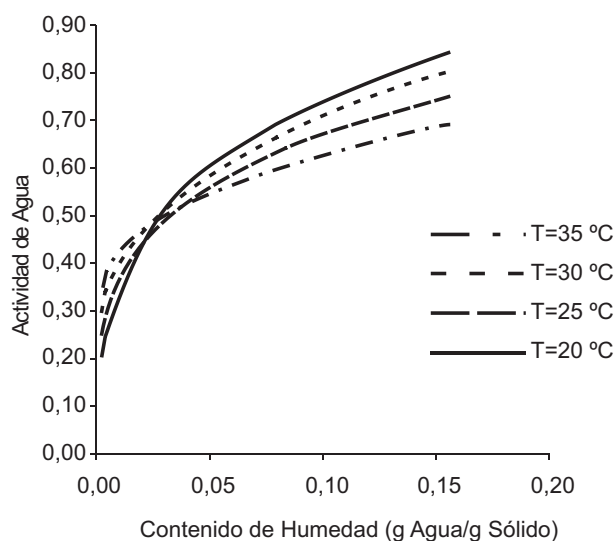


Figura 11. Isotermas de sorción de humedad de la harina precocida de batata ajustadas con el modelo de Ratti *et al.* (1989), a diferentes temperaturas

Consideraciones Termodinámicas: Calor de Sorción

El calor de sorción, calculado con la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma integrada (Soekarto y Steinberg, 1981) y en términos de energía de enlace de sorción (ΔH_B) se muestra en la Figura 12 para la harina precocida de yuca. La energía de enlace de sorción es una buena medida de la interacción del vapor de agua con los substratos sólidos del alimento. ΔH_B se define como la diferencia entre el calor isostérico de sorción (Q_{st}) y el calor de condensación del vapor de agua (ΔH_0) (Saravacos *et al.*, 1986; Fuentes, 1996; Landaeta y Fernández, 2005).

Como se puede observar en las Figuras 13, la energía de sorción varía con la temperatura y con el contenido de humedad, correspondiéndose los valores más altos de ΔH_B con contenidos de humedad y temperaturas bajas. Estos resultados coinciden con los encontrados por Saravacos *et al.* (1986) y Lim *et al.* (1995) cuando obtuvieron energías de sorción en uvas pasas y arándanos deshidratados por congelación, respectivamente, a diferentes temperaturas.

Todos los cambios ocurridos en la harina precocida de yuca por efecto de la temperatura, y que tienen influencia sobre la energía de sorción, ocurren durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio sorcional (Fuentes, 1996; Landaeta y Fernández, 2005).

Para determinar ΔH_B , la isoterma de sorción de la harina se midió a dos temperaturas; sin embargo, más temperaturas en el rango estudiado darían una mejor estimación. Esto es porque para la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron se asume que a) el calor de vaporización del agua pura (ΔH_0) y el exceso

de calor de sorción (Q_s) no cambian con la temperatura; b) la ecuación se aplica solamente cuando el contenido de humedad del sistema permanece constante.

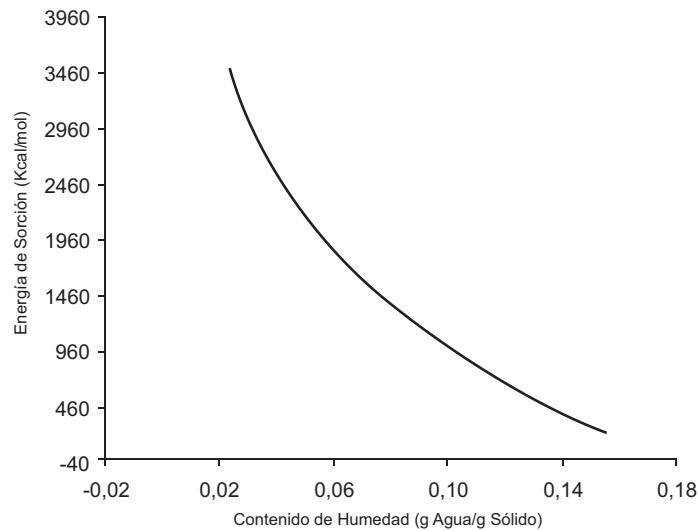


Figura 12. Variación de la energía de sorción ($-\Delta H_b$) con respecto a la humedad en harina de yuca, a la temperatura promedio de 22,5 °C.

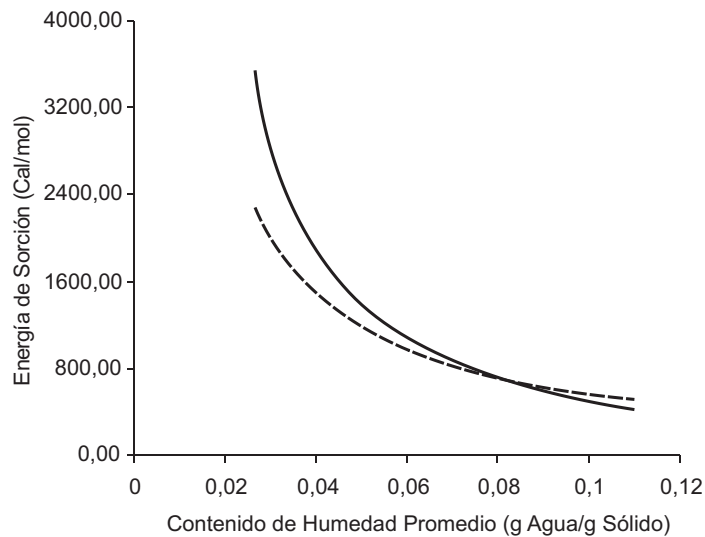


Figura 13. Variación de la energía de sorción ($-\Delta H_b$) con respecto a la humedad en harina de yuca a las temperaturas promedio de 27,5 °C (—) y 32,5 °C (---).

Estos supuestos pueden ser correctos en un sistema puro a baja temperatura; no obstante, para sistemas complejos como las harinas precocidas, cambios irreversibles ocurren en las propiedades de ligadura de agua del sistema inducidos por la temperatura, lo que limita la estimación del calor de sorción con la ecuación de Clausius-Clapeyron (Fuentes, 1996; Landaeta y Fernández, 2005). No obstante a estas

limitaciones, la forma y magnitud de las curvas ΔH_B vs. humedad de todas la harina precocida de yuca son semejantes a las reportadas por Benado y Rizvi (1985), Saravacos *et al.* (1986), Iglesias *et al.* (1989), Lim *et al.* (1995), Lievonen y Roos (2002) y otros; para diferentes alimentos.

CONCLUSIONES

El modelo lineal de estructura $a_w = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \beta_3 X^3 + \beta_4 X^4$ ajusta los datos experimentales de sorción de humedad de la harina precocida de yuca con buena precisión ($R^2 > 0,9840$) y en el rango de actividad de agua de 0,20 - 0,843; a las temperaturas 20, 25, 30, 35 °C. Sin embargo, queda limitado a valores de contenido de humedad menores a 0,1335 g de H₂O/g de sólido, que constituye una debilidad frente a los modelos que se basan en funciones exponenciales como las ecuaciones de Ratti *et al.* (1989), las modificaciones de Henderson (1952), Iglesias y Chirife (1978) y otros.

La ecuación de Ratti *et al.* (1989) ajusta los datos de sorción de humedad de la harina precocida de yuca con coeficientes de determinación en el rango 0,9916 - 0,9997, lo que indica la utilidad de la misma para determinar las isothermas de sorción de humedad, en un rango de contenido de humedad de 0,2 - 0,9 g de H₂O/g de sólido y a las temperaturas 20, 25, 30, 35 °C. El modelo de Henderson (1952) y el de GAB (Guggenheim *et al.*, 1984) ajustaron los datos experimentales de a_w de la harina con buena precisión, siendo modelos útiles para la predicción de la actividad de agua en la misma. La temperatura influye sobre el comportamiento sorcional de la harina de yuca. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la actividad de agua, en el intervalo de temperaturas de 20, 25, 30 °C y 35 °C. Para la harina precocida de yuca, el valor de la monocapa se mantuvo en el rango 0,0197-0,0315 g H₂O/g de sólido, correspondiendo el valor más bajo a la temperatura de 20 °C. A medida que aumenta la temperatura disminuye el valor de la monocapa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. 1984 Official Methods of Analysis. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists. Arlington Va. U.S.A.
- Benado, A. L. y Rizvi S. S. H. 1985. Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. *J. Food Sci.* 45 : 1190.
- Broton, V.D., Año, V.G., Maupoey, P.F. y Tarrazo, M.J. 1986. La actividad de agua en los alimentos. Alimentación, Equipos y Tecnología. 37-43.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1) : 309-319.
- COVENIN. 1979. Norma Venezolana de Alimentos. Alimentos para animales. Determinación de cenizas. Método No 1115-79. Comisión Venezolana de Normas Industriales. Caracas-Venezuela.
- COVENIN. 1979. Norma Venezolana de Alimentos. Alimentos para animales. Determinación de cenizas. Método No 1194-79. Comisión Venezolana de Normas Industriales. Caracas-Venezuela.
- COVENIN. 1980. Norma Venezolana de Alimentos. Alimentos para animales. Determinación de nitrógeno. Método Kjeldahl No 1195-80. Comisión Venezolana de Normas Industriales. Caracas-Venezuela.
- Fuentes, A. R. 1996. Predicción de la actividad de agua en harinas precocidas de quinchoncho (*Cajanus cajan* L. Millsp) y habas (*Canavalia ensiformis*) y sus mezclas. Trabajo de grado. UDO. Venezuela.

- Henderson, S. M. 1952. A basic concept of equilibrium moisture. *Agric. Eng.* 33:29-32.
- Iglesias, H. A. y Chirife, J. 1978. An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruit and related products. *Can Inst. Food Sci. Technol. J.* 11(1):12-15.
- Karel, M. 1975. Water activity and food preservation. *En Principle of Food Science. Part II: Physical Principles of Food Preservation*, editado por M. Karel, O. R. Fennema y D. B. Lund. Marcel Dekker. New York.
- Kouassi, K. G. 2003. State transitions and enzymatic activity in low moisture carbohydrate food systems. Academic Dissertation. EKT series 1278. University of Helsinki, Department of Food Technology. 1 : 67.
- Lahsasni, S., Kouhila, M., Mahrouz, M. y Kechaou, N. 2002. Experimental study and modelling of adsorption and desorption isotherms of prickly pear peel (*Opuntia ficus indica*). *J. Food Sci.* 55(1): 2001-2007.
- Landaeta R., M. J. y Fernández M., J. J. (2005). Características de sorción de humedad de la harina precocida de batata (*Ipomea batata spp.*). *Agrollanía*. 2(1): En Prensa.
- Lievonon, S. M. y Roos, Y. H. 2002. Water sorption of models for studies of glass transition and reaction kinetics. *J. Food Sci.* 67(5) : 1758-1766.
- Ratti, C.; Crapiste, G. H. y Rotstein, E. 1989. A new water sorption equilibrium expression for solid foods based on thermodynamic considerations. *J. Food Sci.* 54(3) : 738-747.
- Roman, G. N.; Urbicain, M. J. y Rotstein, E. 1982. Moisture equilibrium in apples at several temperatures: experimental data and theoretical considerations. *J. Food Sci.* 47(5) : 1484-1488.
- Ruiz, J.V. 1991. Optimización de costos y predicción de actividad de agua en alimentos de humedad controlada. Tesis de Maestría, U.S.B., Caracas, Venezuela.
- Sandoval, A.J. y Barreiro, J.A. 2002. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). *J. Food Eng.* 51: 119-123.
- Saravacos, G. D. y Stinchfield, R. M. 1965. Effect of temperature and pressure on the sorption of water vapor by freeze-dried food materials. *J. Food Sci.* 30(5) : 779-786.
- Soekarto, S. T. y Steinberg, M. P. 1981. Determination of binding energy for the three fractions of bound water. In *Water Activity: Influences on Food Quality*. L. B. Rockland and G. F. Stewart (De), p 265. Academic Press. N. Y.
- Van der Berg, C.; Kaper, F. S.; Weldring, A. G. and Wolters, I. 1975. Water binding by potato starch, *J. Food Technol.* 10 : 589.
- Velásquez-Cruz, G., Martín-Polo, M.O. y Herrera-Gómez, A. 2000. Cuantificación por IR del agua directamente unida a una matriz polimérica. *Superficies y Vacío*. 11: 24-31.
- Wolf, M.; Walker, J. E. y Kapsalis, J. G. 1972. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. *J. Agric. Food Chem.* 20(5) : 1073.
- Wheatley, C.; Scott, G. J.; Best, R. y Wiersema, S. 1997. Métodos para agregar valor a raíces y tubérculos alimenticios: Manual para el desarrollo de productos. CIAT. Colombia.

