

**ESTUDIO TERMODINAMICO Y CINETICO DE LA ADSORCION DE AGUA EN PROTEINA DE SUERO DE LECHE****THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY OF WATER ADSORPTION ON WHEY PROTEIN**

E. Azuara-Nieto\* y C. I. Beristain-Guevara

*Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Av. Dr. Rafael Sánchez Altamirano s/n, Col. Industrial-Animas, Apdo. Postal 575, Xalapa 91000, Veracruz, México*

Recibido 5 de Noviembre 2007; Aceptado 23 de Noviembre 2007

**Resumen**

El objetivo de este trabajo fue relacionar la cinética de adsorción de vapor de agua en proteína de suero de leche (PSL) con el equilibrio termodinámico que se obtiene a diferentes actividades de agua, para determinar los mecanismos que controlan el proceso. La ecuación de D'Arcy-Watt modeló correctamente los datos experimentales de adsorción de agua sobre PSL. El módulo de desviación relativa (P) fue 3.3, 1.3 y 3.7 % para 15, 30 y 45 °C respectivamente. La compensación entalpía-entropía (criterio termodinámico) mostró dos zonas: la primera fue controlada por la entropía (Temperatura isocinética ( $T_B$ ) =  $56.2 \pm 1.4$  K) y se apreció desde humedad cero hasta la humedad correspondiente a la mínima entropía integral (MEI), mientras la segunda fue controlada por la entalpía ( $T_B$  =  $407.1 \pm 6.8$  K) y se observó desde la MEI hasta actividades de agua cercanas a 1.0. La teoría del bloqueo de poro (criterio cinético) sugirió que inmediatamente después de alcanzar la MEI, las moléculas de agua bloquearon la boca de los microporos formando una resistencia que disminuyó la velocidad de adsorción de agua.

*Palabras clave:* adsorción de agua, proteína de suero de leche, mínima entropía integral, bloqueo de poro, compensación entalpía-entropía.

**Abstract**

The objective of this work was to relate the water vapor adsorption kinetics on whey protein (WP) with the thermodynamic equilibrium obtained at several water activities, in order to determine the driving mechanisms of the process. The D'Arcy-Watt model was found to agree very well with the experimental data of water adsorption on WP. The mean relative deviation modulus value (P) was 3.3, 1.3 and 3.7% for 15, 30 and 45°C respectively. Enthalpy-entropy compensation (Thermodynamic criterion) showed two zones: the first was entropy-controlled (Isokinetic temperature ( $T_B$ ) =  $56.2 \pm 1.4$  K) and appeared from zero moisture to the moisture content corresponding to the minimum integral entropy (MIE), whereas the second was driven by changes in the enthalpy of water ( $T_B$  =  $407.1 \pm 6.8$  K) and was observed from the MIE until water activities close to 1.0. Theory of pore blockage (kinetic criterion) suggested that immediately after reaching the MIE, the water molecules blocked the micropores mouth forming a resistance it which diminished the water vapor adsorption rate.

*Keywords:* water adsorption, whey protein, minimum integral entropy, pore blockage, enthalpy-entropy compensation.

**1. Introducción**

En los últimos años se ha intensificado la investigación en termodinámica de alimentos deshidratados, debido a que las funciones termodinámicas nos ayudan a explicar el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y el interior de los alimentos (Hill y Rizvi, 1982; Rizvi y Benado, 1984; Beristain y Azuara, 1990). La estabilidad de un alimento depende principalmente de sus características de sorción de humedad. Las isotermas de sorción son útiles para

modelar los cambios en el contenido de agua y para calcular las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales. Estos datos pueden usarse para seleccionar el empaque apropiado y determinar las condiciones de almacenamiento para optimizar retención de aroma, sabor, color, textura y nutrientes del alimento (Beristain y *col.*, 2002; Diosady y *col.*, 1996; Gabas y *col.*, 2000). La mínima entropía integral puede considerarse como la actividad de agua en la cual el alimento tiene su máxima estabilidad (Beristain y *col.*, 1994; Beristain y *col.*, 2002; Nunes y Rotstein, 1991; Beristain y Azuara,

\* Autor para correspondencia: E-mail: [ezuara@uv.mx](mailto:ezuara@uv.mx)  
Tel.: (228) 841 89 00; Fax: (228) 841 89 32

1990; Domínguez y col., 2007). Por otra parte, la compensación entalpía-entropía ha sido ampliamente observada en diferentes áreas de la física, química, biología y análisis térmico. Labuza (1980) 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 y col. (1996) demostraron 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 propuesta por Beristain y Azuara (1990) como el punto de máxima estabilidad de los alimentos secos, se presenta cuando las moléculas del agua se adsorben en los microporos (Azuara y Beristain, 2006).

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; por lo tanto, es necesario estudiar qué relación existe entre los estados termodinámicos y la forma en que se alcanzaron al transcurrir el tiempo. Bhatia y col. (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 no se ha estudiado hasta donde nosotros sabemos en alimentos y esta teoría posiblemente permita explicar como 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.

Las propiedades fisicoquímicas y funcionales de las proteínas de suero de leche han sido ampliamente estudiadas y la proteína de suero de leche deshidratada ha atraído la atención para ser utilizada en la industria alimentaria por su bajo precio y versatilidad, respecto a su funcionalidad y valor nutritivo como ingrediente.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación que existe entre el estado de equilibrio termodinámico del proceso de adsorción de vapor de agua en proteína de suero de leche y la forma en que se alcanza respecto al tiempo.

## 2. Materiales y métodos.

### 2.1. Isotermas de adsorción de humedad

La proteína de suero de leche en polvo fue colocada en desecadores con  $P_2O_5$  durante 3 semanas a temperatura ambiente, para obtener un producto

con humedad de prácticamente cero. Los datos de adsorción de humedad se obtuvieron usando el método gravimétrico descrito por Lang y col. (1981). Se pesaron de 0.002 a 0.003 kg de muestra seca en charolas de fondo circular que después fueron introducidas en celdas de adsorción con soluciones saturadas de sales en el rango de  $a_w(s)$  de 0.11 a 0.85. Las muestras fueron mantenidas a 15, 30 y 45 °C hasta que alcanzaron el equilibrio. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

### 2.2. Cinéticas de adsorción de humedad

Las cinéticas de adsorción de humedad en la proteína de suero de leche se determinaron con un equipo de sorción dinámica DVS-2000 (Surface Measurement Systems). La cámara del equipo fue mantenida a humedades relativas de 0 a 90% ( $a_w(s)$  de 0 a 0.9), con incrementos del 10% controlando la temperatura a 30 °C. Durante el equilibrio se tomaron los cambios de peso de la muestra cada 20 s y la variación del peso respecto al tiempo ( $dm/dt$ ) fue calculado tomando los datos durante los últimos 300 s. En la medida que  $dm/dt$  se aproxima a cero, el peso de la muestra varía menos y esta se aproxima a la humedad de equilibrio. Para este estudio se considera un valor en  $dm/dt$  de  $1.667 \times 10^{-11}$  kg/s durante un intervalo de 900 s como criterio de equilibrio. Los cambios de peso son usados para calcular el contenido de humedad de la proteína en la isoterma. Los cambios de humedad respecto al tiempo fueron almacenados para obtener las cinéticas de adsorción a cada humedad relativa.

### 2.3. Modelo de adsorción de humedad

Para modelar la adsorción de humedad de la proteína de suero de leche se utilizó la Ecuación de D'Arcy y Watt (Furmaniak y col., 2007):

$$M_e = \frac{mKa_w}{1 + Ka_w} \cdot \frac{1 - k(1-w)a_w}{1 - ka_w} \quad (1)$$

donde:  $M_e$  (kg  $H_2O/100$  kg s.s.) es el contenido de humedad en equilibrio;  $m$  (kg  $H_2O/100$  kg s.s.) es la máxima adsorción en sitios primarios;  $a_w$  es la actividad de agua;  $w$  es el coeficiente que determina la relación de moléculas de agua adsorbidas en sitios primarios convertidos en sitios secundarios de adsorción;  $K$  y  $k$  son constantes adimensionales relacionadas con la cinética de adsorción.

El criterio para evaluar el ajuste del modelo fue el porcentaje de la desviación media relativa:

$$P(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Me_i - Mc_i|}{Me_i} \quad (2)$$

donde:  $Me_i$  y  $Mc_i$  son el contenido de humedad experimental y el calculado, respectivamente, y  $N$  es el número de datos experimentales. Un modelo es considerado aceptable si el valor de  $P$  está por debajo del 10% (Lomauro y col., 1985).

#### 2.4. Cálculo de las propiedades termodinámicas

Los cambios de entalpía integral  $(\Delta H_{int})_T$  (J/mol) para el proceso de adsorción a diferentes contenidos de humedad, fueron determinados usando la Ecuación de Othmer (1940):

$$\frac{d \ln P_v}{d \ln P_v^0} = \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \quad (3)$$

donde: la sustancia adsorbida es agua;  $P_v$  (Pa) es la presión de vapor del agua sobre el adsorbente;  $P_v^0$  (Pa) es la presión de vapor del agua pura a la temperatura de sorción;  $H_v(T)$  (J/mol) es el calor molar integral de sorción, y  $H_v^0(T)$  (J/mol) es el calor de condensación del agua pura. Integrando la Ec. (3) obtenemos la siguiente expresión:

$$\ln P_v = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \right)_\Phi \ln P_v^0 + A \quad (4)$$

donde:  $A$  es la constante de adsorción, y  $\Phi$  (J/mol) es la presión de difusión o potencial de superficie.

Si la gráfica de  $\ln P_v$  vs  $\ln P_v^0$  da una línea recta, la relación  $H_v(T)/H_v^0(T)$  se mantiene constante en el rango de temperaturas estudiado.

La entalpía molar integral  $(\Delta H_{int})_T$  puede calcularse utilizando las ecs. (5) y (6), a presión de difusión constante (Aguerre y col., 1986; Beristain y col., 1994):

$$(\Delta H_{int})_T = \left( \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right)_\Phi H_v^0(T) \quad (5)$$

$$\Phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_w} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (6)$$

donde:  $\mu_{ap}$  (J/mol) es el potencial químico del adsorbente puro;  $\mu_a$  (J/mol) es el potencial químico del adsorbente participando en la fase condensada;  $W_{ap}$  (kg/mol) es el peso molecular del adsorbente, y  $W_w$  (kg/mol) es el peso molecular del agua.

Calculando  $H_v(T)/H_v^0(T)$  de la Ec. (4) y sustituyéndolo en la Ec. (5) es posible calcular la entalpía integral a diferentes temperaturas, estimando  $H_v^0(T)$  con la correlación publicada por Wexler (1976):

$$H_v^0(T) \text{ J/mol K} = 6.15 \times 10^4 - 94.14 T + 17.74 \times 10^{-2} T^2 - 2.03 \times 10^{-4} T^3 \quad (7)$$

Utilizando los valores obtenidos para  $(\Delta H_{int})_T$  y la Ecuación de Hill y col. (1951), podemos estimar los cambios en la entropía molar integral  $(\Delta S_{int})_T$ :

$$(\Delta S_{int})_T = S_S - S_L = -\frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln a_w \quad (8)$$

donde:  $S_S = S/N_I$  (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;  $N_I$  son los moles de agua adsorbidos en el

alimento, y  $S_L$  (J/mol K) es la entropía molar del agua líquida pura en equilibrio con el vapor.

#### 2.5. Cálculo del contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos

El modelo de Dubinin-Radushkevich es hasta hoy el más ampliamente usado para estudiar el llenado de los poros en la región de los microporos (Sonwane y Bhatia, 2000). Por lo tanto, el contenido de humedad correspondiente al volumen de microporos ( $n_o$ ) fue obtenido con la Ecuación de Dubinin-Radushkevich (Fletcher y Thomas, 2000):

$$\log n = \log n_o - B \log^2 \left( \frac{P_v^0}{P_v} \right) \quad (9)$$

donde:  $n$  (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.) es la humedad adsorbida a humedad relativa constante;  $n_o$  (kg H<sub>2</sub>O/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.

#### 2.6 Compensación Entalpía-Entropía

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

$$(\Delta H_{int})_T = T_B (\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad (10)$$

donde:  $T_B$  (K) es la temperatura isocinética, y  $\Delta G_B$  (J/mol) es el valor de la energía libre de Gibbs a la temperatura  $T_B$ .

La temperatura media armónica ( $T_{hm}$ ) fue definida como (Krug y col., 1976):

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_I (1/T)} \quad (11)$$

donde:  $N$  es el número total de isotermas utilizadas.

El intervalo de confianza para  $T_B$  puede ser calculado con la ecuación:

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (12)$$

donde:

$$T_B = \frac{\sum \left( (\Delta H_{int})_T - (\overline{\Delta H_{int}})_T \right) \left( (\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T \right)}{\sum \left( (\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T \right)^2} \quad (13)$$

$$V(T_B) = \frac{\sum \left( (\Delta H_{int})_T - \Delta G_B - T_B (\Delta S_{int})_T \right)^2}{(m-2) \sum \left( (\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T \right)^2} \quad (14)$$

y  $m$  es el número de pares de datos  $((\Delta H_{int})_T, (\Delta S_{int})_T)$ ,  $(\overline{\Delta H_{int}})_T$  es la entalpía integral promedio y  $(\overline{\Delta S_{int}})_T$  es la entropía integral promedio.

#### 2.7 Teoría cinética del bloqueo de poro

Bhatia y col. (2000) estudiaron el efecto del bloqueo de poro en la dinámica de la adsorción

anómala de yodo sobre carbón activado. Ellos utilizaron en sus experimentos carbón activado de microestructura formada por microporos (diámetro < 2 nm) y mesoporos (2 nm < diámetro < 50 nm). Sus resultados sugieren que la cinética de sorción está fuertemente influenciada por la formación de una resistencia en la boca de los poros.

La ecuación integrada para el proceso de adsorción de vapor de agua en alimentos es:

$$-\ln(1-M^*) = Ka(R.H.)(t) \quad (15)$$

donde:  $M^* = Mt/Meq$ ,  $Mt$  es la humedad que el alimento ha adsorbido al tiempo  $t$ ,  $Meq$  es la humedad de equilibrio correspondiente a la humedad relativa ( $R.H.$ ) a la que se realiza el experimento,  $Ka$  es la constante cinética de adsorción y  $t$  es el tiempo de adsorción.

Graficando  $-\ln(1-M^*)$  vs  $t$ , el bloqueo de poro se observa cuando aparece un descenso brusco en  $Ka$ .

### 3. Resultados y discusión.

La Fig. 1 muestra las isothermas de la proteína de suero de leche (PSL) a 15, 30 y 45 °C. Se observa que las 3 isothermas tienen una forma sigmoideal descrita por Brunauer y col. (1940) como tipo II. Al incrementar la temperatura manteniendo constante la actividad de agua ( $a_w$ ), la humedad adsorbida por la PSL disminuye, debido a que la adsorción es un proceso exotérmico. En la misma Fig. 1 puede apreciarse que en  $a_w = 0.75$  la isoterma de 45 °C tiene un cruzamiento con la de 30 °C, indicando el inicio de un proceso endotérmico, probablemente relacionado con solubilización incipiente. Los datos experimentales de las isothermas fueron modelados con la Ecuación de D'Arcy-Watt (Furmaniak y col., 2007), obteniéndose valores de  $P$  en el rango de 1.3-3.7% que indican un excelente ajuste (Lomauro y col., 1985). La Tabla 1 resume los valores de los parámetros de la Ecuación de D'Arcy-Watt a las 3 temperaturas estudiadas.

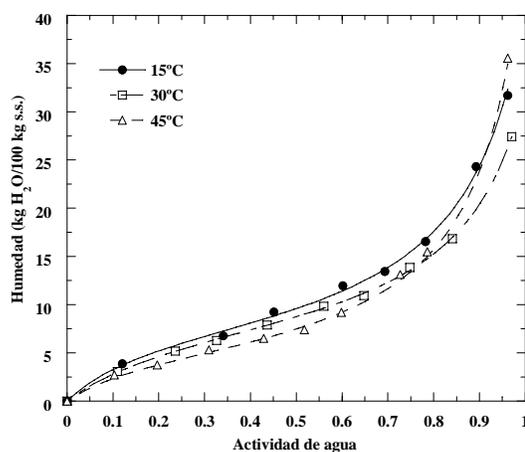


Fig. 1. Isothermas de adsorción de vapor de agua en proteína de suero de leche.

Tabla 1. Parámetros estimados de la Ecuación de D'Arcy-Watt para la proteína de suero de leche.

Parámetro	Temperatura °C		
	15	30	45
$m$ (kg H <sub>2</sub> O/100 kg s.s.)	9.205	10.231	6.267
$w$	0.574	0.438	0.767
$K$	5.053	3.515	5.219
$k$	0.884	0.875	0.917
$R$	0.999	0.999	0.999
$P$ (%)	3.342	1.280	3.675

Además de estas interpretaciones de uso frecuente, es posible obtener información aplicable en el control de la estabilidad de los alimentos, a partir de propiedades termodinámicas integrales. La entropía integral es la función termodinámica adecuada para estudiar el ordenamiento de las moléculas de agua durante la sorción. La mínima entropía integral puede considerarse como el punto de máxima estabilidad, ya que las moléculas de agua están más ordenadas dentro de la matriz alimenticia y existen enlaces fuertes entre el adsorbato y el adsorbente (Beristain y Azuara, 1990; Nunes y Rotstein, 1991), y el agua esta menos disponible para participar en reacciones de deterioro (Beristain y col., 2002). El criterio de la mínima entropía integral (MEI) como punto de máxima estabilidad ha sido confirmado experimentalmente en chícharo (Beristain y Azuara, 1990), café verde entero y café descafeinado (Beristain y col., 1994), aceite esencial de naranja microencapsulado con goma de mesquite (Beristain y col., 2002) y nuez de macadamia (Domínguez y col., 2007).

En la Fig. 2 se observa el cambio de la entropía integral de las moléculas de agua cuando se adsorben en PSL. El mínimo se presenta cuando la proteína ha adsorbido 8.3 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s., que corresponde a una  $a_w$  de 0.49 y por lo tanto las moléculas de agua después de este punto se adsorberán con energías menores incrementando su movilidad y en consecuencia su entropía integral.

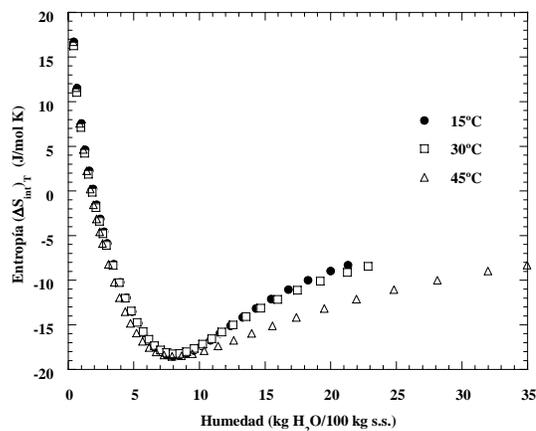


Fig. 2. Variación de la entropía integral del agua adsorbida en proteína de suero de leche.

La compensación entalpía-entropía 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 y col., 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 es controlado por interacciones energéticas relacionadas con la composición química del producto. De acuerdo a Leffler (1955), si la temperatura isocinética ( $T_B$ ) es mayor que la temperatura media armónica ( $T_{hm}$ ), el proceso es controlado por la entalpía; y si por el contrario  $T_B < T_{hm}$ , el proceso es controlado por la entropía. En la Fig. 3 se muestra la compensación entalpía integral-entropía integral para la adsorción de vapor de agua en PSL, donde se observan con claridad 2 rectas correspondientes a dos zonas de adsorción: una en un rango de  $a_w$  de 0-0.5, controlada por la entropía ( $T_B = 56.2 \pm 1.4 \text{ K} < T_{hm} = 302.7 \text{ K}$ ) y otra en un rango de  $a_w$  de 0.5-1.0 ( $T_B = 407.1 \pm 6.8 \text{ K} > T_{hm} = 302.7 \text{ K}$ ) controlada por la entalpía. Es importante notar que el control entrópico termina en el punto de mínima entropía integral e inmediatamente después inicia el control entálpico.

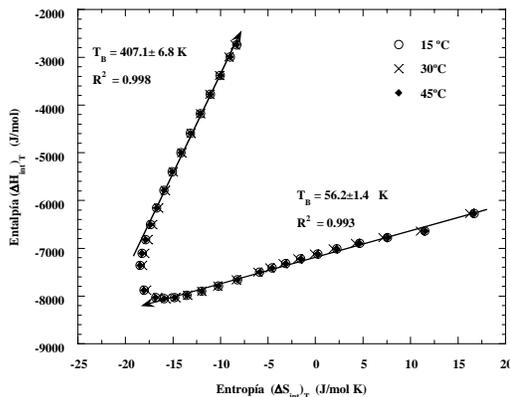


Fig. 3. Compensación entalpía integral-entropía integral para la adsorción de agua en proteína de suero de leche.

Para comprobar la existencia de barreras entrópicas en la zona de humedades bajas, conviene calcular el volumen de microporos de la PSL, utilizando la Ecuación de Dubinin-Radushkevich. Los resultados presentados en la Fig. 4 indican que el volumen de microporos de la PSL a 30 °C es 8.35 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s., correspondiente a una  $a_w$  de 0.49. Lo anterior demuestra que la mínima entropía integral 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.

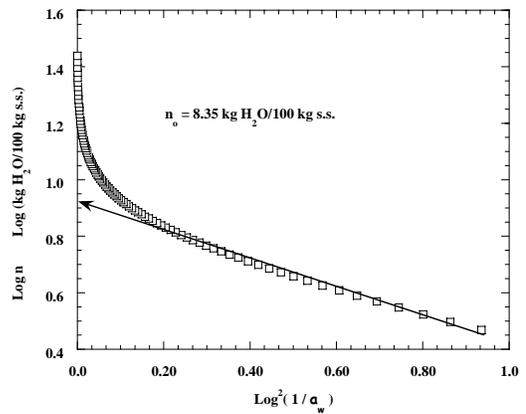


Fig. 4. Volumen de microporos de la proteína de suero de leche calculado de acuerdo a la ecuación de Dubinin-Radushkevich a 30 °C.

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. El efecto de bloqueo de poro no se ha estudiado hasta donde nosotros sabemos en alimentos y esta teoría posiblemente permita explicar cómo se relaciona la cinética de sorción a diferentes humedades relativas con los estados de equilibrio y la estabilidad de los alimentos.

La estabilidad del alimento dependerá de que el agua sorbida 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 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 y 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. El mínimo de entropía integral 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. En la Fig. 5 se aprecia que para la PSL el bloqueo de poro ocurrió cuando la adsorción de vapor de agua se realizó en un ambiente con humedad relativa del 50% ( $a_w = 0.5$  para la PSL), confirmando los resultados termodinámicos obtenidos con la compensación entalpía-entropía y el volumen de microporos.

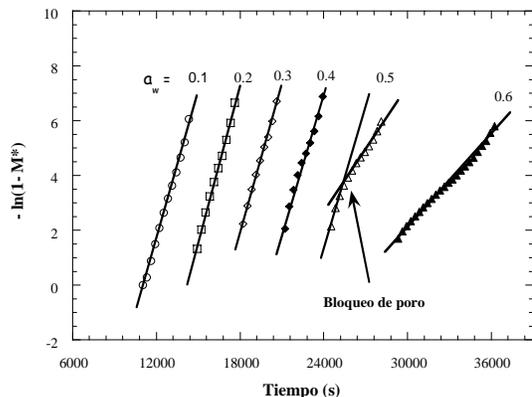


Fig. 5. Cinéticas de adsorción de vapor de agua en proteína de suero de leche a diferentes actividades de agua medidas a 30 °C, indicando el bloqueo de poro en  $a_w = 0.5$ .

Después de llenar los microporos, las moléculas de agua interaccionan 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 ( $\text{diámetro} > 50 \text{ nm}$ ) donde las características del poro afectan muy poco la adsorción. En esta zona, la entropía integral comienza a aumentar y el proceso es controlado por mecanismos entálpicos.

## Conclusiones

La mínima entropía integral (criterio termodinámico) y la teoría del bloqueo de poro (criterio cinético) predicen que a 30°C la máxima estabilidad de la proteína de suero de leche se obtendrá almacenándola con  $a_w = 0.5$ . La compensación entalpía integral-entropía integral es una herramienta útil para determinar si la adsorción es controlada por mecanismos entrópicos o entálpicos. El volumen de microporos calculado con la ecuación de Dubinin-Radushkevich para la proteína de suero de leche ( $8.35 \text{ kg H}_2\text{O} / 100 \text{ kg s.s.}$ ,  $a_w = 0.49$ ), confirmó que mientras la adsorción de las moléculas de agua ocurra en los microporos, el proceso será controlado por la entropía.

## Referencias

- Aguerre, R.J., Suarez, C. y Viollaz, P.E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science* 51, 1547-1549.
- Azuara, E. y Beristain, C.I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology* 24, 1501-1507.
- Beristain, C.I. y Azuara, E. (1990). Maximal stability of dried products. *Ciencia(México)* 41(3), 229-236.
- Beristain, C.I., Azuara, E. y Vernon-Carter, E.J. (2002). Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *Journal of Food Science* 67, 206-211.
- Beristain, C.I., Díaz, R., García, H.S. y Azuara, E. (1994). Thermodynamic behavior of green whole and decaffeinated coffee beans during adsorption. *Drying Technology* 12, 1221-1233.
- Beristain, C.I., García, H.S. y Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering* 30, 405-415.
- 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(8), 4001-4008.
- 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* 62, 1723-1732.
- Diosady, L.L., Rizvi, S.S.H., Cai, W., y Jagdeo, D.J. (1996). Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packaging. *Journal of Food Science* 61, 204-208.
- Domínguez, I.L., Azuara, E., Vernon-Carter, E.J. y Beristain, C.I. (2007). Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering* 81(3), 566-571.
- 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.
- Gabas, A.L., Menegalli, F.C. y Telis-Romero, J. (2000). Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science* 65, 680-684.
- Hill, P.E. y Rizvi, S.S.H. (1982). Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 15, 185-190.
- Hill, T.L., Emmett, P.H. y Joyner, L.G. (1951). Calculation of thermodynamic functions of

- adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: Nitrogen on graphon. *Journal of the American Chemical Society* 73, 5102-5107.
- Krug, R.R., Hunter, W.G. y Grieger, R.A. (1976). Enthalpy-entropy compensation. 2-Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry* 80, 2341-2351.
- Lang, K.W., McCune, T.D. y Steinberg, M.P. (1981). A proximity equilibration cell for determination of sorption isotherm. *Journal of Food Science* 46, 670-672, 680.
- Leffler, J.E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry* 20, 1202-1231.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., y Labuza, T.P. (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 18, 111-117.
- Nunes, R. y Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology* 9, 113-117.
- Othmer, D.F. (1940). Correlating vapor pressure and latent heat data. A new plot. *Industrial and Engineering Chemistry* 32, 841-856.
- Rizvi, S.S.H. y Benado, A.L. (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology* 38, 83-92.
- Sonwane, C.G. y Bhatia, K. (2000). Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 9099-9110.
- Wexler, A. (1976). Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 °C. A Revision. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry* 80, 775-785.