



**PREDICCIÓN DE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DE ALIMENTOS DESHIDRATADOS A PARTIR DE UNA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA**

**PREDICTION OF STORAGE CONDITIONS OF DEHYDRATED FOODS FROM A WATER VAPOR ADSORPTION ISOTHERM**

L.A. Pascual-Pineda<sup>1</sup>, L. Alamilla-Beltrán<sup>2</sup>, G.F. Gutiérrez-López<sup>2</sup>, E. Azuara<sup>3</sup>, E. Flores-Andrade<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Servicios de Apoyo de Resolución Analítica (SARA), Universidad Veracruzana, Av. Dr. Rafael Sánchez Altamirano s/n, Col. Industrial-Animas, Apdo. Postal 575, Xalapa, Veracruz., 91000, México.

<sup>2</sup>Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala, Colonia Plutarco Elías Calles, Delegación Miguel Hidalgo. Código Postal 11340, México Distrito Federal.

<sup>3</sup>Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Veracruzana. Dr. Luis Castelazo s/n. Colonia Industrial Animas, C. P. 91190, Xalapa, Veracruz, México, México.

<sup>4</sup>Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Veracruzana. Prolongación Oriente 6, Orizaba, Veracruz, C. P. 94340, México.

Recibido 29 de diciembre de 2016; Aceptado 31 de enero de 2017

**Resumen**

La relación gráfica de la actividad de agua ( $a_w$ ) y la humedad ( $M$ ),  $a_w/M$  vs  $M$ , la intercepción de las isotermas locales de Rockland y la función clúster, fueron propuestos como tres criterios de estabilidad para estimar el contenido de humedad correspondiente al mínimo de la entropía integral de la adsorción de vapor de agua en un alimento deshidratado. Para ello se analizaron tres materiales: un polvo de sacarosa-calcio (SA), polvo de piña secada en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de oleoresina de páprika en una matriz de alginato-zeolita (NE). Los tres criterios de estabilidad mostraron que las humedades correspondientes a la máxima estabilidad fueron similares a 4.9, 19.9 y 7.3 g agua/100 de sólidos secos para SA, VFD y NE, respectivamente. Los resultados mostraron que el máximo en la relación gráfica de  $a_w/M$  vs  $M$ , el intercepto de las isotermas locales de Rockland y la función clúster, señalaron el equilibrio entre los mecanismos entrópicos y entálpicos de la adsorción de agua, el cual coincide con la mínima entropía integral y puede ser utilizado como criterio para seleccionar las mejores condiciones de almacenamiento.

*Palabras clave:* criterios de estabilidad, isoterma de adsorción, mínima entropía integral, conservación.

**Abstract**

The graphical relationship between the water activity ( $a_w$ ) and moisture ( $M$ ),  $a_w/M$  vs  $M$ , the interception of Rockland isotherm and the clustering function were proposed as three stability criteria to estimate the moisture content corresponding to the minimum of the integral entropy of the water adsorption of dehydrated foods. For this, three materials were analyzed: a sucrose-calcium powder (SA), vibro-fluidized drying pineapple powder (VFD) and capsules of paprika oleoresin in an alginate-zeolite matrix (NE) were analyzed. The three stability criteria showed that the maximum stability was similar to 4.9, 19.9 and 7.3 g water/100 dry solids for SA, VFD and NE, respectively. The results showed that the maximum in the graphical relationship of  $a_w/M$  vs  $M$ , as well as the intercept of the local Rockland isotherms and the cluster function, indicated the equilibrium between the entropic and enthalpic mechanisms of water adsorption, which agrees with the minimum integral entropy and can be used as a criterion to select the best storage conditions.

*Keywords:* stability criteria, adsorption isotherm, minimum integral entropy, conservation.

\* Autor para la correspondencia. E-mail: enflores@uv.mx

## 1 Introducción

Cuando se expresa gráficamente el contenido total de humedad ( $M$ ) y la actividad de agua ( $a_w$ ) de un alimento en un intervalo de valores y a una temperatura constante, se produce una isoterma de adsorción de humedad (Al-Muhtaseb y col., 2002; Basu y col., 2006). Las isotermas de adsorción son utilizadas para el diseño de operaciones de secado, estudio de mezclas de ingredientes, así como para seleccionar los sistemas de embalaje apropiados, condiciones de almacenamiento que optimicen la retención de aroma, sabor, color, textura, nutrientes y protección contra reacciones microbiológicas (Pérez-Alonso y col., 2006; Domínguez y col., 2007; Rascón y col., 2011; Viganó y col., 2012; Viveros-Contreras y col., 2013; Jiménez y col., 2015). Los datos experimentales de una isoterma de adsorción pueden ajustarse a ecuaciones matemáticas; estas ecuaciones pueden proporcionar parámetros que tienen significado físico, para entender las interacciones fisicoquímicas agua-alimento. Sin embargo, no todas las ecuaciones brindan resultados precisos en todo el conjunto de actividades de agua y para todo tipo de alimentos (Furmaniak y col., 2009; Yanniotis y Blahovec, 2009; Blahovec y Yanniotis, 2010; Ramírez-Miranda y col., 2014). Las ecuaciones más utilizadas son las propuestas por Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), las cuales permiten estimar el valor de monocapa, que es considerado por algunos autores como el contenido de humedad en el cual el alimento presenta su máxima estabilidad (Rahman y Labuza, 1999; Sablani y col., 2007).

Beristain y Azuara (1990) demostraron que el contenido de humedad óptimo para conservar un alimento deshidratado, es aquel que corresponde a la mínima entropía integral del sistema, ya que en este estado termodinámico el agua tiene menos disponibilidad para participar en reacciones de degradación (Azuara y Beristain 2006; Rascón y col., 2011; Viganó y col., 2012; Viveros-Contreras y col., 2013). Este punto es considerado como el máximo orden de las moléculas de agua adsorbidas en la microestructura del alimento; no obstante, algunas veces no corresponde con el valor de monocapa que se ha utilizado como parámetro de máxima estabilidad de los alimentos (Bonilla y col., 2010; Guadarrama-Lezama y col., 2014). La estimación de la entropía requiere de al menos tres isotermas de adsorción de humedad, lo que significa un costo de recursos materiales y tiempo, sin mencionar la complejidad de

las ecuaciones termodinámicas.

El análisis de la interacción agua-alimento a partir de una isoterma de adsorción de vapor de agua ha sido propuesto por distintos investigadores. Henderson (1952) observó que la gráfica de  $\ln(-\ln(1-a_w))$  contra  $M$  se ajustaba por lo general a tres segmentos de línea recta (Lahsasni y col., 2002). Posteriormente, Rockland (1969) denominó a esas porciones lineales como “isotermas localizadas” (IL). Rockland analizó la adsorción de agua en gelatina mediante la relación del logaritmo natural del cambio de energía libre,  $\ln|\Delta G|$  contra  $M$ , y mediante estudios de resonancia magnética nuclear, resonancia de espín electrónico y decaimiento de la fosforescencia, observó que las discontinuidades en las mediciones físicas coincidían con los interceptos de las IL, y propuso que las tres rectas correspondía al agua adsorbida en monocapa, multicapa y condensación capilar. Sin embargo, Iglesias y Chirife (1976) demostraron, a partir de las isotermas de 174 alimentos, que la monocapa de la IL muchas veces no correspondía con el valor de monocapa predicha por BET. El concepto de isoterma localizada fue recientemente utilizado como parámetro de estabilidad en probióticos microencapsulados utilizando alginato como material de pared (Jiménez y col., 2015). Otro parámetro de estabilidad utilizado a partir de solo una isoterma de adsorción de agua fue el propuesto por Braibanti y col. (1990) denominado “coeficiente de pseudoactividad”, en el que graficaron el  $\log(a_w/M)$  vs  $M$  para bacalao, carne de res, pectina y celulosa microcristalina. Con este coeficiente relacionaron la afinidad de las moléculas de agua por los sitios de la superficie del material con la probabilidad de enlace, en el que el punto máximo de la gráfica permitía estimar el contenido de humedad cercano al valor de monocapa del modelo de GAB. El coeficiente de actividad también se ha utilizado para predecir condiciones de máxima estabilidad de granos de café verde y descafeinado (Beristain y col., 1994). Otra función matemática que se puede obtener a partir de una isoterma de adsorción es la denominada “función clúster” que mide la tendencia de las moléculas a formar agregados moleculares (Zimm y Lundberg, 1956). Esta función podría utilizarse en la adsorción de vapor de agua en alimentos deshidratados para evaluar la formación de la monocapa y la transición a multicapa a partir de la tendencia de las moléculas de agua a formar clúster. Sin embargo, hasta el momento no se han encontrado reportes de su aplicación en alimentos.

La relación entre el equilibrio termodinámico y las

relaciones gráficas de las isothermas localizadas ( $\ln|\Delta G|$  vs  $M$ ), el coeficiente de pseudoactividad ( $a_w/M$  vs  $M$ ) y la función clúster, es un factor que debe ser considerado para evaluar éstos criterios de estabilidad; y así poder establecer condiciones de almacenamiento de alimentos deshidratados a partir de una isoterma de adsorción. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue establecer tres criterios de estabilidad para predecir las condiciones de almacenamiento de alimentos deshidratados, a partir de una isoterma de adsorción de vapor de agua y demostrar su relación con las propiedades termodinámicas del agua adsorbida.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Para el análisis de los parámetros termodinámicos y de los criterios de estabilidad propuestos se utilizaron datos experimentales obtenidos en este estudio a partir de un alimento modelo a base de sacarosa-calcio (SA). Para la elaboración del modelo alimentario se utilizó azúcar refinado, el cual fue adquirido de un mercado local y el óxido de calcio fue comprado a AVG Industrial, S.A. de C.V. (México, México D.F.)

Además, se utilizaron isothermas de adsorción de agua reportadas en la literatura de polvo de piña secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) a 20, 30, 40 y 50 °C (Viganó y col., 2012) y de cápsulas de oleoresina de páprika en una matriz de alginato nanoestructurado con zeolita microporosa (NE) a 15, 25 y 35 °C (Pascual-Pineda y col., 2014).

### 2.2 Preparación del alimento modelo

Se prepararon polvos de sacarosa-calcio mediante el método de Zeller y Saleeb (1996), el cual consistió en preparar una solución de sacarosa-calcio al 33% de sólidos totales, con una relación molar 1:0.75, manteniendo la temperatura de la mezcla a 4 °C. Posteriormente, la solución fue secada por aspersión en un Büchi Mini Spray Dryer modelo 190 (Büchi LaboratoriumsTechnik AG, Flawil, Switzerland) con una temperatura de entrada de  $170 \pm 2$  °C y una temperatura de salida de  $110 \pm 2$  °C.

### 2.3 Isothermas de adsorción de humedad

Para alcanzar la humedad cero, el polvo de sacarosa-calcio se colocó en desecadores con  $P_2O_5$  a vació durante 2 semanas a temperatura ambiente. Posteriormente, de 1 a 2 gramos de muestra fueron

colocados en desecadores con sales saturadas en el intervalo de 0.108 a 0.89 de actividad de agua ( $a_w$ ), de acuerdo a la metodología propuesta por Lang y col. (1981). Las muestras fueron mantenidas a 15, 25 y 35 °C y se pesaron cada cinco días hasta que alcanzaron el equilibrio, el cual se asumió cuando la diferencia entre dos mediciones de peso fue menor de 1 mg/g de sólidos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

### 2.4 Modelo de adsorción de humedad

Se utilizó la ecuación de GAB para modelar la adsorción de humedad de los polvos debido a que es la ecuación recomendada por el Grupo de Proyectos Europeos COST 90 para la caracterización de la adsorción de agua en materiales de interés alimentario (Timmermann y col., 2001)(Salcedo-Mendoza y col., 2016):

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

donde  $M$  es el contenido de humedad en equilibrio (g agua / 100 g sólidos secos),  $M_m$  es el contenido de humedad de la monocapa (g agua / 100 g sólidos secos),  $C$  es un parámetro adimensional relacionado con el calor de adsorción de la monocapa y  $K$  es una constante adimensional relacionada con el calor de adsorción de la multicapa. La ecuación de GAB supone que las moléculas de agua en la segunda capa y subsiguientes multicapas poseen el mismo estado energético, pero diferente del agua pura.

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

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

donde  $M_{e_i}$  y  $M_{c_i}$  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).

### 2.5 Cálculo de las propiedades termodinámicas

El cambio de entalpía integral molar,  $(\Delta H_{int})_T$ , durante el proceso de adsorción fue determinado utilizando la ecuación de Othmer (1940) a valores constantes de

potencial de superficie  $\varphi$ :

$$\ln P = \left( \frac{H_{vi}(T)}{H_v^0(T)} \right)_{\varphi} \ln P^0 + C_1 \quad (3)$$

$$\varphi = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (4)$$

donde  $P$  es la presión de vapor del agua en el alimento (Pa),  $P^0$  es la presión de vapor del agua pura (Pa),  $C_1$  es una constante de adsorción,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $W_{ap}$  es el peso molecular del adsorbente,  $W_v$  es el peso molecular del agua,  $H_{vi}(T)$  es el calor integral molar del agua adsorbida en el material y  $H_v^0(T)$  es el calor de condensación del agua pura calculada mediante la ecuación de Wexler (1976):

$$H_v^0(T) = 6.15 \times 10^4 - 94.14T + 17.74 \times 10^{-2}T^2 - 2.03 \times 10^{-4}T^3 \quad (5)$$

La gráfica de  $\ln P$  vs  $\ln P^0$  dio una línea recta cuya pendiente es igual a  $H_{vi}(T)/H_v^0(T)$ , la cual se mantuvo constante en el intervalo de temperaturas estudiadas. Esta pendiente se combinó con la Ec. (6) para encontrar  $(\Delta H_{int})_T$ :

$$(\Delta H_{int})_T = \left[ \frac{H_{vi}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right]_{\varphi} H_v^0(T) \quad (6)$$

Con los valores de  $(\Delta H_{int})_T$ , la variación de la entropía integral,  $(\Delta S_{int})_T$  pudo estimarse mediante la Ec. (7):

$$(\Delta S_{int})_T = \frac{-(\Delta H_{int})_T - RT \ln(a_w)}{T} \quad (7)$$

## 2.6 Teoría de compensación

La compensación entropía-entalpía integral es útil para obtener información del mecanismo que controla la adsorción de vapor de agua en el alimento. Se graficaron  $(\Delta H_{int})_T$  vs  $(\Delta S_{int})_T$  de acuerdo a la ley de compensación (Azua y Beristain, 2006):

$$(\Delta H_{int})_T = T_B(\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad (8)$$

donde  $T_B$  es la temperatura isocinética y  $\Delta G_B$  es la energía libre de la  $T_B$ .

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

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (9)$$

donde  $n$  es el número total de isotermas utilizadas.

Un intervalo de confianza  $(1 - \alpha)100$  para  $T_B$  pudo calcularse mediante la Ec. (10):

$$T_B = T_B \pm t_{gl,\alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (10)$$

donde  $t_{gl,\alpha/2}$  es el valor crítico obtenido de tablas de la distribución  $t$ -student con grados de libertad,  $gl$ , igual al número de pares de  $(\Delta H_{int})_T$ ,  $(\Delta S_{int})_T$  menos 2 y utilizando un  $\alpha$  igual a 0.05. La varianza de  $T_B$ ,  $V(T_B)$ , pudo calcularse mediante la Ec. (11):

$$V(T_B) = \frac{\sum((\Delta H_{int})_T - \Delta G_B - T_B(\Delta S_{int})_T)^2}{gl \sum((\Delta S_{int})_T - \overline{(\Delta S_{int})_T})^2} \quad (11)$$

donde  $\overline{(\Delta S_{int})_T}$  es la entropía integral promedio.

## 2.7 Criterios de estabilidad a partir de una isoterma de adsorción

Se utilizaron los siguientes tres criterios para analizar la naturaleza fisicoquímica del agua adsorbida:

1. Los coeficientes de pseudoactividad fueron analizados sobre la base de la relación gráfica de  $a_w/M$  vs  $M$  (Braibanti y col., 1990; Blahovec y Yanniotis, 2010).
2. Los datos de adsorción fueron transformados de acuerdo a la relación  $\ln|\Delta G|$  vs  $M$  de Rockland (1969). Donde  $\Delta G = RT \ln a_w$ .
3. Se utilizó la función de Zimm y Lundberg (1956) para obtener información del clúster molecular del agua adsorbida en los productos. La tendencia del agua para formar clúster ( $G_{ww}/V_w$ ) fue evaluada por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{G_{ww}}{V_w} = -\Phi_p \left[ \frac{\partial \left( \frac{a_w}{\Phi_w} \right)}{\partial a_w} \right]_{p,T} - 1 \quad (12)$$

donde  $G_{ww}$  es la integral del clúster,  $V_w$  es el volumen parcial del agua,  $\Phi_p$  es la fracción del volumen del sólido y  $\Phi_w$  es la fracción del volumen del agua adsorbida. Valores de  $G_{ww}/V_w > -1$  indica que el agua tiende a formar clúster.

Las temperaturas de las isotermas seleccionadas para evaluar los tres criterios de estabilidad propuestos fueron a 25, 20 y 25 °C para SA, VFD y NE, respectivamente.

## 2.8 Análisis estadístico

Los análisis fueron realizados por triplicado y los cálculos fueron hechos utilizando el programa estadístico KaleidaGraph versión 4.0 (Synergy Software, Reading, PA, USA).

## 3 Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los parámetros de la ecuación de GAB para los polvos SA, VFD y NE a las temperaturas estudiadas. Se puede observar que la ecuación de GAB describe de manera adecuada los datos experimentales en todo el intervalo estudiado de  $a_w$  para los tres materiales, ya que los valores de  $R^2$  fueron cercanos a la unidad y  $P < 10.03\%$  (Lomauro y col., 1985; Viganó y col., 2012). Los valores de  $M_m$  estuvieron en el intervalo de 5.46 a 7.44, 9.90 a 11.90 y de 3.416 a 5.023 g agua / 100 g sólidos secos para SA, VFD y NE respectivamente. El valor de  $M_m$  es de interés particular porque indica la cantidad de agua que está enlazada fuertemente a los sitios específicos de la superficie del alimento, y es considerado por algunos autores como el punto óptimo para conservar un alimento deshidratado (Pedro y col., 2010; Gómez y col., 2011). Los valores de  $M_m$  presentan una tendencia regular a disminuir con la temperatura, en vista de que la adsorción de vapor de agua es un proceso exotérmico en donde el incremento de la temperatura causa una separación de las moléculas de

agua de los sitios activos del alimento, lo que ocasiona que disminuya el contenido de humedad en equilibrio (McMinn y Magee, 2003). Las diferencias en los valores de  $M_m$  para SA, VFD y NE se deben a que los materiales poseen diferente microestructura debido al proceso fisicoquímico mediante el cual fueron obtenidos. El valor elevado de  $M_m$  en VFD se debe a que el polvo posee una estructura nanoporosa como resultado del proceso de aglomeración de partículas que ocurre en el lecho vibro-fluidizado, probablemente durante la caída de presión cuando se incrementa la intensidad de la vibración (Nam y col., 2004; Banjac y col., 2009). En cambio, para SA se observan valores menores de  $M_m$  debido a que la adsorción de agua ocurre sobre una superficie homogénea no porosa que se forma durante el proceso de secado por aspersión, en donde las altas velocidades de evaporación del agua ocasionan que la superficie de la partícula asperjada sea enriquecida rápidamente de solutos que precipitan en una capa seca y homogénea produciendo una partícula casi esférica (Alamilla-Beltrán y col., 2005; Vicente y col., 2013). En el caso de NE, es el resultado de la adsorción de las moléculas de agua sobre los sitios polares de un material conformado por una mezcla de alginato de calcio y zeolita ultramicroporosa. La cápsula NE es un gel de alginato de calcio liofilizado, que se obtuvo a partir de la gelificación iónica de una mezcla de alginato de sodio y zeolita en un medio acuoso con cloruro de calcio (Pascual-Pineda y col., 2014).

Tabla 1. Parámetros estimados de la ecuación de GAB para SA, VFD y NE.

Material	Temperatura (°C)	Parámetro				
		$M_m$	C	K	$R^2$	P%
SA	15	7.44	3.897	0.888	0.999	3.819
	25	6.43	4.444	0.923	0.999	2.396
	35	5.46	4.606	0.979	0.999	3.424
VFD	20	11.90	18.15	0.876	0.983	6.737
	30	10.50	24.88	0.934	0.991	5.661
	40	10.50	16.582	0.922	0.997	4.450
	50	9.90	16.753	0.953	0.990	6.942
NE	15	5.023	20.190	0.957	0.999	7.427
	25	4.421	53.581	0.945	0.998	8.437
	35	3.416	20.441	1.057	0.997	10.033

Donde  $M_m$  es el valor de monocapa (g agua / 100 g sólidos secos); SA es polvo de sacarosa-calcio secado por aspersión; VFD es polvo de piña secado en lecho vibro-fluidizado (datos tomados de Viganó y col., 2012) y NE son cápsulas de alginato-zeolita con oleoresina de páprika (adaptado de Pascual-Pineda y col., 2014).

En este trabajo los valores del parámetro  $C$  para los productos oscilaron entre 3.89 a 53.58. Este parámetro está relacionado con el calor de adsorción de la monocapa sobre la superficie del alimento, y se asume que la fuerza de interacción agua-alimento se favorece a bajas temperaturas en vista de ser un proceso exotérmico (Gabas y col., 2007). Sin embargo, en este trabajo  $C$  no aumentó a medida que la temperatura disminuyó, probablemente debido a cambios irreversibles asociados con temperaturas tales como reacciones enzimáticas y desnaturalización de proteínas (Iglesias y Chirife, 1982; Pavón-García y col., 2015). Los valores de  $C > 2$  muestran que la interacción energética de las moléculas de agua con la superficie de los polvos es más grande que las fuerzas de atracción entre las moléculas del agua líquida (Brunauer y col., 1940; Viveros-Contreras y col., 2013). El parámetro  $C$  es mayor para VFD y NE, en comparación con SA, lo que podría ser debido a la presencia de microporos (poros con diámetro  $< 2$  nm) en la superficie del material. El valor elevado en  $C$  podría deberse al traslape de los potenciales de adsorción de las paredes del microporo que incrementa la energía de enlace entre las moléculas de agua con la superficie del adsorbente (Gregg y Sing, 1982). Por otra parte, es posible que  $C$  carezca de significado físico y que sea el resultado de una compensación matemática entre parámetros, lo que ocurre en cualquier procedimiento de ajuste de curvas.

Los valores de  $K$  para los tres productos estuvieron en el intervalo de 0.876 a 1.057. El parámetro  $K$  en la ecuación de GAB es una constante de corrección para las propiedades del agua en la multicapa con respecto al agua pura y se considera que dicha ecuación describe apropiadamente la isoterma de adsorción si los valores se encuentran en el intervalo de  $0.24 \leq K \leq 1$  (Lewicki, 1997). Cuando  $K = 1$  las moléculas de agua en la multicapa se comportan como agua pura, las cuales no tienen interacción alguna con la superficie. En la Tabla 1 se observa que los valores de  $K$  fueron menores a la unidad, lo que muestra que existieron interacciones energéticas entre las moléculas de agua de la multicapa con la superficie del alimento (Gabas y col., 2007; Krishnan y col., 2005). Sin embargo, para NE a 35 °C el parámetro  $K$  pierde significado físico ya que el valor fue  $K > 1$ , y es resultado del ajuste matemático de los datos a la ecuación de GAB (Pavón-García y col., 2015). Resultados similares han sido reportados por varios autores para la adsorción de vapor de agua en uvas, albaricoques (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004), piña (Nicoletti y col., 2001), nuez de macadamia (Domínguez y col., 2007) y polvos

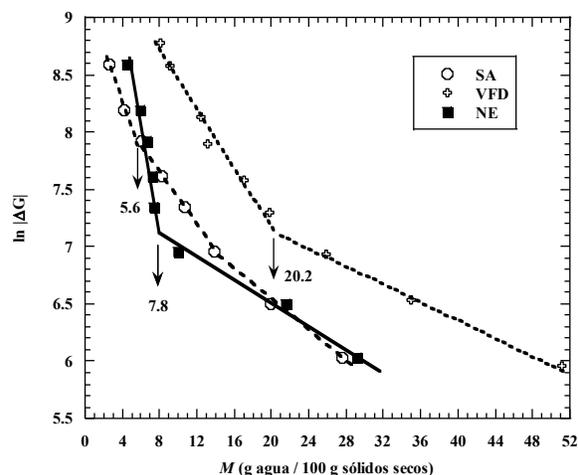


Fig. 1. Isotermas locales de Rockland de polvos de sacarosa-calcio a 25 °C (SA), polvo de piña a 20 °C secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de alginato-zeolita con oleoresina de páprika a 25°C (NE).

de borojo (Mosquera y col., 2010; Rodríguez-Bernal y col., 2015) y han comprobado que el parámetro de  $M_m$  aún puede utilizarse para estimar el contenido de humedad para almacenar el alimento deshidratado.

La Fig. 1 muestra las isotermas locales (IL) de Rockland para la adsorción de agua en SA, VFD y NE a 25, 20 y 25 °C, respectivamente. Se observa que la primera IL abarca hasta contenidos de humedad de 5.6, 20.2 y 7.8 g agua / 100 g sólidos secos para SA, VFD y NE, respectivamente. De acuerdo con Rockland (1969), la primera IL corresponde a la adsorción de agua sobre la superficie del alimento, la cual corresponde a la formación de una monocapa que está influenciada por la disponibilidad de los sitios polares o iónicos para la adsorción de moléculas de agua. En cambio, Adolphs y Setzer (1998) y Condon (2006) consideraron que la heterogeneidad estructural de la superficie influye en la primera recta observada en la relación  $\ln|\Delta G|$  vs  $M$ , y bajo esta suposición calcularon áreas superficiales de materiales inorgánicos con buena concordancia con la ecuación de BET. Por lo tanto, los contenidos de humedad señalados por la flecha en la Fig. 1 podrían deberse a la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie e interior de los microporos de los materiales estudiados. Lo anterior está de acuerdo a lo reportado por Viganó y col. (2012) y Pascual-Pineda y col. (2014), quienes estimaron el volumen de microporos con la ecuación de Dubinin-Radushkevich, obteniendo valores de 16.5 y 7.9 g agua / 100 g de sólidos secos, para VFD y NE

respectivamente; en donde se muestra que la adsorción de agua en VFD y NE es controlada por barreras que confinan las moléculas de agua dentro de la microestructura. Esto significa que la adsorción de agua representada en la primera IL es controlada por mecanismos estéricos o entrópicos. En este sentido, Jiménez y col. (2015) evaluaron las isothermas de adsorción de vapor de agua en cápsulas de alginato con *Lactobacillus paracasei* y demostraron mediante cálculos termodinámicos que la primera IL estaba relacionada con el mecanismo entrópico de adsorción de agua, en el cual el microorganismo presentaba la máxima viabilidad. Según Adolphs y Setzer (1998) la segunda IL representa al agua que está menos unida y disponible como solvente para los sólidos solubles, la cual podría causar cambios en la estructura superficial (Yanniotis y Blahovec, 2009). La presencia de más de dos líneas también puede deberse a la heterogeneidad superficial del sólido que tiene diversos sitios de actividad para la adsorción de las moléculas del adsorbato. En el caso de materiales inorgánicos, tal como dióxido de silicio, la presencia de una segunda o tercera recta indica cambios en la estructura superficial del adsorbente (Adolphs y Setzer, 1998).

En la Fig. 2 se muestra el coeficiente de pseudoactividad para la adsorción de agua en SA, VFD y NE a 25, 20 y 25 °C, respectivamente. Al inicio del proceso de adsorción, existe un aumento en los valores de  $a_w/M$  que alcanzan valores máximos en contenidos de humedad de 5.2, 19.7 y 7.4 g agua / 100 g sólidos secos para SA, VFD y NE, respectivamente. Posteriormente, los valores de  $a_w/M$  descienden conforme aumenta el contenido de humedad en las muestras. Los cambios en  $a_w/M$  pueden relacionarse con los cambios de afinidad de las moléculas de agua por los sitios de la superficie del alimento, y dicha afinidad depende de las características fisicoquímicas del sitio de adsorción, ya sean de naturaleza iónica, polar o por efectos de barrera (agua adsorbida en microporos), y de la probabilidad de enlace del agua en ese sitio. En este sentido, la probabilidad de enlace es directamente proporcional al número de sitios disponibles de adsorción e inversamente proporcional ( $1/M$ ) a la cantidad de agua adsorbida (Braibanti y col., 1990). Por lo tanto, el intervalo de humedad concerniente a la parte ascendente de  $a_w/M$  corresponde a las moléculas de agua con la mayor probabilidad de adsorción sobre la superficie de los productos, mientras que la parte descendente de  $a_w/M$  está relacionada con la adsorción de moléculas de agua en la multicapa. Así mismo, el valor máximo en  $a_w/M$  indica la terminación de la monocapa o llenado de

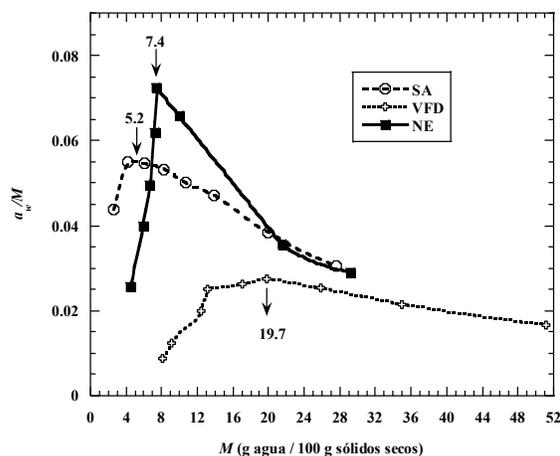


Fig. 2. Coeficiente de pseudoactividad,  $a_w/M$  vs  $M$ , de polvos de sacarosa-calcio a 25 °C (SA), polvo de piña a 20 °C secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de alginato-zeolita con oleoresina de páprika a 25 °C (NE).

microporos y el inicio en la formación de multicapa.

Otros autores han utilizado la relación  $a_w/M$  vs  $M$  para clasificar el proceso de adsorción de agua en alimentos en dos tipos: tipo Langmuir y tipo Raoult (Blahovec y Yanniotis, 2009; Yanniotis y Blahovec, 2009). Blahovec y Yanniotis (2010) demostraron que la relación gráfica de  $a_w/M$  vs  $M$  permite identificar dos procesos básicos de adsorción. Estos autores propusieron que el incremento en  $a_w/M$  se debe a una adsorción tipo Langmuir; mientras que la parte descendente en  $a_w/M$  corresponde a una adsorción tipo Raoult. La adsorción tipo Langmuir implica que el agua se adsorbe en sitios de alta energía de enlace y que puede corresponder a la formación de una monocapa o llenado de microporos del adsorbente (Hirano y col., 2000; Pascual-Pineda y col., 2014). Hirano y col. (2000) demostraron que en materiales microporosos la adsorción tipo Langmuir está íntimamente relacionada con los efectos estéricos que ejercen los microporos. De igual forma, Pascual-Pineda y col. (2014) demostraron que la adsorción de agua en los sitios de alta energía de las cápsulas NE era controlado por mecanismos entrópicos de la superficie del material, debido a los microporos de la zeolita. En cambio, la adsorción tipo Raoult es comúnmente observada en sólidos solubles en agua, por ejemplo azucars, los cuales tienden a formar soluciones que obedecen a la ley de Raoult (Blahovec y Yanniotis, 2009; Yanniotis y Blahovec, 2009). Por lo tanto, y en vista de lo anterior, se puede asumir que los máximos en  $a_w/M$  para SA, VFD y NE indican una transición o equilibrio entre los mecanismos de control entrópico y

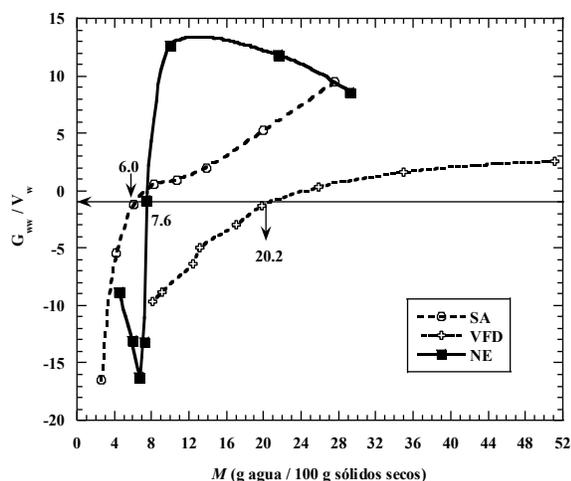


Fig. 3. Función clúster de las moléculas de agua en polvos de sacarosa-calcio a 25 °C (SA), polvo de piña a 20 °C secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de alginato-zeolita con oleorresina de páprika a 25°C (NE).

entálpico del agua adsorbida, lo cual está influenciado por las características nanométricas de la superficie (lisa o nanoporosa) y por la composición química del alimento.

La Fig. 3 muestra la función clúster  $G_{ww}/V_w$  en SA, VFD y NE a 25, 20 y 25 °C, respectivamente. La flecha horizontal señala el valor de  $G_{ww}/V_w = -1$ , indicando el comportamiento ideal de las moléculas de agua, en donde las moléculas pueden desplazar en su propio volumen molecular a otras moléculas adsorbidas en sus sitios de adsorción sin tener algún otro efecto fisicoquímico sobre el sistema (Lundberg, 1972). Los contenidos de humedad en los cuales  $G_{ww}/V_w = -1$  fueron de 6.0, 20.2 y 7.6 g agua / 100 g sólidos secos para SA, VFD y NE, respectivamente. Al inicio del proceso de adsorción ( $G_{ww}/V_w < -1$ ) las moléculas de agua son adsorbidas en la superficie o en los microporos del alimento. Los valores más bajos de  $G_{ww}/V_w$  fueron de -17, -16 y -10 para SA, VFD y NE, respectivamente, lo cual indica que las moléculas de agua adsorbidas excluyen a otras moléculas 17, 16 y 10 veces su propio volumen molecular. Esto se debe a que a bajos contenidos de humedad existe una gran disponibilidad de sitios de adsorción, de tal manera que el volumen del sitio es más grande que la molécula de agua, por lo que la separación entre dos moléculas adsorbidas puede expresarse en términos del número de volúmenes moleculares que pueden excluirse. En el caso de NE, se observa que a bajos contenidos de humedad se presenta una disminución en  $G_{ww}/V_w$  de -9 a -13, para el intervalo

de humedad de 4.4 a 6.6 g agua / 100 g sólidos secos. Esto puede deberse a que las moléculas de agua se adsorben inicialmente en los sitios más expuestos en la superficie del alimento; sin embargo, conforme se incrementa el número de moléculas de agua, el polímero de alginato se relaja y se descubren nuevos sitios de adsorción, probablemente los microporos de la zeolita embebida en la matriz sólida de la cápsula NE. Posteriormente, la llegada de nuevas moléculas de agua y la reducción de los sitios de adsorción ocasiona un aumento en el valor de  $G_{ww}/V_w$ . Cuando el proceso de adsorción de agua continua en altos contenidos de humedad ( $G_{ww}/V_w > -1$ ), las interacciones agua-agua comienzan a predominar induciendo la formación de clúster. Valores de  $G_{ww}/V_w > +1$  significa que la matriz sólida del alimento se comporta como si estuviera en una solución acuosa debido a la tendencia de las moléculas de agua a estar juntas. Los valores de la función clúster estuvieron en los intervalos de 0.5 a 9.4, 0.3 a 2.5 y 12 a 8.5, para SA, VFD y NE, respectivamente. Para el polvo SA implica el riesgo de la pérdida de la microestructura debido a que el clúster de agua posee la capacidad de disolver los componentes solubles de la matriz sólida, lo que podría explicar la presencia de una tercera IL en la Fig. 1. En cambio, los valores bajos en VFD muestran que la estructura microporosa limita la formación del clúster. En el caso de NE, los altos valores de  $G_{ww}/V_w$  indican una fuerte tendencia a formar clúster de agua, lo que podría deberse a que el alginato de calcio a altas actividades de agua puede hincharse, y adsorber más moléculas de agua (Zimm y Lundberg, 1956; Lundberg, 1972; Palin y col., 1975; Stannett y col., 1980).

La Fig. 4 muestra los cambios de entropía integral ( $\Delta S_{int}$ ) para adsorción de agua en SA, VFD y NE a 25, 20 y 25 °C, respectivamente. Se observa para SA, VFD y NE que el valor mínimo en  $\Delta S_{int}$  se presentó en contenidos de humedad de 4.9, 19.9 y 7.3 g de agua / 100 g de sólidos secos, respectivamente. En el caso de VFD y NE, que poseen una estructura microporosa, los contenidos de humedad en el valor mínimo de  $\Delta S_{int}$  corresponde con el volumen de microporos de la matriz sólida del alimento, calculado con la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Viganó y col., 2012; Pascual-Pineda y col., 2014). Por otra parte, aunque el valor mínimo de  $\Delta S_{int}$  es único, se observan zonas de humedad en los cuales no hay grandes cambios en la entropía integral (Tabla 2) y este intervalo de humedad ha sido propuesto como el más adecuado para el almacenamiento de los alimentos deshidratados (Beristain y Azuara, 1990;

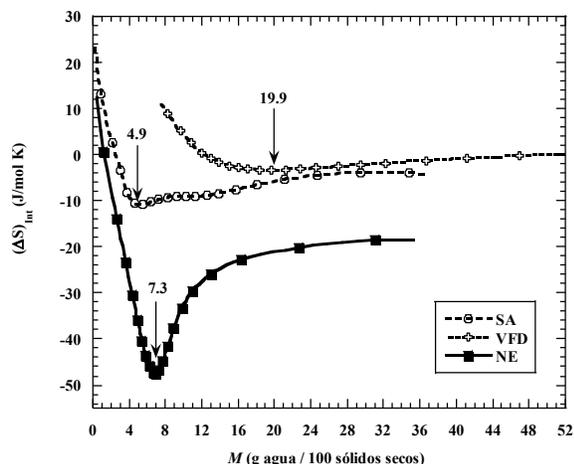


Fig. 4. Entropía integral para la adsorción de agua en polvos de sacarosa-calcio a 25 °C (SA), polvo de piña a 20 °C secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de alginato-zeolita con oleorresina de páprika a 25°C (NE).

Pavón-García y col., 2015). En estos contenidos de humedad, las moléculas de agua están adsorbidas en los sitios de la superficie o microporos del alimento con altas energías de interacción, y al mismo tiempo, con el acomodamiento entrópico más ordenado. En este estado termodinámico, las moléculas de agua tienen baja disponibilidad para participar en procesos de degradación fisicoquímica del alimento, por lo que se considera como el punto de máxima estabilidad fisicoquímica de los alimentos deshidratados (Beristain y Azuara, 1990). El criterio de la mínima entropía integral 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 mezquite (Beristain y col., 2002), nuez de macadamia (Domínguez y col., 2007) y oleorresina de páprika encapsulado en matrices de alginato (Pascual-Pineda y col., 2014).

La Fig. 5 muestra la compensación entalpía-entropía integral para la adsorción en SA, VFD y NE. En todos los productos se observan dos líneas de compensación, las cuales son señaladas por las flechas. Estas indican el sentido de la adsorción de bajos a altos contenidos de humedad. Se calculó el 95% del intervalo de confianza para las temperaturas isocinéticas de la primera ( $T_{B1}$ ) y segunda ( $T_{B2}$ ) compensación y se compararon contra la temperatura media armónica ( $T_{hm}$ ). La  $T_{hm}$  para SA y NE fue de 297.9 K, mientras que para VFD fue 307.7 K

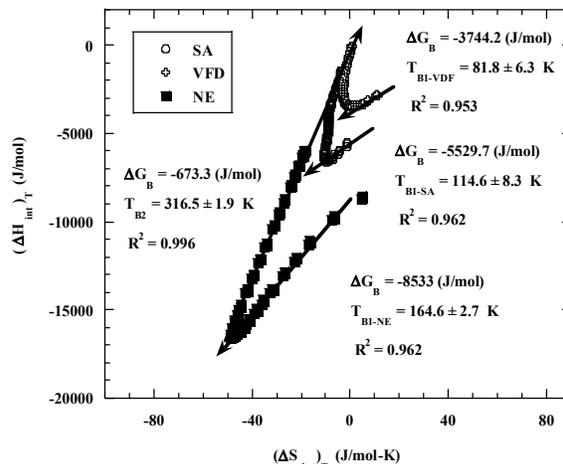


Fig. 5. Compensación entalpía-entropía integral para la adsorción de agua en polvos de sacarosa-calcio (SA), polvo de piña secado en lecho vibro-fluidizado (VFD) y cápsulas de alginato-zeolita con oleorresina de páprika (NE).

(Viganó y col., 2012; Pascual-Pineda y col., 2014). De acuerdo con el criterio de Leffler (1955), si  $T_B > T_{hm}$  entonces el mecanismo que controla el proceso es entálpico; es decir, por interacciones energéticas que dependen de la naturaleza iónica o polar del sitio de adsorción. Por el contrario, si  $T_B < T_{hm}$  entonces el mecanismo de control es entrópico; es decir, predomina el efecto de las barreras físicas de los microporos o por la heterogeneidad estructural de la superficie. Como se puede observar en la Fig. 5, la temperatura isocinética de la zona de humedad controlada por entalpía ( $T_{B2} = 316.5 \pm 1.9$  K) fue la misma para todos los materiales, pero la temperatura isocinética de la zona controlada por entropía ( $T_{B1}$ ) fue diferente para cada producto, lo que podría deberse a que poseen diferente microestructura. Para los tres productos analizados, desde bajos contenidos de humedad hasta valores antes de la mínima entropía, el proceso de adsorción de vapor de agua es controlado por entropía, y es donde las moléculas de agua son confinadas sobre la superficie o dentro de la microestructura del alimento. Posteriormente, en el punto de mínima entropía integral se presenta una transición del control entrópico a entálpico. Viganó y col. (2012) explicaron que el proceso de adsorción en el punto de mínima entropía integral no es controlado totalmente por entropía o entalpía, sino más bien corresponde a un equilibrio entre los dos mecanismos de control. Después del mínimo de entropía integral, la interacción de las moléculas de agua con los componentes químicos del alimento

Tabla 2. Contenido de humedad estimado para el óptimo almacenamiento de los alimentos deshidratados.

Parámetro	M (g agua / 100 g sólidos secos)		
	SA	VFD	NE
Zona $(\Delta S_{int})_T$	4.3-5.9	15.9-23.1	5.9-8.18
Mínimo de $(\Delta S_{int})_T$	4.9	19.9	7.3
Monocapa $M_m$	6.4	11.9	4.1
IL de Rockland	5.6	20.2	7.8
Máximo en $a_w/M$	5.2	19.7	7.4
$G_{ww}/V_w = -1$	6.0	20.2	7.6

SA: polvo de sacarosa calcio a 25 °C; VFD: polvo de piña a 20 °C, secado en lecho vibro fluidizado; NE: cápsulas de alginato-zeolita con oleoresina de páprika a 25°C.

Zona  $(\Delta S_{int})_T$ : intervalo de humedad donde se presenta una zona de mínima entropía integral.

comienza a controlar el proceso de adsorción. En la Fig. 5 se observa un solo mecanismo entálpico, lo que podría ser atribuido a que la interacción del agua con los componentes iónicos o polares es similar para los tres productos.

En la Tabla 2 se presentan las humedades que corresponden a la mínima entropía integral,  $M_m$  de GAB, IL de Rockland, máximo en el coeficiente de pseudoactividad,  $a_w/M$ , y  $G_{ww}/V_w = -1$ , para SA, VFD y NE. Se puede observar que los valores de humedad estimados por los tres criterios de estabilidad se encuentran dentro de la zona de mínima entropía integral, a excepción del valor de monocapa  $M_m$ , calculado con la ecuación de GAB. A través de la teoría de compensación entalpía- entropía, se puede asumir que la adsorción de agua controlada por mecanismos entrópicos corresponde al intervalo de humedad donde se presenta la primera IL de Rockland, el incremento en los valores de  $a_w/M$  y cuando  $G_{ww}/V_w < -1$ . En cambio, la adsorción de agua controlada por mecanismos entálpicos comienza en el intervalo de humedad donde se presenta la segunda IL de Rockland, la disminución en los valores de  $a_w/M$  y cuando  $G_{ww}/V_w > -1$ . Es interesante notar que  $M_m$  de GAB no coincide con los criterios de estabilidad ni con la mínima entropía integral, lo cual también ha sido reportado por otros autores (Beristain y col., 2002; Bonilla y col., 2010; Viganó y col., 2012; Viveros-Contreras y col., 2013; Guadarrama-Lezama y col., 2014). La diferencia entre  $M_m$  y la mínima entropía integral, se debe a que ésta última permite cuantificar el contenido de agua adsorbido en los microporos y en las irregularidades de la superficie del alimento, mientras que  $M_m$  de GAB no considera la forma de la microestructura, ya que dicha ecuación se basa en la suposición de que la superficie del adsorbente es plana,

con una distribución homogénea de sitios de adsorción equivalentes entre sí en términos energéticos (Aguerre y col., 1996; Timmermann y col., 2001; Watt-Smith y col., 2005).

## Conclusiones

La ecuación de GAB modeló adecuadamente la adsorción de agua de los productos analizados. Sin embargo, el valor de monocapa de GAB no coincidió con el contenido de humedad de la mínima entropía integral. Los criterios de estabilidad propuestos en este trabajo permiten estimar el contenido de humedad correspondiente a la mínima entropía integral, a partir de una isoterma de adsorción de vapor de agua. El máximo en el coeficiente de pseudoactividad,  $a_w/M$ , el intercepto de las isotermas locales de Rockland y la función clúster,  $G_{ww}/V_w = -1$ , señalan el punto donde existe un equilibrio entre los mecanismos entrópicos y entálpicos de la adsorción de agua, el cual coincide con la mínima entropía integral. La información fisicoquímica del agua adsorbida obtenida a partir de los criterios de estabilidad es limitada, pero pueden complementar a los estudios termodinámicos para obtener una mejor descripción de las propiedades de adsorción de vapor de agua en alimentos deshidratados. Sin embargo, para entender mejor el alcance práctico de los criterios propuestos y así garantizar la optimización de los recursos materiales en los estudios de estabilidad de los alimentos deshidratados, se sugiere realizar estudios experimentales avanzados del estado fisicoquímico del agua adsorbida, tales como resonancia magnética nuclear del estado sólido o calorimetría diferencia de barrido, para entender mejor los mecanismos involucrados en cada criterio propuesto.

## Referencias

- Adolphs, J. (2007). Excess surface work-A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms. *Applied Surface Science* 253(13 SPEC. ISS.), 5645-5649.
- Adolphs, J. y Setzer, M. (1998). Description of gas adsorption isotherms on porous and dispersed systems with the excess surface work model. *Journal of Colloid and Interface Science* 207, 349-354.
- Aguerre, R. J., Viollaz, P. E. y Suárez, C. (1996). A fractal isotherm for multilayer adsorption in foods. *Journal of Food Engineering* 30, 227-238.
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M. y Magee, T. R. A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Food and Bioprocess Processing* 80, 118-128.
- Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J. J., Jiménez-Aparicio, A. R. y Gutiérrez-Lopez, G. F. (2005). Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering* 67, 179-184.
- Azuara, E. y Beristain, C. I. (2006). Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology* 24, 1501-1507.
- Banjac, M., Stamenić, M., Lečić, M. y Stakić, M. (2009). Size distribution of agglomerates of milk powder in wet granulation process in a vibro-fluidized bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26, 515-525.
- Basu, S., Shivhare, U. S. y Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology* 24, 917-930.
- Beristain, C. I. Azuara, E., Cortés, R. y García, H. S. (1990). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple. *International Journal of Food Science and Technology* 25, 576-582.
- Beristain, C., Azuara, E. y Vernon, E. (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., Garcia, 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. y Azuara, E. (1990). Estabilidad máxima en productos deshidratados. *Ciencia - Academia de La Investigación Científica* 41, 229-236.
- Blahovec, J. y Yanniotis, S. (2009). Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering* 91, 72-77.
- Blahovec, J. y Yanniotis, S. (2010). "GAB" generalized equation as a basis for sorption spectral analysis. *Czech Journal of Food Sciences* 28, 345-354.
- Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C. I. y Vernon-Carter, E. J. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids* 24, 633-640.
- Braibanti, A., Fisicaro, E. y Palmia, F. (1990). Water activity and pseudo-activity coefficient of sorbed water. *Journal of Food Engineering* 12, 307-324.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. y Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732.
- Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory*. Amsterdam: Elsevier.
- 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, 566-571.
- Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Golembiewski, R., Gauden, P. A. y Czepirski, L. (2009). Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. *Food Research International* 42, 1203-1214.
- Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A. y Telis-Romero, J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor

- sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering* 82, 246-252.
- Gómez, G. I. G., Orrego-Alzate, C. E., Grajales, L. M., Telis, V. R. N., Gabas, A. N. A. L. y Telis-Romero, J. (2011). Effect of drying methods on the thermodynamic properties of blackberry pulp powder. *Dyna* 78, 139-148.
- Gregg, S. J. y Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Segunda ed). London: Academic Press.
- Guadarrama-Lezama, A. Y., Cruz-Olivares, J., Martínez-Vargas, Carrillo-Navas, H., Román-Guerrero, A. y Pérez-Alonso, C. (2014). Determination of the minimum integral entropy, water sorption and glass transition temperature to establishing critical storage conditions of beetroot juice microcapsules by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 405-416.
- Henderson, S. M. (1952). A basic conception of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering* 33, 29-32.
- Hirano, T., Li, W., Abrams, L., Krusic, P. J., Ottaviani, M. F. y Turro, N. J. (2000). Supramolecular steric effects as the means of making reactive carbon radicals persistent. Quantitative characterization of the external surface of MFI zeolites through a persistent radical probe and a langmuir adsorption isotherm. *Journal of Organic Chemistry* 65, 1319-1330.
- Iglesias, H. A. y Chirife, J. (1976). On the local isotherm concept and modes of moisture binding in food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 24, 77-79.
- Iglesias, H. A. y Chirife, J. (1982). *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press, New York.
- Jiménez, M., Flores-Andrade, E., Pascual-Pineda, L. A. y Beristain, C. I. (2015). Effect of water activity on the stability of Lactobacillus paracasei capsules. *LWT - Food Science and Technology* 60, 346-351.
- Kaymak-Ertekin, F. y Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Science and Technology* 37, 429-438.
- Krishnan, S., Kshirsagar, A. C. y Singhal, R. S. (2005). The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydrate Polymers* 62, 309-315.
- Krug, R. R., Hunter, W. G. y Grieger, R. A. (1976). Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis. *Journal of Physical Chemistry* 80, 2335-2341.
- Rockland, L. B. (1969). Water activity and storage stability. *Food Technology* 23, 11-17.
- 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*). *Journal of Food Engineering* 55, 201-207.
- Lang, K. W., McCune, T. D. y Steinberg, M. P. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science* 46, 936-938.
- Leffler, J. E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry* 20, 1202-1231.
- Lewicki, P. (1997). The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science & Technology* 32, 553-557.
- 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.
- Lundberg, J. (1972). Molecular clustering and segregation in sorption systems. *Pure and Applied Chemistry* 31, 261-281.
- McMinn, W. A. y Magee, T. R. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering* 60, 157-165.
- Mosquera, L. H., Moraga, G. y Martínez-Navarrete, N. (2010). Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borj. (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering* 97, 72-78.

- Nam, C. H., Pfeffer, R., Dave, R. N. y Sundaresan, S. (2004). Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles. *AIChE Journal* 50, 1776-1785.
- Nicoletti, J. F., Telis-Romero, J. y Telis, V. R. N. (2001). Air-drying of fresh and osmotically pre-treated pineapple slices: Fixed air temperature versus fixed slice temperature drying kinetics. *Drying Technology* 19, 2175-2191.
- Othmer, D. F. (1940). Correlating vapor pressure and latent heat data. *Industrial & Engineering Chemistry* 32, 841-856.
- Palin, M. J., Gittens, G. J. y Porter, G. B. (1975). Determination of diffusion coefficients of water in cellulose acetate membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 19, 1135-1146.
- Pascual-Pineda, L. A., Flores-Andrade, E., Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J. J., Beristain, C. I., Gutiérrez-López, G. F. y Azuara, E. (2014). Micropores and their relationship with carotenoids stability: a new tool to study preservation of solid foods. *Food and Bioprocess Technology* 7, 1160-1170.
- Pavón-García, L. M. A., Gallardo-Rivera, R., Román-Guerrero, A., Carrillo-Navas, H., Rodríguez-Huezo, M. E., Guadarrama-Lezama, A. Y. y Pérez-Alonso, C. (2015). Moisture sorption properties and storage stability conditions of a nutraceutical system microencapsulated by spray drying. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 601-613.
- Pedro, M. A. M., Telis-Romero, J. y Telis, V. R. N. (2010). Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder. *Ciência E Tecnologia de Alimentos* 30, 993-1000.
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E. y Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering* 77, 753-760.
- Rahman, M. S., Labuza, T. P. (1999). Water activity and food preservation. En M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of Food Preservation* (pp. 339-382). New York: Marcel Dekker.
- Ramírez-Miranda, M., Cruz y Victoria, M. T., Vizcarra-Mendoza, M. y Anaya-sosa, I. (2014). Determinación de las isotermas de sorción y las propiedades termodinámicas de harina de maíz Nixtamalizada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 165-178.
- Rascón, M. P., Beristain, C. I., García, H. S. y Salgado, M. A. (2011). Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT - Food Science and Technology* 44, 549-557.
- Rodríguez-Bernal, J. M., Flores-Andrade, E., Lizarazo-Morales, C., Bonilla, E., Pascual-Pineda, L. A., Gutiérrez-López, G. y Quintanilla-Carvajal, M. X. (2015). Moisture adsorption isotherms of the borjón fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and gum arabic powders. *Food and Bioprocess Processing* 94, 187-198.
- Sablani, S. S., Kasapis, S. y Rahman, M. S. (2007). Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering* 78, 266-271.
- Salcedo-Mendoza, J. G., Contreras-Lozano, K., García-López, A. y Fernández-Quintero, A. (2016). Modelado de la cinética de secado del afrecho de yuca (*Manihot esculenta* Crantz). *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 883-891.
- Stannett, V., Haider, M., Koros, W. J. y Hopfenberg, H. B. (1980). Sorption and transport of water vapor in glassy poly(acrylonitrile). *Polymer Engineering and Science* 20, 300-304.
- Timmermann, E. O., Chirife, J. y Iglesias, H. A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering* 48, 19-31.
- Vicente, J., Pinto, J., Menezes, J. y Gaspar, F. (2013). Fundamental analysis of particle formation in spray drying. *Powder Technology* 247, 1-7.
- Viganó, J., Azuara, E., Telis, V. R. N., Beristain, C. I., Jiménez, M. y Telis-Romero, J. (2012). Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta* 528, 63-71.

- Viveros-Contreras, R., Téllez-Medina, D. I., Perea-Flores, M. J., Alamilla-Beltrán, L., Cornejo-Mazón, M., Beristain-Guevara, C. I. y Gutiérrez-López, G. F. (2013). Encapsulación de ácido ascórbico en matrices de alginato de calcio por coacervación y liofilización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12, 29-39.
- Watt-Smith, M. J., Edler, K. J. y Rigby, S. P. (2005). An experimental study of gas adsorption on fractal surfaces. *Langmuir* 21, 2281-2292.
- 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 Section A: Physics and Chemistry* 80A, 775.
- Yanniotis, S. y Blahovec, J. (2009). Model analysis of sorption isotherms. *LWT - Food Science and Technology* 42, 1688-1695.
- Zeller, B. L. y Saleeb, F. Z. (1996). Production of microporous sugars for adsorption of volatile flavors. *Journal of Food Science* 61, 749-752.
- Zimm, B. H. y Lundberg, J. L. (1956). Sorption of vapors by high polymers. *The Journal of Physical Chemistry* 60, 425-428.