

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

**“Construcción de sistemas nanoestructurados y su aplicación
en estudios sobre estabilidad de alimentos”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN ALIMENTOS

PRESENTA

M. en C. Enrique Flores Andrade

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López
Dr. Ebner Azuara Nieto



México, D.F. Enero, 2010

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional por la Beca Institucional al inicio del programa de Doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar el presente trabajo de Tesis (No. Becario 179834).

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) del Instituto Politécnico Nacional por la beca otorgada a través de proyectos de investigación dirigidos por el Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López. Claves de los proyectos: 20071011, 20082342 y 20091469.

DEDICATORIAS

A mis padres Marcelino y Teresa por todo su amor, cariño y ejemplo.

Mi esposa Abigail por su cariño y aguante.

Con todo mi amor a mis hijos, Yuritza Itzel y Héctor Enrique

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE CUADROS	x
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES	7
2.1. La microestructura en la tecnología de alimentos	7
2.2. Nanotecnología	8
2.2.1. Clasificación de las nanotecnologías	10
2.2.2. Diversidad en las nanoestructuras	11
2.2.3. Materiales nanoporosos	13
2.2.3.1. Producción de materiales nanoporosos y nanoporos biológicos	14
2.2.4. Caracterización estructural por adsorción de gas	17
2.2.4.1. Isotherma de adsorción y su clasificación	17
2.2.4.2. Dimensión fractal de superficie por fisorción	20
2.3. Interacciones agua-poro	21
2.4. Parametros termodinamicos en interacciones agua-alimento	23
2.5. Algunos parámetros de estabilidad en alimentos	25
2.5.1. Actividad de agua (a_w)	25
2.5.2. Temperatura de transición vítrea (T_g)	26
2.5.3. Minima entropia integral	27

2.5.3.1. Entropía y arreglos cooperativos.....	29
2.6. Nanotecnología en los alimentos.....	31
2.6.1. Materiales de interés alimentario como agentes de nanoestructuración.....	35
2.7. Descripción de la morfología del alimento	37
3. JUSTIFICACIÓN	39
4. HIPÓTESIS	39
5. OBJETIVOS	40
5.1. Objetivo general	40
5.2. Objetivos específicos	40
6. METODOLOGÍA.....	41
6.1. Equipo y materia prima.....	41
6.2. Métodos.....	41
6.2.1. Selección de las condiciones	41
6.2.2. Aspersión en etanol criogénico	42
6.2.3. Secado por aspersión	44
6.2.4. Partículas de alginato de calcio e impregnación en rebanadas de kiwi	44
6.2.5. Construcción de isotermas de adsorción de agua	45
6.2.6. Ajuste de los datos de adsorción	46
6.2.7. Determinación del área superficial y caracterización de la estructura porosa	47
6.2.8. Dimensión fractal	48
6.2.9. Cálculo de las propiedades termodinámicas.....	49
6.2.10. Mecanismos de interacción a partir de la teoría de compensación.....	50
6.2.11. Exceso de trabajo superficial	51

6.2.12. Determinación de la tendencia y tamaño del agregado de agua	52
6.2.13. Dinámica de adsorción de agua.....	52
6.2.14. Análisis estadístico de los datos de adsorción y diagrama de flujo del trabajo experimental.....	54
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
7.1. Isotermas de adsorción de los polvos sacarosa-calcio	56
7.2. Análisis estructural	58
7.2.1. Área superficial	58
7.2.2. Estructura porosa.....	62
7.2.3. Heterogeneidad de la superficie (dimensión fractal)	68
7.2.4. Clasificación de la isoterma y análisis de BET y GAB.....	73
7.2.5. Análisis de las isotermas de adsorción de adsorbentes no homogéneos	78
7.3. Análisis termodinámico de la adsorción de agua	82
7.3.1. Exceso de trabajo superficial	82
7.3.2. Propiedades termodinámicas diferenciales e integrales	88
7.4. Función de agregación de agua y dinámica de sorción	100
7.4.1. Tendencia a formar agregados y su tamaño promedio.....	100
7.4.2. Dinámica de adsorción.....	104
7.5. Estimación de M_{int} y a_{w-int} a partir de una isoterma de adsorción	114
7.6. Análisis del alginato de calcio como agente de nanoestructuración.....	116
7.6.1. Análisis del proceso de adsorción en partículas de alginato de calcio.....	117
7.6.2. Función y tamaño de los agregados de agua en alginato de calcio.....	121
7.6.3. Análisis termodinámico del agua en alginato de calcio.....	123

7.6.3.1. Exceso de trabajo superficial en alginato de calcio.....	123
7.6.3.2. Propiedades termodinámicas del agua adsorbida en alginato de calcio.....	127
7.6.3.3. Estimación de M_{int} Y a_{w-int} en AC a partir de una isoterma de adsorción	130
7.7. Aplicación del alginato de calcio como agente de nanoestructuración.....	131
7.7.1. Primer indicador, análisis de adsorción de agua en $kiwi_{AC}$ con DW.....	133
7.7.2. Segundo indicador, exceso de trabajo superficial en $kiwi_{AC}$	136
7.7.3. Tercer indicador, tendencia a formar agregados de agua en $kiwi_{AC}$	138
7.7.4. Mínima entropía integral y comparación con M_{int} Y a_{w-int} en $kiwi_{AC}$	138
8. CONCLUSIONES.....	141
9. APÉNDICE.....	144
10. NOMENCLATURA	149
11. REFERENCIAS.....	153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de nanoporos. (a) subunidad de una porina trimérica con un diámetro interno de 2 nm. (b) poro de α -hemolisina con un diámetro interno de 2 nm. (c) nanotubo formado por péptidos cíclicos con un diámetro interno de 0.75 nm. (d) barril sintético formado con duelas de octifenil con péptidos unidos, con un diámetro interno de 1.5 nm (tomado y adaptado de Bayley <i>et al.</i> , 2004).....	16
Figura 2. Cinco tipo de isothermas de acuerdo a la clasificación de Brunauer <i>et al</i> (1940), junto con la isoterma escalonada tipo VI (Gregg y Sing, 1982).....	19
Figura 3. Diagrama actividad de agua – estabilidad del alimento (adaptado de Labuza <i>et al.</i> , 1972).....	26
Figura 4. Representación esquemática del equipo utilizado para disminuir la temperatura del etanol.	43
Figura 5. Diagrama de flujo del programa de trabajo experimental.....	55
Figura 6. Isothermas de adsorción de agua a 25°C de E-80 obtenidas con el método estático y dinámico.....	57
Figura 7. Isothermas de adsorción de agua a 25°C de SA obtenidas con el método estático y dinámico.....	57
Figura 8. Gráfica X para la adsorción de E-80 a 25°C obtenida con el método dinámico.....	59
Figura 9. Gráfica X para la adsorción de SA a 25°C obtenida con el método dinámico.....	60
Figura 10. Grosor estadístico de la película de agua adsorbida sobre una superficie no porosa entre 20 y 30°C.	63
Figura 11. Gráfica n-t para el análisis del área superficial de E-80 a 25°C.	65
Figura 12. Gráfica n-t para el análisis del área superficial de SA a 25°C.....	65
Figura 13. Comparación de la DTP evaluado con el método de BJH a 25°C. Las líneas continuas representan a E-80 y las discontinuas a SA.	67
Figura 14. Comparación de $\Delta v/\Delta r_p$ como función de a_w a 25°C. Las líneas continuas representan a E-80 y las discontinuas a SA.	67

Figura 15. Microestructura y nanoestructura de los polvos obtenidos por aspersión en etanol criogénico y secado por aspersión (relación molar sacarosa-calcio 1:0.75).	70
Figura 16. Dimensión fractal de textura de imagen (A) y dimensión fractal de superficie (B) de E-80 calculada con adsorción de agua a 25 °C.....	71
Figura 17. Dimensión fractal de textura de imagen (A) y dimensión fractal de superficie (B) de SA calculada con adsorción de agua a 25 °C	72
Figura 18. Ajuste no lineal con el modelo de BET suponiendo un número infinito (línea segmentada) y finito (línea continua) de capas adsorbidas en E-80 y SA a 25 °C.	74
Figura 19. Isotermas de adsorción a 25 °C de polvos E-80 y SA, modelados con la ecuación de D'Arcy y Watt.....	79
Figura 20. Isotherma de adsorción de E-80 y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25 °C.	81
Figura 21. Isotherma de adsorción de SA y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25 °C.	81
Figura 22. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en E-80 a 25 °C.	85
Figura 23. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en SA a 25 °C.	85
Figura 24. Representación de la adsorción de moléculas en distintas superficies.	86
Figura 25. Isotermas de adsorción de humedad de E-80 a tres temperaturas. Las líneas continuas representan el ajuste de la función Stineman.....	90
Figura 26. Isotermas de adsorción de humedad de sa a tres temperaturas. Las líneas continuas representan el ajuste de la función Stineman.....	90
Figura 27. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para E-80 a tres temperaturas.....	91
Figura 28. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para SA a tres temperaturas	91
Figura 29. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para E-80 y SA a 15 °C.....	92

Figura 30. Cambio de entalpía diferencial del agua adsorbida sobre E-80 y SA como función del contenido de humedad.	93
Figura 31. Cambio de $\Delta v/\Delta p$ y entalpía diferencial como función de a_w en E-80 a 25°C	95
Figura 32. Cambio de $\Delta v/\Delta p$ y entalpía diferencial como función de a_w en SA a 25°C	95
Figura 33. Cambio de la entalpía integral y diferencial como función del contenido de humedad en E-80 a 25°C	96
Figura 34. Cambio de la entalpía integral y diferencial como función del contenido de humedad en SA a 25°C	96
Figura 35. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en E-80 a 25°C	97
Figura 36. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en SA a 25°C	97
Figura 37. Compensación entalpía-entropía para la adsorción de agua en E-80 y SA.....	98
Figura 38. Tendencia de agregación de las moléculas de agua como función de la a_w en E-80 y SA a 25°C.....	100
Figura 39. Número de moléculas de agua en exceso del entorno específico de una molécula de agua dada ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y el tamaño promedio del agregado o "cluster" ($\phi_w G_{ww}/v_w+1$) como función de a_w . Las líneas punteadas indican el comportamiento ideal del agua adsorbida.....	103
Figura 40. Cinética de adsorción de agua por E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ como función del tiempo a 25°C y 11.3% HR	105
Figura 41. Cinética de adsorción de agua por SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ como función del tiempo a 25°C y 11.3% HR	105
Figura 42. Constantes cinéticas para SA y su relación con la entalpía diferencial (A), entropía integral (B), tamaño del agregado (C) y distribución de poro (D).	108

Figura 43. Constantes cinéticas para E-80 y su relación con la entalpía diferencial (A), entropía integral (B), tamaño del agregado (C) y distribución de poro (D).	109
Figura 44. Isotherma de adsorción de alginato de calcio y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25 °C	118
Figura 45. Isotherma de adsorción de alginato de calcio y representación de los diferentes procesos de adsorción a 35 °C	118
Figura 46. Distribución del tamaño de mesoporos en AC como función del radio del poro promedio a 25 °C.....	120
Figura 47. Distribución del tamaño de mesoporos en AC como función de a_w a 25 °C	120
Figura 48. Gráfica $n-t$ y χ para la determinación del área superficial a 25 °C.....	121
Figura 49. Tendencia de agregación de las moléculas de agua en alginato de calcio (AC) como función de a_w a 25 y 35 °C.	122
Figura 50. Número de moléculas en exceso ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y tamaño promedio del agregado o "cluster" ($\phi_w G_{ww}/v_w + 1$) como función de a_w	123
Figura 51. Gráfica del componente estructural del exceso de trabajo superficial en alginato de calcio a 25 y 35 °C	124
Figura 52. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en AC a 25 °C	126
Figura 53. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en AC a 35 °C	126
Figura 54. Cambio de entalpía diferencial del agua adsorbida sobre AC como función del contenido de humedad.....	127
Figura 55. Cambio de $\Delta v/\Delta r_p$ y entalpía diferencial como función de a_w en AC a 25 °C.	128
Figura 56. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en AC a 25 °C.	129
Figura 57. Compensación entalpía-entropía para la adsorción de agua en AC.	130
Figura 58. Isothermas de adsorción de agua del kiwi _{AC} a 25 y 35 °C. Las líneas continuas representan el ajuste con la función Stineman.	132

Figura 59. Gráfica χ para la adsorción de kiwi _{AC} 25°C obtenida con el método estático de las sales.	133
Figura 60. Isotherma de adsorción de kiwi _{AC} y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25°C	135
Figura 61. Isotherma de adsorción de kiwi _{AC} y representación del proceso de adsorción a 35°C.....	135
Figura 62. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en kiwi _{AC} a 25°C	137
Figura 63. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en kiwi _{AC} a 35°C	137
Figura 64. Tendencia de agregación de las moléculas de agua como función de a_w en kiwi _{AC} a 25 y 35°C.....	138
Figura 65. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en kiwi _{AC} a 25°C.....	139
Figura A1. Cinéticas de adsorción de agua de E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 11.5% (A), 23.4% (B), 32.9 % (C) y 44.3% (D)	145
Figura A2. Cinéticas de adsorción de agua de E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 53.6% (E), 65.4% (F), 76.5 % (G) y 84.6% (H)	146
Figura A3. Cinéticas de adsorción de agua de SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 11.5% (A), 23.4% (B), 32.9 % (C) y 44.3% (D)	147
Figura A4. Cinéticas de adsorción de agua de SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 53.6% (E), 65.4% (F), 76.5 % (G) y 84.6% (H)	148

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Métodos de producción de materiales porosos	15
Cuadro 2. Clasificación de las isotermas de adsorción física (Condon, 2006):.....	20
Cuadro 3. Volumen de microporo calculado con el modelo de Dubinin-Radushkevich y contenido de humedad en la mínima entropía integral a 35°C (adaptado de Azuara y Beristain, 2006)	29
Cuadro 4. Equipo utilizado en la realización de los experimentos.....	41
Cuadro 5. Materia prima utilizada en la realización de los experimentos.....	42
Cuadro 6. Actividades de agua de las soluciones saturadas a las tres temperaturas de estudio (Labuza <i>et al.</i> , 1985).....	45
Cuadro 7. Parámetros calculados a partir de la gráfica χ	61
Cuadro 8. Comparación de los modelos de BET para E-80 a 25°C.....	75
Cuadro 9. Comparación de los modelos de BET para SA a 25°C.....	75
Cuadro 10. Parámetros calculados de acuerdo al número de capas adsorbidas en E-80 y SA a 25°C.....	76
Cuadro 11. Parámetros calculados con el modelo de GAB para E-80 y SA a 25°C.	77
Cuadro 12. Parámetros calculados con el modelo de DW para E-80 y SA a 25°C.	79
Cuadro 13. Parámetros calculados con el modelo de DW para E-80 y SA a tres temperaturas. Isotermas obtenidas con el método estático.	89
Cuadro 14. Constantes cinéticas de adsorción de agua a 25°C calculadas a diferentes a_w	106
Cuadro 15. Valores de M_{int} y a_{w-int} estimados a 25°C y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral para SA y E-80	115

Cuadro 16. Parámetros calculados con el modelo de DW para alginato de calcio (AC) a 25 y 35°C.....	117
Cuadro 17. Parámetros calculados a partir de los componentes estructurales del exceso de trabajo superficial en alginato de calcio a 25 y 35°C.....	124
Cuadro 18. Valores estimados de M_{int} y a_{w-int} para AC con una isoterma de adsorción y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral.	131
Cuadro 19. Parámetros calculados con el modelo de DW para $kiwi_{AC}$ a 25 y 35°C.	134
Cuadro 20. Valores estimados de M_{int} y a_{w-int} para $kiwi_{AC}$ con una isoterma de adsorción y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral.	139

RESUMEN

Recientemente se ha resaltado la importancia del efecto de las características nanométricas y microestructurales sobre las propiedades químicas, nutrimentales, físicas y bioquímicas de los alimentos. Son pocos los estudios que han evaluado las interacciones agua-sólido, restringidas por factores estructurales propias del alimento e independientes de la afinidad iónica o polar entre las moléculas de agua y la matriz del producto alimenticio. Por lo tanto, el objetivo de ésta tesis fue crear materiales nanoestructurados de interés alimentario y estudiar los mecanismos energéticos y de barrera que intervienen en la interacción entre las moléculas de agua y la matriz del producto deshidratado, y con base en ello proponer indicadores de su estabilidad. Para realizar la investigación, se compararon dos polvos de sacarosa-calcio, uno producido por un proceso criogénico E-80 (-80°C) y otro por un proceso de secado por aspersion (SA), con una temperatura del aire de secado, entrada/salida, de 170/110°C. Se realizaron isotermas de adsorción de humedad a 25°C por el método gravimétrico (utilizando desecadores con soluciones saturadas de sal) y utilizando un método dinámico de sorción de agua. El área superficial de las muestras fue determinado mediante el análisis de la gráfica χ y curva-t. El área de las partículas fue 417 y 241 m²/g para E-80 y SA, respectivamente. La dimensión fractal de superficie (D) fue calculada utilizando una relación área-radio de poro. La D para E-80 fue de 2.8, mientras que para SA fue de 2.5. Por otra parte se determinó la dimensión fractal de textura de imagen a partir de las micrografías de superficie de los polvos en la escala nanométrica, tomadas con un microscopio electrónico de barrido. Las dimensiones fractales obtenidas por ambos métodos presentaron una tendencia similar indicando que el proceso criogénico modifica la superficie a escala nanométrica. Isotermas a 15, 25 y 35°C fueron obtenidas para calcular las funciones termodinámicas de los polvos y se encontró que el mecanismo que controla el mayor intervalo de adsorción de agua en E-80 fue entrópico, mientras que para SA fue entálpico. La cinéticas de adsorción fueron determinadas con un equipo dinámico de sorción, cuya cámara fue mantenida a humedades relativas de 0 a

84.6%. Los resultados mostraron que las diferencias en las características nanométricas también afectan los mecanismos cinéticos de adsorción. De forma general, las constantes cinéticas de E-80 fueron 40% más elevadas que las de SA y ambas cinéticas son dominadas por una resistencia provocada por la boca de los nanoporos. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se propusieron tres indicadores para estimar con una isoterma de adsorción el intervalo de humedades y a_w donde se presenta la mínima entropía integral. Con los nuevos indicadores y con funciones termodinámicas calculadas a 25 y 35°C, se analizó la posibilidad de utilizar partículas de alginato de calcio como un agente de nanoestructuración. Los análisis estructurales y termodinámicos mostraron que este material es nanoporoso y que la adsorción de agua es controlada principalmente por el mecanismo entrópico, con una zona de mínima entropía integral entre 32 y 48 g agua/100 g sólidos secos. Por otra parte, al impregnar rebanadas de kiwi con partículas de alginato de calcio, se pudo crear un intervalo de humedad dominada por un mecanismo entrópico. Los resultados presentados en este estudio son relevantes debido a que se proponen nuevas herramientas para el análisis de las interacciones agua-alimento deshidratado y además muestra cómo las características nanométricas en la superficie del alimento pueden afectar la naturaleza y estructura del agua adsorbida, la cual es de gran importancia en la ingeniería de los alimentos.

Palabras clave: isoterma de adsorción, mínima entropía integral, características superficiales, nanoporoso, cinéticas de adsorción, kiwi.

ABSTRACT

Recently it has been highlighted the importance of the effect of nano and microstructural characteristics on the chemical, nutritional, physical and biochemical properties of the foods and few studies have evaluated the water-solid interactions, constrained by structural factors, independent of the ionic or polar affinity between water molecules and the matrix of the foodstuff. Therefore, the objective of this thesis was to creating nanostructured materials of alimentary interest and to study the energy and barrier mechanisms involved in the interaction between water molecules and the dehydrated product matrix, and on that basis to postulate indicators of its stability. To carry out the investigation, two powders of sucrose-calcium were compared, one produced by a cryogenic process E-80 (-80°C) and another one by spray drying (SA) with an inlet/outlet drying air temperature of 170/110°C. Water adsorption isotherms were constructed at 25°C by the gravimetric method (using desiccators with saturated salt solutions) and by using a dynamic method of water adsorption. The surface area of the samples was determined by analysis of the curves X and t . The area of the particles was 417 and 241 m² / g for E-80 and SA, respectively. The surface fractal dimension (D) was calculated using an area-radius relationship. The D to E-80 was 2.8, while for SA was 2.5. Furthermore the fractal dimension of image texture was determined from the scanning electron micrographs of the surface of the powders in the nanometric scale. The fractal dimensions obtained by both methods showed a similar trend indicating that the cryogenic process modifies the surface at the nanoscale. Isotherms at 15, 25 and 35°C were obtained to calculate the thermodynamic functions of the powder and it was found that the mechanism that controls the largest interval of water adsorption on E-80 was entropic, whereas SA was enthalpy. The adsorption kinetics were determined with a dynamic equipment of sorption whose chamber was kept at relative humidities from 0 to 84.6%. The results showed that differences in surface features on the nanometer scale also affect the kinetic mechanisms of adsorption. In general, the kinetic constants of E-80 were 40% higher than those of SA and both are dominated by a resistance

caused by the mouth of the nanopores. From the results obtained in this work, three indicators were proposed to estimate, by using adsorption isotherm, the interval of humidities and a_w 's which corresponding to the minimum integral entropy. The new indicators and thermodynamic functions calculated at 25 and 35°C were used to study the possibility of using calcium alginate particles as an agent for nanostructuring. The structural and thermodynamic analysis showed that this material is nanoporous and the water adsorption is mainly controlled by entropic mechanism, with an interval of minimum integral entropy between 32 and 48 g water / 100 g dry solids. On the other hand, on the kiwi slices impregnated with calcium alginate particles, it was possible to create an interval of humidity dominated by an entropic mechanism. The results presented in this study are important because they offer new tools for the analysis of the interactions water-dried food and also show how the nanometric features on the surface of the food can affect the nature and structure of adsorbed water which is of great significance in food engineering.

Keywords: adsorption isotherm, minimal integral entropy, surface features, nanoporous, kinetics of adsorption, kiwi.

1. INTRODUCCIÓN

La naturaleza del agua en los alimentos no puede ser evaluada con sólo determinar su contenido de humedad, ya que bajo las mismas condiciones de almacenamiento diferentes alimentos pueden tener distintos contenidos de humedad en equilibrio; mientras que al mismo contenido de agua, éstos pueden diferir completamente en su estabilidad (Kalichevsky-Dong, 2000). En gran parte, el análisis de procesos que afectan la estabilidad física, bioquímica y microbiológica de los alimentos, los cuales determinan su calidad, está basado en las isothermas de sorción de humedad. Estas describen la relación entre el contenido de agua y la actividad de agua (a_w) y permiten obtener información acerca del mecanismo de sorción e interacción entre las moléculas de agua y la matriz sólida del alimento (Yanniotis y Blahovec, 2009). Aunque existen muchos estudios que sugieren que la magnitud de la interacción entre las moléculas de agua con los componentes de los alimentos, depende de la concentración y composición química de los mismos, esto no se ha comprendido completamente y permanece como un tema de gran interés científico (Frank, 1991; Jayaprakasha *et al.*, 1997; Mathlouthi, 2001; Lewicki, 2004; Reh, *et al.*, 2004). Recientemente se ha resaltado la importancia del efecto de la microestructura sobre las propiedades químicas, nutrimentales, físicas y bioquímicas de los alimentos (Aguilera, 2005). Sin embargo, desde el punto de vista de la ingeniería no existen propiedades físicas o químicas, importantes desde el punto de vista de la ingeniería, que no se vean afectadas por el agua; y son pocos los estudios que han evaluado las interacciones agua-sólido, restringidas por factores estructurales propias del alimento e independientes de la afinidad iónica o polar entre las moléculas de agua y la matriz del producto alimenticio (Beristain *et al.* 1996; Azuara y Beristain, 2006). Uno de los medios para estudiar la naturaleza del agua en los alimentos es el análisis de ciertos parámetros termodinámicos a partir de las isothermas de sorción de humedad; y a partir de las teorías existentes, las funciones termodinámicas calculadas pueden ayudar a interpretar los resultados experimentales para entender el comportamiento y la estructura del agua en la

superficie y en el interior de los productos deshidratados (Rizvi y Benado, 1984; Beristain y Azuara, 1990; Sablani *et al.*, 2004).

Si bien se ha demostrado, dependiendo el tipo de procesamiento, que la modificación en la superficie y arreglo tridimensional en la microestructura interna del producto alimenticio provoca cambios fisicoquímicos que afectan la estabilidad de los alimentos (Aguilera *et al.*, 2000; Aguilera, 2005; Acevedo *et al.*, 2008; Farahnaky, *et al.*, 2009), sólo se ha reportado, hasta el momento, un estudio termodinámico de cómo la naturaleza del agua en el alimento se ve afectada por la modificación de la estructura, no sólo en la microescala (microestructura) sino infiriendo sobre la nanoescala (nanoestructura), y su relación con la estabilidad de los productos alimenticios deshidratados (Azuara y Beristain, 2006). Es por lo anterior que se necesita de un análisis más detallado de cómo la sorción de humedad se ve afectada por la modificación de la estructura a escala nanométrica, que ayude a entender las relaciones complejas agua-alimento, a la vez que permita determinar de forma más precisa, las condiciones más apropiadas de almacenamiento para optimizar o maximizar la calidad de los productos alimenticios deshidratados. Este conocimiento permitirá en un futuro, mediante la combinación de la ciencia y la tecnología, la modificación de materiales alimenticios para mejorar sus propiedades físicas, químicas, microbiológicas y nutrimentales.

2. ANTECEDENTES

2.1. La microestructura en la tecnología de alimentos

Aguilera y Stanley (1999) definen la tecnología de los alimentos como un intento de conservar, transformar, crear o destruir una estructura que ha sido dada por la naturaleza o derivada de un proceso. La importancia de la estructura sobre las propiedades físicas, reológicas, sensoriales, de transporte y textura; radica en que la mayoría de los elementos que participan de forma crítica en los atributos de calidad, se encuentran por debajo de los 100 μm . Algunos ejemplos son la bioaccesibilidad, actividad enzimática, estabilidad química y microbiológica (Aguilera, 2005). La bioaccesibilidad de los compuestos funcionales, se encuentra dominada por la presencia de barreras naturales tales como las paredes, vacuolas y otras estructuras celulares. Con respecto a la actividad enzimática, se ha encontrado que las características microporosas de ciertos almidones restringen su degradación enzimática y por tanto tienen gran importancia en el control de la diabetes ya que se logra mantener bajos niveles de azúcar en la sangre. En el aspecto químico y microbiológico, la estabilidad se logra reduciendo la movilidad de los elementos reactivos para disminuir la posibilidad de reacciones químicas y/o la interacción con microorganismos y así evitar su proliferación que dañen la calidad de los productos (Hill *et al.*, 2001; Aguilera, 2005; Acevedo *et al.*, 2008). Si bien la evaluación de la microestructura es fundamental para el diseño, desarrollo y mejora de productos alimenticios, también es necesario estudiar la relación estructura-función más allá de la escala micrométrica. Algunos elementos estructurales en los alimentos son de naturaleza coloidal y son construidos como resultado del autoensamble de moléculas de tamaño nanométrico dentro de las partículas o en la interface. La capacidad de controlar el ensamble de las macromoléculas en la matriz alimentaria sobre varias escalas de magnitud, llegará a ser una parte integral del diseño de productos alimenticios. Por lo tanto, los científicos y tecnólogos en alimentos deberán estar familiarizados con la nanociencia y nanotecnología (Sanguasri y Augustin, 2006).

2.2. Nanotecnología

El término “nano” (palabra griega que significa enano) se refiere a la reducción de tamaño o tiempo (magnitud por 10^{-9}) la cual es mil veces más pequeña que un micrón. Un nanómetro ($\text{nm} = 10 \text{ \AA}$) es una milmillonésima parte de un metro. Oficialmente, la Fundación Nacional de Ciencias de los Estados Unidos (United States National Science Foundation, USNSF) define la nanociencia / nanotecnología como el estudio de los materiales y sistemas con las siguientes propiedades clave (Roco *et al.*, 1999):

- a) Al menos una de sus dimensiones es de 1 a 100 nanómetros (nm).
- b) Se utilizan procesos que permiten un control fundamental sobre las propiedades físicas y químicas atribuibles a las estructuras de escala molecular.
- c) Poseen propiedades de bloque de construcción que pueden ser combinados para formar estructuras más grandes.

Si bien la definición oficial es establecida por la USNSF, en el ámbito científico se ha hecho una clara distinción entre la nanociencia y la nanotecnología para su estudio. La nanociencia se encarga del estudio de los fenómenos y manipulación del sistema físico a escala nanométrica para obtener información significativa acerca sus propiedades, las cuales pueden diferir completamente a nivel macroscópico (Knowles, 2006; Uskokovic, 2007). En cambio la nanotecnología se encarga de la caracterización, fabricación y manipulación de estructuras biológicas y no biológicas más pequeñas que 100 nm (Weiss *et al.*, 2006). La nanociencia, de manera general, es bastante natural en la ciencia microbiológica, ya que el tamaño de algunas biopartículas (como enzimas, virus, etc.) cae dentro de la escala nanométrica. En esta escala, las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras son significativamente diferentes de aquellas estructuras de tamaño macroscópico con la misma composición química. Por ejemplo, el oro que generalmente es inerte, cuando se reduce en tamaño de entre 2 y 10 nm, su actividad catalítica se incrementa significativamente (Haruta, 1997). Las

nanoesferas de silicón (20 a 50 nm) son cuatro veces más fuerte que su contraparte macroscópica (Gerbericha, 2003). Con respecto a las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de las nanopartículas, éstas son determinadas por los efectos mecánico-cuánticos que dominan en la nanoescala. Cuando las nanopartículas poseen dimensiones menores a la longitud de onda de la luz (400 a 700 nm), son transparentes cuando están dispersas, por lo tanto el color y la luminiscencia pueden ser alterados. Los efectos mecánico-cuánticos son debido a que la energía se vuelve discreta, por el confinamiento en el movimiento de los electrones, y hace que propiedades como la conductividad y la susceptibilidad magnética dependan del tamaño nanométrico (Casey, 2006).

Algunas de las razones por las que la nanoescala llega a ser importante para el ser humano son (Roco *et al.*, 1999):

- 1) Los efectos mecánicos-cuánticos de los electrones en la materia se ven afectados en la nanoescala, y por medio de su control es posible modificar las propiedades micro y macroscópicas tales como la capacidad de carga, magnetización y la temperatura de fusión, sin cambiar la composición química.
- 2) La organización sistemática de la materia en la nanoescala, es una característica clave de las entidades biológicas. Futuros desarrollos en la nanociencia y nanotecnología permitirán ubicar dentro de células vivas, dispositivos nanométricos hechos por el hombre. Esto puede hacer posible crear materiales por autoensamble que es característica de la naturaleza.
- 3) La alta relación superficie/volumen permite que se desarrollen mejores sistemas de reacción, liberación de fármacos y almacenamiento de energía, tales como hidrógeno y gas natural.
- 4) La alta densidad de los sistemas macroscópicos hechos con nanoestructuras, en lugar de microestructuras, podría permitir crear dispositivos electrónicos más pequeños y rápidos, con mayores funciones sofisticadas y menor consumo de energía.

2.2.1. Clasificación de las nanotecnologías

Las técnicas de fabricación de los materiales nanoestructurados pueden ser agrupadas de varios modos, por ejemplo de acuerdo al medio de crecimiento o a la forma de las nanoestructuras (Cao, 2004):

a) De acuerdo al medio de crecimiento:

- 1) Crecimiento en fase de vapor, incluyendo la reacción de pirolisis con láser para la síntesis de nanopartículas y deposición de capas atómicas para películas delgadas.
- 2) Crecimiento en fase líquida, incluyendo el procesamiento coloidal para la formación de nanopartículas y autoensamble de monocapas.
- 3) Formación en fase sólida, que incluye la segregación de fases para hacer partículas metálicas en una matriz vítrea.
- 4) Crecimiento híbrido, como el crecimiento de nanoalambres en fase de vapor-liquido-sólido.

b) De acuerdo a la forma del producto:

- 1) Nanopartículas, obtenidas por un procesamiento coloidal, combustión con flama y segregación de fases.
- 2) Nanoalambres, obtenidas por un crecimiento anisotrópico espontáneo y crecimiento en una solución líquido-sólido.
- 3) Películas delgadas formadas por una deposición de capas atómicas.

Las clasificaciones anteriores son útiles, sin embargo la manera más común y general de agrupar las nanotecnologías es en “top-down” y “bottom-up”. La nanotecnología “top-down” es una estrategia literalmente de arriba hacia abajo y consiste especialmente en la reducción de tamaño. En cambio la nanotecnología “bottom-up” es una estrategia de abajo hacia arriba que consiste de un autoensamble de moléculas, bajo un control termodinámico, para construir estructuras altamente jerarquizadas (Moraru *et al.*, 2003). La nanotecnología “bottom-up” se enfoca en las características de diseño y dos vías de producción

pueden ser definidas. La primera es un enfoque “hard-tech” que utiliza aparatos masivos y complejos para inducir una manipulación átomo por átomo o molécula por molécula y organizar bloques simples de nanoestructuras. El segundo enfoque es denominado “soft-tech” que se basa en diseños complejos por medio de un autoensamble molecular, cuya manipulación del material es a escala macroscópica (Uskoković, 2007). La nanotecnología “bottom-up” es una oportunidad de producir nanoestructuras con menos defectos y más homogeneidad química y estructural, por el mejor ordenamiento molecular de la nanoestructura controlado por la reducción de energía libre de Gibbs, permitiendo crear materiales nanoestructurados cercanos a un estado de equilibrio termodinámico (Cao, 2004).

La nanotecnología “top-down” inicia con materiales grandes, los cuales son tallados o molidos hasta que sus características alcanzan la escala nanométrica. Por ejemplo, los fármacos cristalinos son molidos hasta tamaños de partícula menores de 100 nm. En este tamaño, las partículas tienen una gran área superficial en relación a su volumen, permitiendo que el fármaco se disuelva más fácilmente, comparado con los tamaños microscópicos convencionales (Edwards, 2006). El gran problema que presenta esta nanotecnología es la imperfección de las nanoestructuras en la superficie. Por ejemplo, los nanoalambres hechos con litografía no son muy lisos y presentan una gran cantidad de impurezas y defectos superficiales. Tales imperfecciones pudieran tener efecto significativo en las propiedades físicas y químicas en la superficie de las nanoestructuras y nanomateriales, debido a que la relación área/volumen es muy grande (Cao, 2004).

2.2.2. Diversidad en las nanoestructuras

La gran diversidad en los tipos de nanoestructuras hace difícil su clasificación, y hasta el momento los criterios para tal propósito varían desde la forma hasta la composición química. Algunos ejemplos son los siguientes (Knowles, 2006):

- a) Biopolímeros: moléculas complejas que generalmente se encuentran en las células vivas, como el ADN; las cuales pueden interaccionar con compuestos inorgánicos con potenciales aplicaciones como sensores biológicos y motores simples.
- b) Fullerenos: arreglos esféricos de 20 hexágonos y 12 pentágonos de átomos de carbono. Útiles en circuitos electrónicos y liberación de fármacos.
- c) Nanotubos de carbono: tubos de grafito, muy fuertes, flexibles y que pueden conducir la electricidad. Útiles en la elaboración de sensores.
- d) Dendrímeros: Moléculas poliméricas esféricas, mismas que pueden capturar iones metálicos y actuar como acarreadores de fármacos.
- e) Nanopartículas: partículas con diámetros menores de 100 nm, con utilidad en los cosméticos, pinturas y sistemas de liberación de fármacos.
- f) Nanoalambres: arreglos lineales de polvos, formados por autoensamble. Típicamente hechos con silicio. Tienen potenciales aplicaciones como semiconductores y almacenamiento de información de alta densidad.
- g) Polvos cuánticos: nanopartículas con diámetros alrededor de los 2 nm y cuyas propiedades ópticas dependen de su tamaño. Tienen posibles usos como celdas solares y marcadores biológicos fluorescentes.
- h) Películas delgadas, capas y superficies: nanomateriales unidimensionales, utilizados en la industria de circuitos integrados.

De manera general, las nanoestructuras pueden clasificarse en sistemas nanocristalinos y sistemas nanoporosos. En los primeros se encuentran nanocristales policristalinos de 3 a 100 nm. Estos son de gran interés en dispositivos electrónicos, ópticos, magnéticos y termoeléctricos debido a que sus propiedades dependen de su diámetro e interface. Pueden producirse por diferentes métodos como es la condensación de vapor, deformación plástica, cristalización a partir del estado amorfo y electrodeposición. Las nanopartículas se encuentran en la familia de los sistemas nanocristalinos y sus propiedades dependen de su tamaño y alta relación superficie/volumen. La gran cantidad de átomos localizados en los bordes y sobre la superficie de los nanocristales, provee sitios activos para la catálisis de reacciones químicas. En los sistemas

nanocristalinos también se encuentran los pozos, alambres y polvos cuánticos, mismos que exhiben un confinamiento cuántico en uno, dos y tres dimensiones, respectivamente (Ying, 1999; Nazarov y Mulyukov, 2003; Lu y Zhao, 2004).

Los materiales nanoporosos pueden ser producidos por medio de un autoensamble de nanocavidades. Estos materiales son de gran interés en procesos de detección, separación y síntesis química. Los sistemas nanoporosos con morfologías y tamaños de poro bien definidos pueden ser aprovechados como mallas moleculares en la selección de moléculas de acuerdo a su propio tamaño y forma. Esto permite que compuestos con ligeras diferencias en tamaño puedan separarse apropiadamente. También pueden funcionar como matrices que albergan moléculas químicas y biológicas, útiles como sensores y catalizadores. Otra utilidad de los materiales nanoporosos es que pueden actuar como moldes en la producción de materiales nanocristalinos. La forma y tamaño de los nanocristales producidos de ésta manera dependerá de la estructura porosa del molde y de las condiciones de procesamiento (Ying, 1999).

2.2.3. Materiales nanoporosos

A diferencia de las nanopartículas, que pueden pasar a través ciertas membranas como la piel y otras barreras biológicas, los nanoporos impiden la infiltración de moléculas grandes (adsorción selectiva). La difusión de moléculas es obstruida por la tortuosidad de los canales y por puntos de reducción del pase los cuales son denominados cuellos de botella. Por otro lado algunas moléculas son adsorbidas en las superficie interna de las paredes, la cual es mayor que la superficie externa, y ocurre la condensación dentro del volumen del poro. Los efectos en micro y mesoporos difieren apreciablemente de aquellos ocurridos en los macroporos.

Los materiales porosos tienen una distribución heterogénea de átomos en un espacio tridimensional, es decir, tienen regiones con pocos átomos (o ninguno), denominados poros o cavidades, esparcidos dentro de las regiones de más átomos. Los materiales con poros o cavidades en el rango de 1 a 100 nm son

denominados “nanoporosos” (Raman y Palmese, 2006). Los nanoporos también se encuentran en la naturaleza y se denominan simplemente “poros” cuando su diámetro es mayor de 1 nm y “canales” cuando es más pequeño (Bayley *et al.*, 2004). Los poros pueden ser abiertos, conectados a la superficie del material, o cerrados, los cuales son aislados del rededor. En las aplicaciones funcionales tales como la adsorción, catálisis y detección, los poros cerrados no son útiles. Sin embargo tienen aplicaciones en aislantes térmicos y sónicos. La forma de los poros varía, pueden encontrarse de forma cilíndrica, esférica, hendidura y existen aquellos de formas más complejas. De acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), se definen como microporos a los nanoporos menores de 2 nm, mesoporos entre 2 a 50 nm y macroporos aquellos mayores de 50 nm (Ying, 1999; Lu y zhao, 2004; Romm, 2004).

La estructura porosa puede ser regular, aleatoria, homogénea o heterogénea. Si el patrón estructural se repite sistemáticamente, y además, en todos sus fragmentos no hay una diferencia en sus propiedades (energía interna por unidad de volumen, composición química de la fase continua, porosidad, distribución de poro, etc.), esta es una estructura porosa regular y homogénea, como las zeolitas. En cambio, si la estructura no presenta una repetición sistemática, pero sus propiedades no son muy diferentes de un fragmento a otro, entonces esta es una estructura aleatoria homogénea. Si las propiedades sí difieren entre los fragmentos, la estructura es heterogénea (Romm, 2004).

2.2.3.1. Producción de materiales nanoporosos y nanoporos biológicos

La Real Academia Española define el término “poro” como una abertura que hay entre las partículas de los sólidos de estructura discontinua. Al utilizar esta definición se comprende que la mayoría de las superficies son porosas. Aún cuando las partículas primarias de los polvos son no porosas, un agregado o aglomerado de partículas pueden desarrollar un cuerpo poroso. Tomando en cuenta la variedad de procesos para obtener una estructura porosa, como tratamiento químico, degradación térmica, exfoliación, dilatación, evaporación de cristales de agua y otras especies volátiles, disolución de componentes y

alteración del entramado de la matriz del material, se debe estar consciente de que la mayoría de los sólidos son porosos. En principio existen tres formas de producir materiales porosos: agregación de partículas, eliminación de un componente a partir de un cuerpo compacto y por cambios estructurales (Robens *et al.*, 2005). El Cuadro 1 muestra algunas técnicas para producir materiales nanoporosos ajenas a las estructuras biológicas.

Cuadro 1. Métodos de producción de materiales porosos

Métodos básicos

Agregación de partículas
Eliminación de componentes del cuerpo compacto
Cambios estructurales
Inflación de la estructura

Métodos especiales

Compactación de polvos
Reacción química y precipitación
Procesamiento sol-gel
Cristalización
Tratamiento térmico

(Tomado y adaptado de: Roben *et al.*, 2005).

En la naturaleza, las estructuras nanoporosas son comunes. A diferencia de las estructuras producidas por las técnicas enlistadas en el Cuadro 1, los nanoporos biológicos se basan en estructuras biológicas formadas por proteínas transmembranales. Las células contienen poros solubles como las chaperoninas y algunas enzimas. Las proteínas transmembranales son de dos clases: “hélices en paquete” y “beta-barril”. Los primeros constituyen varias clases de receptores y canales. Estos son difíciles de diseñar debido a que las hélices están muy en contacto y pequeñas alteraciones provocan ruptura en la estructura de la proteína y, además, estas estructuras tienen funciones especializadas difíciles de modificar.

En contraste, las “beta-barril” son estructuras abiertas y permiten alteraciones drásticas en su andamiaje (Buchanan, 1999; Cheley *et al.*, 1999).

Entre los canales naturales que han sido diseñados como nanoporos biológicos, los más destacados son las porinas, que controlan la permeabilidad de las membranas bacterianas, y la α -hemolisina, que es una toxina formadora de poro secretada por el *Staphylococcus aureus*. La Figura 1 muestra ejemplos de varias clases de nanoporos biológicos.

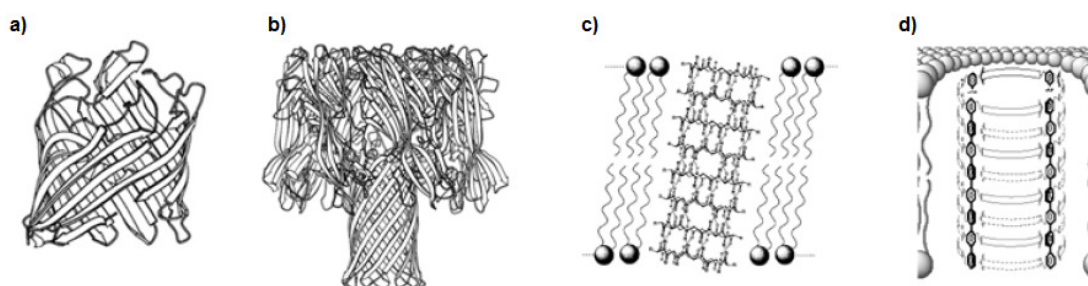


Figura 1. Ejemplos de nanoporos. (a) Subunidad de una porina trimétrica con un diámetro interno de 2 nm. (b) Poro de α -hemolisina con un diámetro interno de 2 nm. (c) Nanotubo formado por péptidos cíclicos con un diámetro interno de 0.75 nm. (d) Barril sintético formado con duelas de octifenil con péptidos unidos, con un diámetro interno de 1.5 nm (Tomado y adaptado de Bayley *et al.*, 2004).

Los poros formados por proteínas han sido diseñados por medio de la mutagénesis y la modificación química específica para alterar la longitud de los péptidos unidos y otras estructuras orgánicas que forman parte de la estructura del poro. Con la mutagénesis se puede introducir cualquiera de los 20 aminoácidos naturales provocando una variedad de cadenas laterales, formas, polaridad y reactividad. La introducción de aminoácidos no naturales favorece la producción de cadenas laterales que no ocurren en la naturaleza como cadenas de acetona y alcanos. En la modificación química específica, un aminoácido de la cadena lateral (generalmente cisteína) es modificado selectivamente con un reactivo. Esta modificación provee de diversidad en la funcionalidad de la proteína (Bayley *et al.*,

2004). Los nanoporos biológicos producidos por ambos enfoques, tienen potenciales aplicaciones en la permeabilización celular; sobre todo con fines terapéuticos (Fernández-López *et al.*, 2001).

2.2.4. Caracterización estructural por adsorción de gas

La caracterización de los nanomateriales y nanoestructuras se basa principalmente en técnicas de análisis de superficies. Por ejemplo, la difracción de rayos X se utiliza principalmente para analizar la estructura cristalina de nanopartículas, nanoalambres y películas delgadas (Cullity y Stock, 2001) y las técnicas de microscopía, como fuerza atómica y efecto de túnel, proveen de información topográfica y físico-química de la superficie de los nanomateriales (Bhushan y Marti, 2004). La isoterma de adsorción física y química es una poderosa técnica en la determinación del área superficial, tamaño característico de las partículas y estructura porosa independientemente de la composición química y la estructura cristalina.

2.2.4.1. Isotherma de adsorción y su clasificación

Cuando el gas está en contacto con la superficie sólida, a una temperatura y presión adecuada, las moléculas del gas comienzan adsorberse sobre la superficie del sólido, de forma que se reduce el desequilibrio en las fuerzas de atracción sobre los átomos superficiales. El sólido comienza adsorber el gas, por lo que su peso se incrementa y la presión del gas disminuye. Después de cierto tiempo, la presión del gas y el peso del sólido se mantienen constantes. La cantidad de gas adsorbida puede ser calculada a partir de la caída de presión por medio de la ley de los gases o directamente al pesar la muestra sólida. La cantidad de gas (adsorbato) tomado por la muestra sólida (adsorbente) es proporcional a la masa (m) de la muestra y depende de la temperatura (T), presión de vapor (P) y naturaleza tanto del sólido como del gas. Si n es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido, se tiene:

$$n = f (P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (1)$$

Si el gas es adsorbido sobre un sólido particular, manteniendo fija la temperatura, la Ecuación 1 se simplifica a:

$$n = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2)$$

Si la temperatura utilizada está por debajo de la temperatura crítica del gas, la forma alternativa más útil es:

$$n = f\left(\frac{P}{P^\circ}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (3)$$

P° es la presión de vapor en la saturación.

Las Ecuaciones 2 y 3 son expresiones de la isoterma de adsorción, que relacionan la cantidad de gas adsorbida con la presión o presión relativa, a temperatura constante (Gregg y Sing, 1982). Las isotermas, producto de la adsorción física, pueden ser agrupadas en cinco tipos de acuerdo a la clasificación de Brunauer *et al.*, (1940) (Figura 2). El Cuadro 2 describe la fisisorción de acuerdo al tipo de isoterma. En la fisisorción, la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa o para llenar los poros de varios tamaños puede ser medida como una función de la presión del gas. La evaluación de la estructura porosa de un material, se basa en la suposición de que después de formarse la monocapa en la superficie interna del sólido, una adsorción de multicapa comienza a ocurrir y todos los poros empiezan a llenarse por condensación capilar. Cuando la presión relativa se incrementa, la condensación capilar ocurrirá dentro de los poros de acuerdo a la ecuación de Kelvin (Cao, 2004):

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = -\frac{2\sigma V_L}{rRT} \cos\theta \quad (4)$$

donde P es la presión de vapor del líquido en equilibrio, P° es la presión de vapor en la saturación, r es el radio de poro, σ es la tensión superficial, V_L es el volumen molar, θ es el ángulo de contacto entre el adsorbato-adsorbente, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

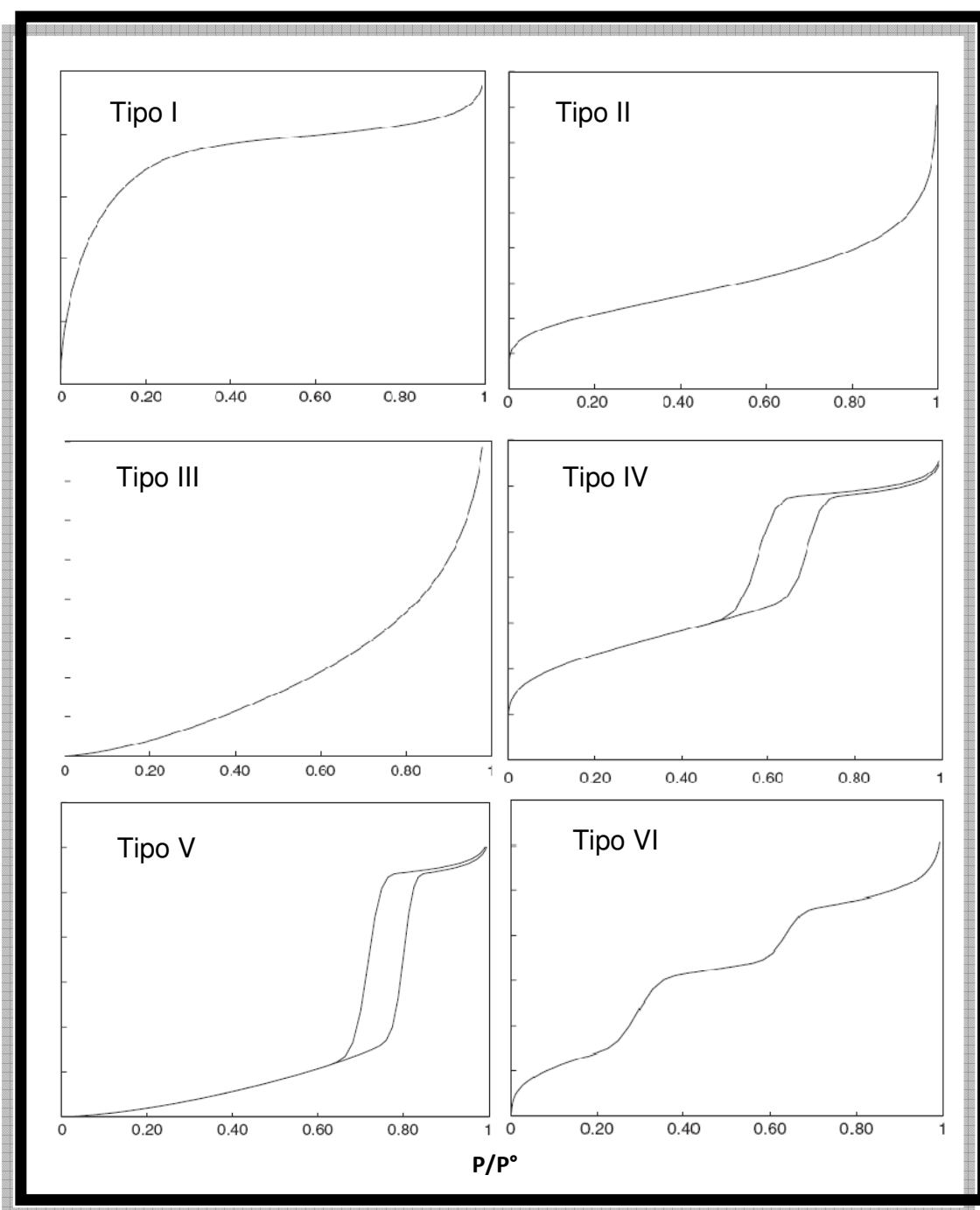


Figura 2. Cinco tipo de isothermas de acuerdo a la clasificación de Brunauer *et al* (1940), junto con la isoterma escalonada tipo VI (Gregg y Sing, 1982).

Cuadro 2. Clasificación de las isothermas de adsorción física (Condon, 2006):

Tipo	Interpretación
I	Se presenta en quimisorción y fisorción en materiales microporosos.
II	Característica de materiales no porosos o macroporosos con una alta energía de adsorción.
III	Característica de materiales no porosos o macroporosos con una baja energía de adsorción.
IV	Se presenta en materiales mesoporosos con altas energías de adsorción. La histéresis se atribuye a la mesoporosidad.
V	Se presenta en materiales mesoporosos con bajas energías de adsorción. La histéresis se atribuye a la mesoporosidad.
VI	Se atribuye a la formación de capas de adsorbato sobre el material. También se le puede atribuir a múltiples tamaños de poro y/o distintas energías de adsorción.

2.2.4.2. Dimensión fractal de superficie por fisorción

También es posible evaluar la dimensión fractal de superficie D de un material poroso a partir de la isoterma de adsorción (Pfeifer *et al.*, 1991; Neimark *et al.*, 1992; Jaroniec, 1995; Wang y Li, 1997). El método más simple y popular es ajustar los datos de adsorción con una ecuación de isoterma fractal, donde la dimensión fractal de superficie D aparece como parámetro, sin haber calculado el área superficial. El modelo de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) para la adsorción de multicapa presenta una relación entre la D y la isoterma de adsorción (Wei y Wang, 2003):

$$\frac{n}{n_m} = \alpha \left[\ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \right]^{(D-3)} \quad (5)$$

La D puede ser calculada a partir de la pendiente de una gráfica de $\ln\left(\frac{n}{n_m}\right)$ vs $\ln\left[\ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right)\right]$ por medio de la siguiente relación:

$$\ln\left(\frac{n}{n_m}\right) = \text{constante} + (D - 3)\ln\left[\ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right)\right] \quad (6)$$

donde n es el número de moles de adsorbato a una presión relativa (P/P°) y n_m es el número de moles de adsorbato en la monocapa.

Neimark (1992) propuso otro método que ha sido denominado “método termodinámico”. En este modelo se establece una relación entre el área superficial de la interface adsorbato-gas S(r), a una presión parcial dada, y la D:

$$S(r) \propto r^{2-D} \quad (7)$$

El área de la interface adsorbato-gas es calculada con la ecuación de Kiselev:

$$S_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}^{n_s} \left(-\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)\right) dn \quad (8)$$

donde n_s son los moles de adsorbato en la saturación y r es el patrón de medida, en términos de un radio promedio de la curvatura del menisco en la interface adsorbato-gas calculada con la ecuación de Kelvin (Ecuación 4). Es importante mencionar que la Ecuación 8 originalmente fue propuesta para determinar el área superficial de sólidos mesoporosos. Tomando las Ecuaciones 4, 7 y 8, la dimensión fractal de superficie D es calculada a partir de la pendiente en la zona lineal con la siguiente ecuación:

$$\ln(S_k) = \text{constante} - (D - 2)\ln(r) \quad (9)$$

En este método, el proceso de adsorción sólo toma en cuenta el fenómeno de condensación capilar, el cual es descrito por la Ecuación 4.

2.3. Interacciones agua-poro

Los nanotubos de carbono han sido utilizados como modelos ideales para estudiar el comportamiento de fluidos en canales de materiales biológicos (células, membranas, superficies en proteínas, microcapilares y acuaporinas) y matrices sólidas micro y mesoporosas (Marañón y Marañón, 2003; Huang, 2005). El comportamiento del agua confinada en espacios nanométricos difiere del agua a nivel macroscópico. Diversos estudios en nanotubos de carbono de multicapa cuyas dimensiones se encuentran alrededor de los 5 nm, han mostrado que el comportamiento del agua no es el mismo que en nanotubos de diámetros más grandes (Sealy, 2004). También, en nanotubos de capa única de menos de 1.5 nm de diámetro, ocurre un llenado espontáneo y continuo de moléculas de agua dispuestas en orden lineal, con posibilidades de ser explotados como canales de agua y protones. Aunque la modificación en las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de las paredes del nanotubo no afecta la estructura de las moléculas de agua, sí modifican el transporte a través de ellos. Otra característica del agua en espacios nanométricos, es que tiende a un mayor orden de acomodamiento cerca de las paredes, preferentemente orientando su momento dipolar perpendicular a la pared del nanotubo (Hummer *et al.*, 2001; Marañón y Marañón, 2003). Asimismo, algunas técnicas como la termoporimetría y RMN del estado sólido, reconocen dos tipos de moléculas de agua en la matriz porosa de un material. Las moléculas de agua que interactúan directamente con las paredes del poro, que poseen mayores velocidades de relajación y que al mismo tiempo forman una delgada capa de agua no congelable, y las del centro del poro con características opuestas (Chui *et al.*, 1995; Yamamoto *et al.*, 2005).

Esta información indica que es muy probable que en los alimentos deshidratados, los microporos sean los primeros en interactuar con las moléculas de agua del ambiente por lo que es muy probable que adquieran un mayor orden o mínima entropía integral. Este tipo de orden en las moléculas de agua adsorbidas puede ayudar a conferir un blindaje, ya que el agua puede encontrarse menos disponible para participar en reacciones de deterioro.

2.4. Parámetros termodinámicos en interacciones agua-alimento

La termodinámica de sistemas nanométricos y astrofísicos es diferente de la termodinámica de sistemas macroscópicos. Normalmente la ciencia de la termodinámica describe el comportamiento macroscópico de sistemas que contienen $\approx 10^{23}$ elementos, bajo lentos cambios de pocas propiedades macroscópicas, lo anterior lleva implícita una relación entre la estructura microscópica y el comportamiento termodinámico macroscópico de la sustancia (Mansoori, 2005). Para aplicar la termodinámica en nanosistemas es necesario reevaluar los principios fundamentales y reformularlos, ya que los sistemas nano poseen características estructurales dinámicas, a diferencia de los sistemas macro con fases definidas.

La termodinámica de sistemas macroscópicos es relativamente más sencilla que la de sistemas nanométricos, por lo mismo, es más fácil aplicar sus principios en sistemas tales como los alimentos. Hasta el momento no existe un trabajo de investigación enfocado en analizar cómo las características nanométricas de los ingredientes de interés alimentario afectan de forma macroscópica el comportamiento del agua adsorbida y su posible impacto en la estabilidad de los mismos.

Es posible calcular parámetros termodinámicos de la fase adsorbida a partir de las isothermas de adsorción. La termodinámica clásica de sorción fue establecida en su forma actual a finales de 1940 y principios de 1950, culminando con la serie de artículos de Hill (1949, 1950, 1951), Hill *et al.* (1951) y Everett y Whitton (1952). Las relaciones desarrolladas por éstos autores han sido utilizadas para calcular las funciones termodinámicas de especies adsorbidas sobre materiales inorgánicos (Hill *et al.*, 1951; Gregg y Sing, 1982) y actualmente es posible aplicar los mismos principios para calcular las propiedades termodinámicas del agua sobre materiales alimenticios a partir de las isothermas de adsorción (Beristain y Azuara, 1990; Kaya y Kahyaoglu, 2005).

La termodinámica en el área de alimentos se ha empleado con éxito para entender el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de productos deshidratados (Rizvi y Benado 1984). Utilizando las teorías existentes, es posible calcular algunas funciones termodinámicas tales como la energía libre necesaria para transferir una molécula de agua del estado vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad del alimento seco por el agua; la variación de la entropía que puede usarse para la interpretación de procesos como la disolución, la cristalización y el hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos durante la adsorción de agua; y, finalmente, la variación de la entalpía que indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre las moléculas de agua (Azuara y Beristain, 1990).

Los cálculos termodinámicos son realizados bajo la suposición de que existe un verdadero equilibrio del sistema y que los cambios que ocurren son reversibles. Aún existe la controversia acerca de cuál isoterma (adsorción o desorción) representa un verdadero equilibrio termodinámico. Sin embargo, algunos autores han encontrado evidencia experimental que las isotermas de adsorción son más apropiadas para representar los estados de verdadero equilibrio termodinámico (Johnston y Duchworth, 1985; Bizot *et al.*, 1985; Weisser, 1986).

2.5. Algunos parámetros de estabilidad en alimentos

2.5.1. Actividad de agua (a_w)

El concepto de a_w del alimento fue definido como la relación de la presión de vapor del agua en el alimento (P) con respecto a la presión de vapor del agua pura (P_0) a la misma temperatura (Scott, 1957):

$$a_w = \frac{P}{P^0} = \% \frac{HR}{100} \quad (10)$$

donde HR = humedad relativa del alimento en equilibrio con la atmósfera.

La a_w es una propiedad del agua en el material y es una propiedad en equilibrio que depende de la temperatura, composición y microestructura del alimento. En los últimos años el concepto de a_w se ha investigado en relación a la cinética de reacciones químicas, tipo de humectante utilizado, y parámetros como pH, temperatura, conservadores, etc. (Jayaprakasha *et al.*, 1997). La estabilidad química y microbiológica de un alimento se ha representado cualitativamente por medio de un mapa de estabilidad (Figura 3) (Labuza *et al.*, 1972).

Las ecuaciones más utilizadas en la predicción de las mejores condiciones de conservación de un alimento deshidratado, son la de BET (Brunauer, Emmett y Teller) y la de GAB (Guggenheim, Anderson y De Boer). Estas ecuaciones permiten calcular el valor de monocapa considerado como el punto de máxima estabilidad. Aunque ha sido útil el término de a_w , se debe considerar que sólo aplica a sistemas con un verdadero equilibrio termodinámico, lo cual es raro en alimentos con bajos contenidos de humedad y en aquellos de humedad intermedia. En este tipo de alimentos, el equilibrio entre las regiones de a_w puede ser tan lento que no se alcanza durante la vida útil del producto. Se dice entonces que se encuentran en un estado de metaestabilidad termodinámica (Kalichevsky-Dong, 2000).

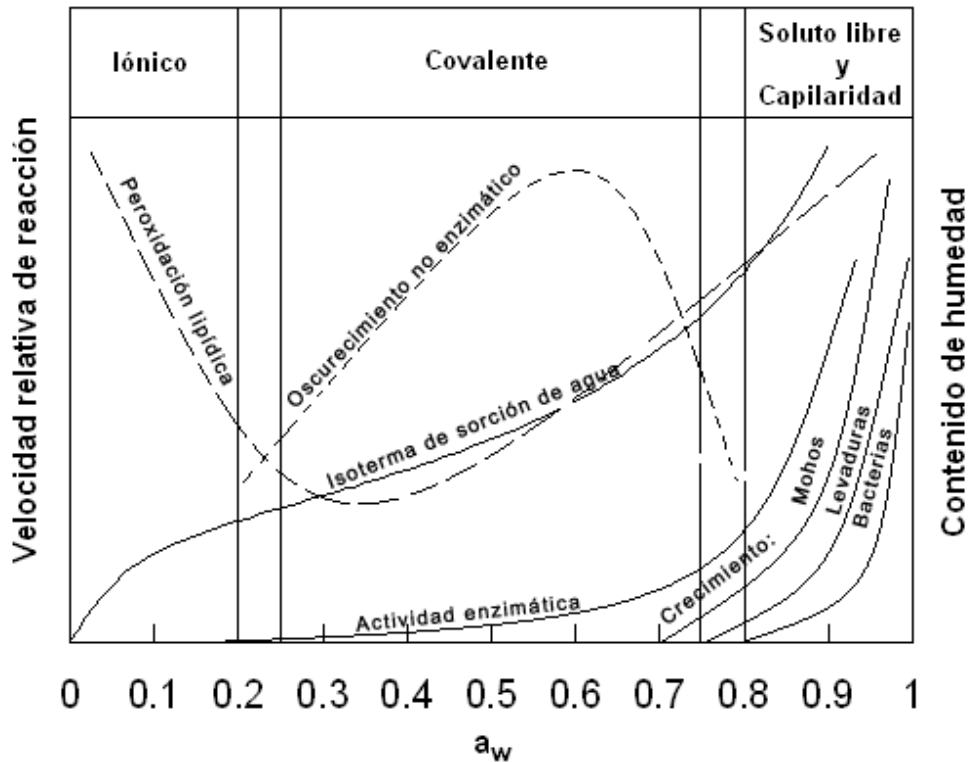


Figura 3. Diagrama actividad de agua – estabilidad del alimento (adaptado de Labuza *et al.*, 1972).

2.5.2. Temperatura de transición vítrea (T_g)

La temperatura de transición vítrea (T_g) puede definirse como la temperatura donde los polímeros amorfos sufren una transición entre un estado vítreo y un estado gomoso (rubbery). Las estructuras amorfas y parcialmente cristalinas son formadas durante algunas operaciones de procesamiento de alimentos, tales como extrusión, horneado, concentración y secado (Roos *et al.*, 1996). Las propiedades de los polímeros amorfos pueden relacionarse con su temperatura de transición vítrea y, por lo tanto, este parámetro es muy importante en la estabilidad física de los alimentos. La T_g de un material depende del contenido de humedad, grado de cristalinidad de la muestra y de la velocidad de cambio de la temperatura (Kayacier y Singh, 2002). Se ha propuesto que la transición vítrea afecta aquellas reacciones químicas y enzimáticas que son controladas por difusión, ya que al disminuir la temperatura hasta la vecindad de la T_g , existen cambios en la

movilidad molecular (Slade y Levine, 1991). Estas reacciones en los alimentos son relacionados con los cambios en el contenido de humedad, a_w , temperatura, pH, concentración de reactivos y estructura (Bell, 1994). En el estado vítreo ($T < T_g$), la movilidad de las pequeñas moléculas reactivas se reduce debido al arreglo Inter e intramolecular de la matriz del alimento, elevando la viscosidad del medio y disminuyendo la velocidad de deterioro de los procesos limitados por difusión. En cambio, en temperaturas por arriba de la transición vítrea ($T > T_g$), el material se encuentra en un estado gomoso debido a la disminución en la viscosidad y al aumento en la movilidad molecular, lo que aumenta la probabilidad de reacciones de deterioro (Roos, 1993; Kalichevsky-Dong, 2000; Ludescher *et al.*, 2001).

Con respecto a la estabilidad microbiana, Slade y Levine (1991) propusieron reemplazar la a_w por el uso de la relación T_g - contenido de agua. Así también, Gould y Chiristian (1988) señalaron que estados muy viscosos del alimento (estado vítreo), pueden interferir con el desarrollo microbiano debido a una restricción en la difusión de los nutrientes. Sin embargo, Chirife y Buera (1994) demostraron mediante una recopilación de datos que el desarrollo microbiano puede ocurrir en el alimento tanto en el estado vítreo ($T < T_g$) como en el estado gomoso ($T > T_g$), y señalan que la estabilidad microbiana depende primordialmente de la a_w .

2.5.3. Mínima entropía integral

Beristain y Azuara (1990) desarrollaron una metodología que permite recomendar las condiciones más apropiadas de almacenamiento para productos secos, si se conoce el nivel de humedad donde existe una zona de mínima entropía integral de las moléculas de agua. Este punto es considerado como el máximo orden de las moléculas de agua adsorbidas en la microestructura del alimento y, algunas veces, no corresponde con el valor de monocapa ni con la T_g predichos para conservar los alimentos (Beristain *et al.*, 2002). Estos investigadores encontraron que en un producto de yogur sometido a diferentes procesos de deshidratación, el valor del contenido de humedad en la mínima

entropía integral coincide con la humedad correspondiente al volumen de microporo calculado con el modelo de Dubinin-Radushkevich (Cuadro 3) y sugieren que los alimentos cuya matriz nanoporosa pueda ser controlada, aumentando el número de microporos (diámetro menor de 2 nm), podría hacer posible conservar los productos con altos contenidos de humedad sin que el agua tome parte en las reacciones de deterioro (Azuara y Beristain, 2006). Hummer *et al* (2001) mencionaron que los puentes de hidrógeno dentro del nanotubo de carbono son protegidos de las fluctuaciones ambientales, por lo que la vida media de éstos se extiende hasta 5.6 ps comparado con 1 ps del agua a nivel macroscópico. Esto hace probable que el agua en la mínima entropía integral se encuentre menos disponible para participar en reacciones químicas y enzimáticas ya que resultaría energéticamente desfavorable.

Las interacciones entre las moléculas de agua y la matriz sólida del alimento, pueden ser explicadas a partir de mecanismos entálpicos, entrópicos y por medio de las interacciones agua-nanoporo. Se ha demostrado que la relación entre los parámetros termodinámicos de entalpía y entropía permite determinar el mecanismo que controla la interacción de las moléculas de agua con el alimento. El control entálpico se relaciona con los aspectos energéticos propios de la composición química y el control entrópico se refiere a los factores microestructurales cuya interacción con las moléculas de agua son independientes de la afinidad iónica o polar entre las moléculas del adsorbato y adsorbente (Beristain *et al.*, 1996; Azuara y Beristain, 2006). Consecuentemente, es posible evaluar la interacción del agua con la estructura nanométrica en términos termodinámicos.

Cuadro 3. Volumen de microporo calculado con el modelo de Dubinin-Radushkevich y contenido de humedad en la mínima entropía integral a 35°C (adaptado de Azuara y Beristain, 2006).

Producto	Volumen de microporo	Humedad en la mínima entropía
	(g agua / 100 g sólido seco)	(g agua / 100 g sólido seco)
Yogur		
Normal	9.3	9.0
Concentrado	4.3	3.8
Liofilizado	5.6	5.7
Concentrado y liofilizado	3.5	3.3

2.5.3.1. Entropía y arreglos cooperativos

La entropía (S) se ha relacionado con el grado de orden o desorden de un sistema en estudio y se ha definido como el logaritmo natural del número de microestados (Λ), consistentes con el estado macroscópico, multiplicado por la constante de Boltzmann (K) (Ecuación 11).

$$S = K \ln \Lambda \quad (11)$$

En base a esta ecuación, se ha propuesto que el aumento en el desorden de un sistema corresponde a un incremento en Λ , sin embargo, existen situaciones donde, dado un líquido y un cristal del mismo material sujetos a las mismas condiciones termodinámicas, la fase cristalina posee una mayor entropía que la fase líquida (Cuesta, 2006). Alder y Wainwright (1957) simularon un sistema de esferas duras que consistía en situar N esferas en una caja cúbica de volumen V (lo que fija la densidad del fluido a $\rho = N/V$), asignaron velocidades aleatorias y dejaron evolucionar el sistema de acuerdo a las leyes de la Mecánica. Cuando dos

esferas se encuentran se produce una colisión elástica que se resuelve a partir de las ecuaciones de conservación de energía y momento. Al cabo de un tiempo de simulación, las partículas se encuentran en la fase de equilibrio a esa densidad o, dicho de manera precisa, presentan microestados correspondientes a dicha fase. Alder y Wainwright observaron que las esferas mostraban configuraciones desordenadas cuando la fracción de volumen ocupada era inferior al 50%, aproximadamente, pero por encima de esa fracción las esferas cristalizaban en una red regular. En un sistema de baja densidad, los elementos que conforman el sistema tienden a un mayor número de configuraciones desordenadas que ordenadas, provocando que la entropía del sistema aumente. En el caso de sistemas de alta densidad, las configuraciones desordenadas resultan incompatibles debido a las restricciones provocadas por del volumen, por lo que un gran número de configuraciones ordenadas son consistentes con el estado macroscópico del sistema y por tanto mayor entropía (Flores-Andrade *et al.*, 2009)

El conjunto de moléculas de agua adsorbidas en un alimento deshidratado puede ser considerado como un sistema de baja densidad, ya que las moléculas de agua que interaccionan con la superficie del alimento tienen suficiente volumen disponible para adsorberse. En estos sistemas, la mínima entropía representa el mejor acomodamiento de las moléculas (Beristain y Azuara, 1990) y en este punto son pocas las configuraciones ordenadas que adopta el agua en la superficie del material.

2.6. Nanotecnología en los alimentos

En las últimas décadas se han realizado avances significativos en la capacidad de manipular la materia a escala atómica, molecular y macromolecular, a través del uso de diversas técnicas experimentales. Aunque los alimentos son sistemas biológicos complejos que sufren modificaciones en sus propiedades físicas, bioquímicas y fisicoquímicas, debido al tipo de procesamiento al que son sometidos, estos sistemas son regidos por los mismos principios y mecanismos que estudian los físicos, biólogos y bioquímicos abriendo la posibilidad de que los descubrimientos hechos en la nanotecnología puedan eventualmente aplicarse a la industria de alimentos. Algunas aplicaciones de la nanotecnología en la ciencia y tecnología de los alimentos son la nanodispersión y nanoencapsulación a partir de asociaciones coloidales y nanoemulsiones para producir sistemas de protección, transporte y liberación controlada de ingredientes alimenticios funcionales tales como vitaminas, antioxidantes, saborizantes, conservadores, fármacos y antimicrobianos (Weiss *et al.*, 2006). Ejemplos de técnicas experimentales de producción de éste tipo de materiales nanoestructurados son la homogenización a alta presión donde el producto líquido es inyectado a elevados esfuerzos cortantes favoreciendo la formación de emulsiones finas; la emulsificación ultrasónica que consiste en la generación de un campo de energía ultrasónica que provoca burbujas por cavitación en los líquidos inmiscibles (en presencia de un surfactante) causando ondas de choque alrededor del líquido y provocando la salida a chorro del producto líquido a altas velocidades responsable de la formación de partículas finas de emulsión y; la emulsificación con membrana la cual induce la formación de una fase dispersa a través de una membrana en una fase continua (Sanguansri y Augustin., 2006).

Otra de las aplicaciones de la nanotecnología en alimentos, es la creación de interfaces o películas de gran interés en el empaque de alimentos. Los nanolaminados consisten de dos o más capas de materiales de grosores nanométricos enlazadas física o químicamente unas con otras. La técnica más utilizada es denominada “layer by layer” (LbL) que consiste en recubrir las

superficies cargadas electrostáticamente con películas interfaciales. Otros materiales nanoestructurados son los nanocompuestos formados por dos o más componentes en el cual la dimensión característica de uno de los constituyentes es de 1 a 100 nm. Los nanocompuestos son considerados materiales híbridos ya que consisten de una matriz orgánica y arcillas organofílicas. Estas películas nanoestructuradas presentan mejores propiedades térmicas, mecánicas y de barrera (Weiss *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2008).

Las definiciones de nanotecnología implican dos aspectos fundamentales (1) novedosas propiedades, fenómenos y funciones en la nanoescala y (2) la capacidad de manipular la materia a escala nanométrica con el propósito de cambiar esas propiedades y funciones (Moraru *et al.*, 2003; Tomasco, 2006; Knowles, 2006; Uskoković, 2007; Lee *et al.*, 2008). Es por eso que la nanotecnología bottom-up es una oportunidad de producir nanoestructuras con menos defectos y más homogeneidad química y estructural, por el mejor ordenamiento molecular controlado por la reducción de energía libre de Gibbs y permitiendo crear materiales nanoestructurados cercanos a un estado de equilibrio termodinámico (Cao, 2004). Un ejemplo del enfoque bottom-up (soft-tech) aplicado en alimentos, es la creación de nanotubos a base de proteínas, formadas por un autoensamble de las cadenas polipeptídicas y con potenciales aplicaciones en la nanoencapsulación y sistemas de liberación controlada (Okamoto *et al.*, 2001; Graveland-Bikker y de Kruif, 2006). Sin embargo, la complejidad en la organización molecular de los componentes utilizados en la elaboración de los materiales nanoestructurados debidas a las fluctuaciones térmicas, efectos cuánticos, interacciones intra e intermoleculares en la nanoescala, limitan las posibles configuraciones nanoarquitectónicas (Uskoković, 2007).

De acuerdo a la definición de nanotecnología, cualquier tecnología que permita manipular la materia en la nanoescala, incluyendo el enfoque top-down, puede ser considerado como nanotecnológico. Aunque tal enfoque es menos preferido por los científicos por el temor a la inestabilidad de los materiales producidos debido a la alta relación superficie/volumen, dada por las imperfecciones en su estructura

superficial que afectan las propiedades físicas y químicas de superficie (Cao, 2004), este enfoque puede ser utilizado en la producción de materiales nanoestructurados de interés alimenticio. Sanguansri y Augustin (2006) propusieron a la molienda como una nanotecnología top-down, ya que efectúa una reducción de tamaño del material alimenticio por la aplicación de fuerza. Partículas muy pequeñas con una gran área superficial son deseables para mejorar la adsorción de agua, liberación de sabores, mayor biodisponibilidad y mayor velocidad de catálisis.

La utilización de la nanotecnología bottom-up para la creación de materiales alimenticios cuya matriz nanoporosa sea ordenada parece estar aún lejos de realizarse, ya que éstos materiales son sistemas complejos heterogéneos y hasta la fecha no se ha encontrado información al respecto. Sin embargo, es posible utilizar el enfoque top-down (de mayor a menor) para producir materiales nanoporosos partiendo de una distribución heterogénea de átomos (nivel macroscópico) a una redistribución de los átomos en espacios tridimensionales, es decir, la creación de regiones con pocos átomos (cavidades) en la nanoestructura del material (nanoescala). Raman y Palmese (2006) denominan a los materiales con poros en el rango de 1 a 100 nm como materiales nanoporosos. Aplicar el enfoque top-down, sin el impedimento de moda que es la “nanoarquitectura” con tendencia a la geometría euclidiana, abre un gran abanico de posibilidades en la ciencia y tecnología de alimentos, ya que el estudio de los fenómenos y la manipulación de un material alimenticio (sistema físico) en una escala de 1 a 100 nm, puede ser considerado como nanociencia en los alimentos y los productos o ingredientes alimenticios cuyas características nanométricas provocan diferencias sustanciales en sus propiedades físicas, químicas y biológicas, comparadas con aquellos materiales de igual composición química pero diferente nanoestructura, pueden ser considerados como productos o ingredientes nanoestructurados. Por lo tanto, es posible crear sistemas nanoporosos cuyas nanocavidades no posean una geometría euclidiana pero sí un arreglo fractal y con potenciales aplicaciones como sistemas de encapsulación de ingredientes funcionales y aromas.

Algunos métodos para producir mayores áreas superficiales en materiales de interés alimenticio han sido descritos por diferentes autores. Hudak (1983) patentó un método para obtener partículas con nanocavidades con diámetros de 2 a 10 nm, por medio de asperjar una solución acuosa de un material vegetal en un disolvente anhidro. Zeller y Saleeb (1996) utilizaron líquidos criogénicos para obtener azúcares nanoporosos en un rango de 1 a 7.5 nm. Glenn y Stern (1999) patentaron un método para obtener espumas microcelulares a base de almidón con elevadas áreas superficiales y tamaños de poros de 1 a 195 nm. Estas nanocavidades (nanoestructuras) no poseen una geometría euclidiana pero es muy probable que posean un arreglo fractal. Todas estas investigaciones fueron realizadas con el propósito de crear mejores agentes de encapsulación de aromas y sabores, pero no como modelos para estudiar el efecto de la modificación estructural en la nanoescala sobre las propiedades de sorción de humedad. Los métodos ya considerados, pueden aplicarse a la nanoestructuración de materiales alimenticios como geles de alginato y complejos azúcar – sal.

Una forma de evaluar las propiedades novedosas de los materiales alimenticios nanoestructurados, en comparación con su contraparte macroscópica, es por medio de obtener información fisicoquímica de la naturaleza del agua enlazada en la matriz del alimento para evaluar sus propiedades de estabilidad. La termodinámica se ha utilizado para explicar el comportamiento del agua en el interior y en la superficie de los productos alimenticios. Las isothermas de sorción de agua son útiles para modelar cambios de humedad, calcular propiedades termodinámicas y seleccionar las condiciones más apropiadas de almacenamiento que maximicen las cualidades organolépticas y nutrimentales de los productos deshidratados (Hill y Rizvi, 1982; Beristain y Azuara, 1990; Nunes y Rotstein, 1991; Beristain *et al.*, 1996; Beristain *et al.*, 2002; Azuara y Beristain, 2006; Domínguez *et al.*, 2007).

2.6.1. Materiales de interés alimentario como agentes de nanoestructuración

El desarrollo de materiales funcionales a partir de un enfoque nanotecnológico, se basa en que dichos materiales poseen características físicas y químicas que permiten arreglos estructurales donde al menos una de sus dimensiones cae dentro de la escala nanométrica (Weiss *et al.*, 2006). Los biopolímeros, como los alginatos y proteínas, son ejemplos de materiales de interés alimentario de uso común con potenciales aplicaciones como agentes de nanoestructuración. Los componentes de los biopolímeros tienen propiedades funcionales individuales con la capacidad de interactuar con otros componentes y determinar la estructura final, así como la textura y estabilidad del material alimenticio (Lee *et al.*, 2008). Por lo tanto, es posible considerar que la utilización de biopolímeros, como agentes gelificantes y espesantes, para mejorar algunas características de los alimentos, en realidad sea como agentes de nanoestructuración, en vista de que las propiedades de los biopolímeros son producto de las características nanométricas de la estructura final. Los geles de alginato de calcio, por ejemplo, han sido utilizados como agentes de textura y control de las propiedades funcionales de productos alimenticios reestructurados (Mancini y McHugh, 2000).

La utilidad del alginato se deriva de su capacidad para formar geles en presencia de cationes divalentes como el ion calcio. Se ha demostrado que la gelificación es resultado de interacciones fuertes y específicas entre los iones calcio y los bloques de ácido gulurónico provocando asociaciones en sus propias cadenas. Las zonas de unión de tales asociaciones pueden ser responsables de la formación del gel (Morris *et al.*, 1978). Estas zonas de unión abarca tres componentes principales: cadenas de uronato, iones calcio y agua. Braccini y Pérez (2001) comentaron que no es posible evaluar las posiciones relativas y energéticas de las cadenas, los iones calcio y al mismo tiempo el número y posición de las moléculas de agua que participan en el proceso de gelificación. Sin embargo, supusieron que la interacción calcio-uronato y sus arreglos estéricos son dominantes en la formación de las zonas de unión y que las moléculas de agua llenan los sitios remanentes de quelación. El gel de alginato de calcio es un

ejemplo de cómo el grado de interacción entre sus componentes determinan las características nanométricas de la estructura final del gel. Por lo tanto, las propiedades macroscópicas del gel de alginato de calcio son producto de las características nanométricas debido a las asociaciones moleculares.

Por otra parte, la utilización de algunos ingredientes de interés alimentario como agentes de nanoestructuración ya se ha empezado a investigar. Salazar (2009) utilizó la deshidratación osmótica para impregnar azúcares de sacarosa-calcio en rebanadas de kiwi (*Actinidia chinensis*), las cuales fueron sometidas a diferentes procesos criogénicos con el propósito de conocer si la modificación de la estructura a escala nanométrica le permitía mejorar las condiciones de conservación del alimento deshidratado. Sus resultados mostraron que de todos los procesos criogénicos utilizados, sólo las rebanadas de kiwi impregnadas con sacarosa-calcio (kiwi_{scn}) congeladas con nitrógeno líquido, mejoraron la adsorción de agua a bajas humedades relativas y los cálculos termodinámicos mostraron que sólo kiwi_{scn} presentaba un mínimo en la entropía integral (ΔS_{int}) la cual se encontró a una humedad de 6 g agua / 100 g sólidos secos.

Salazar (2009) demostró por medio de cinéticas de degradación de vitamina C y cinéticas de color, que las mejores condiciones para conservar el kiwi_{scn} fueron aquellas determinadas por la mínima entropía integral. Además, demostró que la superficie de un alimento que originalmente no posee un mecanismo entrópico de adsorción, puede ser modificada a escala nanométrica precisamente para crear una zona entrópica que le permita mejorar las condiciones de almacenamiento. Lo anterior es un ejemplo de cómo algunos materiales de interés alimentario pueden ser utilizados como agentes de nanoestructuración.

2.7. Descripción de la morfología del alimento

La geometría fractal es una rama de las matemáticas que se basa en el uso de algoritmos y dimensiones fraccionarias para describir las morfología de la naturaleza, mismas que no son adecuadamente descritas por las formas euclidianas (Mandelbrot, 1997). Un fractal es una figura geométrica compuesta por fragmentos en una infinita variedad de tamaños, tales que cada uno de ellos es una copia reducida del total. Se dice que los fractales son autosimilares o independientes de la escala cuando se hace referencia a esta propiedad. En general los fractales están caracterizados por la presencia de infinito detalle, longitud infinita y la ausencia de suavidad o derivabilidad. Un fractal natural es una figura que presenta autosimilaridad desde un punto de vista estadístico, dentro de un rango de magnificación en el cual el perfil es analizado (Barletta y Barbosa-Cánovas, 1993). Una forma de evaluar la heterogeneidad de un sólido (como un alimento), es en términos de la dimensión fractal (Fractal Dimension, D) que puede ser obtenida por diferentes metodologías como isothermas de adsorción (Fripiat *et al.*, 1986, Wang y Li, 1997; Aguerre y Suárez, 1999) y análisis de imágenes. Esta última forma a partir del contorno de la partícula (Alamilla-Beltrán *et al.*, 2005) o de la superficie del alimento (Quevedo *et al.*, 2002; Chanona *et al.*, 2003).

El método para describir la superficie del alimento por medio de la textura de imagen (Quevedo *et al.*, 2002) consiste en adquirir una imagen de la superficie del alimento y procesarla en condiciones adecuadas de resolución, tamaño, escala de grises y almacenada en un formato de mapa de bits (Chanona *et al.*, 2003). Se grafica la intensidad de la superficie en coordenadas de píxeles (x,y) contra la escala de grises (eje z) también en píxeles. El cálculo de la dimensión fractal se basa en el conteo de cubos (N_w) de diferentes tamaños (w) que son montados en columnas e interceptados con la intensidad de la superficie (en tres dimensiones). La dimensión fractal es determinada por la pendiente de la relación lineal de la gráfica de $\log(N_w)$ contra $\log(1/w)$.

La modificación en la morfología del alimento durante algún tipo de proceso, puede describirse en términos de la dimensión fractal. Chanona *et al.* (2003) estudiaron el cambio en la heterogeneidad de la superficie de un sistema alimentario modelo durante el proceso de secado, y concluyeron que la D puede ser un indicador cuantitativo de la heterogeneidad del material. Por lo tanto, es probable que el uso de la teoría fractal junto con el análisis termodinámico, ayude a caracterizar la estructura nanoporosa más apropiada que maximice las interacciones agua-alimento y contribuya a definir las condiciones de máxima estabilidad.

3. JUSTIFICACIÓN

La modificación de la estructura a escala nanométrica por medio de un proceso criogénico podría permitir el control de las condiciones de conservación de un alimento deshidratado. Es escasa la investigación sobre los cambios microestructurales en la matriz sólida del alimento, debido al procesamiento, con relación a la estructura porosa y mínima entropía integral (Beristain *et al.*, 1996; Beristain *et al.*, 2002; Azuara y Beristain, 2006; Domínguez *et al.*, 2007). Por consiguiente, es preciso evaluar los mecanismos energéticos y estéricos entre la interacción de las moléculas de agua y la matriz de un material nanoestructurado.

Esta investigación permitirá adquirir conocimiento del efecto de la estructura nanoporosa sobre la estabilidad del alimento seco y, de esta forma, diseñar y desarrollar materiales comestibles que se utilicen como dispositivos de control de estabilidad, tales como polvos nanoporosos que puedan ser adicionados a otros alimentos para hacerlos más estables, debido a su capacidad de ordenar las moléculas de agua en su estructura tridimensional (nanocavidades) y hacerlas menos disponibles para participar en reacciones de degradación.

En resumen, es necesario nanoestructurar para mejorar las condiciones de estabilidad y lograr con ello materiales con mejores cualidades organolépticas y nutrimentales.

4. HIPÓTESIS

Es posible lograr la nanoestructuración de materiales de interés alimenticio induciendo la formación de nanocavidades en su estructura, de forma que permita modificar las interacciones energéticas y estéricas entre las moléculas de agua y su matriz sólida y así mejorar sus condiciones de estabilidad.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Nanoestructurar materiales de interés alimentario y estudiar los mecanismos energéticos y estéricos que intervienen en la interacción entre las moléculas de agua y la matriz del producto, y con base en ello proponer indicadores de su estabilidad.

5.2. Objetivos específicos

1. Producir dos tipos de polvos de sacarosa-calcio cuyas características superficiales sean diferentes en la escala nanométrica.
2. Caracterizar la estructura nanoporosa de los polvos por medio de la dimensión fractal y técnicas de microscopía electrónica de barrido.
3. Determinar las propiedades termodinámicas de los materiales por medio de isothermas de adsorción de agua.
4. Determinar los mecanismos termodinámicos que controlan las interacciones agua-alimento.
5. Describir la cinética de adsorción y determinar los mecanismos cinéticos que controlan la adsorción de agua.
6. Evaluar cómo se relacionan entre sí los aspectos estructurales, mecanismos cinéticos y termodinámicos en materiales con diferentes características nanométricas en la superficie.
7. Producir un polvo de alginato de calcio y evaluar mediante el análisis de adsorción de agua su posible aplicación como agente de nanoestructuración en rebanadas de kiwi.
8. Proponer herramientas de análisis a una temperatura que funcionen como “indicadores” para estimar el contenido de humedad y a_w en el cual se presenta la mínima entropía integral.

6. METODOLOGÍA

6.1. Equipo y materia prima

Para la realización de los experimentos se utilizaron diversas materias primas y equipos de laboratorio (Cuadros 4 y 5):

Cuadro 4. Equipo utilizado en la realización de los experimentos.

Equipo	Marca
Agitador eléctrico	Stir-park, 4554-10, USA.
Balanza analítica	OHAUS Analytical Plus, AP210S, USA.
Estufa de vacío	SL ShellLab, 1410, USA.
Congelador	Sanyo Biomedical Freezer, -40 °C, Japan.
Liofilizador	LabConco Lyph Look 4.5, USA.
Secador por aspersión	Büchi Mini Spray Dryer, 190, Switzerland.
Microscopio electrónico de barrido	FEI COMPANY, NOVA 200, USA.
Bomba peristáltica	L/S Brushless digital drives con un cabezal estándar de alto desempeño, USA.
Equipo dinámico de sorción	Surface Measurement Systems, DVS-2000, England.
Contenedor de nitrógeno líquido	Cryo-Science Technologies, L10, USA.
Aspersor de acero inoxidable	Spraying Systems Co., 1/8JJ, USA.

6.2. Métodos

6.2.1. Selección de las condiciones

Para el proceso criogénico, las condiciones de temperatura y relación molar fueron seleccionadas con base a los resultados de Zeller y Saleeb (1996), quienes lograron producir complejos microporosos de azúcar-sal utilizando líquidos criogénicos y liofilización. Sus resultados mostraron que la relación molar 1:0.75

(sacarosa-calcio) produjo una máxima área superficial cuando se asperjó en etanol criogénico. De acuerdo a los resultados obtenidos por los autores antes mencionados, la relación molar para el presente trabajo de investigación fue de 1:0.75 y la temperatura elegida para el proceso criogénico fue de -80°C.

Las condiciones seleccionadas para el secado por aspersión de los polvos sacarosa-calcio, fueron en base a los estudios hechos por Schenz *et al.* (1985), quienes desarrollaron un método para secar por aspersión complejos de azúcar – sal (azúcares de bajo peso molecular) en un intervalo de temperaturas de 160 – 185°C. Por lo tanto, se consideró apropiado, para el presente estudio, utilizar una temperatura de entrada de 170°C y una temperatura de salida de 110°C.

Cuadro 5. Materia prima utilizada en la realización de los experimentos.

Materia Prima	
Azúcar refinada (sacarosa)	Obtenida de un mercado local.
Alginato de sodio / baja viscosidad	USP, Grindsted, México.
Óxido de calcio	FCC, AVG Industrial, México.
Cloruro de calcio	ACS, Sigma-Aldrich, México.
Etanol absoluto	Proquinat, México.
Nitrógeno líquido	GI, AGA, México.
Nitrógeno gaseoso a alta presión	Alta pureza, Praxair, México.

6.2.2. Aspersión en etanol criogénico

La aspersión fue mediante un aspersor de acero inoxidable de la serie 1/8JJ (1/8JJCO-SS + SUJ1A-SS), conectado a una fuente de gas de nitrógeno con un flujo de 648.99 l/h, una velocidad de alimentación líquida de 0.542 l/h y a una altura de 12.5 cm sobre la superficie del líquido criogénico. Se utilizó un contenedor de nitrógeno líquido (Serie L10 de 10 litros) conectado a un termo de plástico de 3.8 L (contenedor de etanol absoluto) por medio de un serpentín de

cobre de 6 m de longitud y 3 mm de diámetro interno; una parte del serpentín fue introducido en el contenedor de nitrógeno y la otra conectada a una bomba de vacío (Figura 4). Se asperjó una solución de sacarosa-calcio al 33% de sólidos con una relación molar 1:0.75, sobre etanol congelado a -80°C , manejando una relación de 30 partes de etanol y una parte de solución problema. Una vez realizada la aspersión se permitió que la temperatura ascendiera hasta 0°C . Posteriormente, el polvo se separó por filtración y liofilizó a una presión de 0.100 mbar y -50°C (debajo de la temperatura de colapso de la sacarosa, -32°C) por 48 h. El polvo producido se sometió a un proceso de adsorción como se describe más adelante.

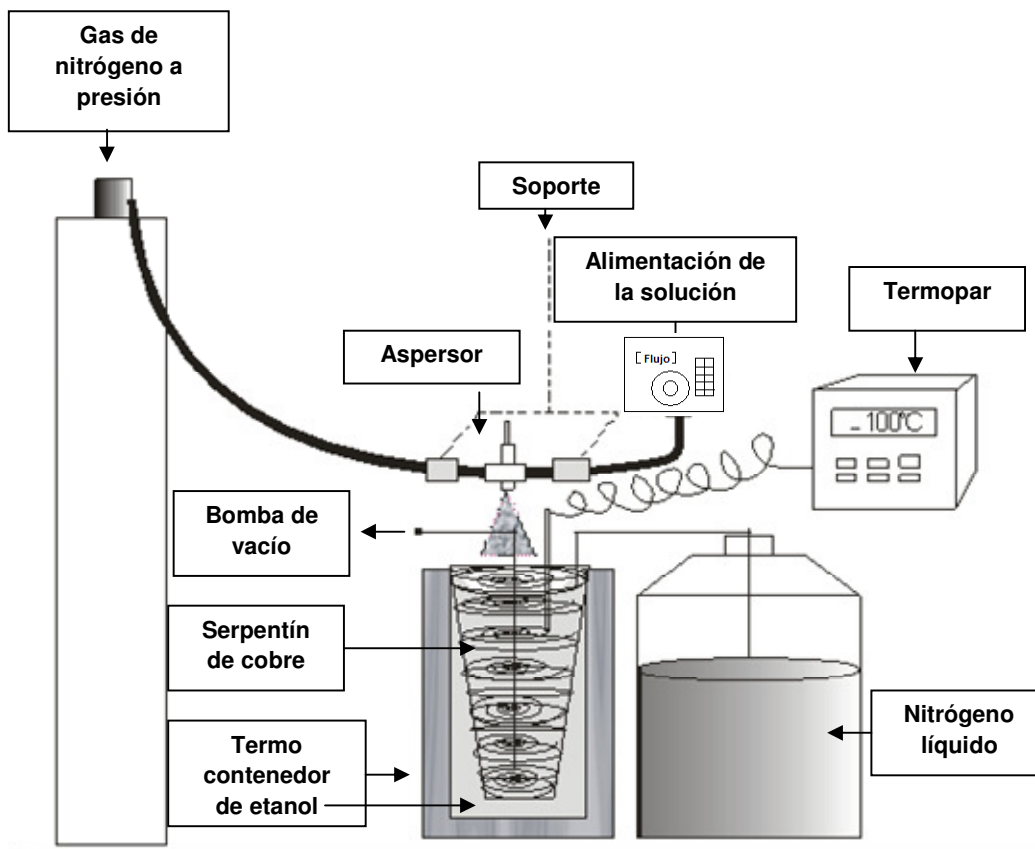


Figura 4. Representación esquemática del equipo utilizado para disminuir la temperatura del etanol.

6.2.3. Secado por aspersión

Una solución de sacarosa-calcio al 33% de sólidos (relación molar 1:0.75), fue secado por aspersión, con una temperatura de entrada del aire de secado de 170°C, una de salida de 110°C, un flujo de gas pulverizado de 648.99 l/h y un flujo de solución de 0.431 l/h. El polvo obtenido de esta forma también se sometió a las mismas pruebas de adsorción.

6.2.4. Partículas de alginato de calcio e impregnación en rebanadas de kiwi

Para la adsorción de agua, las partículas de alginato de calcio fueron producidas de la siguiente manera: el polvo de alginato de sodio fue dispersado en agua desionizada al 2% (p/v) y rápidamente agitado a 50°C. La solución de alginato se asperjó sobre una solución acuosa de cloruro de calcio al 2% (p/v) a 25°C. Las partículas sólidas fueron filtradas y sometidas a un proceso de liofilización a una presión de 0.100 mbar y -50°C por 48 h. La aspersión fue mediante un aspersor de acero inoxidable de la serie 1/8JJ, conectado a una fuente de aire con una presión de 15 psi, una velocidad de alimentación de 0.6 l/h y a una altura de 12.5 cm sobre la superficie de la solución de cloruro de calcio.

Para la impregnación de kiwi con partículas de alginato, se realizó lo siguiente: después de que la solución de alginato se asperjó sobre la solución de cloruro de calcio y las partículas fueron filtradas, éstas fueron utilizadas para elaborar una resuspensión de partículas al 50% con agua destilada. Rebanadas de kiwi previamente liofilizadas por 48 h, fueron sumergidas por 30 min en la suspensión de partículas de alginato de calcio. Las rebanadas de kiwi ya impregnadas fueron liofilizadas con una presión de 0.100 mbar y -50°C por 48 h. Posteriormente, se obtuvieron las isotermas de adsorción de agua a partir de las muestras deshidratadas de kiwi impregnadas con partículas de alginato de calcio (kiwi_{AC}).

6.2.5. Construcción de isotermas de adsorción de agua

Las muestras se colocaron dentro de desecadores a vacío y con P_2O_5 (pentóxido de fósforo) por tres semanas a temperatura ambiente. Uno a dos gramos de muestra fue pesado por triplicado y colocados en soportes dentro de las celdas de adsorción con soluciones saturadas de sal para generar diferentes actividades de agua (Cuadro 6) (Lang *et al.*, 1981). Las muestras se mantuvieron a 15, 25 y 35°C hasta que el equilibrio fue alcanzado. Se supuso el equilibrio cuando la diferencia entre dos mediciones de peso fue menor de 1 mg/g de sólidos.

Cuadro 6. Actividades de agua de las soluciones saturadas a las tres temperaturas de estudio (Labuza *et al.*, 1985).

Fórmula	a_w		
	15°C	25°C	35°C
P_2O_5	0.00	0.000	0.000
$LiCl$	0.121	0.115	0.108
$KC_2H_3O_2$	0.262	0.234	0.215
$MgCl_2$	0.340	0.329	0.318
K_2CO_3	0.450	0.443	0.436
$Mg(NO_3)_2$	0.602	0.536	0.515
$NaNO_3$	0.693	0.654	0.628
$NaCl$	0.782	0.765	0.743
KCl	0.892	0.846	0.821

6.2.6. Ajuste de los datos de adsorción

Para modelar la adsorción de agua, se utilizaron las ecuaciones de GAB (Guggenheim-Anderson-De Boer), BET (Brunauer, Emmett y Teller) y DW (D'Arcy y Watt).

Modelo de GAB (van den Berg, 1984):

$$M = \frac{M_0 C_G K_G a_w}{(1 - K_G a_w)(1 - K_G a_w + C_G K_G a_w)} \quad (12)$$

donde M es el contenido de humedad (g de agua/100 g sólido seco), a_w es la actividad de agua, M_0 es el contenido de humedad teórico de la monocapa, C_G y K_G son constantes energéticas, las cuales se relacionan con la temperatura:

$$C_G = c \exp[(h_m - h_n)/RT] \quad (13)$$

$$K_G = k \exp[(h_i - h_n)/RT] \quad (14)$$

donde c y k son factores de acomodación entrópicos, h_m , h_i y h_n son las entalpías de sorción de la monocapa, multicapa y agua libre, respectivamente. R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta (Azuara y Beristain, 2006).

Modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1938):

$$M = \frac{M_0 C_B a_w}{(1 - a_w)} \left[\frac{1 - (j+1)a_w^j + j a_w^{j+1}}{1 + (C_B - 1)a_w - C_B a_w^{j+1}} \right] \quad (15)$$

donde j es igual al número de capas de agua adsorbidas en la superficie de material, C_B es un parámetro adimensional relacionado con el calor de adsorción en la monocapa.

Modelo de DW (1970):

$$M = \frac{K'_a k_a a_w}{1 + k_a a_w} + \frac{K'_b k_b a_w}{1 - k_b a_w} + C_{DW} a_w \quad (16)$$

donde K'_a es la cantidad de agua adsorbida en sitios primarios, k_a es una medida de atracción de los sitios primarios por el adsorbato, K'_b es la cantidad de agua adsorbida en sitios secundarios, k_b es una medida de la atracción de los sitios débiles por el adsorbato y C_{DW} es una constante para la aproximación lineal a la adsorción de Langmuir sobre sitios específicos débiles asociados con la monocapa.

6.2.7. Determinación del área superficial y caracterización de la estructura porosa

Uno de los métodos utilizados para la determinación del área superficial de los materiales analizados fue mediante la ecuación básica de la teoría X (Condon, 2006):

$$\frac{nfA_m}{A_s} = -\ln\left[-\ln\left(\frac{P}{P^o}\right)\right] - \ln\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (17)$$

donde n es el número de moles adsorbidos, f es un factor de empaque igual a 1.84, A_m es el área molar del agua ($5.814652 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$), A_s es el área superficial del material (m^2/g) y E_a es la energía de adsorción que posee la superficie.

El otro método utilizado para calcular el área superficial fue empleando el grosor estadístico (curva t) de las capas de agua que se forman sobre un material no poroso. Para esto se utilizó la ecuación de Badmann *et al.* (1981):

$$t = h_o \ln\left(\frac{5.9C_B^{1/3}}{RT}\right) - h_o \ln\left[-\ln\left(\frac{P}{P^o}\right)\right] \quad (18)$$

donde t es el grosor estadístico de las capas adsorbidas (\AA), h_o es una constante relacionada con el enlace oxígeno-hidrógeno (1.91\AA), C_B es la constante de BET, R es la constante universal de los gases ideales ($8.31451 \times 10^{-3} \text{ KJ/mol-K}$) y T es la temperatura absoluta (K). En este método se grafica en el eje y los moles adsorbidos y en x el grosor estadístico en nanómetros (nm). El área superficial se obtiene a partir de la pendiente de la recta con la siguiente ecuación:

$$A_s = a_m \Omega N_A \delta \quad (19)$$

donde a_m es el área molecular ($1.05 \times 10^{-19} \text{ m}^2$), Ω es el grosor molecular (0.3 nm), N_A es el número de Avogadro y δ es la pendiente de la recta (mol/nm).

La distribución de tamaño de mesoporos fue llevada a cabo utilizando el método BJH (Barrer, Joyner y Halenda, 1951) y tomando en consideración las observaciones de Kruk *et al.* (1997) quienes encontraron que la ecuación de Kelvin (Ecuación 4) puede aplicarse a los datos de adsorción más un factor de corrección (Choma *et al.*, 2002). La justificación de éstas técnicas y su aplicación en el área de alimentos se presenta en la parte de resultados y discusión.

También se utilizó microscopía electrónica de barrido para la caracterización de la superficie de los polvos producidos.

6.2.8. Dimensión fractal

La dimensión fractal (D) de la superficie de los polvos fue determinada con el método propuesto por Neimark (1992) y el cual ha sido descrito en la sección 2.2.4.2. Por otra parte, se realizó un análisis fractal de textura de imágenes a partir de las imágenes tomadas con microscopio electrónico de barrido utilizando un complemento (Scanning Differential Box Counting, SDBC) del programa ImageJ 1.42q (National Institute of Health, USA, disponible en línea: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>) (Chanona-Pérez *et al.*, 2008).

6.2.9. Cálculo de las propiedades termodinámicas

La energía libre de adsorción de agua (ΔG) fue calculada por medio de la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G = R T \ln a_w \quad (20)$$

El cambio de entalpía integral $(\Delta H_{int})_T$ durante el proceso de adsorción fue calculado por el método de Othmer (1940):

$$\frac{d \ln P}{d \ln P^0} = \frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \quad (21)$$

donde P es la presión de vapor del agua en el alimento, P^0 es la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura, $H_v(T)$ es el calor integral de adsorción de agua, $H_v^0(T)$ es el calor de condensación del agua pura. Estos términos son dependientes de la temperatura por lo que integrando se tiene:

$$\ln P = \left[\frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} \right]_{\phi} \ln P^0 + A \quad (22)$$

donde A es una constante de adsorción y ϕ es el potencial de superficie para el cálculo de las propiedades integrales. Las propiedades diferenciales se calculan a humedad constante.

La entalpía molar integral $(\Delta H_{int})_T$ calculada a un potencial de superficie constante es dada por:

$$(\Delta H_{int})_T = \left[\frac{H_v(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right]_{\phi} H_v^0(T) \quad (23)$$

$$\phi = \pi R T \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (24)$$

donde π es una constante relacionada con el área superficial y los pesos moleculares del agua y adsorbente.

El calor de condensación del agua pura $H_v^\circ(T)$ puede ser calculado como propuso Wexler (1976):

$$H_v^\circ(T) = 6.15 \times 10^4 - 94.14 T + 17.74 \times 10^{-2} T^2 - 2.03 \times 10^{-4} T^3 \quad (25)$$

El cambio de entropía molar integral $(\Delta S_{int})_T$ puede ser estimada por:

$$(\Delta S_{int})_T = S_s - S_L = -\frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln a_w \quad (26)$$

donde $S_s = S/n$ es la entropía integral de las moléculas adsorbidas en el alimento, S es la entropía total de las moléculas de agua adsorbidas y S_L es la entropía molar del agua líquida pura en equilibrio con el vapor (Azuara y Beristain, 2006).

6.2.10. Mecanismos de interacción a partir de la teoría de compensación

Los valores de entalpía integral $(\Delta H_{int})_T$ y entropía integral $(\Delta S_{int})_T$ fueron relacionados de acuerdo a la ley de la compensación (Beristain *et al.*, 1996):

$$(\Delta H_{int})_T = T_B (\Delta S_{int})_T + \Delta G_B \quad (27)$$

donde T_B es es la temperatura isocinética y ΔG_B es la energía libre de la T_B .

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

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_1^N (1/T)} \quad (28)$$

donde N es el número total de isotermas utilizadas.

Un intervalo de confianza $(1-\alpha)100$ para T_B puede ser calculado por:

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (29)$$

donde:

$$T_B = \frac{\sum ((\Delta H_{int})_T - (\overline{\Delta H_{int}})_T)((\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T)}{\sum ((\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T)^2} \quad (30)$$

$$V(T_B) = \frac{\sum ((\Delta H_{int})_T - \Delta G_B - T_B(\Delta S_{int})_T)^2}{(m-2) \sum ((\Delta S_{int})_T - (\overline{\Delta S_{int}})_T)^2} \quad (31)$$

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

Para confirmar la existencia de una compensación, se aplicó la prueba de Krug *et al.* (1976), para determinar si la T_B es diferente de la T_{hm} . Si la T_{hm} cae dentro del intervalo de T_B , la distribución observada de los datos $(\Delta H_{int})_T - (\Delta S_{int})_T$ sólo es una propagación del error experimental y no por factores químicos o entrópicos.

Para determinar el mecanismo de control de adsorción de las moléculas de agua sobre la estructura de los polvos producidos, se utilizó el criterio de Leffler (1955) que estipula que si $T_B > T_{hm}$, el proceso es controlado de forma entálpica, y si por el contrario, $T_B < T_{hm}$, el proceso es controlado entrópicamente.

6.2.11. Exceso de trabajo superficial

Se utilizó el exceso de trabajo superficial como una función termodinámica, la cual es descrita y justificada en la sección de resultados y discusión, debido a que se propone como nueva herramienta de análisis en el área de los alimentos.

6.2.12. Determinación de la tendencia y tamaño del agregado de agua

Se utilizó la función de Zimm y Lundberg (1956) para obtener información del estado molecular del agua adsorbida en los materiales analizados. La tendencia del agua para formar agregados (G_{ww}/v_w) fue evaluada por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{G_{ww}}{v_w} = -\phi_p \left[\frac{\partial(a_w / \phi_w)}{\partial a_w} \right]_{T,P} - 1 \quad (32)$$

donde G_{ww} es la integral del agregado ("cluster"), v_w es el volumen parcial de las moléculas de agua, ϕ_p es la fracción del volumen del material y ϕ_w es la fracción del volumen del agua adsorbida. A partir de la tendencia, se pudo calcular el número promedio de moléculas que se encuentran en exceso alrededor de una molécula de agua dada ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y el tamaño promedio del agregado ($1 + \phi_w G_{ww}/v_w$) (Weinmüller *et al.*, 2006).

6.2.13. Dinámica de adsorción de agua

Las cinéticas de adsorción de humedad para los polvos de sacarosa-calcio, 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 84.6% (0 a 0.846 a_w), con diferentes incrementos para que coincidieran con las actividades de agua reportadas en el Cuadro 6 controlando la temperatura a 25 °C. Durante el equilibrio se tomaron los cambios de peso de la muestra cada 60 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 ésta se aproxima a la humedad de equilibrio. De acuerdo a las instrucciones observadas en el manual del equipo, se consideró un valor de 0.002 dm/dt (%) durante un intervalo de 300 s como criterio de equilibrio. Sin embargo existen dos aclaraciones al respecto. En el equipo de sorción, el tiempo máximo permitido por humedad relativa fue de 21600 s (6 h =

360 min), esto significa que en algunos casos, por ejemplo 84.6% HR, la muestra no alcanzó el valor de 0.002 dm/dt (%) debido a una lenta cinética de adsorción la cual requiere más de 10 h. Por otra parte, el valor de 0.002 dm/dt (%) es expresado en porcentaje de masa y si bien es un valor numérico bajo no garantiza que se haya alcanzado la asíntota representativa del equilibrio de adsorción.

Para resolver las dificultades anteriores se procedió de la siguiente manera: se aplicaron a las cinéticas de adsorción ajustes matemáticos con el modelo de crecimiento de Morgan-Mercer-Flodin (MMF) utilizando regresión no lineal con el paquete estadístico CurveExpert 1.3 de distribución gratuita (CurveExpert 1.3 por Daniel G. Hyams, disponible en línea: <http://curveexpert.webhop.net/>). Por otra parte, se obtuvieron puntos de adsorción en equilibrio a las diferentes humedades relativas con el método estático de las sales; es decir, se obtuvieron isothermas de adsorción de agua a 25°C con el método estático de acuerdo a lo explicado en la sección 6.2.5. Posteriormente se compararon las humedades en equilibrio estimadas a partir de las cinéticas de adsorción con las humedades en equilibrio obtenidas experimentalmente con el método estático. Los resultados se discuten en la sección 7.1. Es importante comentar que los ensayos preliminares demostraron que el ajuste matemático sólo puede ser aplicado a las cinéticas que presentan más del 70% de la adsorción total, de lo contrario pueden observarse valores irreales en las estimaciones de las humedades en equilibrio.

La descripción de la cinética de adsorción de agua, fue mediante el modelo de transferencia de masa por una fuerza de conducción lineal (linear driving force mass transfer, LDF):

$$\frac{m_t}{m_e} = 1 - e^{-kt} \quad (33)$$

donde m_t es la cantidad de agua adsorbida al tiempo t (s), m_e es la cantidad de agua en el equilibrio y k es una constante cinética. Una gráfica de $\ln(1-m_t/m_e)$ vs

tiempo da una curva donde k es calculada a partir de las porciones lineales de la curva (Foley *et al.*, 1997).

6.2.14. Análisis estadístico de los datos de adsorción y diagrama de flujo del trabajo experimental

Se utilizó el programa KaleidaGraph™, versión 4.0 de SINERGY SOFTWARE para modelar las isotermas de adsorción de los materiales producidos, realizando un análisis de regresión no lineal de los datos, con base en las Ecuaciones 12, 15 y 16. La comparación entre modelos simples y complejos, fue hecha mediante una prueba F (Motulsky y Christopoulos, 2004). Además, la aplicabilidad del modelo fue evaluado utilizando el promedio del porcentaje relativo de las diferencias entre el valor experimental y el predicho del contenido de humedad. Esto se define como el módulo de desviación de la media relativa, $P(\%)$ (Lomauro *et al.*, 1985):

$$P(\%) = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_{pi}|}{M_i} \quad (34)$$

donde M_i es el contenido de humedad en base seca (valor experimental) en la medición i ; M_{pi} es el contenido de humedad predicho y N_p es el número de observaciones.

El diagrama de flujo del trabajo experimental se presenta en la Figura 5.

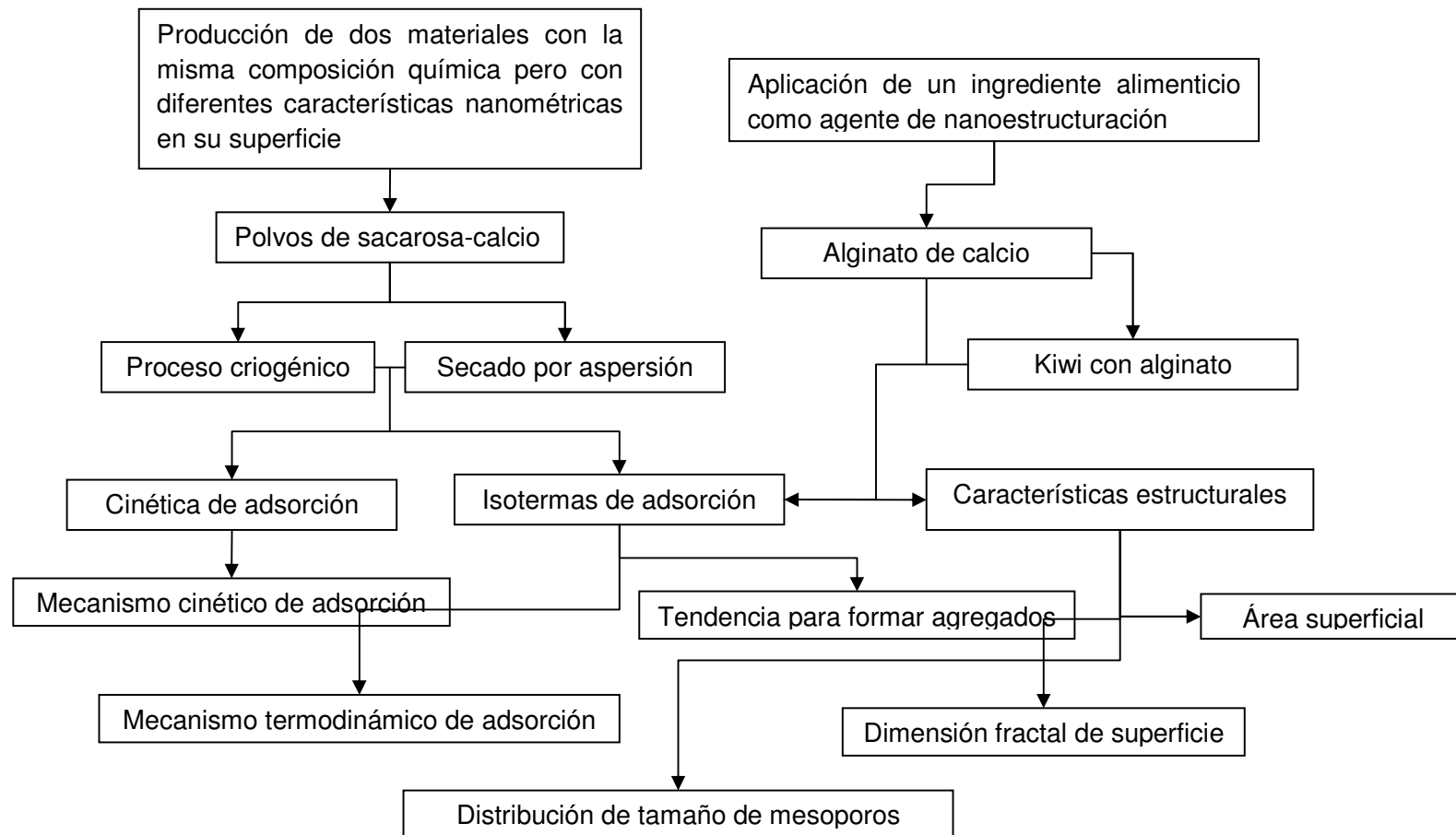


Figura 5. Diagrama de flujo del programa de trabajo experimental.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Isotermas de adsorción de los polvos sacarosa-calcio

La investigación de las isotermas de adsorción en el área de alimentos, generalmente es llevada a cabo por un procedimiento estático que utiliza soluciones saturadas de sal para generar diferentes actividades de agua (Lang *et al.*, 1981). Existen equipos sofisticados para tal propósito pero su costo muchas veces lo hace inaccesible. En este trabajo de investigación fue posible comparar el método estático con un método dinámico de sorción a 25°C. El método dinámico se realizó por duplicado con un equipo de sorción DVS-2000 (Surface Measurement Systems). Por otra parte, los puntos en equilibrio de las isotermas de adsorción a 25°, por el método estático, fueron determinados por triplicado con soluciones saturadas de sal (Lang *et al.*, 1981). Las Figuras 6 y 7 muestran los promedios de los puntos experimentales para el polvo obtenido por el proceso criogénico E-80 y el secado por aspersion SA, con el método estático y dinámico de adsorción.

Los resultados muestran que en el intervalo de 0.1 a 0.6 a_w la adsorción obtenida por ambos métodos es similar. Sin embargo a elevadas a_w el método estático presenta menor adsorción de humedad comparado con el método dinámico, probablemente debido a que los polvos en las celdas de adsorción necesitaban más tiempo para alcanzar el equilibrio y/o variaciones en la temperatura de las celdas. Los resultados con el método estático son válidos para realizar el análisis estructural del polvo, formación de agregados (clúster) de agua y puntos en el equilibrio. Sin embargo, debido a la buena sensibilidad de la microbalanza del equipo y mejor control de la temperatura, se utilizó el método dinámico para los análisis mencionados, además de que permite el análisis de las cinéticas de adsorción a 25°C.

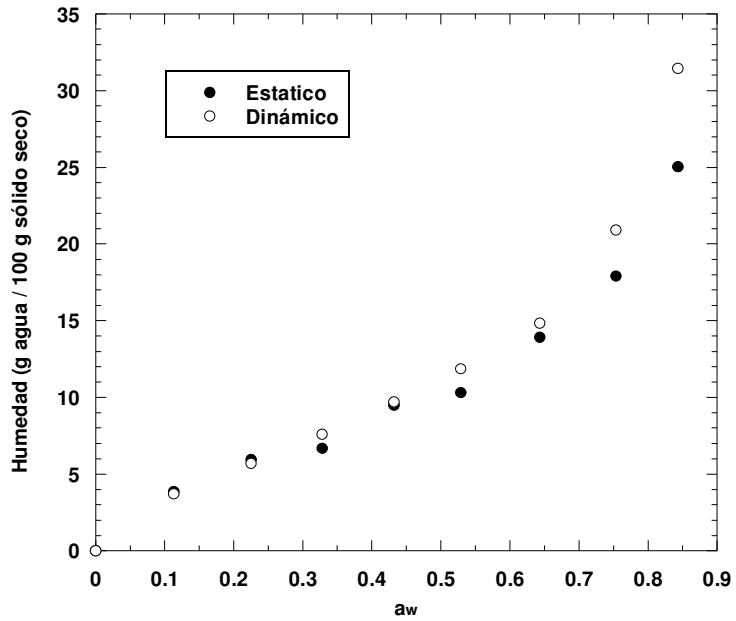


Figura 6. Isothermas de adsorción de agua a 25°C de E-80 obtenidas con el método estático y dinámico.

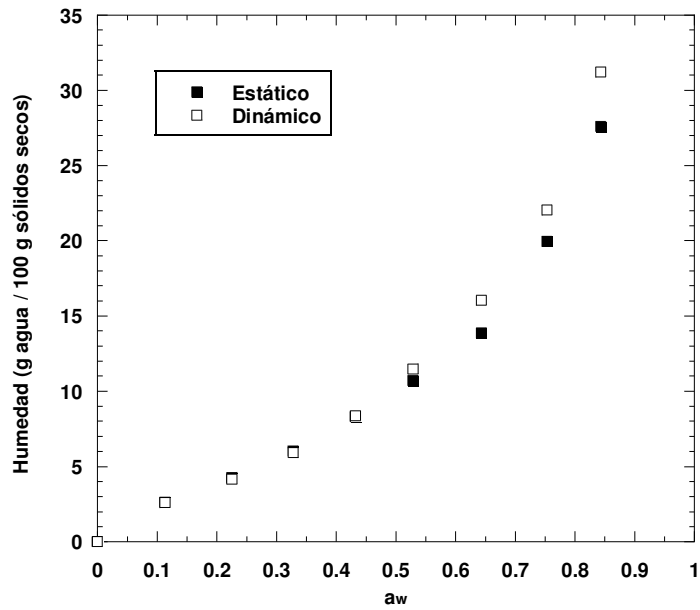


Figura 7. Isothermas de adsorción de agua a 25°C de SA obtenidas con el método estático y dinámico.

Aunque el análisis estructural de los adsorbentes ha sido evaluado preferentemente por medio de la adsorción de nitrógeno a 77 K (Lippens *et al.*, 1964; Nguyen y Do, 1999; Miyata *et al.*, 2003), también se han utilizado otros tipos de adsorbatos tales como argón, benceno, tetracloruro de carbono, oxígeno, alcohol y agua (Mikhail y Shebl, 1972; Gauden *et al.*, 2004; Yamamoto *et al.*, 2005). De acuerdo a los objetivos de éste trabajo, es importante analizar la interacción del agua con la superficie de los polvos producidos, por lo que resulta lógico utilizarlo para evaluar de forma aproximada las características estructurales. Lo anterior es importante en vista de que las propiedades estructurales y químicas de los alimentos deshidratados se ven afectadas por la adsorción de agua.

La temperatura de la isoterma utilizada para evaluar las características estructurales de los polvos fue 25°C. A esta temperatura la adsorción de agua sobre TiO₂ no poroso, presenta el mismo número de moléculas que las adsorbidas por el nitrógeno a 77 K en condiciones STP (Harkins y Jura, 1944a). En adsorbentes con características químicas no muy hidrofóbicas, la evaluación del área superficial y estructura porosa con agua a 25°C, es similar a la obtenida con nitrógeno a 77K (Harkins y Jura, 1944b; Naono y Hakuman, 1991).

7.2. Análisis estructural

7.2.1. Área superficial

La determinación del área superficial por fisisorción es una de las técnicas utilizadas en nanotecnología para analizar la superficie de las nanoestructuras (Cao, 2004). El área superficial de los polvos E-80 y SA (de igual forma para las partículas de alginato y kiwi_{AC}) fue calculada utilizando la Teoría Chi (χ) de adsorción desarrollada por Fuller y Condon (1989). Las áreas determinadas por medio del análisis de la gráfica χ , fueron consideradas como verdaderas y se tomaron como base para los posteriores análisis reportados en el presente trabajo de investigación. La justificación de la suposición anterior es que la teoría χ tiene fundamentos de mecánica cuántica (Condon, 2002) la cual rige el comportamiento

físico y químico de la materia en la escala nanométrica. Además tiene relación con las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov y Dubinin-Radushkevich-Kaganer, mismas que se utilizan para evaluar el llenado de los microporos en estructuras homogéneas y heterogéneas, así como la adsorción sobre la superficie de las mismas (Condon, 2000). Las Figuras 8 y 9 muestran la gráfica χ para E-80 y SA, respectivamente. Si bien todos los análisis reportados en este estudio fueron llevados a cabo utilizando el promedio de las repeticiones, sólo para los polvos sacarosa-calcio las repeticiones fueron consideradas como independientes, con el propósito de evaluar las posibles desviaciones de la linealidad, ya que a partir de la pendiente se hacen los cálculos pertinentes y pudiera afectar el cálculo del área superficial en caso de existir alguna linealidad que no siga la tendencia de la mayoría de los puntos experimentales.

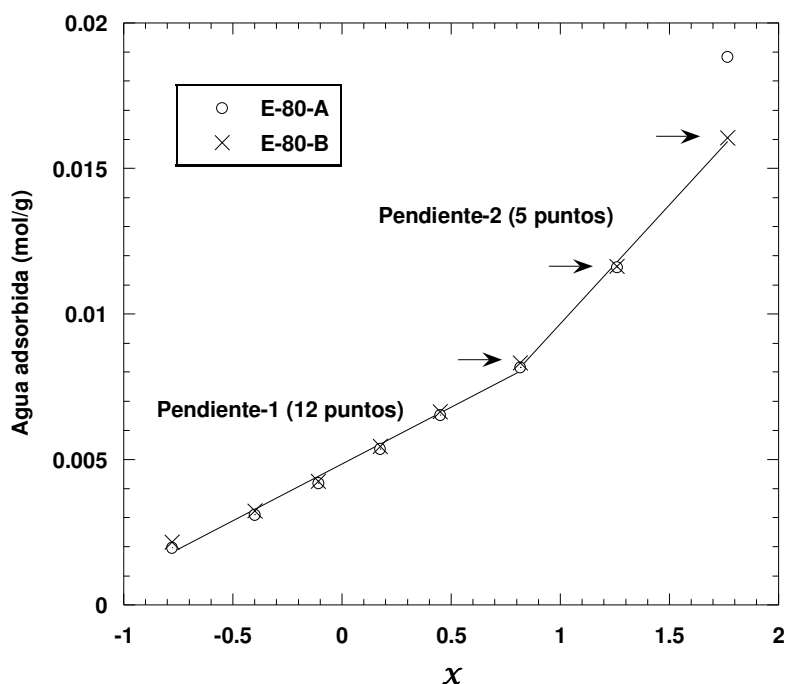


Figura 8. Gráfica χ para la adsorción de E-80 a 25°C obtenida con el método dinámico.

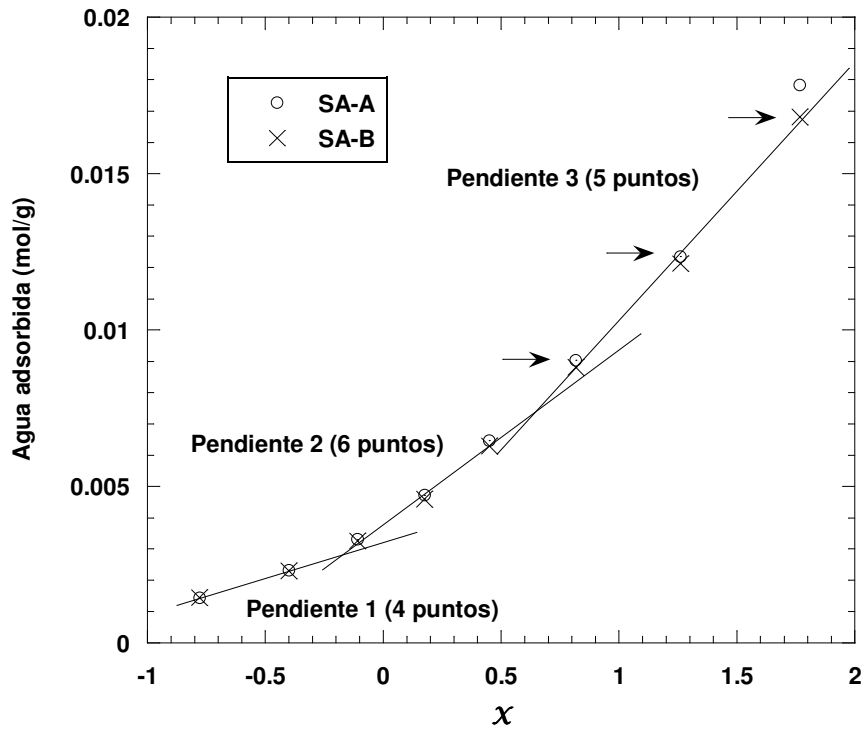


Figura 9. Gráfica X para la adsorción de SA a 25°C obtenida con el método dinámico.

Las figuras anteriores indican las distintas zonas lineales, y se observa que la adsorción de agua entre 1.5 a 2 de X para E-80-A y SA-A se encuentran fuera de la tendencia con respecto a los puntos señalados por las flechas. Por lo tanto, para el análisis X sólo se consideraron las mejores tendencias.

En el Cuadro 7 se reportan las áreas calculadas para cada segmento lineal y las áreas totales. Las áreas totales son calculadas a partir de la pendiente más elevada y abarca la suma de las áreas por segmentos. Cabe mencionar que las pendientes más elevadas son similares para E-80 y SA, y corresponden a los puntos señalados por las flechas en las figuras anteriores. En esos puntos de a_w , los polvos perdieron totalmente su estructura inicial debido a la solubilización por agua. Siendo de la misma composición química, misma relación molar 1:0.75 sacarosa-calcio, ambos polvos presentan prácticamente la misma área superficial total de una estructura modificada por el agua y no de la partícula en sí misma.

Cuadro 7. Parámetros calculados a partir de la gráfica χ .

Polvo	Nombre	Intersección (mol/g)	Pendiente (mol/ χ g)	Área total (m ² /g)	Área por segmento (m ² /g)	R ²
E-80	Pendiente-1	0.0048418	0.0039046	417.75	417.75	0.992
	Pendiente-2	0.0014701	0.0081772	874.88	457.13	0.998
SA	Pendiente-1	0.0032038	0.0022600	241.80	241.80	0.999
	Pendiente-2	0.0038156	0.0055237	590.98	349.19	0.992
	Pendiente-3	0.0020796	0.0082278	880.29	289.31	0.995

Las áreas de las pendientes 1, corresponde al área de los poros o superficie externa de las estructuras (monocapa), la cual es mayor para E-80 que SA debido a que la modificación estructural a escala nanométrica provocada por el proceso criogénico crea poros con diámetros menores a los 2 nm (microporos) (Zeller y Saleeb, 1996) y favorece una mayor adsorción de agua a bajas a_w . Sin embargo, para SA se observa una pendiente intermedia con un área de 349 m²/g. Dado que la partícula de SA no presenta una estructura porosa como E-80, la mejor explicación de la pendiente 2-SA, en lugar de una segunda área superficial, es que indica una adsorción de multicapa con un simultáneo llenado de mesoporos formados por la agregación de partículas. Los resultados anteriores son importantes ya que muestran que es posible la creación de estructuras nanoporosas en el área de alimentos por medio de dos formas: la modificación de la estructura por medio de un proceso criogénico, para producir partículas microporosas, y la agregación de partículas no porosas para formar aglomerados mesoporosos; ambos productos considerados por la nanotecnología como estructuras nanoporosas cuyas propiedades dependen de las características nanométricas estructurales y no de su composición química.

7.2.2. Estructura porosa

La evaluación de la estructura porosa de E-80 y SA fue realizada utilizando el método de BJH (Barret, Joyner y Halenda, 1951). Al igual que los métodos de Dollimore y Heal (1964) y Brunauer *et al.* (1967), es necesario contar con datos de adsorción de agua sobre una superficie completamente no porosa para estimar el grosor de la película de agua (curva-t) la cual se utiliza en la determinación de la distribución de tamaños de poro. Una curva-t es el grosor estadístico de la película adsorbida sobre un adsorbente no poroso relacionado con la presión relativa (Lippens y Boer, 1965). Comúnmente una curva-t se considera apropiada para el análisis estructural cuando el calor de adsorción del adsorbente (relacionado con la C_B) es similar al calor de adsorción del material en estudio. La Figura 10 muestra distintas curvas-t de agua para diferentes valores de C_B y se puede observar que las curvas t con una $C_B \approx 11$ no presentan un comportamiento universal, por lo que una selección inapropiada de la curva t basada en la C_B puede resultar en malas estimaciones de las características estructurales de los materiales.

Hagymassy *et al.* (1969) fueron los primeros autores en reportar curvas t de agua para adsorbentes con distintos valores de C_B , sin embargo no hicieron una distinción muy clara de las características hidrofílicas e hidrofóbicas de los adsorbentes utilizados. En cambio, Naono y Hakuman (1991) cuantificaron la hidrofiliidad de las superficies al medir el número de moléculas de agua adsorbido por nm^2 de adsorbente, por lo que sus curvas t muestran una relación con la C_B y con la hidrofiliidad. Por lo tanto, debido a que el criterio de selección de la curva t con base en la C_B no está justificado, al menos para la adsorción de agua, se debe optar por un criterio de similitud química.

El criterio utilizado en este trabajo fue la de similitud química, por lo que se seleccionó la curva t de Badmann *et al.* (1981) con una $C_B = 31$ y se comparó con las curvas t calculadas con la ecuación propuesta por los mismos autores utilizando valores de 3.3 y 12.5 de C_B . Badmann *et al.* (1981) comentaron que la

adsorción de agua sobre superficies hidrofílicas no es dominada por fuerzas de dispersión, más bien es debido a la interacción hidrógeno-oxígeno hasta un 95% de humedad relativa. La ecuación que estos autores formularon para calcular el grosor de la película de agua como función de a_w , toma en cuenta el potencial químico de la película adsorbida así como el parámetro C_B . Lo anterior justifica su utilización en el presente trabajo de investigación ya que se combina el criterio de selección de BET y la similitud química con los polvos de sacarosa-calcio.

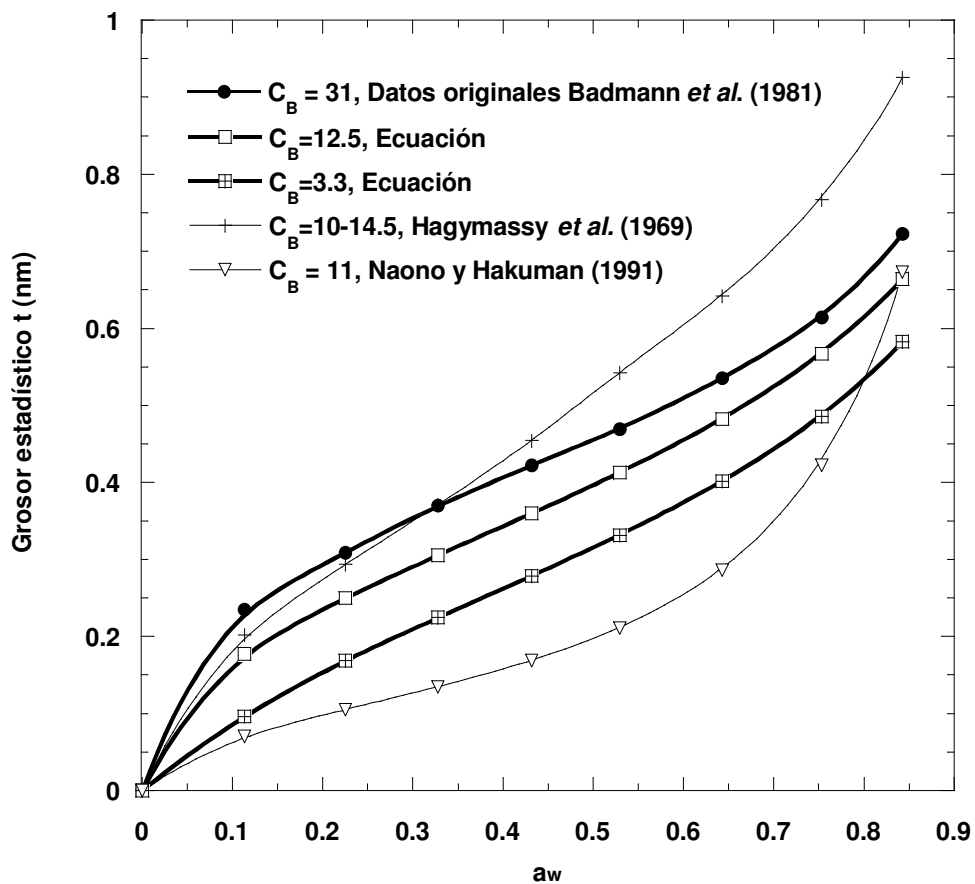


Figura 10. Grosor estadístico de la película de agua adsorbida sobre una superficie no porosa entre 20 y 30°C.

La Figura 11 y 12 muestran la relación entre la cantidad de agua adsorbida (n) vs grosor estadístico t (nm). Las curvas t permiten la estimación del área superficial, volumen de microporo y mesoporo. Sin embargo, en el caso de los polvos de sacarosa-calcio sólo fue posible estimar el área superficial ya que después de $0.643 a_w$ (flechas en las figuras) la estructura porosa se destruye por el agua. Además, de acuerdo a los conceptos del análisis de curvas t , la línea debe pasar por el cero cuya pendiente es proporcional al área superficial (Leofanti *et al.*, 1998), pero en las muestras de E-80 y SA se percibe una intersección negativa. Shebl *et al.* (1984) discutieron la adsorción de nitrógeno y agua en adsorbentes que presentan el mismo problema. Comentaron que este comportamiento puede observarse en materiales organometálicos, cloruros y ciertos óxidos. Gregg y Sing (1982) observaron que cuando un material se somete a distintos grados de preadsorción, el valor de C_B disminuye al igual que el intercepto, pero manteniendo casi la misma pendiente, llegando a valores negativos. Ellos concluyeron que tales valores son una consecuencia matemática debido a la poca adsorción a bajas a_w . En el caso de E-80 y SA se puede observar que conforme disminuye C_B el intercepto tiende a ser positivo a bajas a_w . Por lo tanto sólo fue posible estimar el área superficial ya que la pendiente se mantiene constante. La aparente tendencia opuesta en el comportamiento de C_B sólo confirma que la selección de la curva t sólo debe hacerse de acuerdo a la similitud química.

También se observa que en las gráficas n - t el número de puntos para el ajuste puede variar. Tomando sólo los puntos señalados por las líneas continuas en la Figura 11 el área estimada es de $429.4 \text{ m}^2/\text{g}$, pero si se toman los seis puntos limitados por las líneas punteadas, el área estimada es de $392.2 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso de SA, el área calculada en las líneas continuas (Figura 12) es de $224.4 \text{ m}^2/\text{g}$, en cambio, al considerar los tres puntos entre las líneas punteadas el área es de $257.1 \text{ m}^2/\text{g}$. De acuerdo a los resultados anteriores, en este estudio se decidió utilizar el promedio de esas variaciones, $410.8 \text{ m}^2/\text{g}$ y $240.7 \text{ m}^2/\text{g}$ para E-80 y SA, respectivamente. Estos resultados son prácticamente los mismos a los obtenidos por la Teoría X , $417 \text{ m}^2/\text{g}$ y $241.8 \text{ m}^2/\text{g}$ para E-80 y SA, respectivamente.

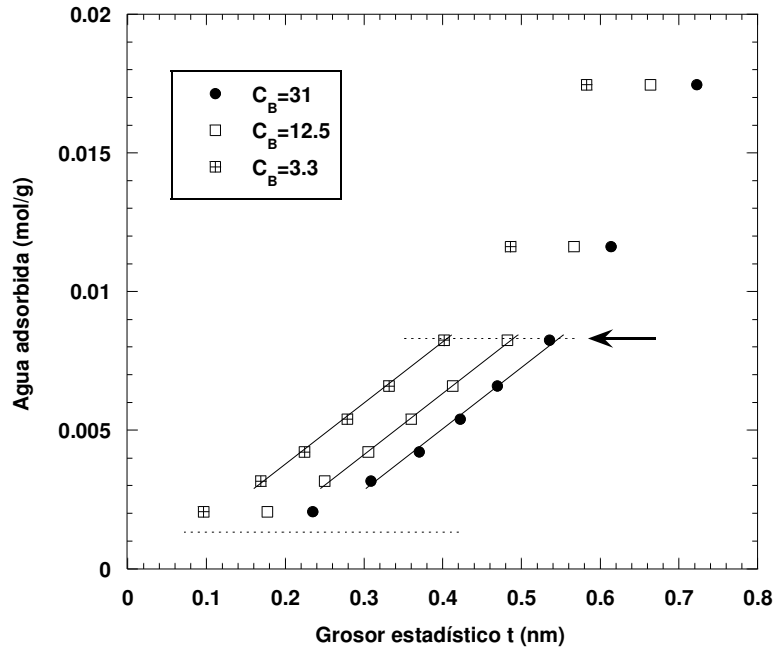


Figura 11. Gráfica n-t para el análisis del área superficial de E-80 a 25°C.

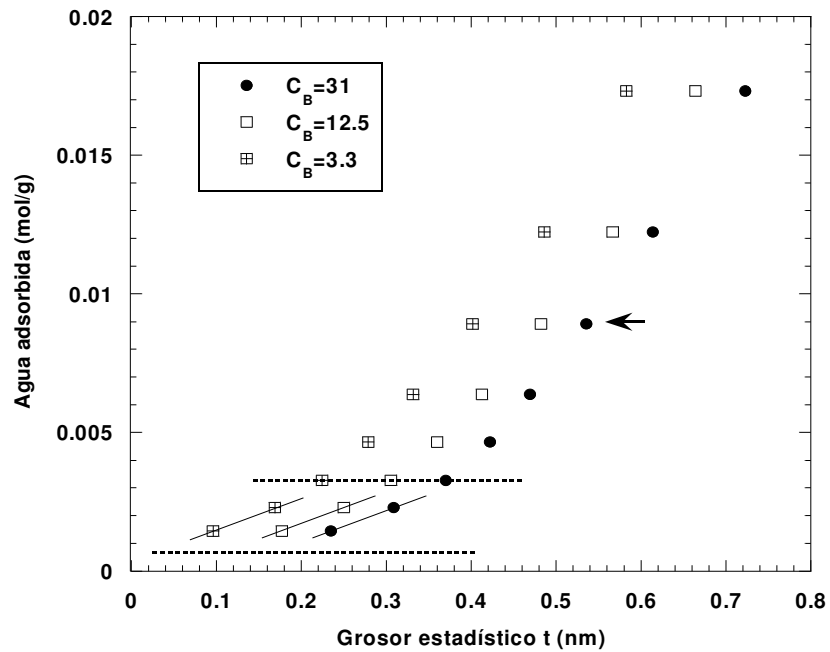


Figura 12. Gráfica n-t para el análisis del área superficial de SA a 25°C.

En la ingeniería de alimentos deshidratados es muy importante estimar el área superficial de adsorción ya que afecta los procesos de degradación del mismo. Labuza *et al.* (1972) mostraron mediante un diagrama de a_w -estabilidad que las reacciones de degradación tienden a ser mínimas cuando existe una capa molecular de agua que cubre el área superficial del alimento (M_0). Las ecuaciones más utilizadas en alimentos para calcular el valor de monocapa (M_0) han sido la de BET y GAB (Cuadros 10 y 11). Se debe reconocer que ambas ecuaciones son de naturaleza artificial ya que dos de sus supuestos son: que la superficie es completamente homogénea y que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Ambos supuestos son incorrectos para alimentos con superficies heterogéneas (Basu *et al.*, 2006). El problema también se extiende para superficies con muy bajas energía de enlace ($C_B \ll 3$, isothermas tipo III). Para que ambos modelos estimen apropiadamente M_0 , es necesario que en la superficie del adsorbente se forme completamente una monocapa antes que la adsorción de multicapa empiece a ocurrir, de forma que existe una curvatura distinguible (meseta) en la isoterma de adsorción. En sistemas que dan origen a isothermas tipo III, la adsorción de multicapa empieza en algunas partes de la superficie mientras que la monocapa aún está incompleta en otras (Gregg y Sing, 1982). La discusión anterior permite comprender que el estudio de superficies en alimentos, modificadas nanométricamente o no modificadas, debe hacerse con nuevas herramientas de análisis. Este trabajo de investigación propone que la estimación del área superficial de un alimento, y por tanto su M_0 , debe hacerse por medio del análisis de la gráfica χ y las curvas t , mismas que hasta el momento aún no se ha encontrado reportes en la literatura científica en el área de alimentos.

Con respecto a la determinación de la distribución de tamaños de mesoporo (DTP) en E-80 y SA con el método BJH, es importante señalar que dicho método se basa en la condensación capilar dentro de los mesoporos. Por tal motivo, la DTP en E-80 sólo puede ser una estimación aproximada debido a que no se observó en el análisis χ y curva n - t un cambio de pendiente que indique adsorción de multicapa y/o condensación.

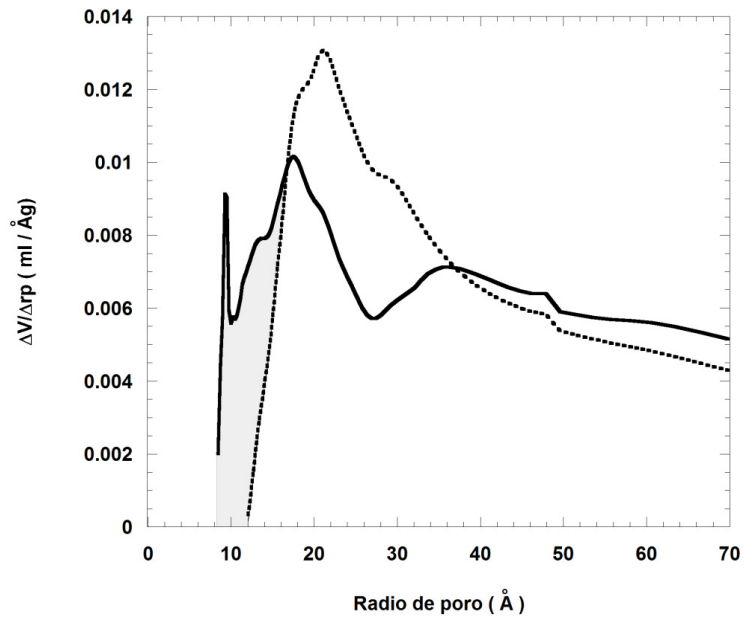


Figura 13. Comparación de la DTP evaluado con el método de BJH a 25°C. Las líneas continuas representan a E-80 y las discontinuas a SA.

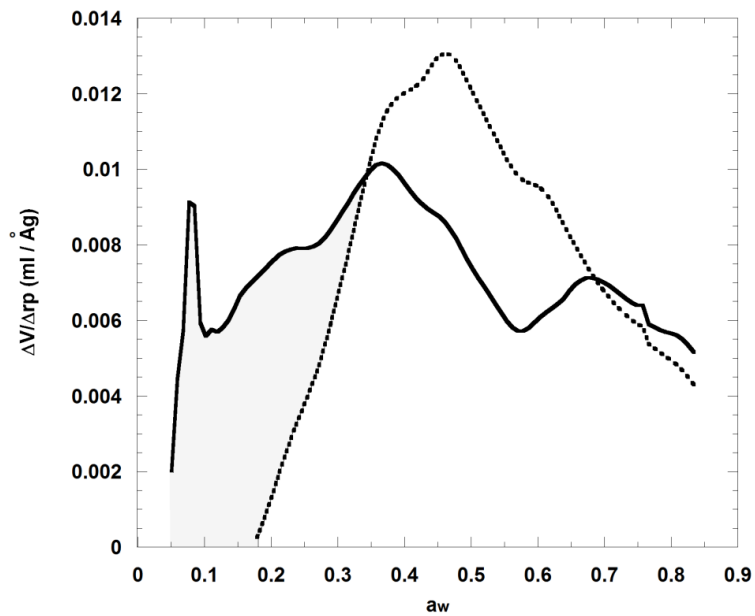


Figura 14. Comparación de $\Delta V/\Delta r_p$ como función de a_w a 25°C. Las líneas continuas representan a E-80 y las discontinuas a SA.

Antes que concluir que no existe adsorción de multicapa o condensación en E-80, es preferible proponer que la adsorción de multicapa en E-80 existe pero no es dominante comparado con la adsorción de monocapa y/o microporos, por lo que es probable que la pendiente 1, en E-80, enmascare alguna otra pendiente antes de 0.643 a_w . Las Figuras 13 y 14 describen la DTP de E-80 y SA como función del radio de poro promedio (Å) y actividad de agua (a_w).

Los radios de poro calculados para E-80 y SA son del mismo orden que los reportados por Zeller y Saleeb (1996) para azúcares con la misma composición química, aunque difieren en $\Delta V/\Delta r_p$ muy probablemente a que ellos utilizaron el método de Shull (1948). La Figura 13 indica una mayor adsorción en mesoporos para SA, sin embargo, en el límite de la capacidad del método de BJH (radio de poro de $\approx 10 \text{ Å}$) en la zona remarcada de gris, se puede observar que predominan radios de poro de alrededor de 10 Å para E-80. Aunque no fue posible cuantificar los microporos en E-80, las Figuras 13 y 14 indican que la mayor adsorción a bajas a_w es producto de la adsorción de agua en microporos con radios de poro alrededor de 10 Å (diámetro = 2 nm). Estos resultados confirman que el proceso criogénico tiene la capacidad de producir partículas microporosas. En cambio, el secado por aspersion tiene la capacidad de producir partículas no porosas que pueden formar mesoporos por agregación de partículas. Por lo tanto, los productos obtenidos en este trabajo de investigación, E-80 y SA, pueden ser considerados como sistemas modelos nanoestructurados con potenciales aplicaciones en el área de alimentos; posiblemente como contenedores de aromas u otras moléculas bioactivas. Además, las partículas nanoporosas podrían ser utilizadas como agentes de nanoestructuración para regular la adsorción de agua en los alimentos, tal como lo muestran los resultados de kiwi impregnado con partículas nanoporosas (kiwi_{AC}) que serán descritos en la sección 7.7.

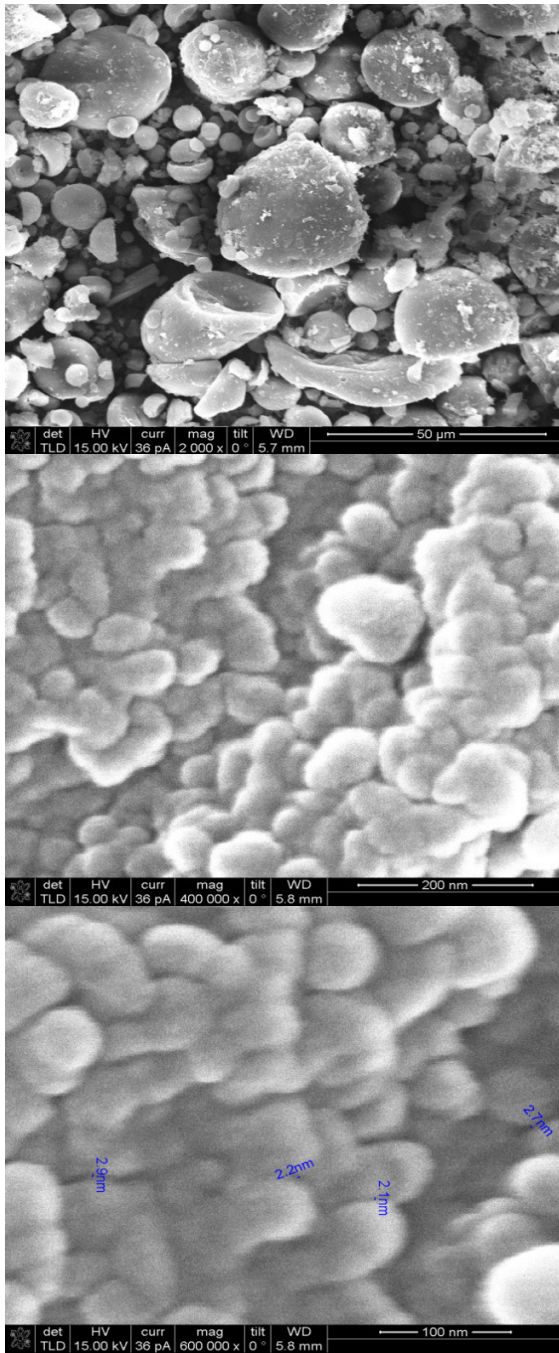
7.2.3. Heterogeneidad de la superficie (dimensión fractal)

Este trabajo de investigación propone que es posible modificar a escala nanométrica la superficie de materiales de interés alimentario, tales como

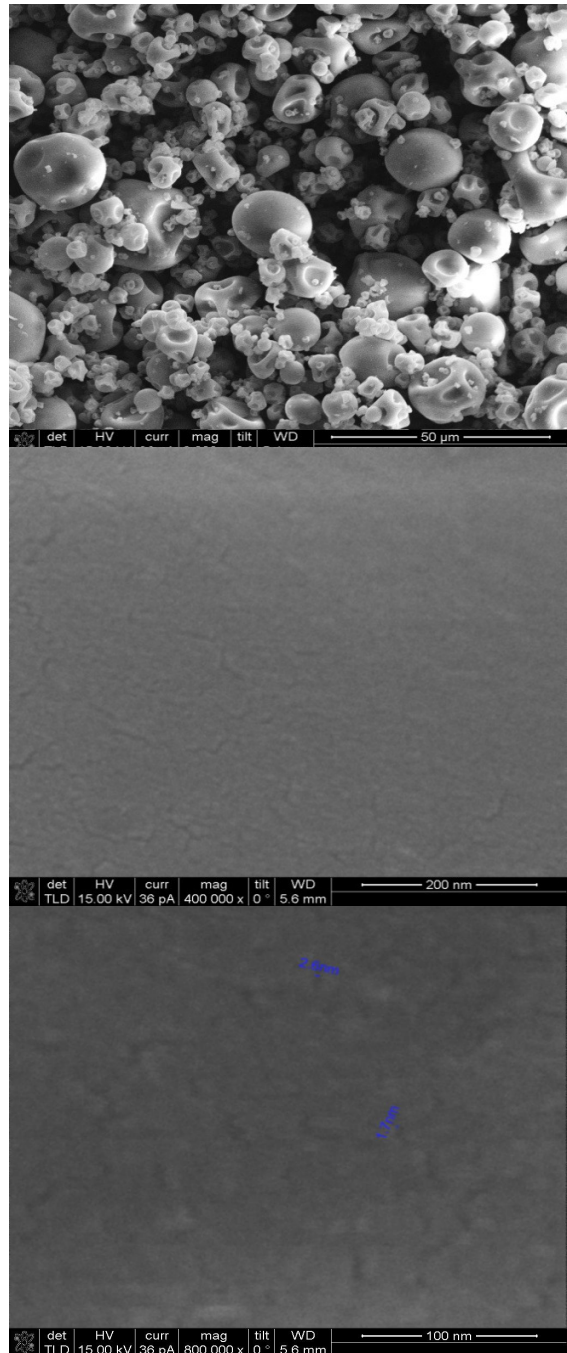
azúcares u extractos vegetales cuyas soluciones acuosas puedan ser sometidas a aspersión. Por lo tanto, además de las evaluaciones del área superficial y DTP, fue necesario comprobar visualmente la modificación de la estructura a escala nanométrica por medio de micrografías electrónicas de barrido. En la Figura 15 se presentan distintas imágenes de las partículas y su superficie a diferentes magnificaciones. A partir de éstas, fue posible comprobar las estimaciones de DTP para los polvos producidos. E-80 muestra una mayor aspereza en la superficie con aberturas de poro de alrededor de 2 nm con un espacio de poro mayor al que visualmente se percibe en SA, de hecho SA tiende a ser plana de tal forma que resulta difícil distinguir la abertura de otros posibles poros en el intervalo de microporos (menores de 2 nm). Lo anterior permite explicar porqué SA teniendo una superficie prácticamente no porosa presenta adsorción en mesoporos percibidos en DTP. En SA, la pendiente 2 de la gráfica χ y la DTP indican que con forme se incrementa la presión relativa del agua (a_w) también se incrementa la agregación de partículas, favoreciendo la creación de espacios nanométricos mayores de 2 nm (mesoporos).

La medida de cómo la superficie tiende a ocupar un espacio tridimensional fue evaluada por medio de la dimensión fractal de superficie calculada con adsorción de agua y comparada con la dimensión fractal de la textura de imagen de aquellas micrografías en la escala nanométrica de 100 nm (Figuras 16 y 17).

Pentland (1984) mostró que cuando se analiza la superficie de intensidades de una imagen (gráfica de (x,y) pixeles vs nivel de grises de cada pixel (z) , Figuras 16-A y 17-A), obtenida a partir de una superficie fractal, dicha superficie de intensidades también será fractal. Este autor concluyó que la dimensión fractal de textura de imagen puede ser utilizada para obtener información y distinguir entre superficies reales que sean lisas o ásperas. Quevedo *et al.* (2002) utilizaron varios métodos para evaluar la dimensión fractal de textura de imágenes de algunas superficies de alimentos, y propusieron que ésta es una herramienta adecuada para evaluar las superficies reales, así como los cambios morfológicos durante algún procesamiento de los alimentos.



Aspersión en etanol criogénico E-80



Secado por aspersión SA

Figura 15. Microestructura y nanoestructura de los polvos obtenidos por aspersión en etanol criogénico y secado por aspersión (relación molar sacarosa-calcio 1:0.75).

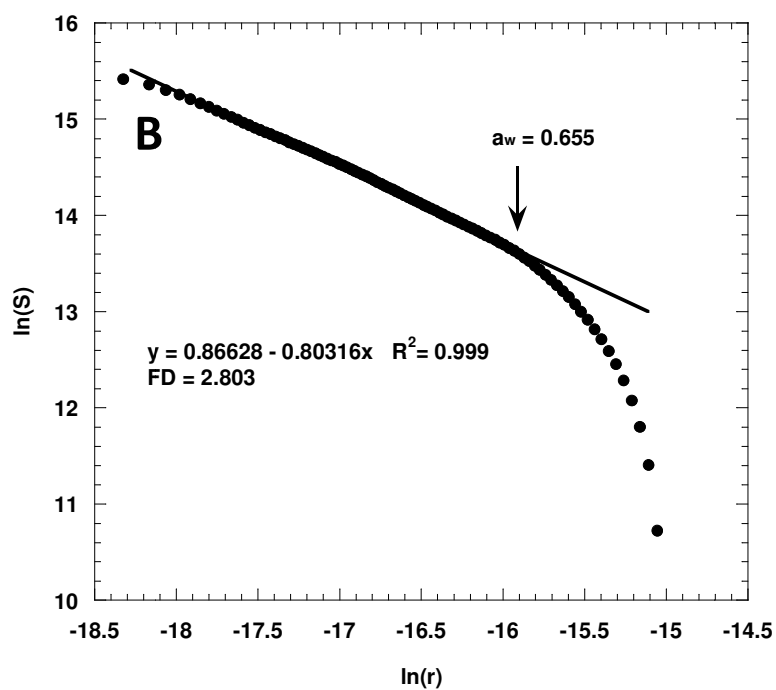
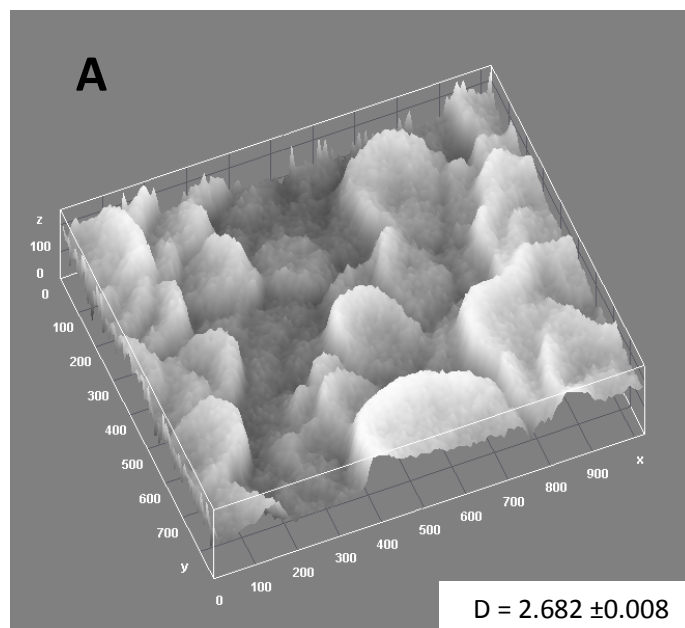


Figura 16. Dimensión fractal de textura de imagen (A) y dimensión fractal de superficie (B) de E-80 calculada con adsorción de agua a 25 °C.

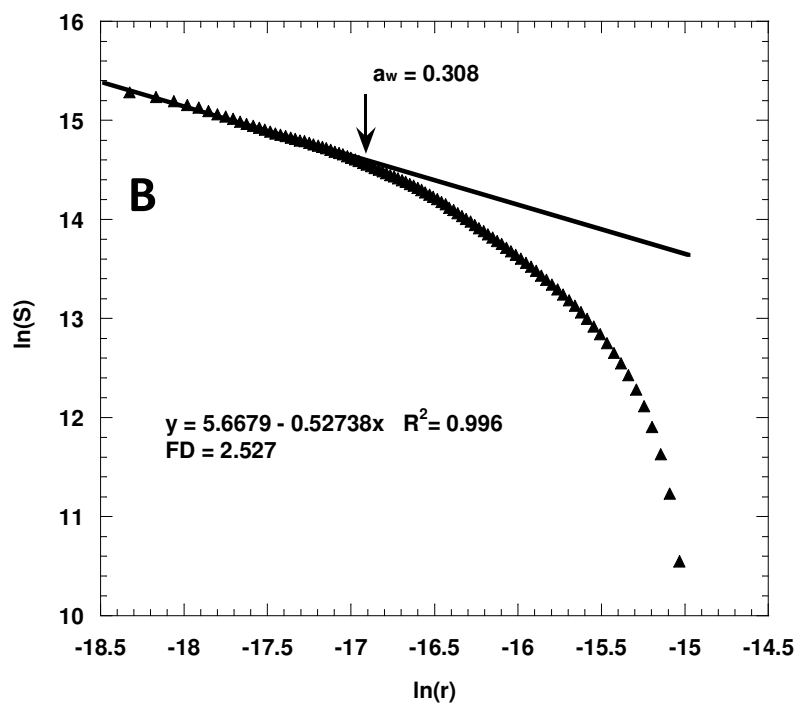
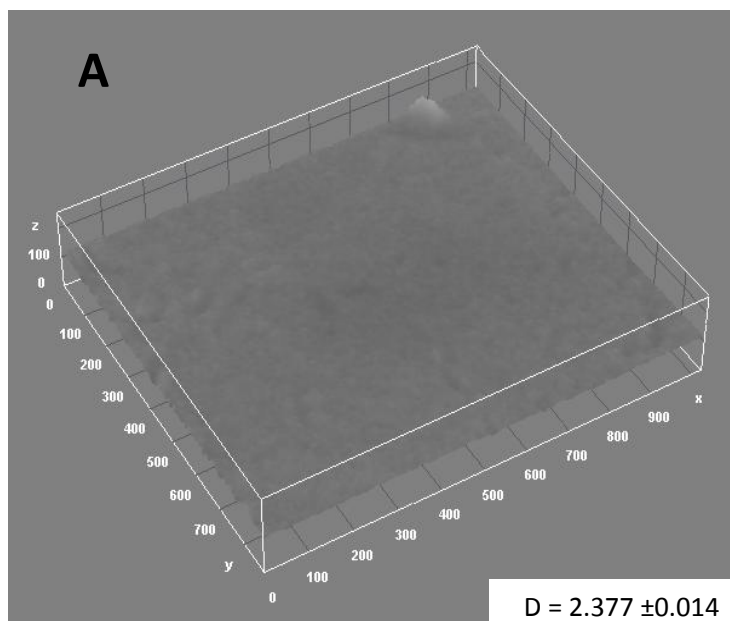


Figura 17. Dimensión fractal de textura de imagen (A) y dimensión fractal de superficie (B) de SA calculada con adsorción de agua a 25°C.

Las Figuras 16-B y 17-B indican que cuando la dimensión fractal de superficie tiende a 3 es porque la superficie tiende a ocupar un mayor espacio tridimensional. Lo anterior ayuda explicar la forma de la curvatura de la isoterma de adsorción a bajas presiones relativas (Figura 6 y 7). Esto indica que las moléculas de agua son adsorbidas inicialmente en los microporos (nanoporos con diámetros de poro < 2 nm) creados dentro de la estructura tridimensional de E-80 y explica el cambio de una isoterma de adsorción tipo III (SA) a una tipo II (E-80) en un material con la misma composición química pero diferente nanoestructura superficial.

Es importante recalcar la importancia de los resultados de dimensión fractal obtenidos para E-80 y SA. Una es la certeza de haber evaluado apropiadamente la estructura de la superficie dentro de la escala nanométrica, donde el comportamiento físico y químico ya no es regido por las leyes macroscópicas sino por la mecánica cuántica y es posible que provoquen diferente comportamiento termodinámico del agua adsorbida. La dimensión fractal determinada con el método de adsorción de Neimark (1992) tiene un intervalo de aplicación de 1 a 100 nm (escala nanométrica) y puede extenderse hasta 100 μm . Por otra parte, si bien se ha evaluado la dimensión fractal de textura de imágenes de superficies de alimentos, sólo ha sido en la escala microscópica y no en la escala nanométrica. Además, las dimensiones fractales de textura de imagen (Figuras 16-A y 17-A) tienen el respaldo de la dimensión fractal de superficie real obtenida con la adsorción de agua (Figuras 16-B y 17-B), por lo mismo la dimensión fractal evaluada con imágenes y adsorción tienen la misma tendencia.

7.2.4. Clasificación de la isoterma y análisis de BET y GAB

El análisis estructural y energético de las superficies de E-80 y SA fue evaluado a 25°C mediante diferentes modelos de adsorción. Para tal propósito se realizó una inspección visual de los polvos sacarosa-calcio (E-80 y SA) y se pudo notar que la solubilidad incipiente se presentó alrededor de 0.654 a_w mientras que a 0.765 a_w los polvos perdieron su estructura. Por lo tanto el modelo de BET y GAB fueron aplicados a los puntos experimentales en el intervalo de 0.115 a 0.654 a_w .

Los diferentes parámetros de los modelos proporcionan, de forma aproximada, información complementaria a cerca de las características superficiales de ambos polvos. El análisis de BET fue realizado de dos formas: la primera suponiendo una adsorción ilimitada ($BET_{j=\infty}$) de capas de agua sobre la superficie y la segunda suponiendo que la formación de capas es limitada ($BET_{j=finito}$) por la estructura porosa del polvo (Figura 18). Para evaluar si la adsorción en E-80 y SA se ajusta mejor a un posible mecanismo (capas infinitas o finitas), se realizó una prueba F para comparar los modelos (Cuadro 8 y 9).

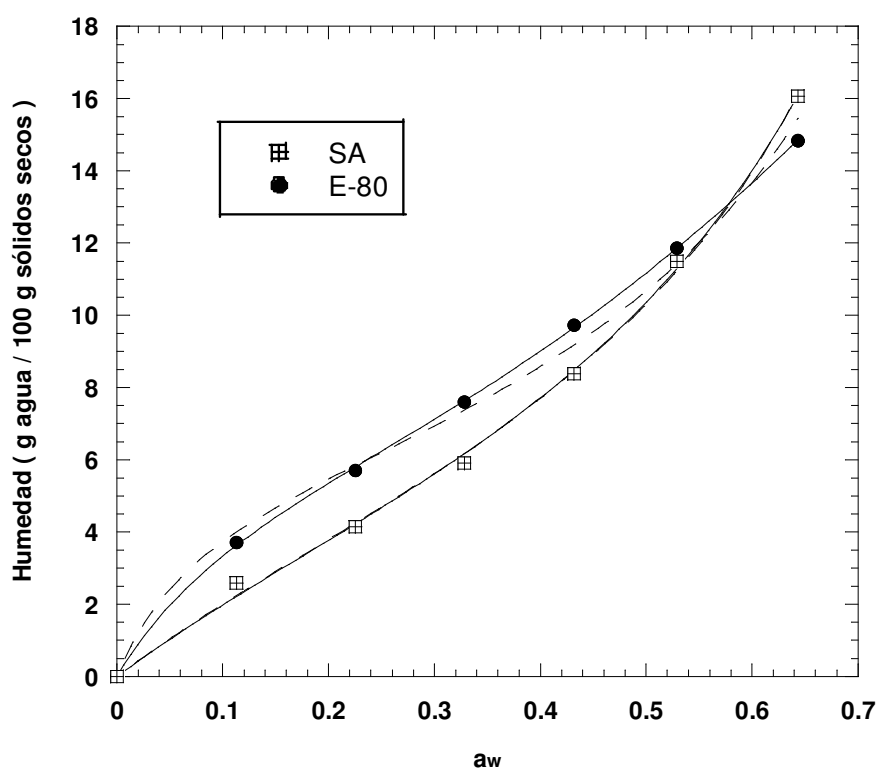


Figura 18. Ajuste no lineal con el modelo de BET suponiendo un número infinito (línea segmentada) y finito (línea continua) de capas adsorbidas en E-80 y SA a 25 °C.

Cuadro 8. Comparación de los modelos de BET para E-80 a 25 °C.

Modelo	Suma de cuadrados	Grados de libertad
Hipótesis nula ($BET_{j=\infty}$)	1.029	5
Hipótesis alternativa ($BET_{j=finito}$)	0.021	4
Diferencia	1.008	1
Diferencia relativa	48	0.25
F	185.6	
p (significancia)	0.0002	

Cuadro 9. Comparación de los modelos de BET para SA a 25 °C.

Modelo	Suma de cuadrados	Grados de libertad
Hipótesis nula ($BET_{j=\infty}$)	0.275	5
Hipótesis alternativa ($BET_{j=finito}$)	0.268	4
Diferencia	0.007	1
Diferencia relativa	0.027	0.25
F	0.119	
p (significancia)	0.754	

El nivel de significancia (p) en E-80 es mucho menor al teórico 0.05 (5% de error), indicando que el modelo de BET que considera una adsorción limitada por la estructura porosa describe más apropiadamente la adsorción de agua. Por el contrario, el nivel de significancia en SA indica que el modelo de $BET_{j=\infty}$ describe mejor la adsorción. Los parámetros calculados con ambos modelos se reportan en el Cuadro 10. Condon (2006) comentó que, a pesar de que la ecuación de BET con el parámetro j no es muy precisa, es una posible alternativa para analizar la

porosidad de los adsorbentes. Esto significa, aproximadamente, que en E-80 existe una distribución de tamaño de poro con un diámetro límite de ≈ 2.05 nm (6.86×0.3 nm, considerando 0.3 nm el diámetro de la molécula de agua), al menos hasta $0.643 a_w$. Este resultado concuerda con DTP en la Figura 13.

Cuadro 10. Parámetros calculados de acuerdo al número de capas adsorbidas en E-80 y SA a 25 °C.

Polvo	j	C_B	Mo (g agua /100 g ss)	Área (m^2/g)	R^2
E-80	6.86	7.675	6.512	228.56	0.999
E-80	∞	12.590	5.762	202.24	0.993
SA	14.09	3.184	6.810	239.02	0.998
SA	∞	3.302	6.720	235.86	0.998

En el caso de SA la prueba estadística indica que el modelo más apropiado que describe la adsorción, es aquella donde el crecimiento de las capas de agua no es limitada por alguna estructura porosa de la partícula. Sin embargo sí es posible que exista una limitación de las capas de agua ($j=14$) debido a la estructura mesoporosa producida por la agregación de partículas (Robens *et al.*, 2005) (Figura 13). El modelo de BET también provee de un parámetro de energía (C_B) que indica la interacción de la monocapa de agua con la superficie del alimento, ésta es mayor cuando las fuerzas de atracción entre los átomos superficiales y las moléculas de agua es elevada (Cuadro 10). A partir de la constante C_B es posible clasificar el tipo de fisisorción de acuerdo a Brunauer *et al.* (1940). Las isothermas tipo I y II son descritas cuando $C_B \gg 1$ ó $E_1 > E_L$ (E_1 es el calor de adsorción del adsorbato en la monocapa y E_L es el calor de licuefacción del adsorbato), esto significa que las fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente son más grandes que las fuerzas de atracción entre las moléculas del adsorbato en estado líquido. Sin embargo, cuando las fuerzas entre el adsorbato y

adsorbente son pequeñas, $E_1 < E_L$, la ecuación de BET describe una isoterma tipo III ($C_B < 2$). Para una $C_B \approx 3$, la isoterma no es estrictamente tipo III, pero dado que el punto de inflexión ocurre a muy baja a_w es casi imperceptible observarlo, tanto que la isoterma parece una genuina tipo III. Por lo tanto, la isoterma de E-80 puede ser clasificada como tipo II mientras que SA tiene una tendencia a tipo III.

La ecuación de BET supone que existe una uniformidad en la superficie del adsorbente y la ausencia de interacciones laterales de las moléculas de adsorbato. Además considera que la energía de enlace de todas las moléculas adsorbidas es la misma y que la energía de enlace de capas superiores es igual a la del adsorbato puro. Cuando estas suposiciones se acercan a las condiciones reales, como es el caso de SA, los parámetros de área superficial y constante de energía tienen significado físico. Pero cuando los supuestos están lejos de describir las condiciones reales, tal como E-80, los parámetros calculados son erróneos. En vista de lo anterior, van den Berg (1984) modificó la teoría de BET y agregó un parámetro (K_G) que relaciona la energía de adsorción de la multicapa a la superficie, sin embargo está basado en el mismo supuesto de uniformidad superficial y presenta el mismo problema que BET. El Cuadro 11 muestra los valores de K_G , C_G y M_o para E-80 y SA. Se aprecia que K_G para E-80 es menor que SA indicando que existen menos capas de agua interaccionando con la monocapa. También se observa que la tendencia de C_G es similar a C_B . El valor de monocapa (M_o) y área superficial pueden ser comparados con los calculados a partir de la gráfica χ , lo que confirma la discusión realizada en la sección 7.2.2.

Cuadro 11. Parámetros calculados con el modelo de GAB para E-80 y SA a 25°C.

Polvo	K_G	C_G	M_o (g agua /100 g ss)	Área (m^2/g)	R^2
E-80	0.831	6.723	7.834	274.96	0.999
SA	1.011	3.455	6.528	229.12	0.998

7.2.5. Análisis de las isotermas de adsorción de adsorbentes no homogéneos

Los modelos utilizados anteriormente permiten estimar aproximadamente el valor de monocapa (M_0), que es la cantidad de agua necesaria para formar una capa molecular que cubre la superficie del alimento. Sin embargo, éstos modelos consideran homogénea la superficie del adsorbente, por lo que la estimación de M_0 para adsorbentes no homogéneos resulta poco precisa. Aún en el caso de proveer una buena estimación de M_0 , no se cuenta con información cuantitativa y diferencial entre el número de moléculas de agua que interaccionan con los sitios más activos, capaces de enlazar el agua con mayores energías, y de aquellos sitios que enlazan el agua débilmente.

En este trabajo se utilizó el modelo de D'Arcy y Watt (DW) (1970) para evaluar de forma cuantitativa la cantidad de agua enlazada a los sitios más activos y más débiles del alimento. A diferencia de BET y GAB, los parámetros calculado con el modelo de DW no se ven afectados seriamente al realizar el ajuste en un intervalo parcial (0.115 a 0.654 a_w) o completo (0.115 a 0.846 a_w) de actividades de agua experimentales. Lo anterior permite analizar el intervalo completo de adsorción, aun considerando aquellos puntos donde la estructura ha sido modificada, para evaluar de forma separada los distintos procesos de adsorción de agua sobre la superficie de los polvos (Figura 19). La ventaja del modelo DW es que si se conoce bien el proceso de adsorción es posible prescindir de algunos de los componentes del modelo, de tal forma que los parámetros calculados tengan significado práctico (D'Arcy y Watt, 1970). Los parámetros en el Cuadro 12 fueron calculados por medio de una regresión no lineal manteniendo constante K'_a de acuerdo a la teoría X, la cual se basa en mecánica cuántica. Con esta suposición se evaluó el comportamiento de los parámetros restantes y se encontró que la contribución de C_{DW} fue extremadamente baja (4.657×10^{-11} para E-80 y 9.714×10^{-11} para SA), por lo que no se justifica su contribución en el proceso de adsorción. Por lo tanto, considerando que no se encontraron sitios débiles de adsorción, se procedió a reevaluar los parámetros k_a , K'_b y k_b .

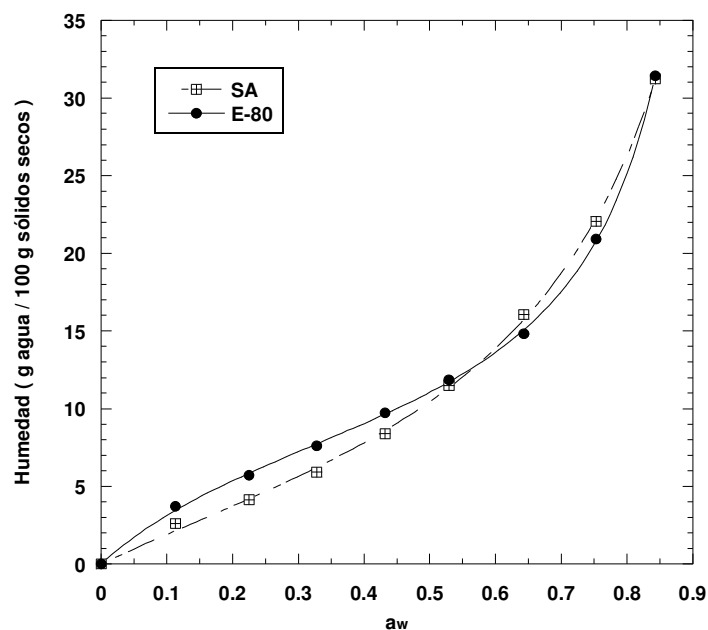


Figura 19. Isotermas de adsorción a 25°C de polvos E-80 y SA, modelados con la ecuación de D'Arcy y Watt.

Cuadro 12. Parámetros calculados con el modelo de DW para E-80 y SA a 25°C.

Parámetro	SA	E-80
K'_a	6.889	11.902
k_a	1.694	2.889
K'_b	9.161	3.918
k_b	0.887	1.014
C_{DW}	0	0
$P(\%)$	3.876	1.976
R^2	0.999	0.999

La atracción de moléculas de agua por los sitios primarios de alta energía en la superficie de E-80, fue superior que SA cerca del 40% (k_a adimensional). Esto es importante ya que SA y E-80 poseen la misma composición química (misma relación molar) e indica que la diferencia en la medida de atracción es debida a la

modificación nanométrica de la estructura superficial, es decir, que por medio del proceso criogénico se puede modificar a escala nanométrica la superficie, crear nuevos sitios y modificar significativamente las propiedades de adsorción de los materiales. Con respecto a k_b , algunos investigadores han propuesto que se refiere a una actividad de agua en la multicapa (Careri *et al.*, 1979; Vertucci y Leopoldo, 1987) la cual no puede ser mayor que uno, y cuando es el caso ($k_b > 1$) sólo indica que la adsorción de multicapa es débil. La conclusión anterior no está justificada ya que D'Arcy y Watt (1970) se refiere a una medida de atracción del agua por sitios secundarios de adsorción. El número de sitios secundarios de adsorción de SA fue superior que E-80 cerca del 60%, pero su medida de atracción fue baja.

Las Figuras 20 y 21 describen las isothermas en sus procesos de adsorción. De acuerdo al análisis de sorción de D'Arcy-Watt (1970), la "Monocapa-Langmuir" representa la adsorción de agua sobre sitios primarios específicos en la estructura-superficie de los polvos y la adsorción de multicapa describe la adsorción de agua sobre las moléculas de agua previamente adsorbidas en sitios primarios. Estas moléculas de agua representan sitios secundarios de adsorción para capas superiores de agua. La Figura 20 muestra que en E-80 los sitios primarios dominan el proceso de adsorción hasta $\approx 0.65 a_w$, después del cual comienza a predominar la adsorción sobre sitios secundarios.

En la Figura 21, SA, la pendiente de la adsorción dominada por los sitios primarios y secundarios es prácticamente la misma hasta $\approx 0.21 a_w$, indicando que conforme las moléculas de agua se adsorben en los sitios primarios de alta energía, estos inmediatamente se convierten en sitios secundarios para la adsorción de multicapa, los cuales predomina durante el proceso restante de adsorción. Es interesante señalar, que en la Figura 19 existe un cruce en las isothermas al comparar E-80 y SA. Este cruce se observa entre 0.5 y 0.6 a_w y probablemente indique el inicio de la solubilidad incipiente para ambos polvos.

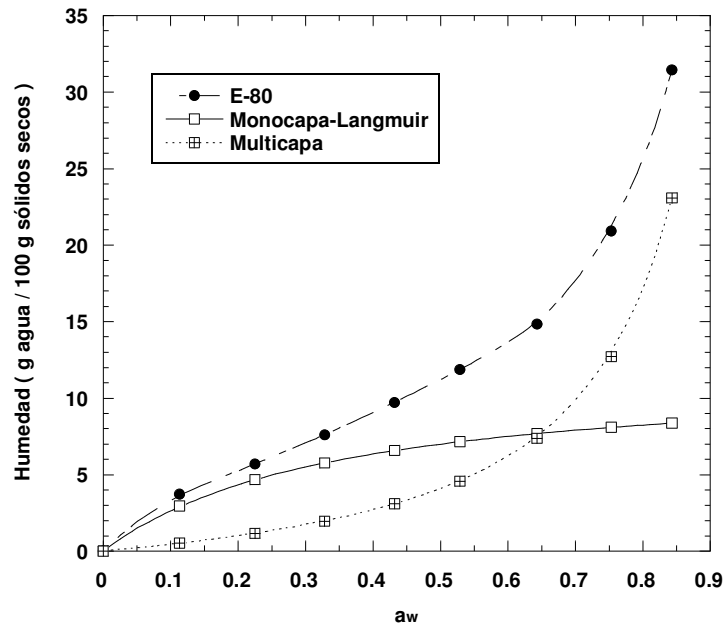


Figura 20. Isotherma de adsorción de E-80 y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25°C.

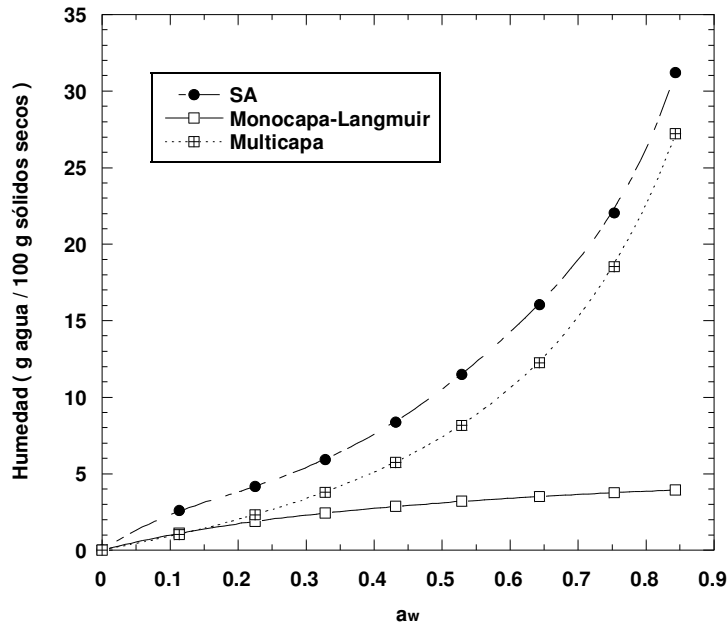


Figura 21. Isotherma de adsorción de SA y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25°C.

7.3. Análisis termodinámico de la adsorción de agua

El presente trabajo de investigación no se enfoca en el comportamiento termodinámico a escala nanométrica, más bien analiza cómo las características nanométricas de las superficies de los polvos (E-80 y SA) afectan de forma macroscópica el comportamiento del agua adsorbida y su posible impacto en la estabilidad de los mismos.

7.3.1. Exceso de trabajo superficial

En el área de alimentos y desde el punto de vista termodinámico, el problema de la estabilidad de los alimentos deshidratados se ha abordado por medio de la evaluación de cambios de la entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG) (Iglesias *et al.*, 1976; Rizvi y Benado, 1984; Azuara y Beristain, 2006). La mayoría de los cálculos están basados en las ecuaciones desarrolladas por Hill (1949 y 1950) y Hill *et al.* (1951), pero pocos presentan conclusiones prácticas y concretas aplicables a la estabilidad de alimentos deshidratados (Azuara y Beristain, 1990). Además, la mayoría de las funciones termodinámicas (excepto ΔG) requieren al menos de dos isotermas de sorción para calcularlas. El presente trabajo de investigación propone al “exceso de trabajo superficial” como una nueva función termodinámica, en el área de alimentos, para evaluar la estabilidad de los productos deshidratados. El exceso de trabajo superficial puede ser calculado a partir de una isoterma de sorción y sin duda puede ser una función esencial para complementar las ya existentes. Cabe mencionar que hasta el momento no se han encontrado reportes que utilicen el exceso de trabajo superficial como complemento en los estudios termodinámicos de los alimentos deshidratados.

El exceso de trabajo superficial es derivado del concepto de presión de desunión (Adolphs, 2007). La teoría de la presión de desunión (Π) (Churaev *et al.*, 2000) es una función del cubrimiento, Γ , o del grosor de la película (t) adsorbida:

$$\Pi(t) = \left(\frac{\partial f(t)}{\partial t} \right)_T \quad (35)$$

La cantidad física Π es la presión necesaria para separar dos placas paralelas una de otra cuando interviene una fase líquida. El potencial químico de la fase líquida (estado adsorbido) puede ser especificado por la presión de la fase gaseosa, por lo que Π se puede relacionar con ΔG :

$$V_L \Pi(t) = -\Delta G \quad (36)$$

El exceso de trabajo superficial, Φ , es definido como el producto del exceso superficial, Γ , y el cambio de potencial químico, ΔG :

$$\Phi(\Gamma) = -\Gamma V_L \Pi(\Gamma) \quad (37)$$

La presión de desunión, Π , depende del grosor de la película adsorbida descrita por:

$$\Pi(t) = \Pi_o e^{(-t/\lambda)} \quad (38)$$

donde λ es una longitud característica de la monocapa. Sustituyendo la ecuación anterior en el exceso de trabajo superficial y proveyendo de expresiones equivalente (en lugar de Γ):

$$\Phi(\Gamma) = -\Pi_o V_L n e^{(-n/n_m)} \quad (39)$$

A partir de la ecuación anterior y utilizando términos semejantes, el término correspondiente ΔG puede expresarse en forma lineal como:

$$\ln|\Delta G| = -\frac{n}{n_m} + \ln|\Delta G_o| \quad (40)$$

A partir de una gráfica $\ln|\Delta G|$ vs n , puede ser posible calcular n_m y por tanto el área superficial. Adolphs (2007) denomina esta relación como el componente estructural del exceso de trabajo superficial. Esta ecuación es la misma reportada por Adolphs y Setzer (1996) quienes comparan el área superficial estimada con las ecuaciones de BET, Langmuir, Kaganer y otros. Una vez calculado n_m se

vuelve a evaluar ΔG y por lo tanto el exceso de trabajo superficial. Al hacerlo de forma recursiva, dependiendo de las zonas lineales de la gráfica $\ln|\Delta G|$ vs n , puede evaluarse los diversos componentes del exceso de trabajo superficial. Las Figuras 22 y 23 fueron obtenidas siguiendo el método anterior.

Otra propuesta en este trabajo de tesis es que la ecuación anterior puede relacionarse con la ecuación del análisis χ para estimar con mayor exactitud los moles adsorbidos sobre el área superficial:

$$\ln|\Delta G| = -\frac{f}{a_m} \left(\frac{V_L}{N_A} \right)^{2/3} \frac{n}{n_m} + \ln|\Delta G_o| \quad (41)$$

Esta ecuación es igual a la ecuación del análisis χ y puede estimar con mayor precisión el área en los nanocavidades. De utilizarse esta expresión para calcular el exceso de trabajo superficial, será necesario agregar los mismos factores a la parte exponencial de la función termodinámica. La modificación anterior se basa en que a partir del exceso de trabajo superficial es posible llegar a la misma ecuación de la teoría χ para calcular el área superficial.

En las Figuras 22 y 23 se puede observar el exceso de trabajo superficial y sus componentes en E-80 y SA. El mínimo en Φ se debe a la energía liberada durante el proceso de adsorción (exotérmico) por lo que cada mínimo indica un tipo diferente de energía de adsorción. Los componentes A, en las figuras, están relacionadas con la adsorción de monocapa y los componentes B con la adsorción en multicapa, mesoporos o modificación de la estructura.

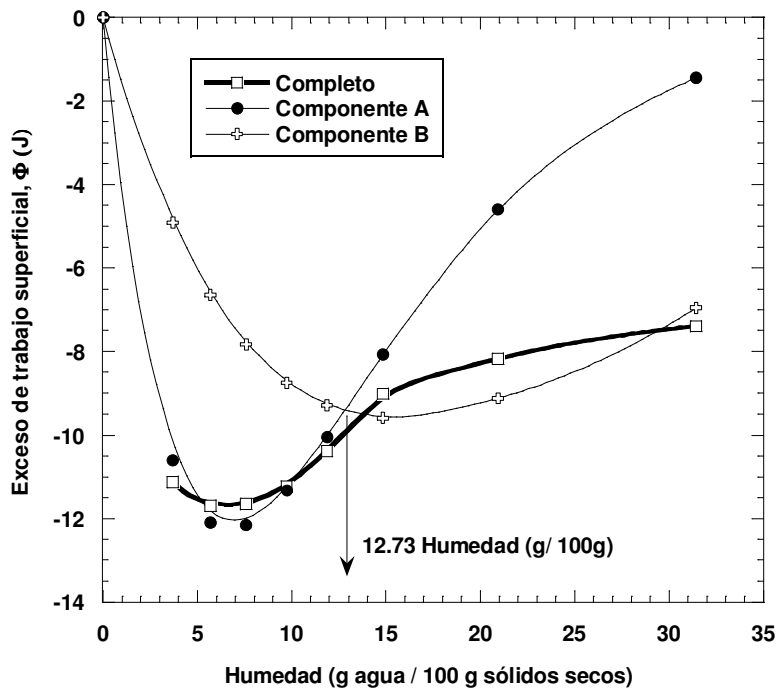


Figura 22. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en E-80 a 25°C.

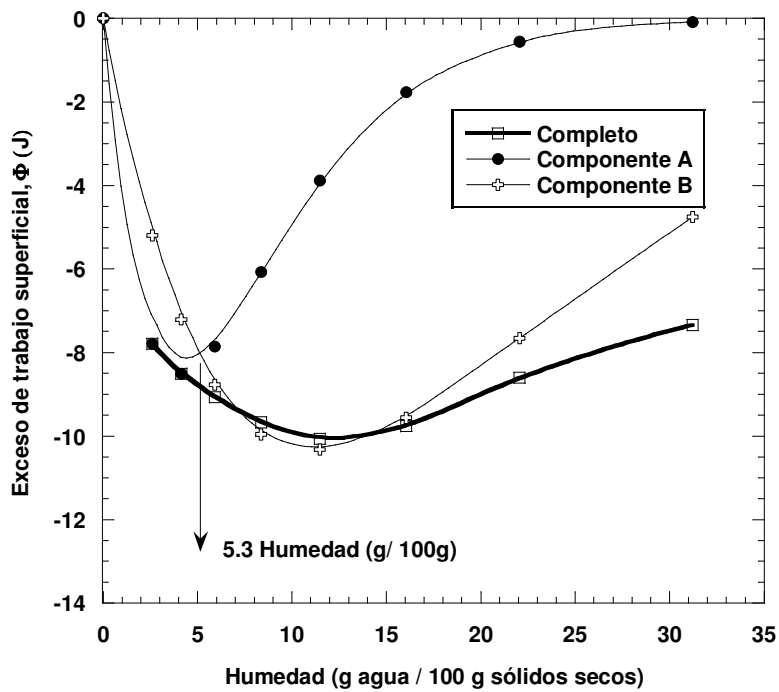


Figura 23. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en SA a 25°C.

Adolphs (2007) describe el mínimo de Φ como el punto donde ocurre un balance entre la energía de la superficie del adsorbente y el trabajo de sorción, debido a que cada molécula adsorbida reduce la energía superficial y al mismo tiempo incrementa el trabajo de sorción. Antes del mínimo, la adsorción es dominada por la energía superficial y después del mínimo predomina el trabajo de sorción. La idea básica es que en éste mínimo existen las máximas interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente, lo cual es definido como la capacidad de monocapa (M_0) (Figura 24). Adolphs (2007) reconoce que el área superficial calculada a partir del mínimo Φ es alrededor del 10% menor a las calculadas por BET.

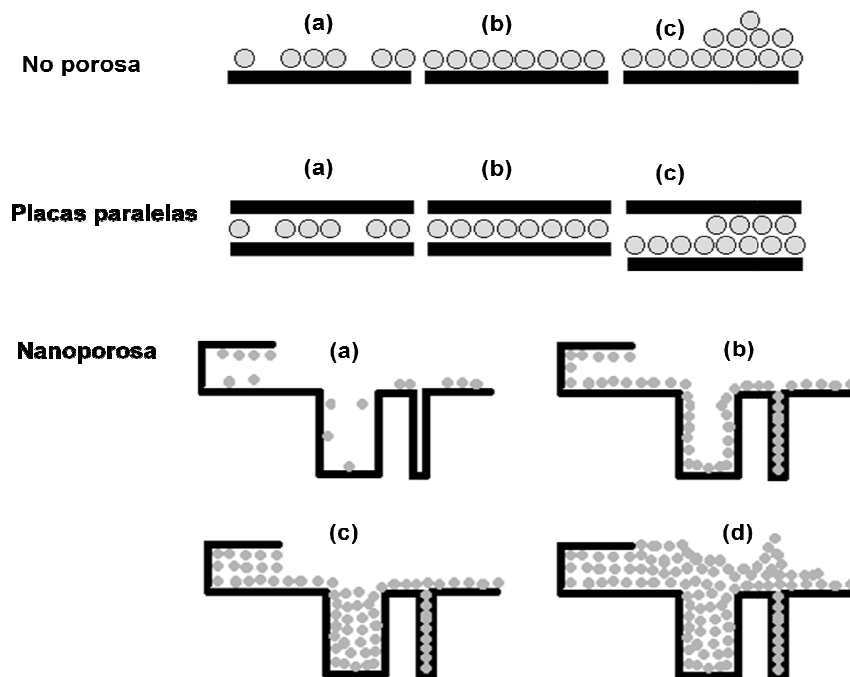


Figura 24. Representación de la adsorción de moléculas en distintas superficies.

El mínimo Φ en los componentes A de E-80 y SA puede relacionarse con la cantidad de agua necesaria para formar una monocapa en la superficie con la máxima interacción adsorbato-adsorbente. Sin embargo se debe tener cuidado al calcular el área superficial. La Figura 24 muestra un representación del concepto

de Φ . En una estructura no porosa, el mínimo de Φ corresponde a la capacidad de monocapa (inciso b de la Figura 24), sin embargo, cuando la monocapa se forma en un nanoespacio, por ejemplo entre placas paralelas (inciso b, Figura 24) el área calculada a partir de la monocapa sólo representaría el área de una placa y no de las dos placas. Con respecto a lo anterior, el análisis χ para el cálculo del área superficial toma en consideración estos aspectos e introduce un factor de acomodamiento de las moléculas de adsorbato haciendo más precisa la estimación del área.

En la Figura 24, una superficie más compleja denominada como “Nanoporosa” presenta un comportamiento combinado entre un superficie no porosa y placas paralelas. El inciso (a) representa la adsorción de moléculas antes de alcanzar el mínimo en Φ . El inciso (b) muestra el momento cuando se alcanza la máxima interacción entre todos los componentes, mínimo Φ , y se forma una monocapa. En E-80 y SA es representado por el componente A. Cuando se comienzan a adsorber moléculas sobre la monocapa, entonces Φ tiende a incrementarse. En este punto es muy probable que las moléculas adsorbidas empiecen a llenar nanocavidades llegando al punto de llenado o bloqueo de poros. El inciso (c) no sólo representa el llenado o bloqueo de nanocavidades, también es el punto de transición donde las moléculas adsorbidas dejan de estar contenidas por las paredes de los nanoporos para una mayor adsorción sin tanta restricción física (inciso (d) y componentes B de E-80 y SA). Lógicamente esta contención de moléculas abarca aspectos de energía que pueden vislumbrarse en la gráfica de exceso de trabajo superficial. Es muy probable que este comportamiento pueda percibirse por la intersección de los componentes A y B en las Figuras 22 y 23 de E-80 y SA, respectivamente. Si esta suposición es cierta, entonces las moléculas contenidas en las nanocavidades, representadas en el inciso (c) (Figura 24), deberán encontrarse en un estado de arreglo cooperativo de mínima entropía configuracional, es decir, con el mejor acomodamiento de las moléculas para ocupar esos nanoespacios.

De acuerdo a las Figuras 22 y 23, el mejor acomodamiento de las moléculas de agua en los nanospacios se observa alrededor de 12.7 g agua /100 g sólidos secos para E-80 y 5.3 g agua /100 g sólidos secos para SA a partir de una isoterma a 25°C. Esta conclusión debe y será justificada con un análisis termodinámico más detallado en las siguientes secciones.

7.3.2. Propiedades termodinámicas diferenciales e integrales

Las propiedades termodinámicas fueron calculadas a partir de tres isotermas de adsorción. La humedad en equilibrio fue obtenida utilizando el método estático donde los polvos son sometidos a humedades relativas generadas por soluciones saturadas de sales. Este método es menos preciso que el método dinámico de sorción, el cual sólo es posible con equipo electrónico adecuado.

Los parámetros calculados a partir del ajuste con el modelo de D'Arcy-Watt (DW) se presentan en el Cuadro 13. En E-80 la cantidad de agua adsorbida en sitios primarios (K'_a) tiende a disminuir con el incremento en la temperatura, lo cual es una tendencia apropiada ya que la adsorción es un proceso exotérmico. Al incrementarse la temperatura también se favorece la adsorción sobre sitios secundarios (K'_b). En el caso de SA, el comportamiento es lo opuesto y es interesante ya que algunos sistemas alimenticios han presentado una tendencia similar y aún no se ha dado explicación satisfactoria (Beristain *et al.*, 2002). Si bien no existe una explicación al respecto, es probable que exista un efecto relacionado con la expansión térmica y por tanto la densidad de la película adsorbida.

Para evaluar las propiedades termodinámicas no se utilizaron los ajustes descritos por los parámetros en el Cuadro 13 debido a que el modelo DW (de igual forma GAB, BET o ajuste polinomial) no representó apropiadamente los puntos de adsorción a bajas a_w . Estas desviaciones, al parecer pequeñas, causan estimaciones irreales en las funciones termodinámicas. Por tal motivo se aplicó una función Stineman a los datos experimentales de adsorción. Este es un método de interpolación que genera una curva que no tiene más puntos de inflexión que los percibidos experimentalmente. La curva pasa a través de todos los puntos

experimentales exactamente con la misma pendiente (Stineman, 1980). Las Figura 25 y 26 muestran las isotermas de adsorción de E-80 y SA ajustados por el método de Stineman.

Cuadro 13. Parámetros calculados con el modelo de DW para E-80 y SA a tres temperaturas. Isotermas obtenidas con el método estático.

Parámetros	E-80			SA		
	15°C	25°C	35°C	15°C	25°C	35°C
K'_a	10.020	8.987	4.054	2.296	3.057	3.385
k_a	7.249	4.935	27.080	68.185	9.486	9.008
K'_b	3.164	3.791	4.557	10.861	9.172	6.438
k_b	0.9826	0.973	1.004	0.826	0.859	0.954
R^2	0.993	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999

Las Figuras 27 y 28 muestran la variación de la energía de Gibbs con el contenido de humedad para E-80 y SA a diferentes temperaturas, y se puede observar que se necesita más energía libre para que se adsorba una molécula de agua al aumentar la temperatura. Esto indica que la adsorción es un proceso exotérmico y que la energía que debe liberarse, una parte se utiliza en realizar trabajo de adsorción y la energía restante se libera en forma de calor. En las Figuras, las flechas horizontales indican la misma energía de Gibbs y las flechas verticales la cantidad de agua adsorbida dependiendo la temperatura; es decir, al mismo nivel de energía de Gibbs, al aumentar la temperatura se adsorberá menos moléculas de agua (proceso exotérmico).

La Figura 29 indica que debido a los nanoespacios menores de 2 nm (microporos), la estructura superficial de E-80 necesita menos energía que SA para llevar una molécula de agua del estado vapor al estado adsorbido.

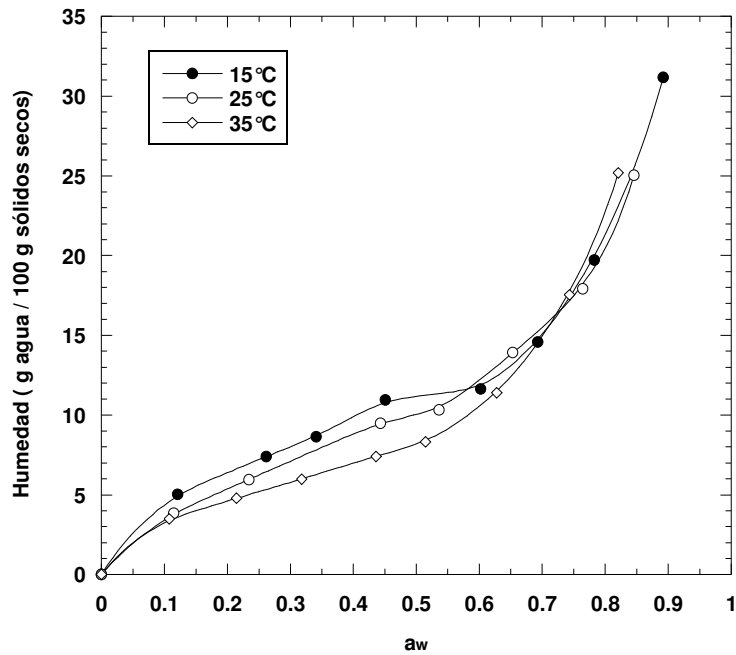


Figura 25. Isothermas de adsorción de humedad de E-80 a tres temperaturas. Las líneas continuas representan el ajuste de la función Stineman.

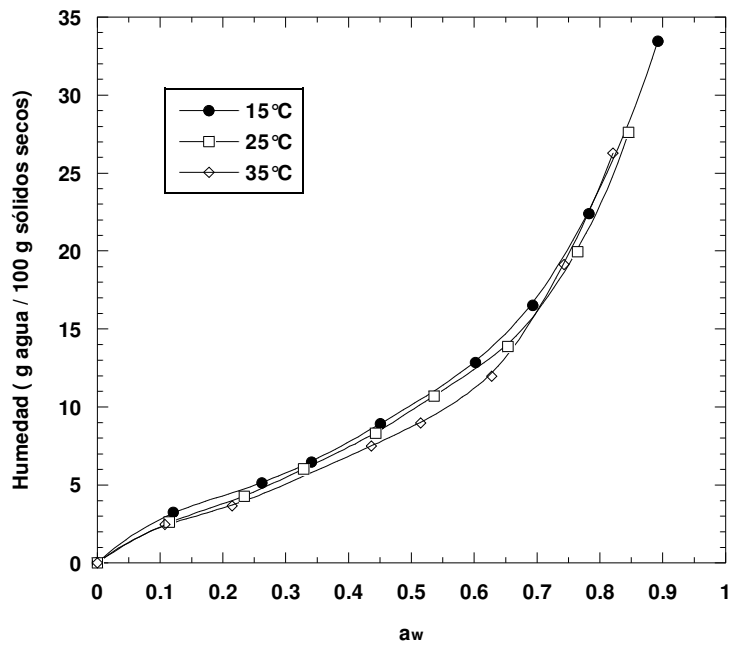


Figura 26. Isothermas de adsorción de humedad de SA a tres temperaturas. Las líneas continuas representan el ajuste de la función Stineman.

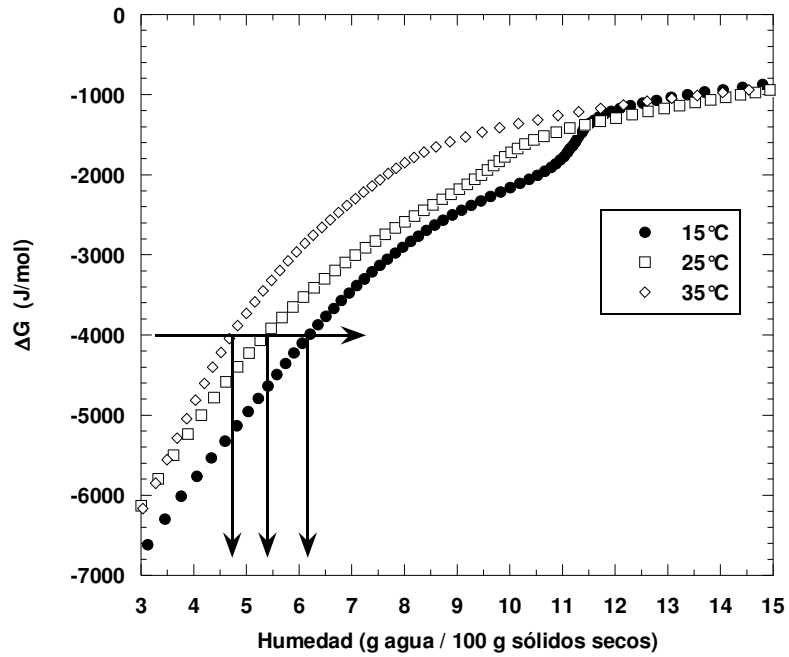


Figura 27. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para E-80 a tres temperaturas.

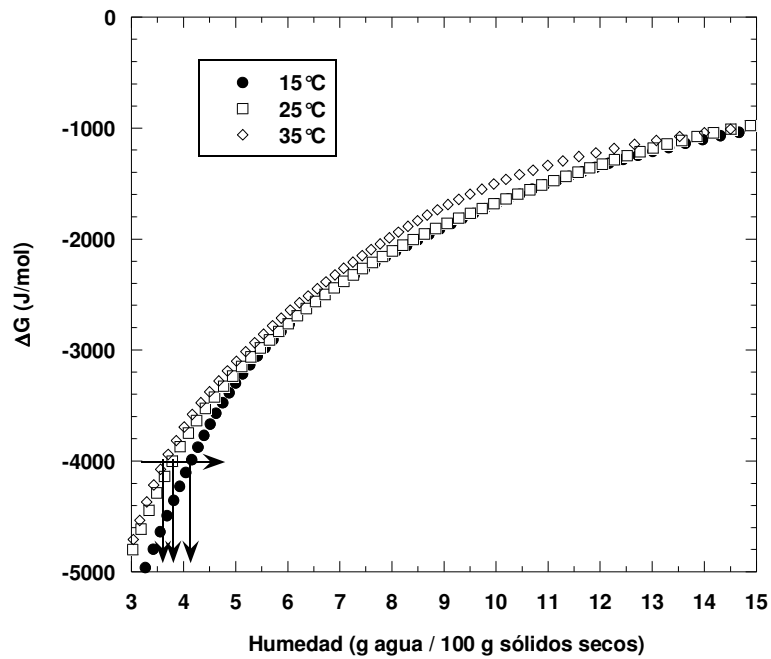


Figura 28. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para SA a tres temperaturas.

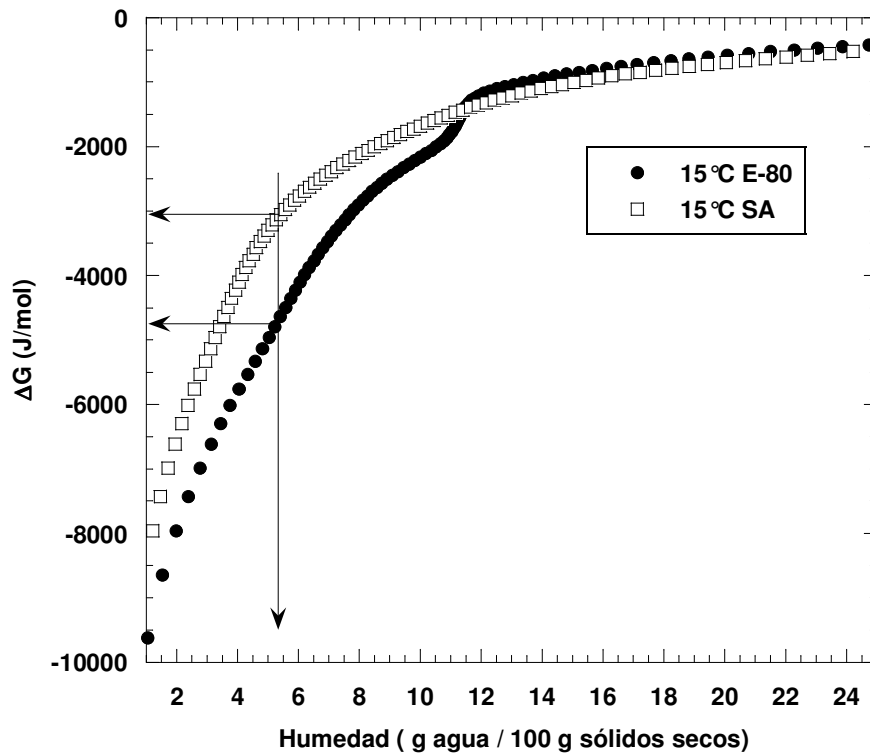


Figura 29. Cambio de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad para E-80 y SA a 15°C.

Si se estuviera comparando materiales con diferentes características químicas, la Figura 29 podría indicar qué material es más hidrofílico, sin embargo, debido a que E-80 y SA tienen la misma composición química, el comportamiento diferente en energía radica sólo en los aspectos estructurales en la nanoescala, lo cual es característico de materiales nanoestructurados.

La Figura 30 representa la interacción de las moléculas de agua con la estructura superficial de E-80 y SA. Claramente se aprecia que las moléculas de agua adsorbidas en E-80 tienen mayor energía de interacción que SA. Las flechas ascendentes indican la interacción de las moléculas de agua en los microporos y el pico máximo indica que los sitios de más alta energía de interacción han sido cubiertos por el agua, no necesariamente toda el área superficial sino las partes de mayor energía.

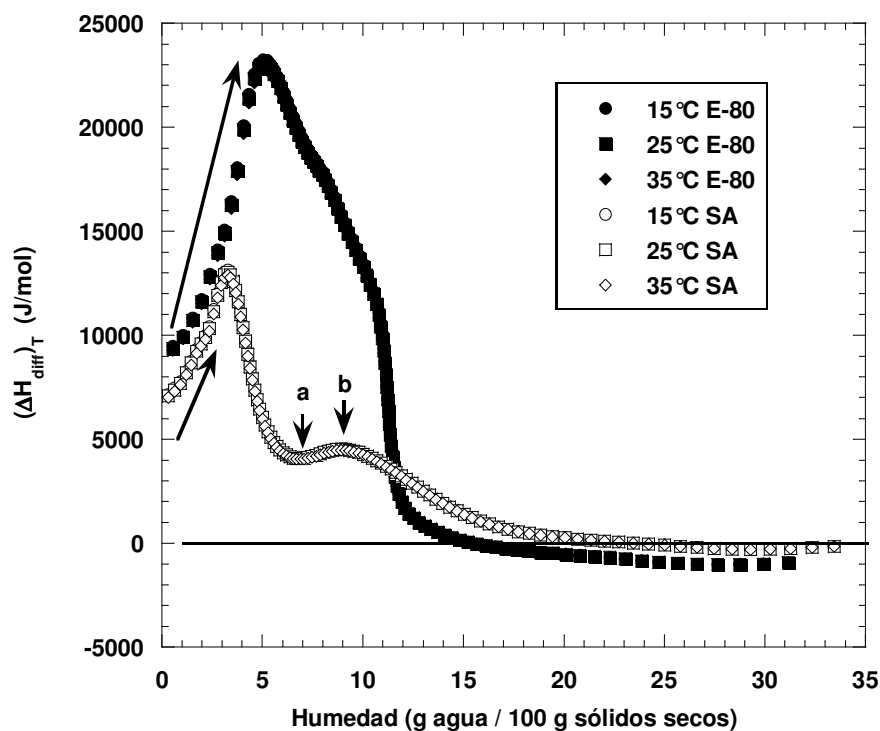


Figura 30. Cambio de entalpía diferencial del agua adsorbida sobre E-80 y SA como función del contenido de humedad.

Estos resultados concuerdan con la adsorción de agua en sitios de más alta energía de Langmuir, descritas en las Figuras 20 y 21 (análisis de D'Arcy-Watt). Posteriormente, las moléculas de agua interaccionan con los otros sitios primarios de adsorción en el resto de la superficie. En SA, la flecha "a" señala que la superficie del polvo ha sido cubierta, sin embargo se aprecia un posterior incremento (flecha "b") en la interacción agua-superficie. Este segundo incremento debe estar relacionado con la adsorción en mesoporos (Figura 32). Por otra parte, el paso del calor isostérico por el cero indica solubilidad de la estructura, el cual ocurre alrededor de $0.65 a_w$ (15 g agua / 100 g sólidos secos). Visualmente se pudo comprobar que el efecto de la disolución fue el mismo para E-80 y SA, lo que indica un pequeño error de estimación para SA. Las Figuras 31 y 32 muestran la entalpía diferencial y $\Delta V/\Delta r_p$ como función de la actividad de agua. En E-80 la mayor entalpía diferencial se presenta en la distribución correspondiente a microporos (al comparar con las Figuras 13 y 14), posteriormente disminuye

cuando el área superficial corresponde a poros de mayor tamaño. En la Figura 32, SA, la parte enmarcada de entalpía diferencial está indicando la presencia de microporos (visualmente percibidos en la Figura 15), pero están en tan poco número que no se logran percibir por DTP. Por otro lado, la gráfica indica que si bien existe un mayor número de mesoporos, estos interactúan con el agua con bajas energías. En las Figuras 33 y 34 se muestran las variaciones de entalpía, graficadas como cantidades positivas de acuerdo a la convención establecida por Hill (1949). En las Figuras 35 y 36 se muestran las variaciones de entropía diferencial e integral para E-80 y SA. En este grupo de gráficas se aprecia una intersección de las curvas. En la entalpía, la intersección es cercana al valor máximo de la entalpía integral, mientras que en entropía la intersección es exactamente en el mínimo de la entropía integral, correspondiendo ambas intersecciones al mismo valor de humedad. Al analizar sólo la curva de la entropía integral, se observa que en medida en que el polvo adsorbe moléculas de agua, la entropía disminuye a un mínimo (10.23 g y 4.82 g agua/100g sólidos secos para E-80 y SA, respectivamente). Este mínimo se considera como la condición de máxima estabilidad, en productos deshidratados, ya que es donde más ordenadas se encuentran las moléculas de agua con respecto al alimento (Beristain y Azuara, 1990; Dominguez *et al.*, 2007). Aunque el valor de la intersección es único, existe una zona en la cual la entropía integral varía ligeramente con la humedad. Esta zona o intervalo de mínima entropía integral es mayor en E-80 que SA. Además, los contenidos de humedad enmarcados en las Figuras 35 y 36, justifican termodinámicamente los contenidos de humedad estimados por el modelo de DW y la intersección en el exceso de trabajo superficial a 25°C. Se debe tener en cuenta que la intersección entre las entropías se presenta cuando la variación de la entropía integral con respecto a los moles adsorbido es cero. Por lo tanto, la segunda intersección en la Figura 36 (indicada por la flecha) se debe a un punto de inflexión de la entropía integral. Este punto representa el acomodamiento (no el más ordenado) de las moléculas de agua en los mesoporos, los cuales fueron formados por la agregación de partículas.

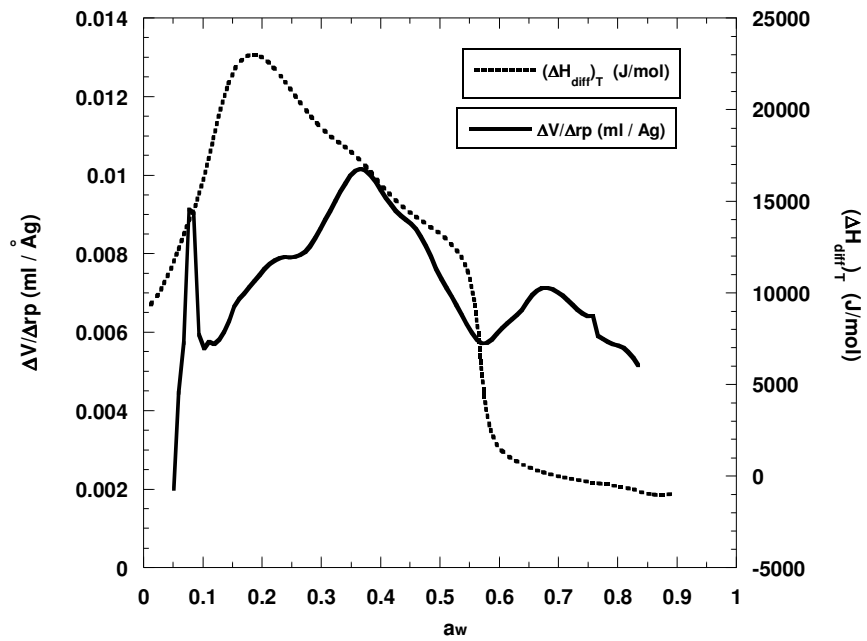


Figura 31. Cambio de $\Delta V/\Delta r_p$ y entalpía diferencial como función de a_w en E-80 a 25°C.

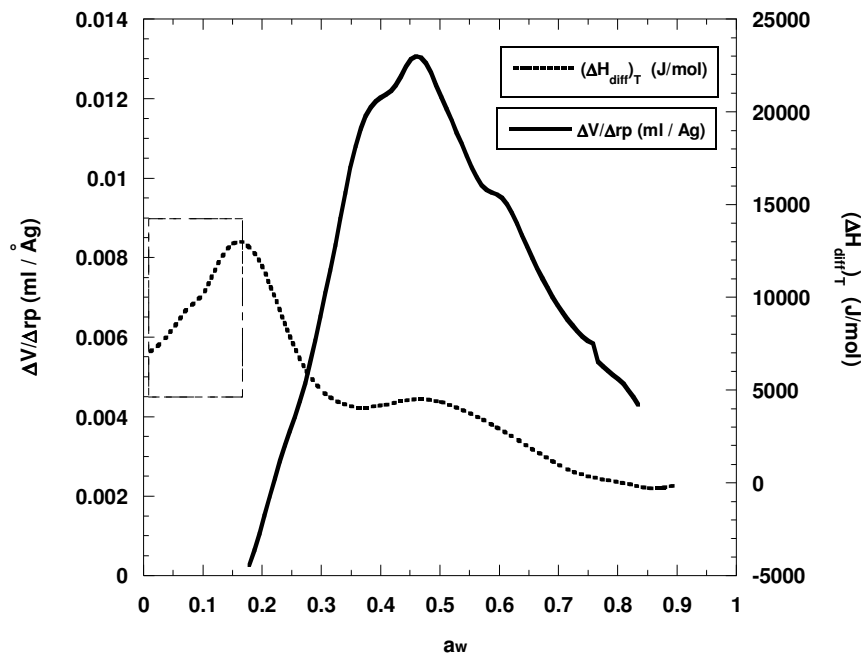


Figura 32. Cambio de $\Delta V/\Delta r_p$ y entalpía diferencial como función de a_w en SA a 25°C.

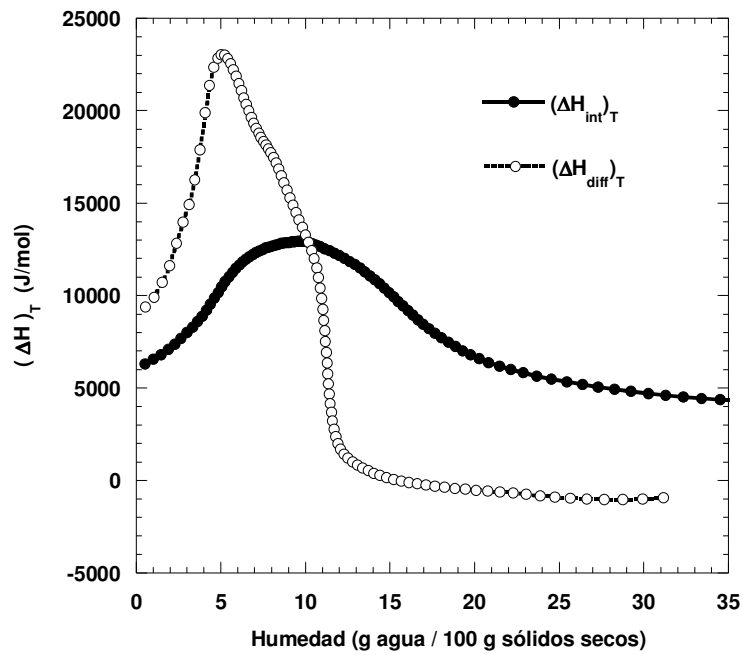


Figura 33. Cambio de la entalpía integral y diferencial como función del contenido de humedad en E-80 a 25°C.

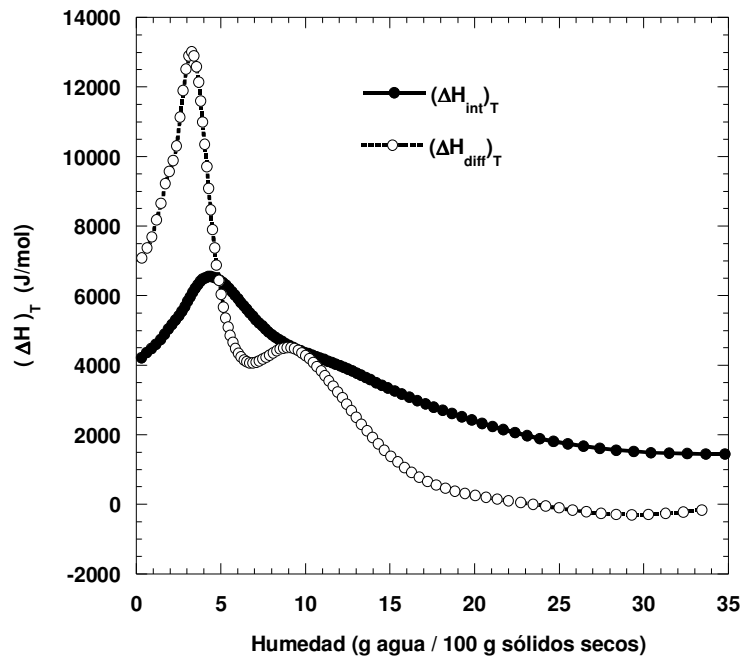


Figura 34. Cambio de la entalpía integral y diferencial como función del contenido de humedad en SA a 25°C.

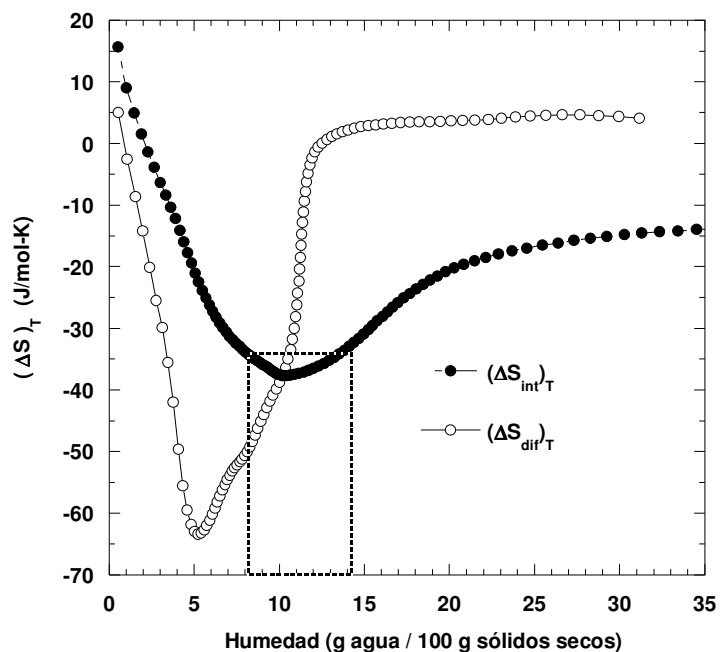


Figura 35. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en E-80 a 25°C.

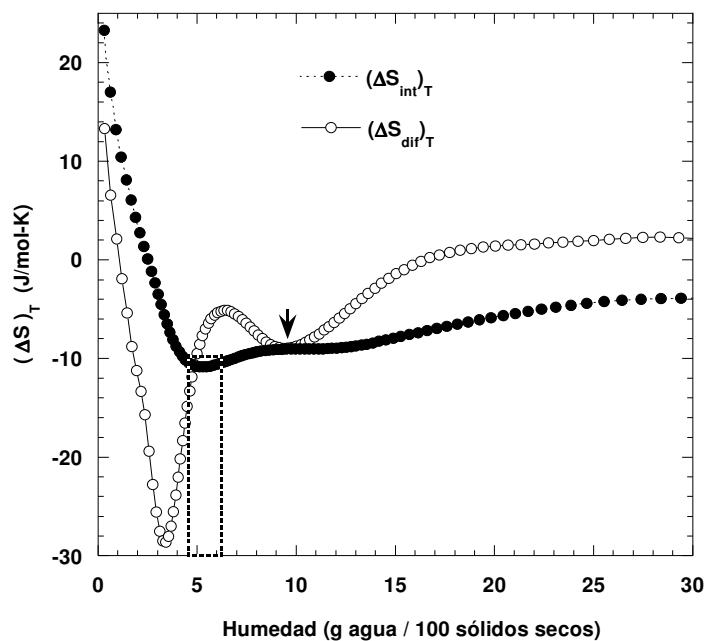


Figura 36. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en SA a 25°C.

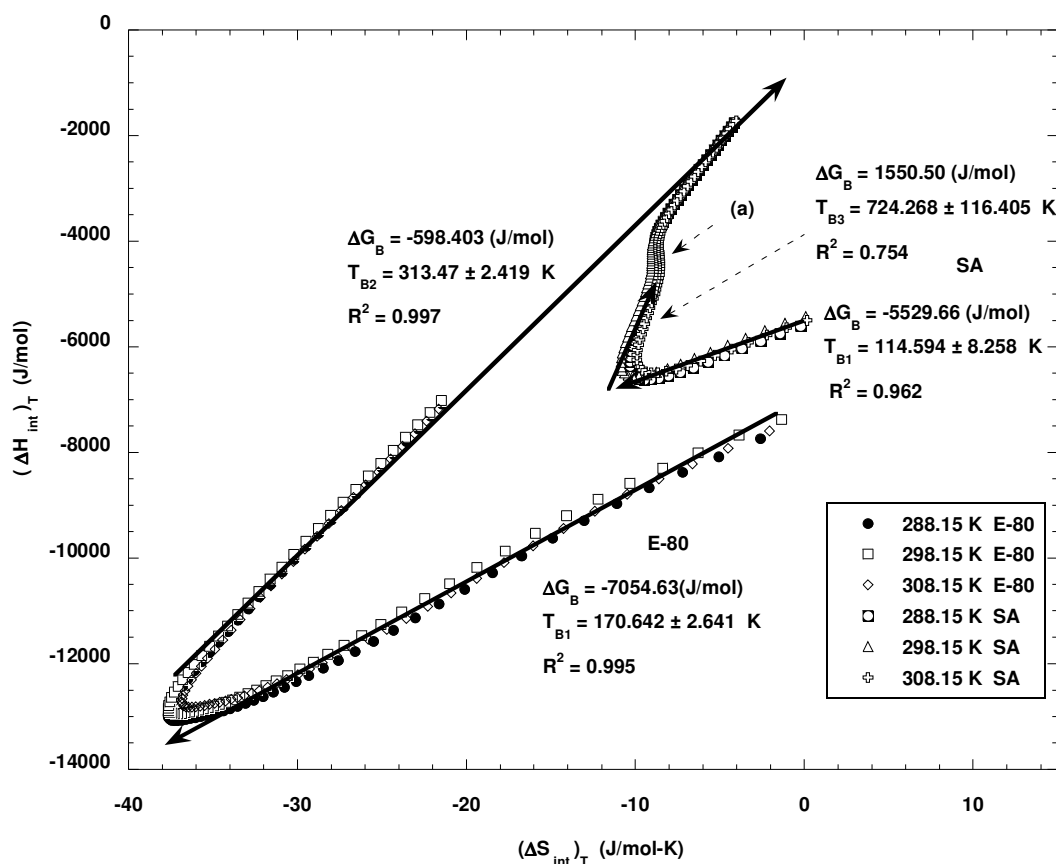


Figura 37. Compensación entalpía-entropía para la adsorción de agua en E-80 y SA.

La Figura 37 muestra la compensación entalpía-entropía (propiedades integrales) de E-80 y SA. La temperatura media armónica (T_{hm}) fue de 297.93 K y fue comparada con la T_B obtenida en cada pendiente. De acuerdo al criterio de Leffler (1955), si $T_B > T_{hm}$ entonces el mecanismo que controla el proceso, en este caso la adsorción de moléculas de agua, es entálpico; por otro lado, si $T_B < T_{hm}$ entonces el mecanismo de control es entrópico. Para asegurar que efectivamente existe una compensación entre las funciones termodinámicas, el parámetro calculado T_B se sometió a la prueba de Krug *et al.* (1976), el cual establece que un patrón de compensación existe sólo si la T_B es diferente de la T_{hm} . Si T_{hm} cae en el intervalo de confianza de T_B , entonces la distribución de las funciones termodinámicas en el plano $(\Delta H_{int})_T - (\Delta S_{int})_T$ es un reflejo de los errores

experimentales y no a factores propios del fenómeno. En la Figura 37 se puede observar que T_{hm} se encuentra fuera del intervalo de confianza para cada T_B calculada, lo que significa que efectivamente existe un fenómeno de compensación. La T_{B1} para E-80 y SA, indica que existe un mecanismo entrópico que controla el proceso de adsorción a bajos contenidos de humedad. Para E-80 la zona lineal fue más grande que SA, lo que muestra que los microporos y otras características nanométricas de la superficie de E-80, como nanoasperezas, tienen un efecto predominante en cómo se desarrolla la adsorción de moléculas de agua. Posteriormente se observa una tendencia más general para ambos polvos. La flecha más grande indica, aproximadamente, que existe una pendiente común para E-80 y SA y resulta ser $T_{B2} > T_{hm}$, indicando que las interacciones energéticas agua-agua y agua-adsorbente dominan el proceso de adsorción conforme se incrementa el contenido de humedad.

En la Figura 37, para SA, es posible observar una tercera pendiente casi 5/2 mayor que T_{hm} ($T_{B3} = 724.3 \pm 116$ K) que corresponde a un mecanismo entálpico. Este intervalo lineal, así como la zona señalada por "(a)", corresponde a las interacciones energéticas del agua en los espacios formados entre las partículas de polvo. La zona "(a)" muestra que en estos mesoporos, las interacciones energéticas pueden cambiar mientras que el arreglo configuracional de las moléculas de agua prácticamente es la misma.

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede apreciar que las funciones termodinámicas proveen de información importante acerca de los mecanismos que controlan la adsorción de agua. Si bien son funciones termodinámicas de sistemas macroscópicos, sí permiten evaluar el comportamiento de aquellas moléculas de agua que están interactuando con las estructuras nanométricas propias de las superficies de los materiales.

7.4. Función de agregación de agua y dinámica de sorción

7.4.1. Tendencia a formar agregados y su tamaño promedio.

La tendencia de las moléculas de agua a formar agregados pudo evaluarse mediante la función de Zimm y Lundberg (1956) en la Figura 38. La función G_{ww}/v_w permite interpretar en términos geométricos la probabilidad de que moléculas similares ocupen volúmenes adyacentes en el espacio. Si $G_{ww}/v_w = -1$, el sistema se comporta como una solución ideal; cuando $G_{ww}/v_w < -1$, significa que las moléculas tienden a segregarse; en cambio, cuando $G_{ww}/v_w > -1$, significa que las moléculas presentan una fuerte tendencia a formar agregados.

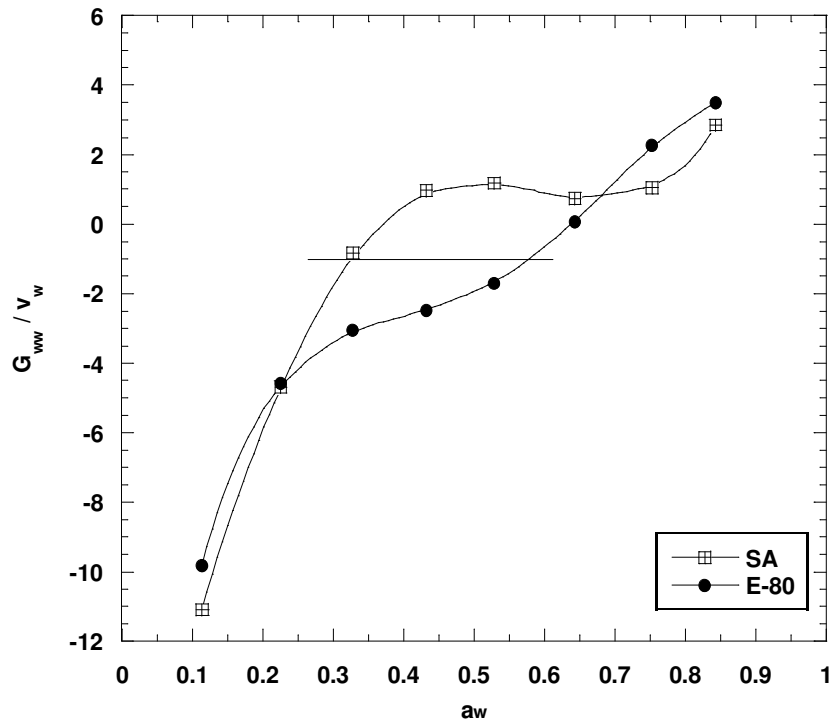


Figura 38. Tendencia de agregación de las moléculas de agua como función de la a_w en E-80 y SA a 25°C.

En la Figura 38 se observa que las moléculas de agua adsorbidas a bajas a_w , presentan una tendencia a estar separadas unas de otras. Para ambos polvos, alrededor de 0.1 a_w , las moléculas adsorbidas tienden a excluir a otras moléculas

casi 10 veces su propio volumen molecular. Esto se debe a que al inicio del proceso existe mucho espacio disponible de adsorción. Cuando el número de moléculas adsorbidas aumenta, el espacio entre las moléculas disminuye y la función G_{ww}/v_w tiende a incrementarse hasta menos uno (señalado por la línea horizontal). En este punto, las moléculas de agua adsorbidas excluyen a otras moléculas de agua sólo en su propio volumen molecular sin afectar su distribución. En SA la función $G_{ww}/v_w = -1$ se alcanza a $0.322 a_w$ (5.82 g agua / 100 g sólidos secos) mientras que en E-80 es de $0.576 a_w$ (13.04 g agua / 100 g sólidos secos). En este último caso, el hecho de que el comportamiento ideal del agua adsorbida se alcance a una mayor a_w ($0.576 a_w$), significa que las moléculas de agua encuentran más espacios tridimensionales (nanocavidades) donde acomodarse. Cabe mencionar que los contenidos de humedad observados cuando $G_{ww}/v_w = -1$ son similares a los estimados por el exceso de trabajo de superficie y mínima entropía integral.

Si bien la función G_{ww}/v_w sólo se refiere a la probabilidad de excluir a otras moléculas en términos entrópicos (acomodamiento), no se puede rechazar el predominio de interacciones energéticas que favorecen la formación de agregados moleculares. Por tal motivo, cuando $G_{ww}/v_w > -1$ las moléculas de agua tienen dificultades para excluir a otras moléculas en su propio volumen molecular, lo que provoca que las posibles exclusiones afecten de forma significativa la distribución de las mismas. Este efecto se percibe en las Figuras 35 y 36 con un aumento en la entropía configuracional de las moléculas.

La función G_{ww}/v_w se obtiene a partir de una función de distribución de pares moleculares, es decir, la probabilidad (en términos geométricos) de que las moléculas estén separadas unas de otras por cierto espacio (Zimm y Lundberg, 1956). Sin embargo, para una interpretación más precisa, es necesario aceptar que existe un complejo de factores entrópicos y energéticos que no pueden separarse, y los cuales favorecen o desfavorecen la proximidad entre moléculas. Los análisis termodinámicos, ya realizados, indican que efectivamente existen factores entrópicos, como la estructura porosa, que en un momento determinado

controlan la adsorción de agua; pero dicha estructura porosa, así como las características químicas del polvo también ejercen efectos energéticos que llegan a dominar el proceso de adsorción. Por lo tanto, es posible que la función de agregación o “cluster” derivado por Zimm y Lundberg (1956) también abarque consideraciones energéticas no detalladas de forma explícita. De hecho Lundberg (1972) concluyó que la función de agregación (G_{ww}/v_w) es una función de energía libre cuya función de partición no está separada en un producto de términos energéticos y configuracionales. Por tal motivo, es posible que la función G_{ww}/v_w permita interpretar el proceso de adsorción de agua en términos entrópicos (geométricos) y energéticos.

El número de moléculas de agua en exceso de la concentración promedio en el entorno específico de una molécula de agua ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y el tamaño promedio del agregado o “cluster” ($\phi_w G_{ww}/v_w + 1$) son cantidades derivadas de la función G_{ww}/v_w . En la Figura 39 se puede notar que cuando las moléculas tienen suficientes centros de adsorción, por ejemplo grupos hidrofílicos o nanocavidades; las moléculas adsorbidas presentan una tendencia a segregarse ($G_{ww}/v_w < 0$) y por tal motivo no se pueden formar agregados o cúmulos de moléculas que interactúen energéticamente entre sí ($\phi_w G_{ww}/v_w < 0$). Cuando $G_{ww}/v_w = -1$, las moléculas adsorbidas actúan de forma independiente unas de otras y es el punto donde existe un balance entre el dominio de las barreras físicas o nanocavidades en la superficie del polvo (factor entrópico) y el dominio de las interacciones energéticas agua-superficie y agua-agua (factor entálpico). En este punto, las moléculas todavía actúan de forma independiente y por tanto no es posible la formación de agregados ($\phi_w G_{ww}/v_w < 0$). En el caso de $G_{ww}/v_w > 0$, las interacciones energéticas comienzan a predominar y las moléculas tienden a agregarse, pero sin provocar un amontonamiento repentino de moléculas adsorbidas. Para que esto suceda, es necesario que las moléculas adsorbidas se encuentren en un estado energético que les permita actuar como núcleos de agregación. Dicho estado se representa con la línea horizontal en la Figura 39 donde $\phi_w G_{ww}/v_w = 0$. Cuando $\phi_w G_{ww}/v_w > 0$, por ejemplo +2, significa la presencia de un agregado o “cluster” de tres moléculas

de agua; dos moléculas en exceso sobre una molécula-núcleo. Por lo tanto, la cantidad $\phi_w G_{ww}/v_w$ es una concentración promedio de moléculas de agua alrededor de una molécula-núcleo de agregación.

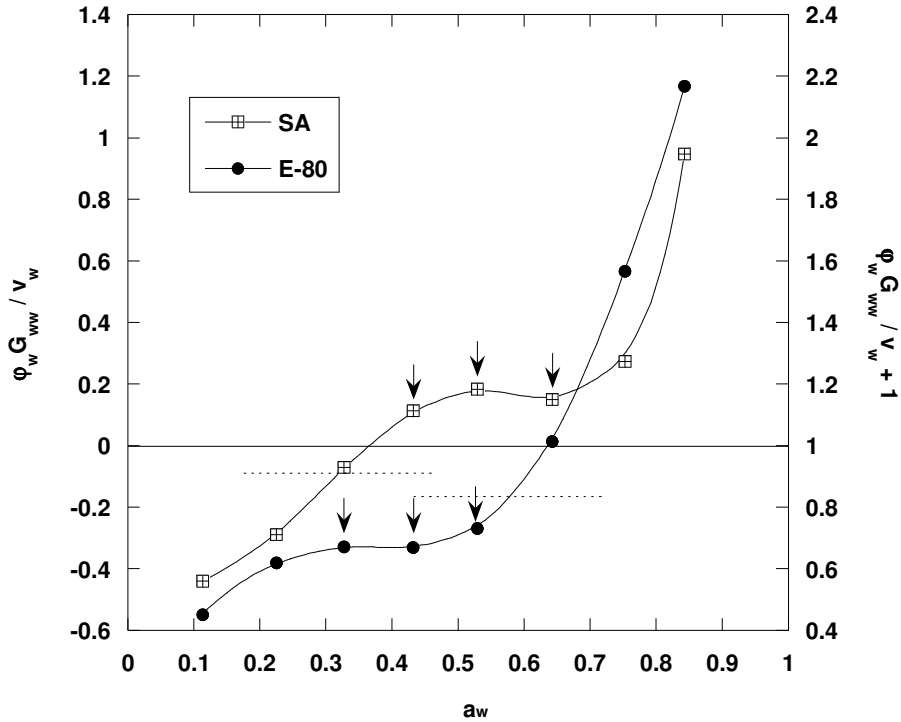


Figura 39. Número de moléculas de agua en exceso del entorno específico de una molécula de agua dada ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y el tamaño promedio del agregado o “cluster” ($\phi_w G_{ww}/v_w + 1$) como función de a_w . Las líneas punteadas indican el comportamiento ideal del agua adsorbida.

Por otro lado, las flechas en la Figura 39 indican una acumulación de moléculas por mecanismos diferentes. Para SA, la acumulación de moléculas es de tipo energética y favorece la formación de agregados (clusters). En tanto, para E-80 la acumulación es entrópica; es decir, si bien aún existe mucho espacio disponible de adsorción, existirán nanocavidades que han sido llenadas con moléculas de agua, pero a pesar de estar juntas, estas moléculas se comportan como si estuvieran separadas. De acuerdo a las Figuras 13 y 14, este comportamiento se presenta en nanocavidades intermedios entre microporos y mesoporos.

Se ha establecido en la teoría de adsorción, que en la superficie de un adsorbente existe un campo de fuerza denominado campo de potencial de adsorción. En un adsorbente cuya superficie no es plana, las distintas irregularidades en su superficie provoca que en ciertas zonas existan traslapes en el campo de potencial de adsorción. En microporos, por ejemplo, dichos campos se traslapan debido a la proximidad de las paredes del poro y esto provoca que la energía de interacción entre el sólido y las moléculas del adsorbato se incremente significativamente, de tal manera que la forma de la isoterma se distorsiona (como una meseta) a bajas presiones relativas (Gregg y Sing, 1982). Dubinin (1983) comentó que la energía de adsorción en los microporos es alta debido a la dispersión en los campos de fuerza establecidos por las paredes de los poros y dicha tendencia también puede observarse en poros intermedios entre microporos y mesoporos.

Con base en la explicación anterior, la acumulación de moléculas en E-80 es debido al atrapamiento de las mismas por los campos de potencial de adsorción, que en algunas zonas se traslapan debido a los espacios tridimensionales creados en la superficie del polvo (dimensión fractal mayor que SA). Las moléculas que han sido atrapadas y acumuladas en un nanoespacio de tamaño intermedio entre micro y mesoporo, presentarán una tendencia hacia la segregación ($G_{ww}/v_w < 0$) a pesar de encontrarse próximas. Cabe mencionar que aunque se observen altos calores de adsorción (Figuras 33 y 34), éstos son consecuencia de un mecanismo entrópico, es decir, debido a espacios tridimensionales o irregularidades en la superficie (Figura 15) que provocan el traslape de los campos de potencial de adsorción.

7.4.2. Dinámica de adsorción

En este trabajo de investigación, la gráfica $\ln(1-m_t/m_e)$ vs tiempo fue utilizada para examinar el mecanismo de adsorción de agua en E-80 y SA. Las Figuras 40 y 41 son ejemplos de las cinéticas de adsorción experimentales.

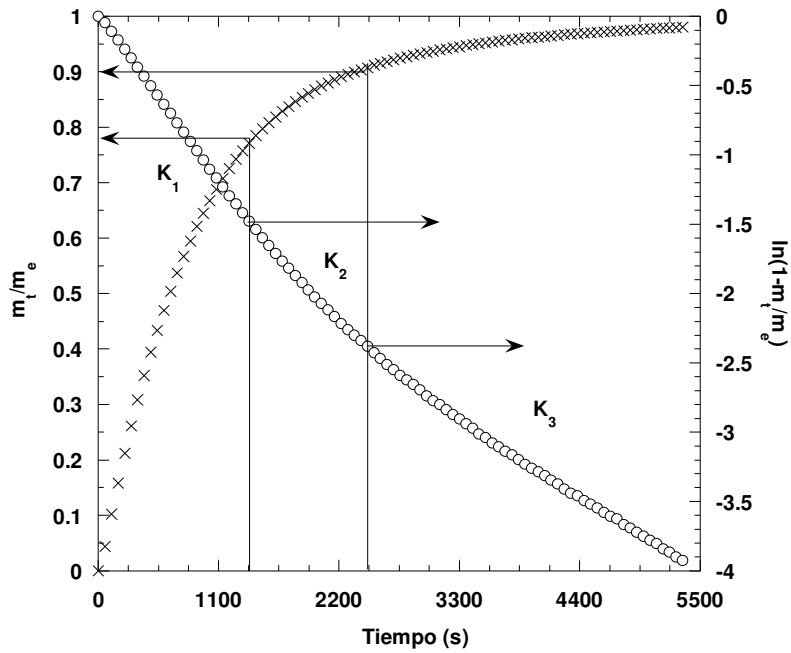


Figura 40. Cinética de adsorción de agua por E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ como función del tiempo a 25°C y 11.5% HR.

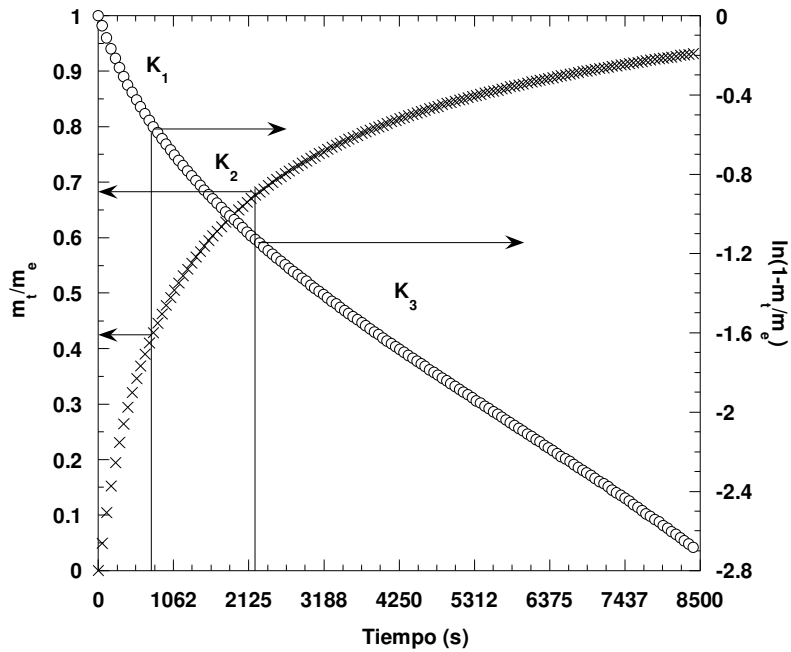


Figura 41. Cinética de adsorción de agua por SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ como función del tiempo a 25°C y 11.5% HR.

Las líneas verticales muestran el intervalo en tiempo y las horizontales indican la ganancia de agua así como su correspondiente valor en $\ln(1-m_t/m_e)$. La forma de las gráficas $\ln(1-m_t/m_e)$ vs tiempo indica que existe un mecanismo combinado entre la difusión Fickiana y el efecto de barrera que impone la boca del poro a la transferencia de masa (Reid y Thomas, 1999). Sin embargo, por motivos prácticos, se decidió evaluar las cinéticas de adsorción a partir de las pendientes en los intervalos lineales de la gráfica de acuerdo al modelo LDF (Cuadro 14).

Cuadro 14. Constantes cinéticas de adsorción de agua a 25°C calculadas a diferentes a_w .

a_w	Constante cinética de adsorción E-80 ($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$)			Constante cinética de adsorción SA ($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$)		
	K_1	K_2	K_3	K_1	K_2	K_3
0.115	10.93	8.38	5.23	6.51	3.84	2.43
0.234	7.71	5.01	3.04	3.70	2.17	1.39
0.329	5.64	3.96	2.85	2.02	1.16	0.82
0.443	5.94	-	-	1.20	-	-
0.536	9.67	13.99	20.05	2.08	3.31	-
0.654	8.24	7.09	-	4.65	-	-
0.765	3.52	2.09	-	3.32	1.93	1.20
0.846	0.73	0.46	0.36	1.05	0.64	-

Tal como observó Harding *et al.* (1998) el error de las constantes cinéticas, calculadas a partir del ajuste, fue mucho mejor que el $\pm 1\%$ del valor. El coeficiente de determinación (R^2) fue mayor al 0.995 en todos los casos.

Como puede observarse en el Cuadro 14, para algunas a_w sólo se pudo distinguir una o dos constantes de adsorción. En el caso de 0.846 a_w sólo pocos datos experimentales se obtuvieron debido a la lenta adsorción para ambos polvos. Lo anterior se explica en la sección 6.2.13.

Las Figuras 42 y 43 muestran las constantes cinéticas como función de a_w . A partir de éstas gráficas es posible observar ciertas relaciones entre la cinética de adsorción y algunas funciones termodinámicas y estructurales. Un análisis general de las Figuras permite notar que existen tres regiones distintas correspondientes a procesos específicos en el mecanismo de adsorción de agua. El inciso (a) señala la región donde existe la adsorción más rápida y la cual decrece hasta un mínimo entre 0.3 y 0.4 a_w . Posteriormente, inciso (b), se observa que con el incremento en a_w también se incrementa la adsorción alcanzando un máximo entre 0.5 y 0.6 a_w . Por último, en el inciso (c) se nota una disminución en la velocidad de adsorción conforme se incrementa la actividad de agua. Harding *et al.* (1998) observaron la misma tendencia en las constantes de adsorción de agua para carbones activados. Muller *et al.* (1996) concluyeron que la adsorción de agua depende de la distribución y concentración de los centros primarios de adsorción, por lo que dos mecanismos pueden ocurrir (Harding *et al.*, 1998):

- 1) Cuando la distancia entre los centros primarios de adsorción se encuentran lo suficientemente cerca de tal forma que las moléculas de agua se adsorben continuamente formando una película sobre la superficie del adsorbente, y eventualmente llenan los poros.
- 2) Cuando la distancia entre los centros primarios de adsorción es lo suficientemente grande de tal forma que las moléculas de agua se adsorben en estos sitios y se forma uno que otro agregado de moléculas, los cuales prácticamente se encuentran aislados.

La cinética de adsorción de SA y E-80 presentan la misma tendencia general, sin embargo los mecanismos de adsorción son diferentes.

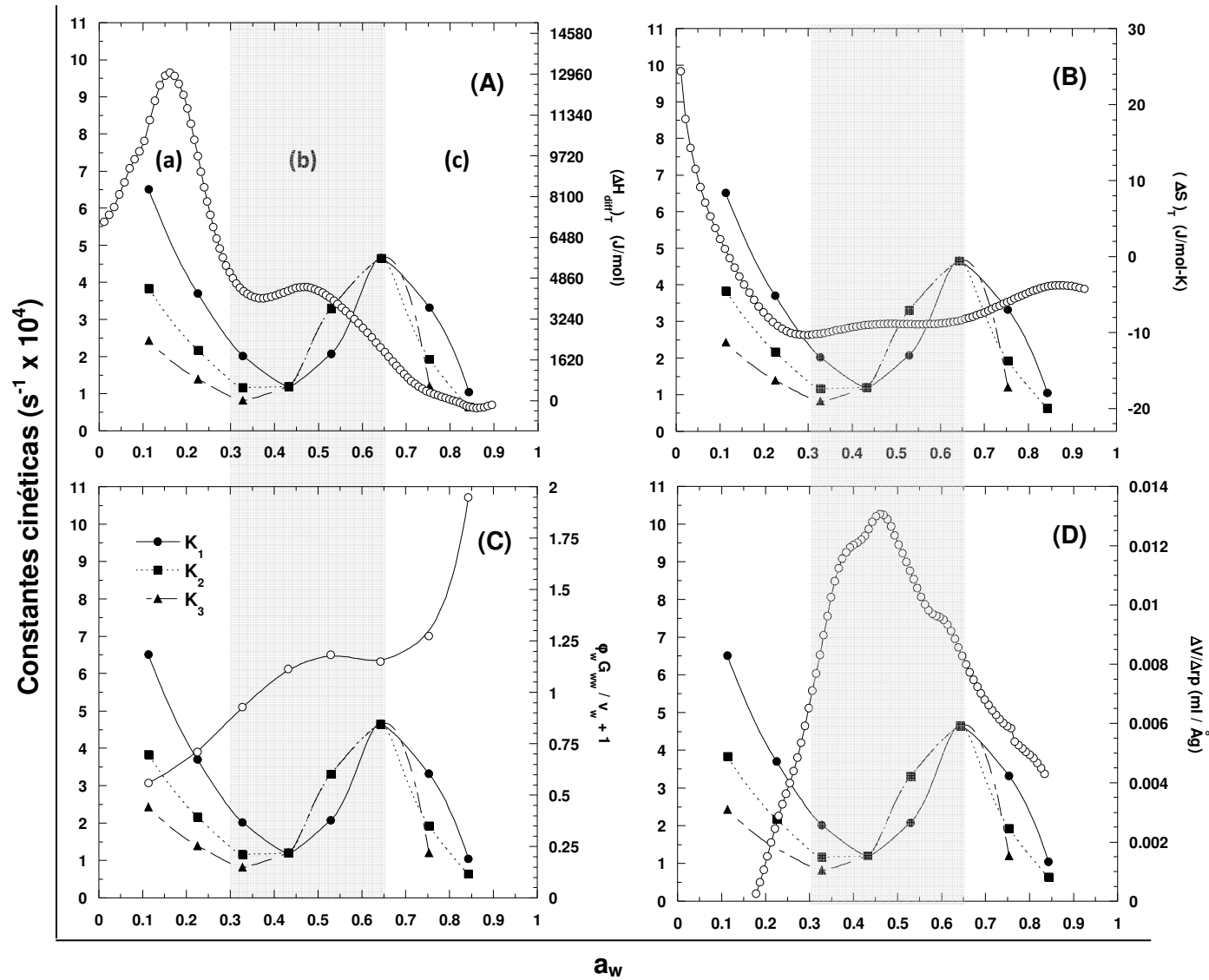


Figura 42. Constantes cinéticas para SA y su relación con la entalpía diferencial (A), entropía integral (B), tamaño del agregado (C) y distribución de poro (D).

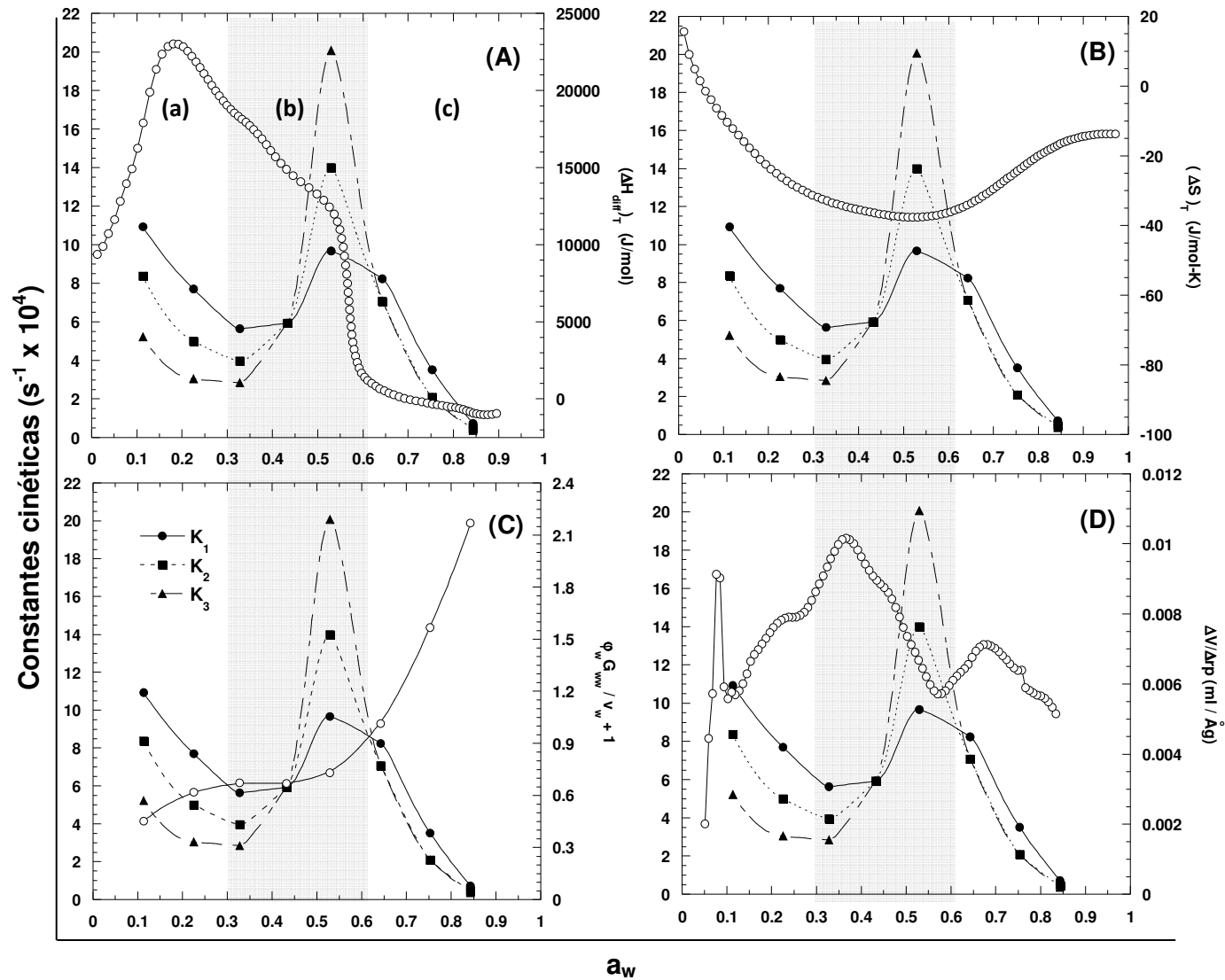


Figura 43. Constantes cinéticas para E-80 y su relación con la entalpía diferencial (A), entropía integral (B), tamaño del agregado (C) y distribución de poro (D).

De acuerdo a la Figura 42, el mecanismo de adsorción en SA es el siguiente: la distancia entre los centros primarios de adsorción se encuentran lo suficientemente cerca de tal forma que las moléculas de agua se adsorben continuamente formando una película sobre la superficie del adsorbente. En este caso, las moléculas de agua se adsorben en las escasas nanocavidades propias de la partícula, pero sobre todo la adsorción es en los grupos hidrofílicos que actúan como centros primarios de adsorción (altas constantes en el intervalo de 0-0.3 a_w). La interacción energética entre el agua y la superficie disminuye conforme se incrementa la a_w (Figura 42-A). De igual forma, el mejor acomodamiento de las moléculas de agua en la superficie de las partículas se presenta justo antes de 0.3 a_w (Figura 42-B). Conforme se incrementa a_w (intervalo de 0.3-0.6 a_w) se favorece la formación de puentes de hidrógeno entre las nuevas moléculas y la ya adsorbidas, de forma que se comienzan a formar los agregados moleculares (clusters) (Figura 42-C) que llenan y obstruyen la boca de los mesoporos formados por la agregación de partículas (Figura 42-D) (adsorción más lenta). El incremento en las constantes de adsorción (intervalo de 0.3-0.6 a_w) se debe a los efectos cooperativos entre los agregados moleculares y los sitios aún disponibles de adsorción (Muller *et al.*, 1996).

En el caso de E-80, el mecanismo de adsorción es diferente. Los centros primarios de adsorción son resultado de la combinación entre las nanocavidades de tamaño intermedio entre microporos y mesoporos, y los grupos hidrofílicos propios de la estructura de la sacarosa. Por tal motivo, en el intervalo de 0-0.3 a_w se observan constantes de adsorción más elevadas que las que presenta SA. En esta zona las energías de interacción entre las moléculas de agua y la estructura superficial del polvo también son elevadas (Figura 43-A). La estructura superficial abarca los aspectos químicos así como los estructurales (poros). Conforme se incrementa a_w (intervalo de 0.3-0.6 a_w) las moléculas de agua son adsorbidas por los nanoespacios, debido al traslape en el campo de potencial de adsorción por la proximidad de las paredes. Lo anterior puede ser entendido como efectos de barrera, es decir, factores entrópicos que dominan la adsorción de agua, por lo que el mejor acomodamiento de las mismas se presenta entre 0.5 y 0.6 a_w (Figura

43-B). Estrictamente hablando, en este punto no pueden existir agregados moleculares ya que las barreras físicas dificultan la interacción entre las moléculas de agua (tamaños de agregados menores que 1, Figura 43-C). Sin embargo, la acumulación de moléculas sí provoca un efecto estérico que pone resistencia a la ganancia de agua por parte de la estructura nanoporosa. Lo anterior se percibe por las bajas constantes de adsorción en la misma zona donde ocurre la acumulación de moléculas (Figura 43-C) en los nanoporos de tamaño máximo (Figura 43-D). El posterior incremento en las constantes de adsorción, al igual que SA, puede estar relacionado con los efectos cooperativos entre las moléculas de agua y la superficie de adsorción (Muller *et al.*, 1996).

Los efectos cooperativos que favorecen la adsorción de agua en SA y E-80, dependen de la ubicación del sitio de adsorción. Por ejemplo, cuando dos moléculas o agregados de agua están adsorbidas en sus respectivos sitios de adsorción, la distancia entre sí es consecuencia de la ubicación de esos sitios. La superficie o distancia que se crea entre las moléculas adsorbidas puede servir para la adsorción de nuevas moléculas de agua. Si la distancia es apropiada, las nuevas moléculas no se adsorberán directamente en la superficie, sino lo harán sobre y entre las moléculas ya adsorbidas formando puentes moleculares. Las simulaciones computacionales realizadas por Muller *et al.* (1996) demostraron que la adsorción de moléculas se incrementa cuando las moléculas o agregados pueden fácilmente formar los puentes moleculares. Estos autores también concluyeron que éste tipo de efecto cooperativo es único para el agua y es responsable de las peculiaridades observadas en la adsorción de agua.

Además del efecto cooperativo, también es probable que ocurra un efecto de bloqueo y desbloqueo de poro. Seri-Levy y Avnir (1993) simularon la adsorción de moléculas sobre superficies con diferentes grados de heterogeneidad, y observaron que en el transcurso de la adsorción, los poros pueden ser bloqueados por una acumulación de moléculas. En las Figuras 42 y 43 el bloqueo de poro puede ser observado en el mínimo de las constantes entre 0.3 y 0.4 a_w . Estos autores comentaron que cuando ocurre una acumulación de moléculas que

bloquean la boca de poro, pueden existir moléculas atrapadas dentro del poro con suficiente naturaleza dinámica. El movimiento de las moléculas atrapadas junto con el incremento de la presión relativa, así como las características superficiales y el calor de adsorción, afectan y provocan que se desarrollen periodos de bloqueo y desbloqueo de esos poros.

De acuerdo a la discusión anterior, es probable que el incremento en las constantes de adsorción en SA y E-80 en el intervalo de 0.4-0.6 a_w se deba a un desbloqueo de poro y efectos cooperativos entre las moléculas de agua.

Por otra parte, en ambos polvos, las constantes de adsorción después de 0.6 a_w tienden a disminuir, probablemente a un efecto combinado entre el colapso de la estructura porosa y la adsorción de multicapa.

Con respecto a las distintas constantes (K_1 , K_2 y K_3), Foley *et al.* (1997) observaron que a partir de la cinética de adsorción a una humedad relativa, era posible percibir tres constantes relacionadas con los procesos específicos en el mecanismo de adsorción de agua. De acuerdo al análisis de las cinéticas es probable que K_1 esté relacionada con el llenado de poros u ocupación de los grupos hidrofílicos en la superficie; K_2 representa la cinética de adsorción de nuevas moléculas de agua debido a los efectos cooperativos entre las moléculas ya adsorbidas; y K_3 , que corresponde a la parte final de la ganancia de agua, sea la cinética de adsorción de nuevas moléculas debido a que los arreglos estructurales entre las moléculas ya adsorbidas crean o descubran nuevos sitios disponibles de adsorción.

En las Figura 42 y 43, en el intervalo de 0-0.3 a_w , se puede observar que la adsorción de agua a cada a_w es controlada por tres mecanismos en conjunto. Primero es controlada por los grupos hidrofílicos (K_1 SA) y las nanocavidades (K_1 E-80) en la superficie de los polvos. Después de cierto tiempo, las moléculas adsorbidas comienzan a sufrir efectos cooperativos (K_2) y arreglos estructurales (K_3) que permiten la adsorción de nuevas moléculas de agua. En 0.443 a_w sólo un mecanismo controla la adsorción de agua en SA y E-80, y corresponde al llenado

de las nanocavidades, las cuales empiezan a sufrir el bloqueo de poro debido a la formación de agregados moleculares (SA, Figura 42-C) o acumulación de moléculas de agua (E-80, Figura 43-C).

En la zona gris de las Figuras 42 y 43, se presentan las diferencias más importantes entre los mecanismos de adsorción. En SA, el mejor acomodamiento de las moléculas sólo se presenta en la superficie de la partícula (alrededor de 0.3 a_w , Figura 42-B). Sin embargo, entre 0.4 y 0.6 a_w la adsorción de agua es controlada principalmente por los efectos cooperativos (K_2) entre los agregados moleculares (Figura 42-C) dentro de los mesoporos formados por la agregación de partículas. Con respecto a K_3 en SA, se puede notar que es la constante más baja de todas y es probable que indique que las estructuras de agua sobre las paredes de los poros no son significativas. Por otro lado, en E-80, los arreglos estructurales (K_3) de las moléculas de agua sobre las paredes de los poros alcanzan un máximo entre 0.5 y 0.6 a_w . Es interesante observar que en este punto se presenta el mejor acomodamiento de las moléculas de agua en los nanoespacios propios de la partícula (mínima entropía integral, Figura 43-B).

La relación entre los arreglos estructurales del agua en los nanoporos y la mínima entropía integral en E-80, puede ser comprendida si se consideran los distintos estudios acerca del comportamiento del agua confinada en espacios nanométricos. Hummer *et al.* (2001) estudiaron la dinámica molecular del agua en un confinamiento nanométrico y encontraron que en un nanotubo de carbono de diámetro cercano a 1 nm, las moléculas de agua entran en el nanoespacio de forma espontánea (efecto de llenado de poro). Para que esto ocurriera, las moléculas de agua perdieron un promedio de dos puentes de hidrógeno y una vez dentro del poro, las moléculas se arreglaron en una columna lineal de alrededor de cinco moléculas de agua (efecto cooperativo-estructural). Estos autores observaron que al reducir la interacción entre las moléculas de agua y las paredes del poro (carácter hidrofóbico) el transporte y vaciamiento del nanotubo se hacía mucho más rápido (Sanson y Biggin, 2001). Por otra parte, si los nanotubos de carbono (o nanoporos) contienen grupos hidrofílicos en las paredes internas,

estos atrapan moléculas e incrementan la viscosidad del fluido (Sealy, 2004). Marañón y Marañón (2003) evaluaron el arreglo de las moléculas de agua en nanotubos de carbono con paredes hidrofílicas e hidrofóbicas. En un nanotubo cuyo diámetro permite la entrada de varias moléculas, los investigadores pudieron notar que existe un arreglo estructural tetraédrico de las moléculas de agua. De igual forma Koga *et al.* (2001) comentaron que el agua dentro de los nanotubos pueden formar estructuras unidimensionales en arreglos de cuadrados, pentágonos y hexágonos.

Por lo tanto, los resultados experimentales discutidos hasta el momento, han demostrado que si bien dos materiales de interés alimentario pueden tener la misma composición química, el mecanismo de sorción de agua u otras moléculas puede ser completamente diferente si dichos materiales presentan diferencias en sus características nanométricas superficiales.

7.5. Estimación de M_{int} y a_{w-int} a partir de una isoterma de adsorción

La mínima entropía integral ha sido propuesta como un parámetro fundamental para estabilizar los alimentos deshidratados (Beristain y Azuara, 1990; Dominguez *et al.*, 2007). Por lo tanto, es de gran importancia la determinación de la humedad (M_{int}) y a_w (a_{w-int}) en la cual se encuentra el mínimo de la entropía integral. Sin embargo, para determinar ese parámetro termodinámico es necesario un mínimo de dos isotermas de adsorción, lo cual genera costos de material (casi siempre es destruido), espacio, equipo y sobre todo tiempo de equilibrio.

En esta sección se comparan las humedades y actividades de agua estimadas a partir de una isoterma de adsorción con los valores reales observados en la mínima entropía integral. En el Cuadro 15 se puede apreciar que no existe un indicador que estime exactamente los valores de la mínima entropía integral; sin embargo, el conjunto de éstos indicadores pueden ayudar a establecer el intervalo de humedad más apropiado para estabilizar un alimento deshidratado ya que la

mayoría de los estimados de M_{int} y a_{w-int} caen dentro de la zona de la mínima entropía integral.

Los estimados de M_{int} y a_{w-int} a partir del cruce entre la monocapa y multicapa (DW) tienden a salirse del intervalo marcado por la zona de la mínima entropía integral; sin embargo, es preferible considerarlos para establecer las condiciones de humedad y a_w necesarias para estabilizar un alimento deshidratado.

Cuadro 15. Valores de M_{int} y a_{w-int} estimados a 25°C y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral para SA y E-80.

Indicador	Temperatura 25°C			
	E-80		SA	
	M_{int}	a_{w-int}	M_{int}	a_{w-int}
Sitios primarios totales de adsorción (DW)	11.90	0.529	6.88	0.369
Cruce entre la monocapa y multicapa (DW)	15.10	0.645	3.06	0.147
Exceso de trabajo superficial (Φ)	12.73	0.563	5.30	0.289
Tendencia a formar agregados ($G_{ww}/v_w = -1$)	13.04	0.576	5.82	0.322
Mínima entropía integral				
Cruce entre las entropías ΔS_{dif} y ΔS_{int}	10.23	0.454	4.82	0.262
Intervalo de Humedad	8 - 14		4.5 - 6.22	
Intervalo de a_w a 25°C	0.346 - 0.611		0.242 - 0.338	

Los resultados de los estudios de adsorción de agua de los polvos de sacarosa-calcio, demostraron que es posible estimar aproximadamente, a una temperatura las condiciones de estabilidad (humedad relativa y contenido de humedad) similares a las que provee la mínima entropía integral del agua adsorbida. Las herramientas y análisis para tal propósito son:

- 1) Análisis de adsorción: el modelo de D'Arcy y Watt (1970) permite evaluar los diferentes procesos de adsorción. El indicador en este caso es la cantidad de agua adsorbida en todos los sitios primarios de adsorción y/o el cruce entre la adsorción de monocapa y multicapa.

- 2) Exceso de trabajo superficial: las interacciones agua-adsorbente y aspectos estructurales afectan el exceso de trabajo superficial. El indicador es el cruce entre los componentes (componente A y B en SA y E-80).
- 3) Tendencia de agregación de las moléculas: cuando G_{ww}/V_w es igual a menos uno, el sistema se comporta como una solución ideal. El indicador es la a_w y/o el contenido de humedad donde se observa tal comportamiento.

Los indicadores anteriores son propuestos a partir del estudio de adsorción de materiales con la misma composición química, pero diferentes características nanométricas; las cuales ocasionan diferentes comportamientos en la adsorción de agua.

7.6. Análisis del alginato de calcio como agente de nanoestructuración

El análisis del alginato como agente de nanoestructuración se llevo a cabo al evaluar sus propiedades de adsorción de agua por medio de las herramientas analíticas ya establecidas para los polvos sacarosa-calcio. Asimismo, se produjeron rebanadas deshidratadas de kiwi impregnada con partículas de alginato de calcio ($kiwi_{AC}$) y se evaluaron sus propiedades de adsorción de humedad, los resultado de $kiwi_{AC}$ son discutidos en la sección 7.7.

Las isotermas de adsorción de agua, para las partículas deshidratadas de alginato de calcio (AC), fueron obtenidas con el método estático que utiliza soluciones saturadas de sal (Lang *et al.*, 1981) y los puntos en equilibrio fueron determinados por triplicado. Cabe mencionar que se observaron ciertas dificultades experimentales ya que los polvos adsorben grandes cantidades de agua y requieren más de un mes en alcanzar el equilibrio. Esta y algunas cuestiones técnicas permitieron determinar sólo las isotermas de adsorción a 25 y 35°C. Si bien es un número pequeño, resulta suficiente para evaluar las propiedades termodinámicas de las moléculas adsorbidas (Hill *et al.*, 1951).

7.6.1. Análisis del proceso de adsorción en partículas de alginato de calcio

Las Figuras 44 y 45 muestran el análisis de adsorción de AC a cada temperatura utilizando el modelo de D'Arcy y Watt (1970). Los parámetros calculados con el modelo de D'Arcy y Watt (1970) se reportan en el Cuadro 16. De acuerdo a los resultados, con forme se incrementa la temperatura se presenta una disminución en la cantidad de agua adsorbida en los sitios primarios de adsorción (K'_a y C_{DW}), y al mismo tiempo se incrementa ligeramente la adsorción en los sitios secundarios (K'_b). Es interesante notar que a diferencia de los polvos de sacarosa-calcio, en AC existe una gran cantidad de sitios primarios débiles (C_{DW}), más del doble que los sitios de alta energía (K'_a). Las Figuras 44 y 45 muestran que a 25°C los sitios de mayor energía ("Monocapa-Fuerte") dominan la adsorción hasta 0.25 a_w , mientras que a 35°C el dominio es hasta 0.35 a_w . Posteriormente, la adsorción es controlada por los sitios primarios débiles asociados a la formación de monocapa ("Monocapa-Débil").

Cuadro 16. Parámetros calculados con el modelo de DW para alginato de calcio (AC) a 25 y 35°C.

Parámetro	25°C	35°C
K'_a	11.981	10.662
k_a	7.517	12.552
K'_b	1.254	1.430
k_b	1.051	1.104
C_{DW}	31.812	23.371
P(%)	0.997	0.845
R^2	0.999	0.999

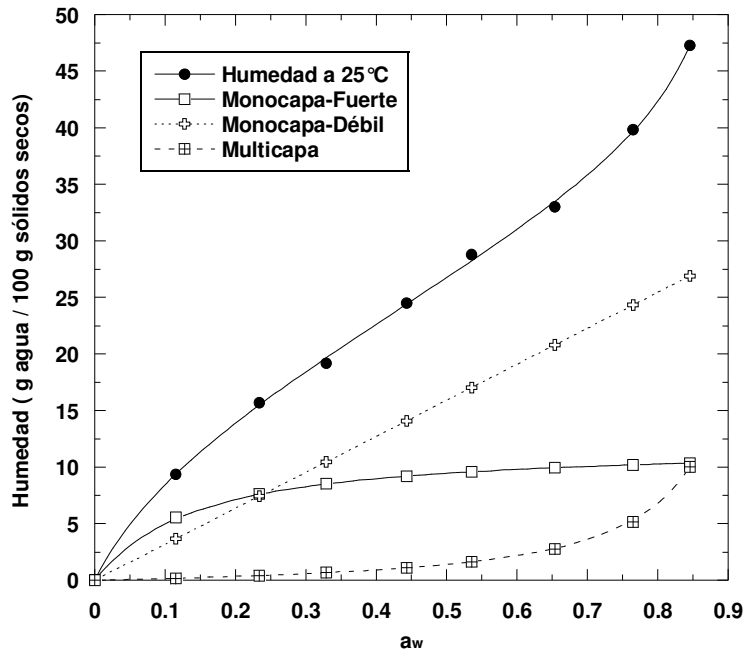


Figura 44. Isotherma de adsorción de alginato de calcio y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25 °C.

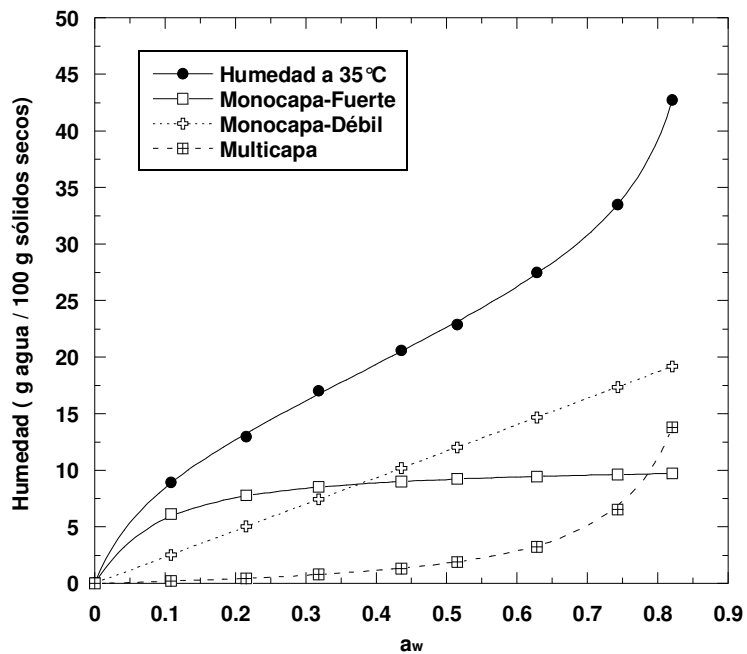


Figura 45. Isotherma de adsorción de alginato de calcio y representación de los diferentes procesos de adsorción a 35 °C.

De acuerdo a los indicadores que han sido propuestos en la sección 7.5, el cruce en la adsorción de agua entre los sitios primarios de alta energía (“Monocapa-Fuerte”, no sólo monocapa sino también grupos hidrofílicos y nanocavidades) y “Multicapa”, se presenta aproximadamente alrededor de 0.8 a_w (0.847 a_w a 25°C y 0.785 a_w a 35°C). Esto significa que es posible que el proceso de adsorción en AC es controlado prácticamente por factores de barrera, los cuales son factibles si se considera que la estructura del alginato reticulado con iones calcio consiste principalmente de asociaciones de cadenas en las cuales el agua se encuentra alojada (Braccini y Pérez, 2001).

Las Figuras 46 y 47 describen la DTP de AC como función del radio de poro promedio (Å) y actividad de agua (a_w) a 25°C. Como puede observarse, el volumen de los mesoporos en AC es casi cuatro veces mayor al observado en los polvos de sacarosa-calcio. También se aprecia que el máximo en el tamaño de poro intermedio entre microporos y mesoporos se presenta antes de 0.3 a_w . Lo anterior es importante ya que es una evidencia de que los polvos de alginato de calcio son estructuras nanoporosas, una combinación de microporos y mesoporos, que pueden ser explotados como adsorbentes de aromas, moléculas reactivas o como agentes de nanoestructuración, lo cual será discutido más adelante. Las gráficas $n-t$ y χ para la determinación del área superficial de AC se presentan en la Figura 48 y las áreas calculadas por ambos métodos fueron similares, 867.8 m^2/g por la teoría χ y 811.9 por la curva t (pendientes: 0.0081109 $\text{mol}/\text{g}\chi$ y 0.042802 mol/nm , respectivamente; ambas con una $R^2 = 0.998$).

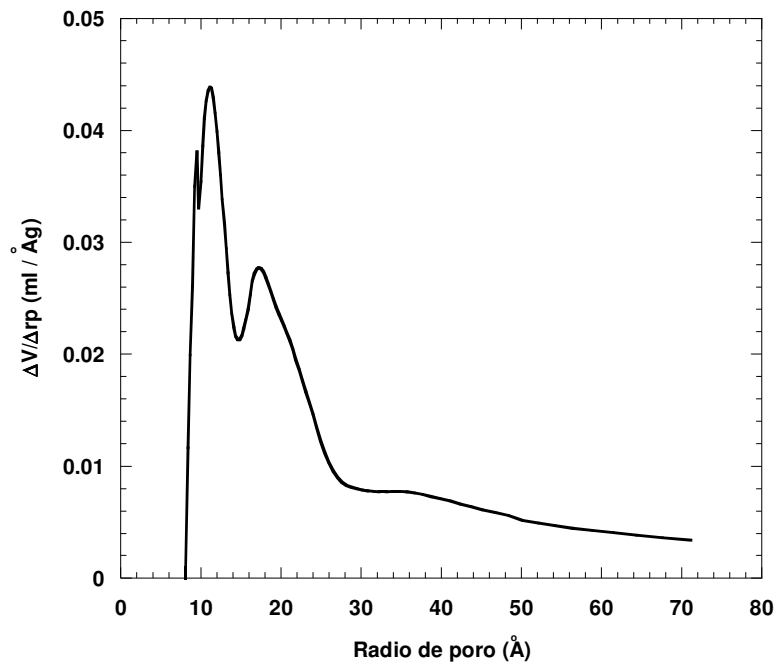


Figura 46. Distribución del tamaño de mesoporos en AC como función del radio del poro promedio a 25°C.

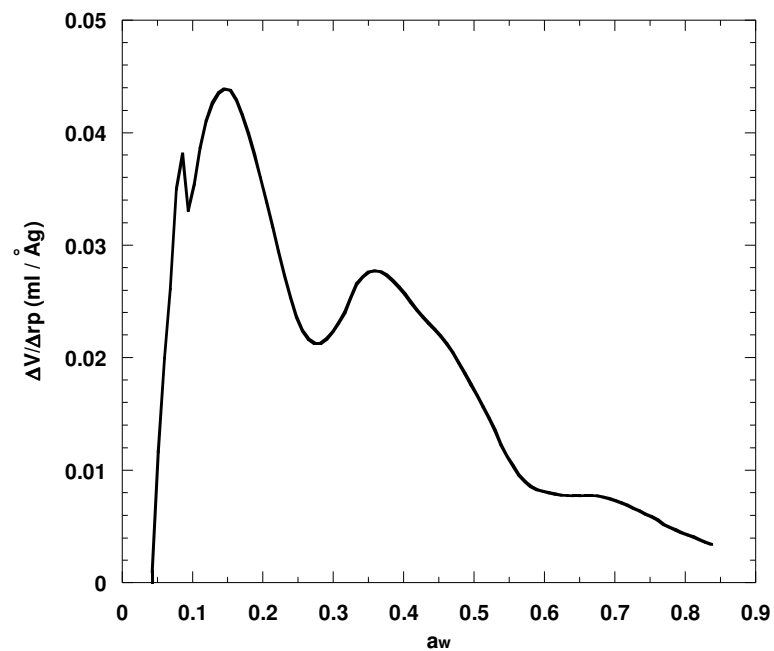


Figura 47. Distribución del tamaño de mesoporos en AC como función de a_w a 25°C.

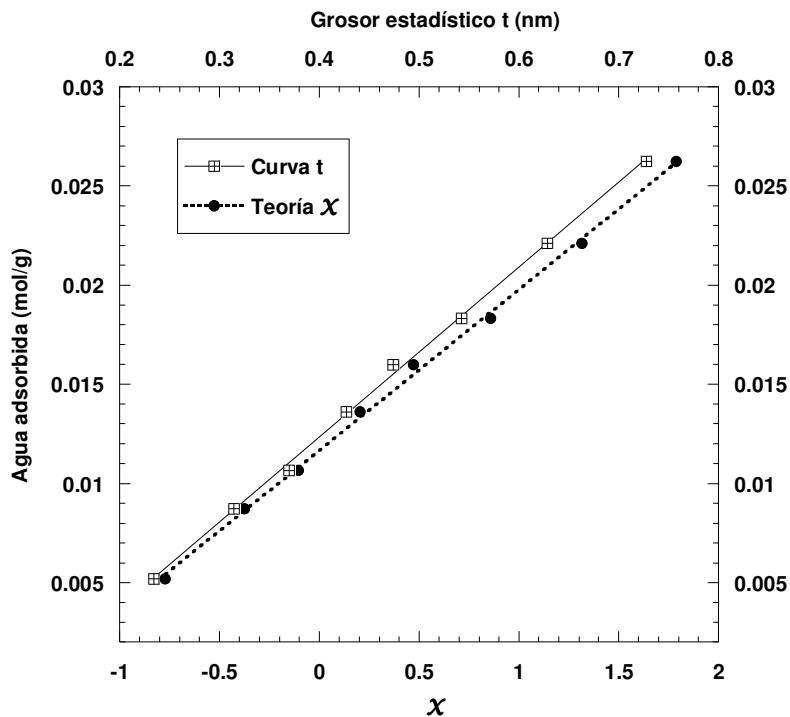


Figura 48. Gráfica n-t y X para la determinación del área superficial a 25°C.

7.6.2. Función y tamaño de los agregados de agua en alginato de calcio

La Figura 49 muestra la tendencia de las moléculas de agua a formar agregados en la estructura superficial de AC. Se observa que a 0.1 a_w las moléculas de agua tienden a excluir a otras moléculas alrededor de siete veces su propio volumen molecular, debido a que existe mucho espacio disponible de adsorción y/o efectos de traslape del potencial de adsorción por la proximidad de las paredes. Cuando el número de moléculas adsorbidas se incrementa, el espacio entre ellas disminuye y la función G_{ww}/v_w tiende a incrementarse. El comportamiento ideal del agua adsorbida ($G_{ww}/v_w = -1$) se presenta en 0.744 a_w a 25°C y 0.673 a_w a 35°C, los cuales son propuestos a ser similares a las obtenidas por la mínima entropía integral.

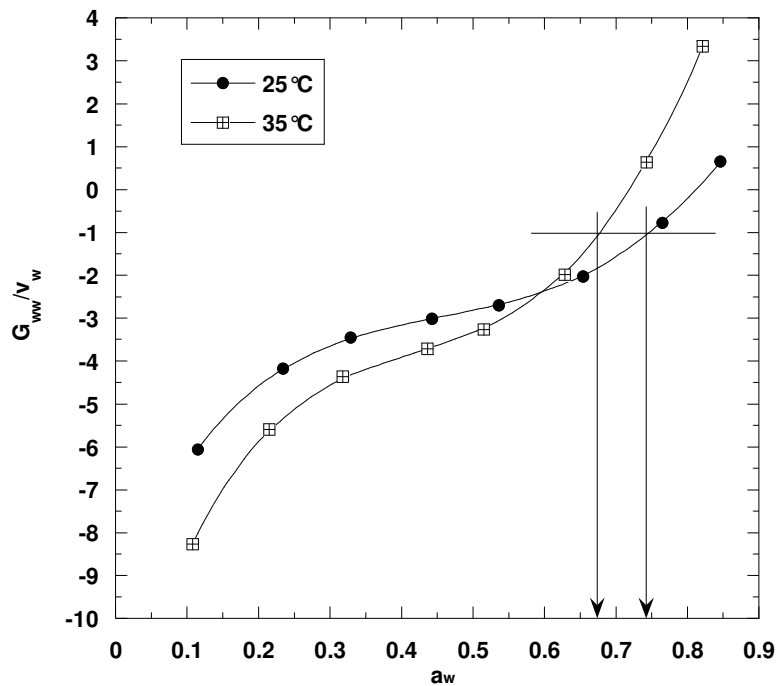


Figura 49. Tendencia de agregación de las moléculas de agua en alginato de calcio (AC) como función de a_w a 25 y 35°C.

Por otra parte, la heterogeneidad de la superficie de AC no fue posible evaluarla con la metodología de Neimark (1992), ya que provee una dimensión fractal ligeramente superior a tres. Lo anterior no tiene significado físico y sólo indica que es necesaria otra metodología para calcular la dimensión fractal de superficie. Sin embargo, el hecho de que se estimen valores cercanos a tres, muestra que dicha sobre estimación es producto de acumulaciones excesivas de moléculas de agua dentro de los nanoespacios en las partículas de AC. La Figura 50 muestra una meseta en $\phi_w G_{ww}/V_w$ en el intervalo de 0.1 a 0.55 a_w , indicando que la acumulación de moléculas se inicia desde bajas actividades de agua. A 25°C se percibe una disminución en $\phi_w G_{ww}/V_w$ (indicado por las flechas), lo que probablemente se deba a que el agua adsorbida inicialmente tiende a distribuirse en la estructura porosa de la partícula (Figura 47).

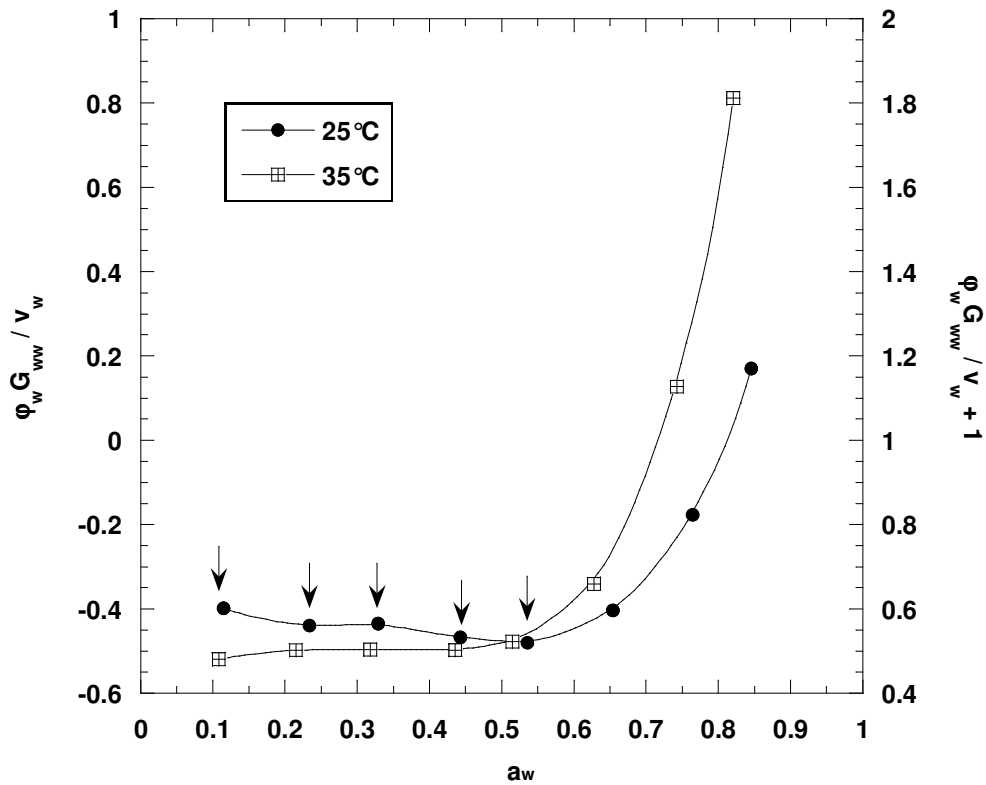


Figura 50. Número de moléculas en exceso ($\phi_w G_{ww}/v_w$) y tamaño promedio del agregado o “cluster” ($\phi_w G_{ww}/v_w + 1$) como función de a_w .

7.6.3. Análisis termodinámico del agua en alginato de calcio

7.6.3.1. Exceso de trabajo superficial en alginato de calcio

Para la evaluación del exceso de trabajo superficial como indicador de la estabilidad, en este caso del alginato de calcio (AC), fue necesario analizar los componentes estructurales a 25 y 35°C (Figura 51). La razón de graficar los componentes estructurales es la siguiente: de acuerdo al análisis de D’Arcy y Watt (1970) y la tendencia de agregación (G_{ww}/v_w), se puede percibir que la adsorción de agua en AC prácticamente es controlada por un mecanismo de adsorción; esto puede ocasionar que en la gráfica del exceso de trabajo superficial (Φ) sea difícil distinguir los diferentes efectos energéticos entre las moléculas de agua y la

estructura superficial del adsorbente (Figura 52 y 53). Los parámetros calculados a partir de los componentes estructurales se presentan en el Cuadro 17.

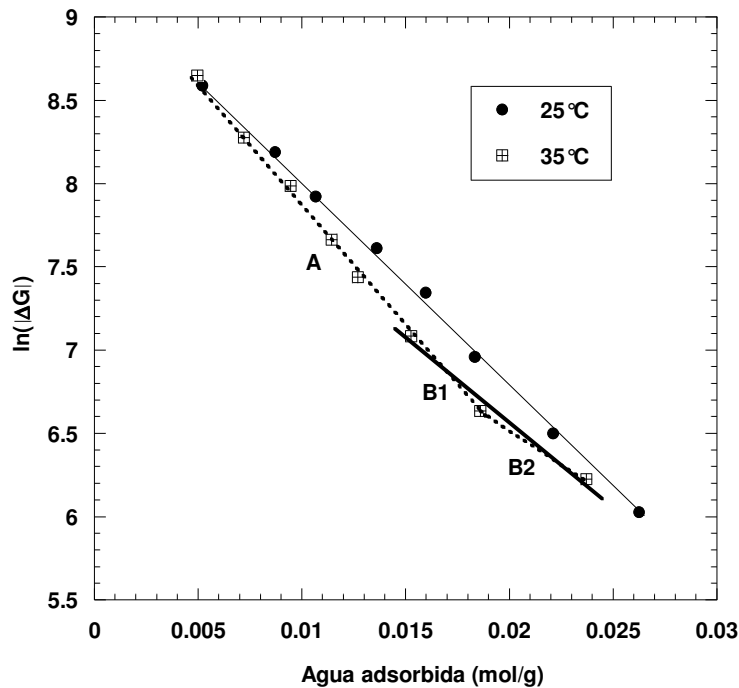


Figura 51. Gráfica del componente estructural del exceso de trabajo superficial en alginato de calcio a 25 y 35°C.

Cuadro 17. Parámetros calculados a partir de los componentes estructurales del exceso de trabajo superficial en alginato de calcio a 25 y 35°C.

Temperatura (°C)	Componente	ΔG (J/mol)	n (mol/g)	R^2
25	Único	-10420.184	0.008123	0.998
	A	-11656.276	0.006738	0.998
35	B1	-5224.425	0.010030	0.978
	B2	-3362.365	0.012514	1.0

En la Figura 51 se puede observar que a 25°C sólo fue posible distinguir un componente estructural del exceso de trabajo superficial, el cual está relacionado

con la interacción agua-superficie (Componente A). Cuando se compara el exceso de trabajo superficial completo ($\Phi=n\Delta G$) con su componente en la Figura 52, se aprecia que sólo un tipo de interacción agua-superficie domina la adsorción de agua. El mínimo en Φ indica la cantidad de agua con las máximas interacciones agua-superficie y se asocia con la formación de monocapa. Es necesario recordar que, de acuerdo a lo discutido en la sección 7.3.1, cuando se trata de un material nanoporoso el área superficial calculada a partir de este valor de monocapa no es muy precisa. Por otra parte, en la Figura 51, a 35°C es posible distinguir dos rectas. La más grande (A) abarca siete puntos experimentales y está asociada con la monocapa (Figura 53). La segunda recta (B), relacionada con aspectos estructurales (Adolphs y Setzer, 1998), es más difícil de evaluar ya que son pocos datos y puede variar entre tres (B1) o dos puntos experimentales (B2). Los componentes en las Figuras 52 y 53 fueron reproducidos utilizando los parámetros reportados en el Cuadro 17. En la Figura 53 se observa que el cruce entre el componente A y los posibles componentes B se encuentra entre 29 y 34 g de agua / 100 g sólidos secos, lo que corresponde a un intervalo de 0.679-0.760 a_w .

Los resultados anteriores muestran las dificultades que pueden presentarse al utilizar el exceso de trabajo superficial y sus componentes para estimar M_{int} y a_{w-int} . Cuando la adsorción de agua en la superficie del material es controlada, en su mayoría, por un mecanismo de adsorción, entonces sólo un componente del exceso de trabajo superficial puede ser evaluado y no será posible estimar M_{int} y/o a_{w-int} . Por otra parte el número de puntos experimentales es decisivo para determinar el cruce entre los diferentes componentes estructurales y estimar apropiadamente los parámetros de interés.

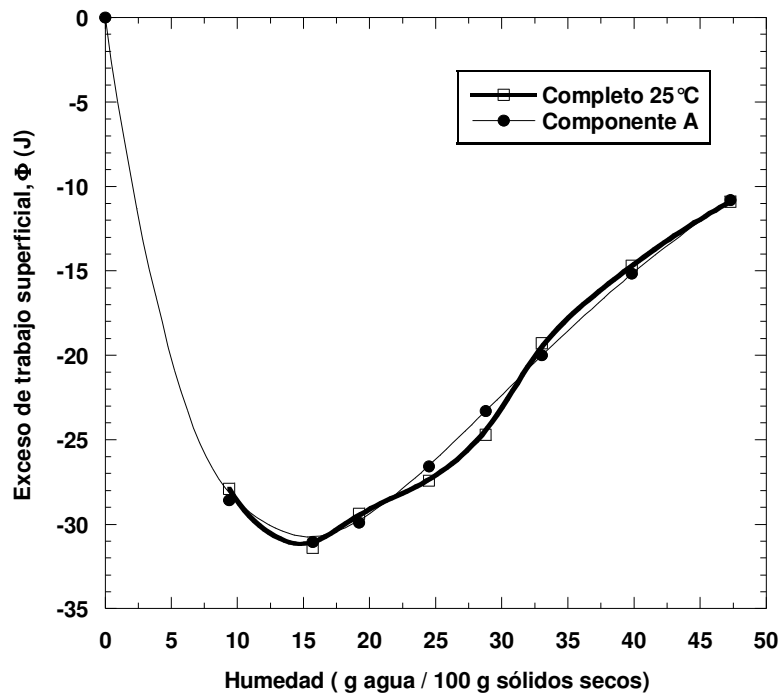


Figura 52. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en AC a 25°C.

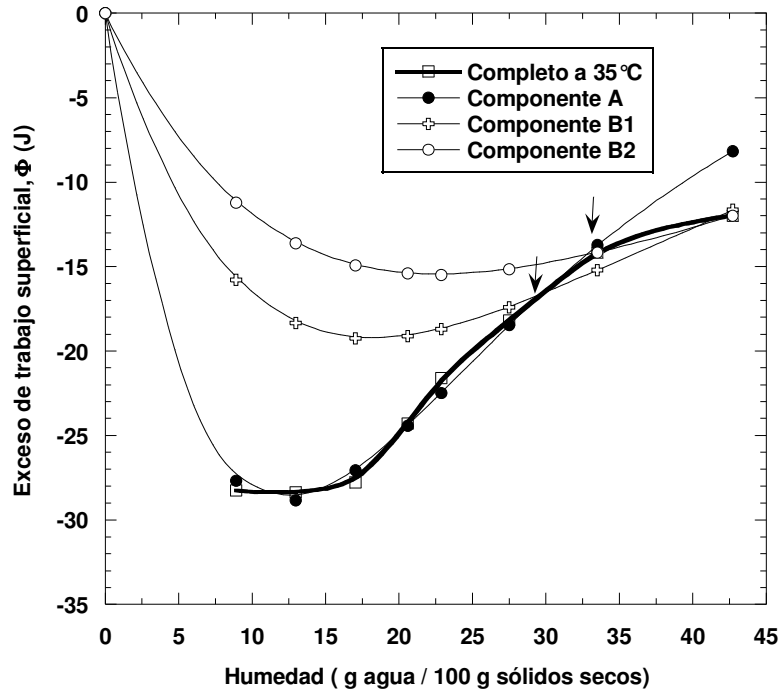


Figura 53. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en AC a 35°C.

7.6.3.2. Propiedades termodinámicas del agua adsorbida en alginato de calcio

El modelo de DW representó apropiadamente los puntos de adsorción en todo el intervalo de a_w . Sin embargo, para evaluar las propiedades termodinámicas, se decidió utilizar la función de Stineman para generar una curva con la misma tendencia que presentan los puntos experimentales. La Figura 54 muestra la interacción de las moléculas de agua con la estructura superficial de AC.

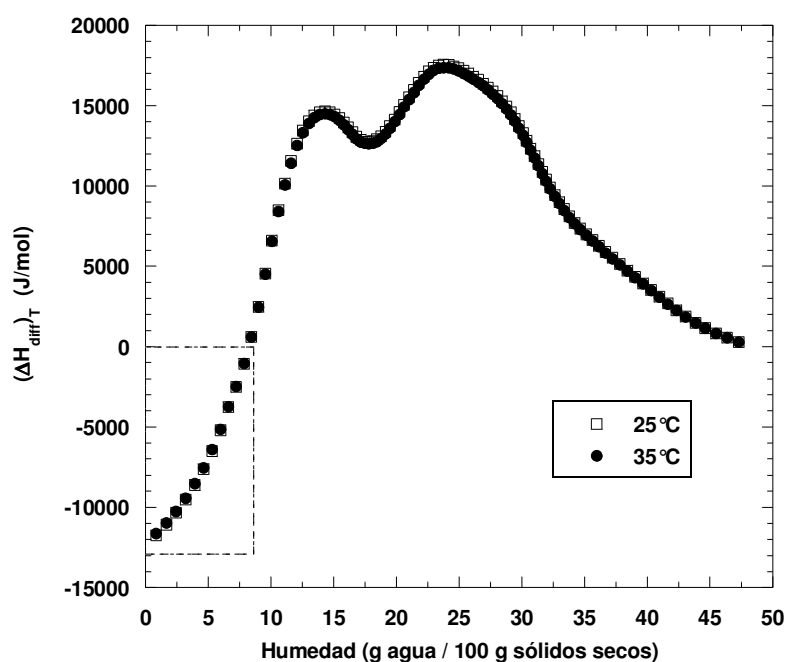


Figura 54. Cambio de entalpía diferencial del agua adsorbida sobre AC como función del contenido de humedad.

El recuadro en la Figura 54 muestra un efecto de algún proceso endotérmico, contrario al calor de adsorción el cual se sabe que es un proceso exotérmico. Beristain *et al.* (1996) explican que éste tipo de comportamiento puede observarse cuando el mecanismo entrópico controla el proceso de adsorción, debido a que las interacciones entre las moléculas de agua y el material alimenticio es restringido principalmente por factores estructurales externos, los cuales son independientes de la afinidad iónica o polar entre las moléculas de agua y la matriz del alimento.

Posteriormente, al incrementarse el contenido de humedad, las moléculas de agua tienen acceso a sitios de mayor energía de interacción, debido a la estructura nanoporosa de AC. La Figura 55 muestra la entalpía diferencial y $\Delta V/\Delta r_p$ como función de a_w a 25°C.

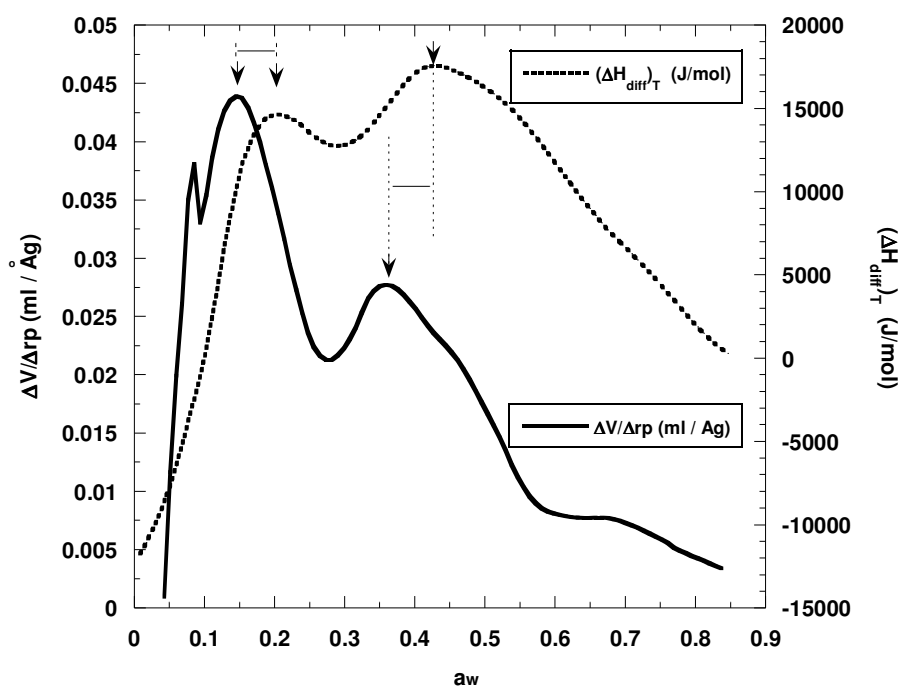


Figura 55. Cambio de $\Delta V/\Delta r_p$ y entalpía diferencial como función de a_w en AC a 25°C.

La entalpía diferencial describe las interacciones entre las moléculas de agua y la superficie del material conforme se adsorben nuevas moléculas. Por lo tanto, debe existir una relación entre la entalpía diferencial y la estructura porosa del adsorbente. La Figura 55 muestra que la tendencia de la entalpía diferencial depende de las características nanoporosas del material. Los picos máximos en DTP muestran un desfase constante hacia la izquierda de los picos máximos de la entalpía diferencial. El desfase es debido a la falta de una curva-t exclusiva de este tipo de materiales, por lo que las distribuciones de tamaño de mesoporos (DTP) analizados en este trabajo de investigación sólo son aproximaciones.

En la Figura 56 se muestra la variación de la entropía diferencial e integral para las partículas de alginato de calcio a 25°C. Analizando sólo la curva de la entropía integral, se observa que a medida que el polvo adsorbe moléculas de agua, la entropía disminuye a un mínimo alrededor de 38 g agua /100 g sólidos secos. También se observa que existe una zona en la cual la entropía integral varía ligeramente con la humedad. Esta zona se enmarca en la Figura 56 y comprende de 32.5 a 47.5 g agua / 100 g sólidos secos.

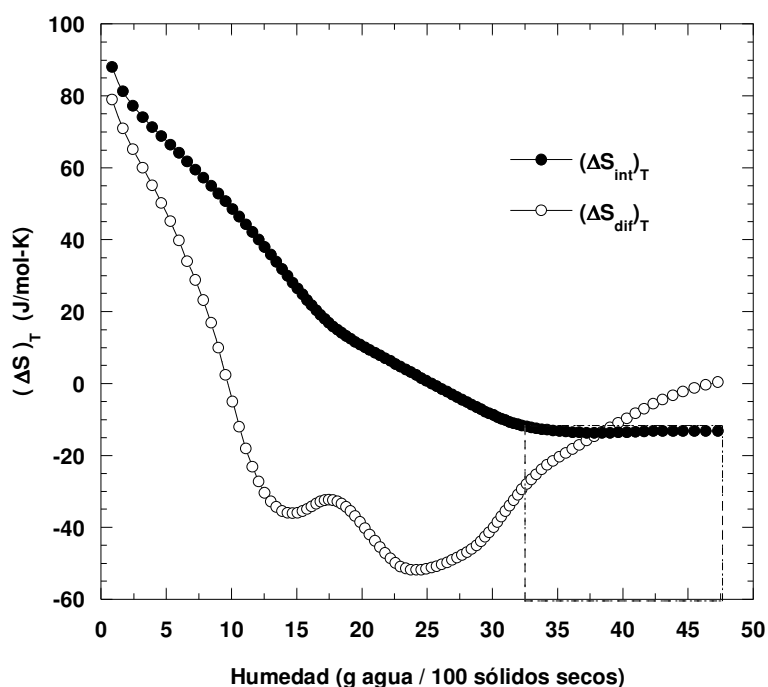


Figura 56. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en AC a 25°C.

En la Figura 57 se puede observar la compensación entalpía-entropía del agua adsorbida en las partículas de alginato de calcio. La temperatura media armónica (T_{hm}) fue de 303.07 K y al compararla con la temperatura isocinética (T_B) se puede apreciar que el mecanismo entrópico es el que controla el proceso de adsorción de agua. Este resultado confirma que las nanocavidades en la matriz de AC, formadas por la asociación de sus cadenas moleculares, tienen un efecto dominante en cómo se desarrolla la adsorción de agua.

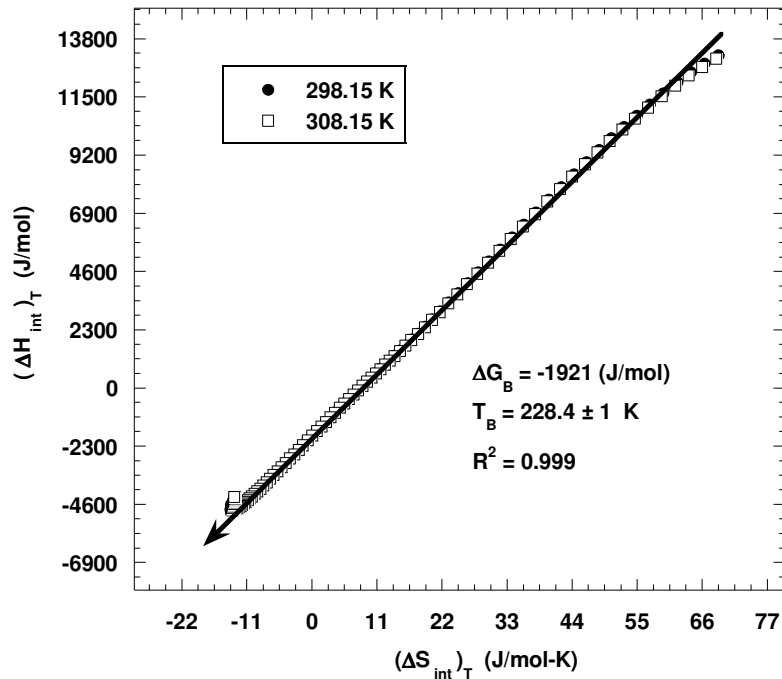


Figura 57. Compensación entalpía-entropía para la adsorción de agua en AC.

7.6.3.3. Estimación de M_{int} Y a_{w-int} en AC a partir de una isoterma de adsorción

En el Cuadro 18 se reportan los valores estimados de M_{int} y a_{w-int} para AC a partir una isoterma de adsorción y se comparan con los valores reales observados en la mínima entropía integral. Igual que en la sección 7.5., se puede apreciar que no existe un indicador que estime exactamente los valores de la mínima entropía integral; sin embargo, el conjunto de éstos indicadores pueden ayudar a establecer el intervalo de humedad más apropiado para estabilizar un alimento deshidratado ya que los estimados de M_{int} y a_{w-int} a cada temperatura caen dentro del intervalo de humedad y a_w de la zona de la mínima entropía integral. También se observa que los parámetros estimados son menores cuando se utiliza una isoterma a mayor temperatura.

Cuadro 18. Valores estimados de M_{int} y a_{w-int} para AC con una isoterma de adsorción y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral.

Indicador	Temperatura			
	25 °C		35 °C	
	M_{int}	a_{w-int}	M_{int}	a_{w-int}
Sitios primarios totales de adsorción (DW)	43.79	0.812	34.03	0.748
Cruce entre la monocapa y multicapa (DW)	47.39	0.847	37.69	0.785
Exceso de trabajo superficial (Φ)	-	-	31.49	0.707
Tendencia a formar agregados ($G_{ww}/v_w = -1$)	38.52	0.744	29.66	0.673
Mínima entropía integral				
Cruce de ΔS_{dif} y ΔS_{int}	38	0.742	38	0.793
Intervalo de humedad	32.5-47.5			

7.7. Aplicación del alginato de calcio como agente de nanoestructuración

Los estudios realizados por Salazar (2009) en muestras deshidratadas de kiwi (*Actinidia chinensis*), indican que la adsorción de agua es controlada sólo por un mecanismo entálpico. Este estudio demostró que un alimento deshidratado que no posee un mecanismo entrópico de adsorción sufre una mayor pérdida en su calidad, como pérdida de vitamina C o cambios de color, durante su almacenamiento. También demostró que es posible modificar la superficie del alimento para crear nanocavidades y crear así un mecanismo entrópico que controle la adsorción de agua a determinadas humedades relativas y conservar por más tiempo sus atributos de calidad.

En esta sección del trabajo de investigación sólo se analiza el comportamiento termodinámico del agua adsorbida en rebanadas deshidratadas de kiwi (*Actinidia chinensis*), impregnadas con partículas de alginato de calcio ($kiwi_{AC}$), el cual ha sido analizado en las secciones anteriores y se ha demostrado que es un sistema nanoporoso cuya adsorción de agua es controlada sólo por un mecanismo

entrópico. La idea general es crear un mecanismo entrópico en un alimento deshidratado que originalmente no lo posee y así mejorar las condiciones para conservarlo. Por lo tanto, el análisis de la adsorción de agua en kiwi_{AC} sólo se enfocará en sus indicadores de estabilidad y mínima entropía integral.

La Figura 58 muestra las isotermas de adsorción de agua del kiwi_{AC} a 25 y 35°C, ajustadas con una función de Stineman. La descripción de la adsorción con DW sólo fue conseguida mediante el análisis de la forma de la isoterma y el área superficial estimada con el método χ .

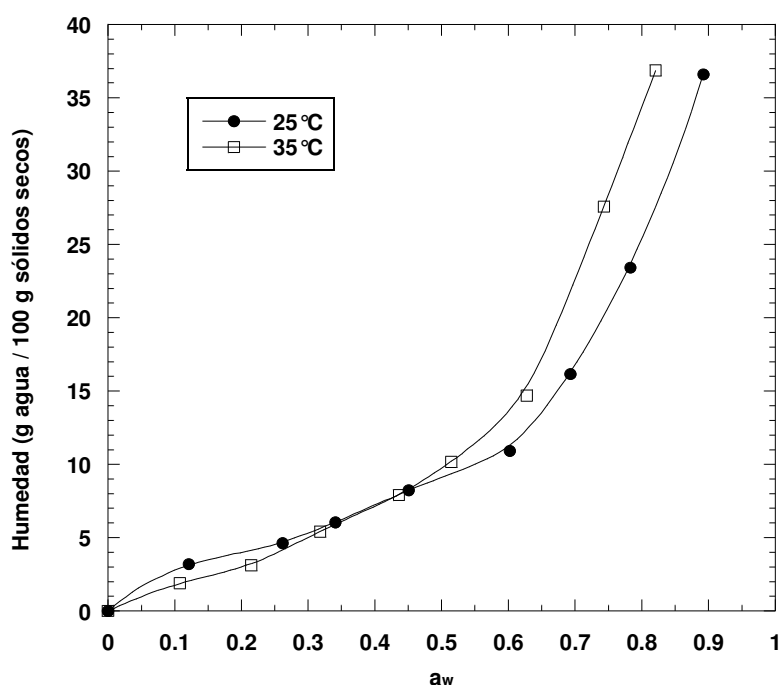


Figura 58. Isotermas de adsorción de agua del kiwi_{AC} a 25 y 35°C. Las líneas continuas representan el ajuste con la función Stineman.

7.7.1. Primer indicador, análisis de adsorción de agua en kiwi_{AC} con DW

La forma de la isoterma a 25 °C (Figura 58) tiende a una meseta entre 0.1 y 0.3 a_w (isoterma tipo II), lo que indica la presencia de sitios primarios de adsorción sobre la superficie de kiwi_{AC}. En la Figura 59 se presenta la gráfica χ para la determinación del área superficial y puede observarse que existen distintas zonas lineales las cuales pueden explicarse del siguiente modo: (a) es proporcional a la superficie del material, (b) está asociada con condensación capilar en mesoporos y (c) se debe a cambios estructurales.

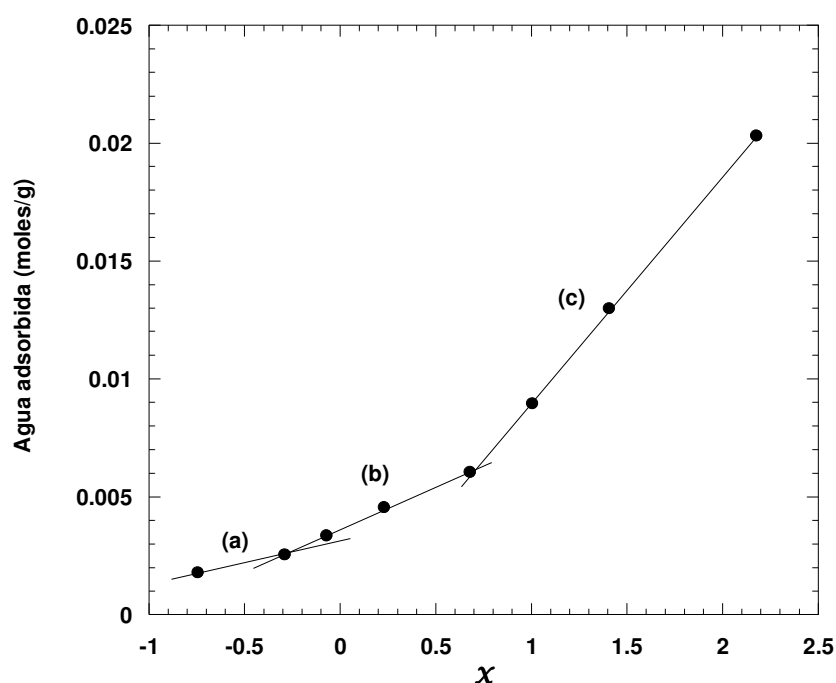


Figura 59. Gráfica χ para la adsorción de kiwi_{AC} a 25 °C obtenida con el método estático de las sales.

La pendiente en (a) es igual a 0.001707 mol/g que corresponde a una área superficial de 182.6 m²/g (5.2 g agua). Para aplicar el modelo de DW a los datos de adsorción a 25 °C, se supuso que sólo existen sitios primarios de alta energía y que éstos cubren toda la superficie del material. Por otra parte, la isoterma a 35 °C exhibe una tendencia tipo III, debido a que la adsorción es un proceso exotérmico

y se desfavorece con el aumento de la temperatura. En este caso, los sitios de adsorción no pueden ejercer su efecto de atracción sobre las moléculas de agua, actuando como si estuvieran nulos. Estas suposiciones fueron hechas para ajustar los datos de adsorción con el modelo de DW, de lo contrario el modelo provee de parámetros irreales. En el Cuadro 19 se reportan los parámetros calculados con el modelo de DW a 25 y 35°C.

Cuadro 19. Parámetros calculados con el modelo de DW para kiwi_{AC} a 25 y 35°C.

Parámetro	25°C	35°C
K'_a	5.200	0
k_a	3.301	0
K'_b	7.193	11.520
k_b	0.919	0.931
C_{DW}	0	0
P(%)	6.02	9.09
R²	0.996	0.995

En general, los ajustes presentaron valores aceptables de acuerdo a la desviación de la media relativa (P), ya que valores menores al 10% corresponden a un buen ajuste (Lomauro *et al.*, 1995). Las Figuras 60 y 61 describen las isotermas en sus procesos de adsorción de acuerdo al análisis de D'Arcy y Watt (1970). A partir del modelo de DW podemos utilizar los dos posibles indicadores de M_{int} y a_{w-int} , es decir, para AC a 25°C, la cantidad de agua adsorbida en los sitios primarios es de 5.20 g agua/100 g sólidos secos que corresponde a 0.294 a_w , y el cruce entre la monocapa y multicapa indica una humedad en la isoterma completa de 4.5 g agua/100 de sólidos secos a 0.247 a_w . En el caso de la isoterma a 35°C no fue posible observar estos indicadores debido a que a esa temperatura el proceso entero es de multicapa.

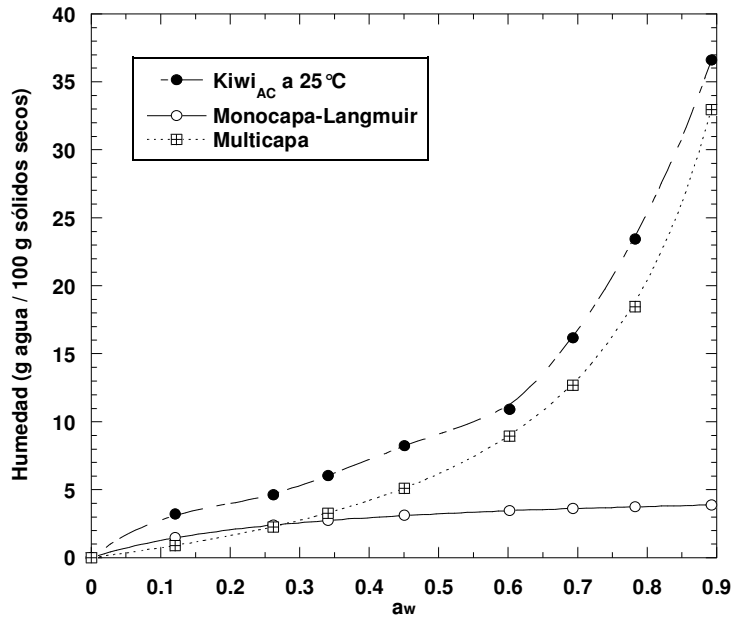


Figura 60. Isotherma de adsorción de kiwi_{AC} y representación de los diferentes procesos de adsorción a 25°C.

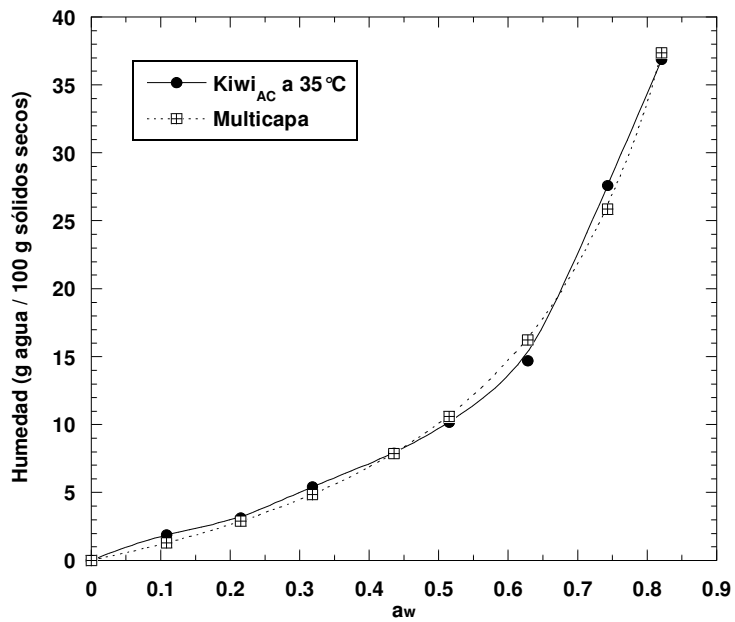


Figura 61. Isotherma de adsorción de kiwi_{AC} y representación del proceso de adsorción a 35°C.

7.7.2. Segundo indicador, exceso de trabajo superficial en $kiwi_{AC}$.

En las Figuras 62 y 63 se presenta el exceso de trabajo superficial (Φ) y sus componentes a 25 y 35°C. Es interesante la forma que adquiere Φ a esas temperaturas, a 25°C Φ tiene una tendencia positiva a mayores contenidos de humedad (flecha punteada), mientras que a 35°C la tendencia es negativa. El mismo comportamiento se presenta en los polvos de sacarosa-calcio a 25°C (Figuras 22 y 23). Hasta el momento no se ha encontrado en la literatura científica una explicación para estos comportamientos, de hecho los resultados publicados por Adolphs y Setzar (1998) y Adolphs (2007) sólo presentan tendencias positivas. Sin embargo, en este trabajo de investigación una explicación es propuesta. Analizando los procesos de adsorción con DW, para los distintos materiales utilizados en este estudio, se puede observar que la tendencia positiva en Φ sólo la presentan aquellos materiales con sitios activos de alta energía de interacción (K'_a) que dominan la adsorción a bajas actividades de agua, es decir, las fuerzas de atracción entre el agua y la superficie del material son más grandes que las fuerzas de atracción entre las moléculas agua-agua; en cambio, cuando las interacciones de multicapa (K'_b) dominan el proceso de adsorción, el exceso de trabajo superficial presenta una tendencia negativa, las fuerzas de atracción agua-agua son más grandes que las interacciones agua-superficie.

Los tres componentes de Φ tienen la misma interpretación que los segmentos observados en la Figura 62. En esta sección sólo interesa conocer la intersección entre el componente A y B como indicadores de M_{int} y a_{w-int} . El componente A esta asociada con las máximas interacciones agua-superficie, mientras que el componente B se relaciona con las interacciones agua-agua producto de los aspectos estructurales del material como poros o cambios estructurales. A 25°C la intersección se presenta en 4.5 g agua/100 g sólidos secos (0.247 a_w) y a 35°C, la intersección es en 3.1 g agua/100 g sólidos secos (0.211 a_w).

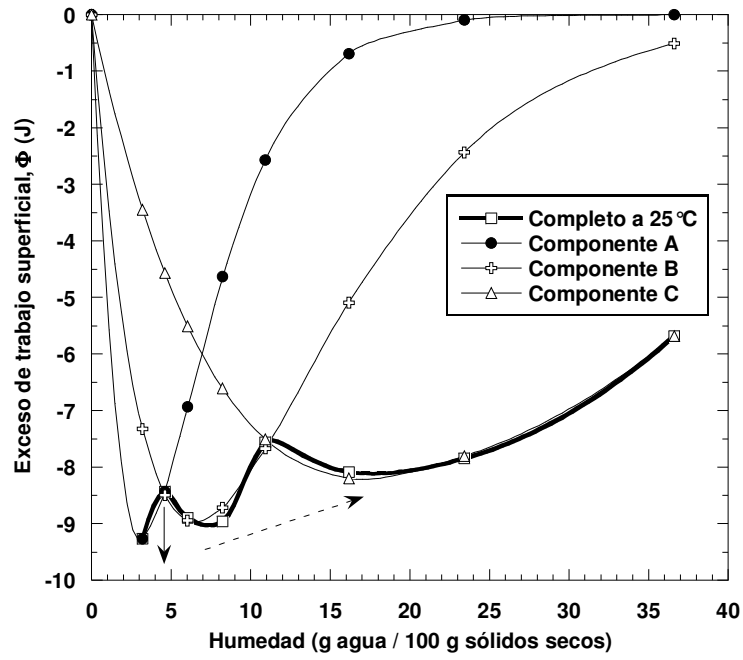


Figura 62. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en kiwi_{AC} a 25°C.

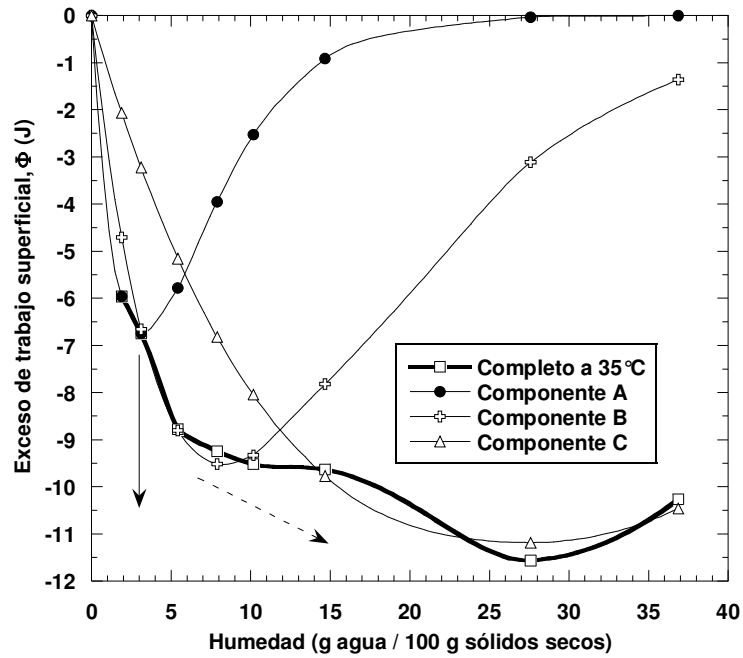


Figura 63. Cambio del exceso de trabajo superficial del agua en kiwi_{AC} a 35°C.

7.7.3. Tercer indicador, tendencia a formar agregados de agua en kiwi_{AC}.

La Figura 64 muestra la tendencia de agregación de las moléculas de agua en kiwi_{AC} a 25 y 35°C. El comportamiento es similar al de los materiales analizados en este trabajo de investigación, por lo que esta sección sólo se concentra en el uso de G_{ww}/V_w como indicador para estimar M_{int} y a_{w-int} . El comportamiento ideal del agua a 25°C se presenta a 0.339 a_w , mientras que a 35°C es a 0.250 a_w . Estas actividades de agua corresponden a 6.03 y 3.9 g agua/100 g sólidos secos, respectivamente.

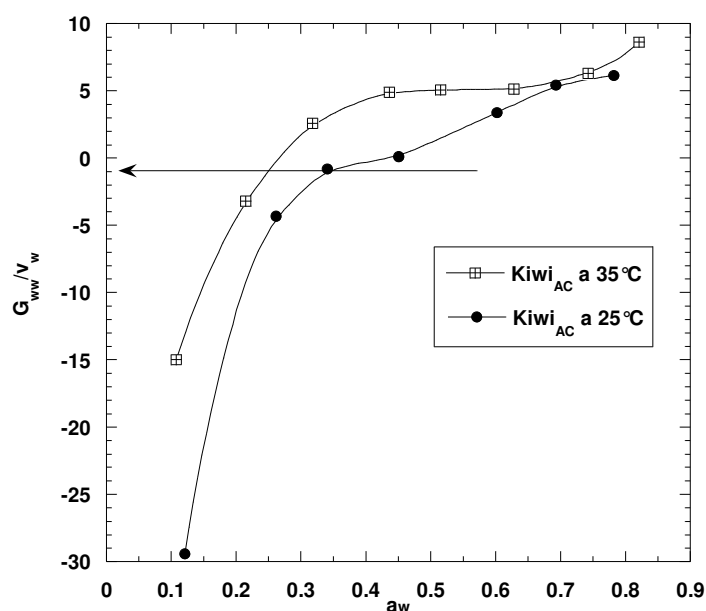


Figura 64. Tendencia de agregación de las moléculas de agua como función de a_w en kiwi_{AC} a 25 y 35°C.

7.7.4. Mínima entropía integral y comparación con M_{int} Y a_{w-int} en kiwi_{AC}

En la Figura 65 se puede evaluar el cambio de la mínima entropía integral del agua adsorbida en kiwi_{AC}, obtenida con las isotermas de 25 y 35°C.

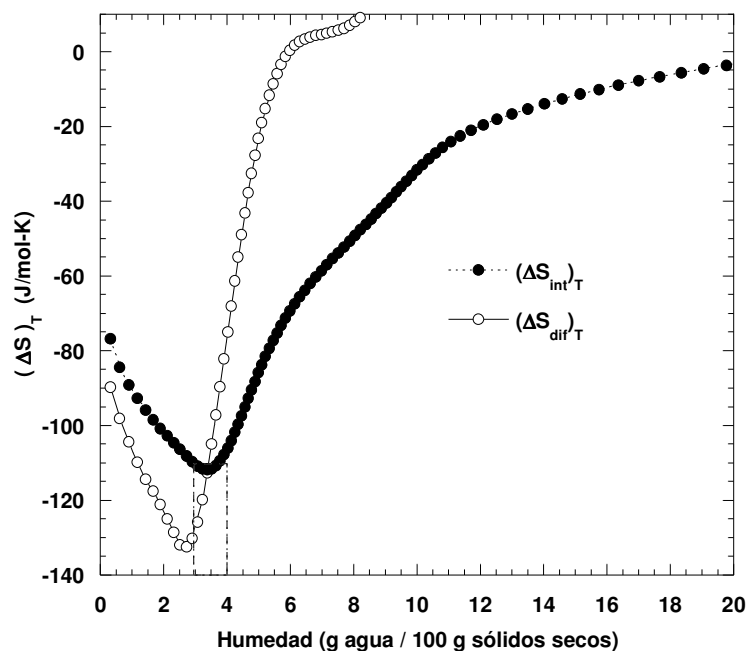


Figura 65. Cambio de la entropía integral y diferencial como función del contenido de humedad en kiwi_{AC} a 25°C.

Cuadro 20. Valores estimados de M_{int} y a_{w-int} para kiwi_{AC} con una isoterma de adsorción y su comparación con los reales observados en la mínima entropía integral.

Indicador	Temperatura			
	25 °C		35 °C	
	M_{int}	a_{w-int}	M_{int}	a_{w-int}
Sitios primarios totales de adsorción (DW)	5.2	0.294	-	-
Cruce entre la monocapa y multicapa (DW)	4.5	0.247	-	-
Exceso de trabajo superficial (Φ)	4.5	0.247	3.1	0.211
Tendencia a formar agregados ($G_{ww}/v_w = -1$)	6.0	0.339	3.9	0.250
Mínima entropía integral				
Cruce de ΔS_{dif} y ΔS_{int}	3.4	0.135	3.4	0.224
Intervalo de humedad	2.7-4.25			

La entropía integral fue calculada utilizando los ajustes efectuados con la función de Stineman (Figura 58) y en el Cuadro 20 se reportan los valores de humedad y a_w donde se presenta la mínima entropía integral. También se reportan los valores estimados M_{int} y a_{w-int} a cada isoterma de adsorción.

Igual que en las observaciones anteriores, ningún indicador estima exactamente los mismos contenidos de humedad y a_w dadas por la mínima entropía integral; sin embargo, son apropiados para ayudar a establecer el intervalo de humedad más conveniente para estabilizar un alimento deshidratado a partir de sólo una isoterma de adsorción. En este caso, a 25°C los indicadores sobre estiman la humedad y a_w , mientras que a 35°C los valores de M_{int} y a_{w-int} son más cercanos a los esperados. Lo anterior señala la necesidad de hacer posteriores estudios para mejorar los indicadores propuestos, proponer nuevos e incluso hacer una discusión más apropiada a cerca de la mínima entropía integral, ya que ésta es calculada con distintas isotermas cuyas desviaciones, propias del material o temperatura, pueden sesgar el intervalo de humedad correspondiente a la zona de la mínima entropía integral.

8. CONCLUSIONES

- Las isotermas de adsorción de agua obtenidas con el método estático de las sales fueron similares a las del método dinámico de sorción. Aunque existen ligeras variaciones en la adsorción en 0.7 y 0.8 a_w , ambos métodos funcionaron para analizar la estructura superficial de los materiales, así como las propiedades termodinámicas del agua adsorbida.
- El proceso criogénico, utilizado en este estudio, crea nanocavidades con una distribución de tamaño de poro que oscila entre microporos y mesoporos en la estructura superficial del material. En cambio el secado por aspersión crea partículas con una superficie más homogénea.
- La dimensión fractal de textura y dimensión fractal de superficie, en polvos de sacarosa-calcio, presentaron la misma tendencia y describieron apropiadamente la heterogeneidad de la superficie a escala nanométrica.
- Las distribuciones de tamaño de poro (DTP) utilizadas en este trabajo de investigación presentan limitaciones debido a la dificultad de obtener datos de adsorción en equilibrio cercanos a 0.9 a_w y a la falta de una curva t apropiada para cada material analizado. Estas dificultades las presentan la mayoría de los materiales de interés alimentario y si bien la DTP fue aproximada, en este estudio se demostró que son una herramienta útil para entender el comportamiento cinético y termodinámico del agua adsorbida.
- La gráfica χ demostró ser una herramienta eficaz, para estimar el área superficial de los materiales nanoporosos. El análisis es sencillo, rápido y más exacto que el valor de monocapa calculado por los modelos convencionales. El método de la curva t también demostró ser útil para estimar el área superficial de los materiales analizados. En este trabajo se propone que ambos métodos deben utilizarse en el área de alimentos.
- Se propone que el exceso de trabajo superficial, Φ , forme parte del análisis termodinámico en el área de alimentos. Esta función permite analizar las interacciones energéticas agua-superficie y agua-agua a partir de sus componentes individuales.

- Se propone que la tendencia a formar agregados (G_{ww}/v_w) no sólo es útil para entender la cinética de adsorción de moléculas, también ayuda a interpretar el proceso de adsorción en términos entrópicos y energéticos.
- Se demostró que la cinética de adsorción de agua, depende de la estructura nanoporosa del material, la interacción del agua con los sitios de adsorción y la acumulación de moléculas o formación de agregados.
- La cinética y entropía integral (parámetro termodinámico) dependen de los efectos cooperativos y arreglos estructurales de las moléculas de agua en la superficie y dentro de las nanocavidades de los materiales analizados.
- Aunque son de la misma composición química los polvos de sacarosa-calcio, los diferentes mecanismos de adsorción (cinéticos y termodinámicos) en los polvos producidos por el proceso criogénico y los obtenidos por secado por aspersión, se debieron a las diferentes características nanométricas en la superficie.
- Se puede concluir que los procesos de producción afectan las características nanométricas finales de la superficie de los materiales, lo cual afecta sus propiedades de adsorción de agua.
- De los resultados descritos, es posible proponer tres formas para producir polvos nanoestructurados de interés alimentario. La primera es mediante un proceso criogénico que crea microporos y mesoporos en la partícula del material, debido a la cristalización del agua. El segundo consiste en la agregación de partículas no porosas para formar un conglomerado mesoporoso, mediante el control de la humedad relativa, y por último, la aspersión de un biopolímero con la capacidad de formar asociaciones en sus propias cadenas moleculares al ponerse en contacto con un componente reactivo. Ejemplo de lo anterior fue la aspersión de una solución de alginato de sodio sobre una solución con iones calcio para producir partículas nanoporosas de alginato de calcio.
- Los polvos nanoestructurados pueden actuar como agentes de nanoestructuración al ser agregados en alimentos para mejorar sus condiciones de almacenamiento.

- En kiwi deshidratado (*Actinidia chinensis*), el cual se ha reportado que la adsorción es controlada sólo por un mecanismo entálpico, se pudo crear un mecanismo entrópico que controla la adsorción de una determinada cantidad de agua, suficiente para que pueda ser almacenada bajo los criterios de la mínima entropía integral.
- Se proponen cuatro medios, que pueden denominarse “indicadores de estabilidad”, para estimar la humedad y a_w que correspondería a la mínima entropía integral. Los indicadores propuestos son: la suma total de los sitios primarios de adsorción (fuertes y débiles) calculados con el modelo de D’Arcy y Watt (1970), el cruce entre la monocapa y multicapa, descrito por el análisis de adsorción, el cruce entre los componentes de interacciones agua-superficie y agua-agua del exceso de trabajo superficial y la tendencia a formar agregados cuando el sistema se comporta idealmente.
- La ventaja de éstos indicadores es que sólo una isoterma es necesaria. En cambio, la desventaja de los mismos radica que ninguno estima exactamente las mismas condiciones dadas por el parámetro termodinámico, más bien, permiten establecer un intervalo probable de humedad o a_w donde la mínima entropía podría encontrarse.
- El intervalo de humedad derivado de los indicadores analizados en este trabajo de investigación, presentan una tendencia general al intervalo de humedad dado por la mínima entropía integral; sin embargo, en algunos casos pueden darse estimaciones fuera de lo que el parámetro termodinámico estipula. Por lo tanto, es necesario posteriores estudios para mejorar los indicadores propuestos e incluso proponer nuevos indicadores que contribuyan a establecer el intervalo deseado de forma más precisa.
- Finalmente, se concluye que es posible construir sistemas nanoestructurados que pueden ser utilizados como agentes de nanoestructuración para controlar las interacciones energéticas y estéricas entre las moléculas de agua y la matriz de un alimento deshidratado y así mejorar sus condiciones de estabilidad.

9. APÉNDICE

CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE AGUA

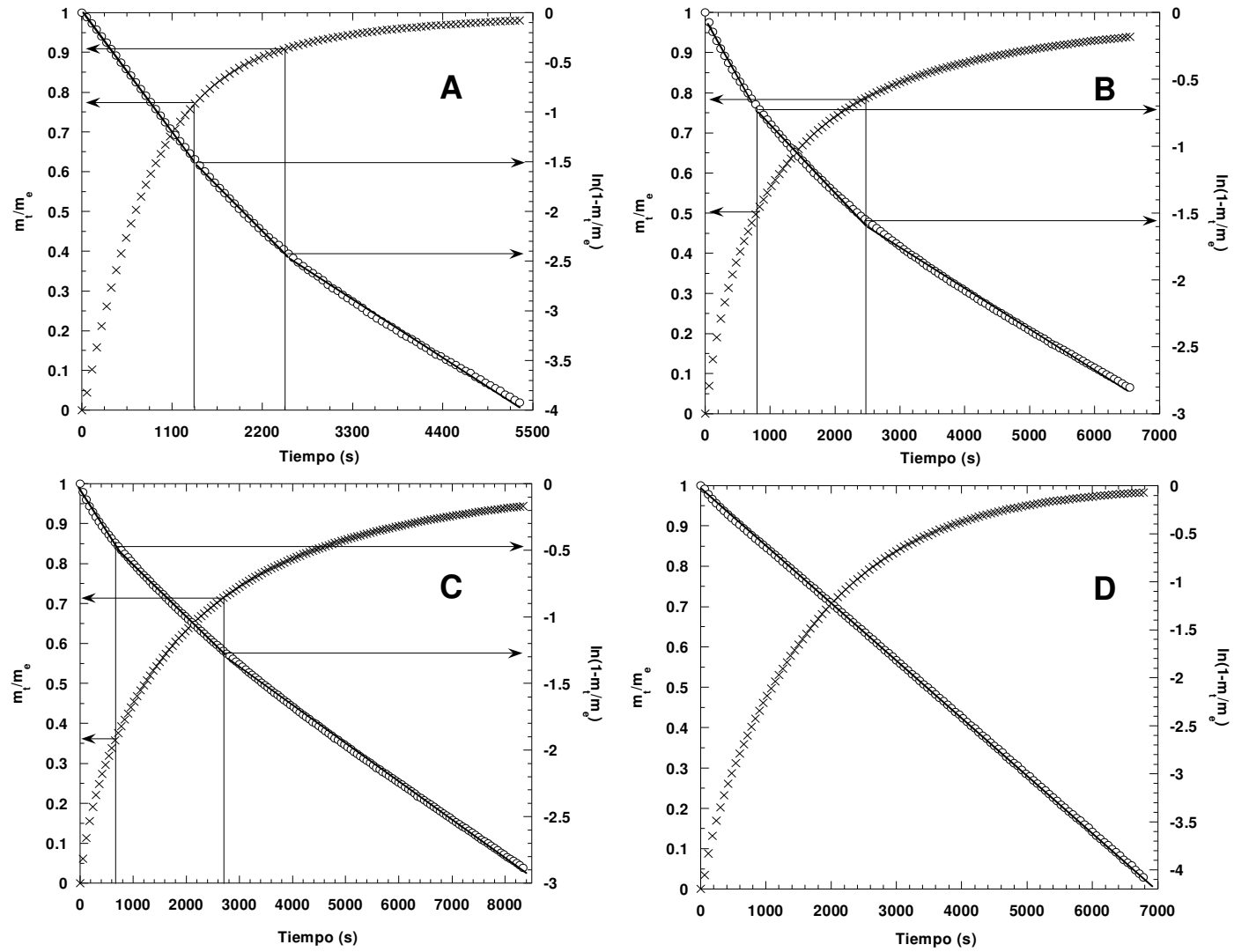


Figura A1. Cinéticas de adsorción de agua de E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 11.5% (A), 23.4% (B), 32.9 % (C) y 44.3% (D).

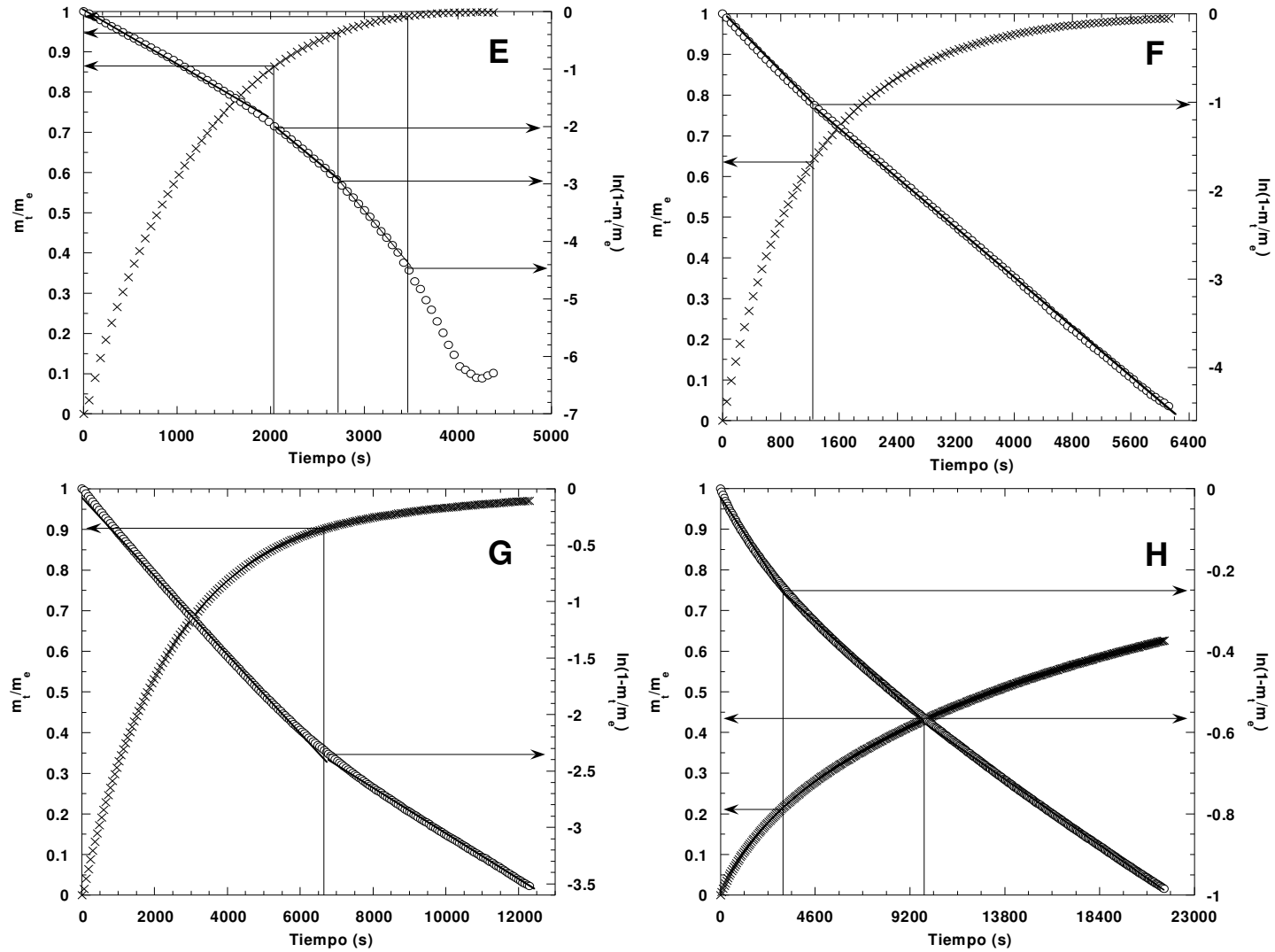


Figura A2. Cinéticas de adsorción de agua de E-80 y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 53.6% (E), 65.4% (F), 76.5 % (G) y 84.6% (H).

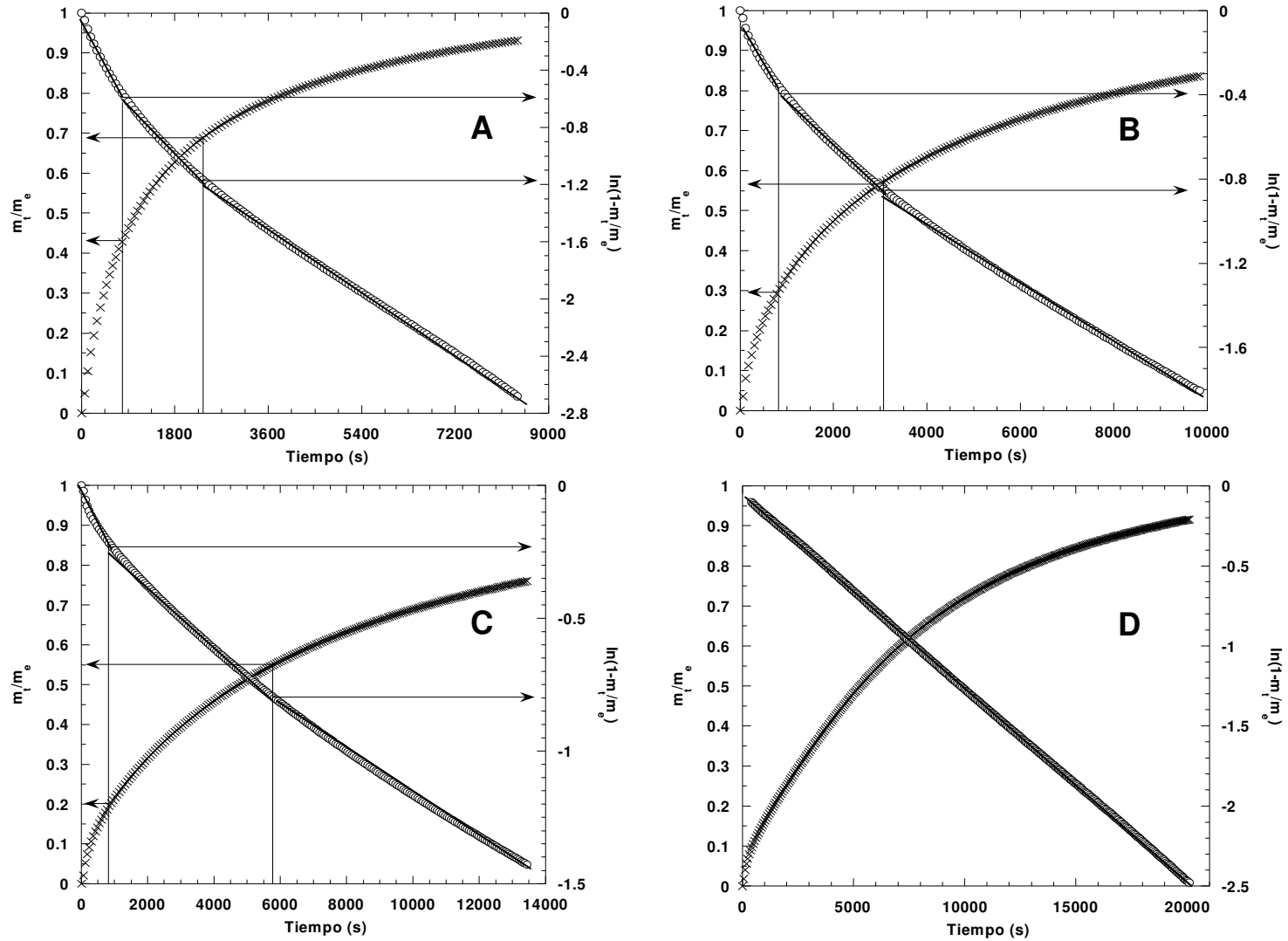


Figura A3. Cinéticas de adsorción de agua de SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 11.5% (A), 23.4% (B), 32.9 % (C) y 44.3% (D).

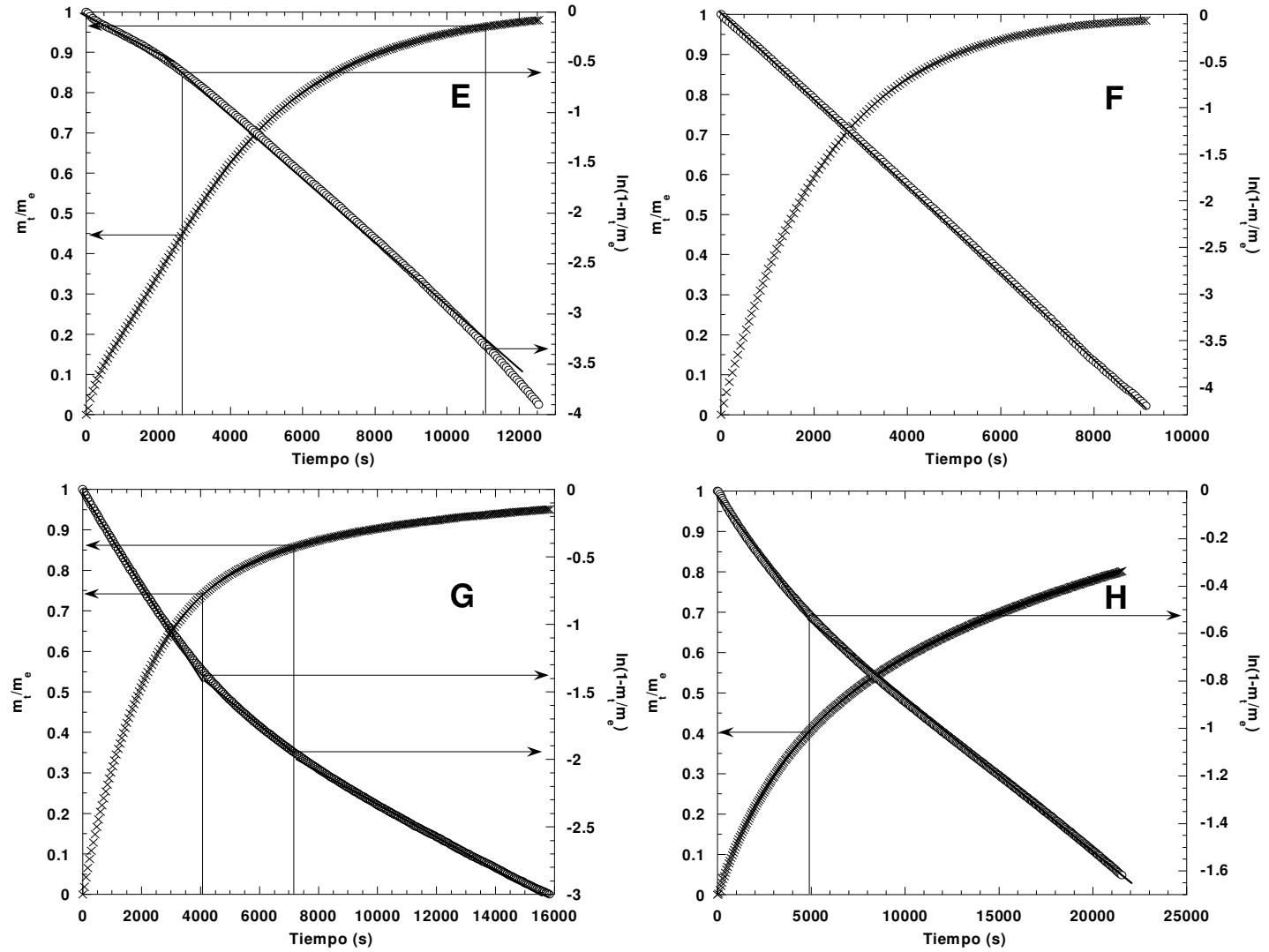


Figura A4. Cinéticas de adsorción de agua de SA y variación de $\ln(1-m_t/m_e)$ a 25°C a humedades relativas de 53.6% (E), 65.4% (F), 76.5 % (G) y 84.6% (H).

10. Nomenclatura

A	Constante de adsorción.
A_m	Área molar del agua, $5.814652 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{mol}$.
a_m	Área molecular del agua, $1.05 \times 10^{-19} \text{ m}^2$.
A_s	Área superficial del material, m^2/g .
a_w	Actividad de agua.
a_{w-int}	Actividad de agua correspondiente al cruce entre entropías.
c, k	Constantes relacionadas con factores entrópico.
C_B	Constante energética adimensional en el modelo de BET.
C_{DW}	Constante adimensional de aproximación lineal a la monocapa de Langmuir.
C_G, K_G	Constantes energéticas adimensional en el modelo de GAB.
D	Dimensión fractal de superficie.
E_1	Calor de adsorción del adsorbato en la monocapa, J/mol.
E_a	Energía de adsorción que posee la superficie, J/mol.
E_L	Calor de licuefacción del adsorbato, J/mol.
f	Factor de empaque de las moléculas adsorbidas, 1.84.
G_{ww}	Integral del agregado molecular.
G_{ww}/V_w	Tendencia del agua para formar agregados.
H_{int}	Entalpía integral, J/mol.
$H_v(T)$	Calor de condensación del agua pura, J/mol.
h_m, h_i, h_n	Entalpías de sorción de la monocapa, multicapa y agua libre, respectivamente; J/mol.
h_o	Constante relacionada con el enlace oxígeno-hidrógeno, 1.91 Å.
HR	Humedad relativa, %.
$H_v(T)$	Calor integral de adsorción de agua, J/mol.

j	Número de capas de agua adsorbidas en la superficie.
k	Constante cinética, s^{-1} .
K_1, K_2, K_3	Constantes cinéticas, s^{-1} .
K	Constante de Boltzmann.
K'_a	Cantidad de agua adsorbida en sitios primarios, g agua / 100 g sólidos secos.
K'_b	Cantidad de agua adsorbida en sitios secundarios, g agua / 100 g sólidos secos.
k_a	Medida de atracción adimensional de los sitios primarios por el adsorbato.
k_b	Medida de atracción adimensional de los sitios débiles por el adsorbato.
M	Contenido de humedad, g agua / 100 g sólidos secos.
m	Masa, g o kg.
m_e	Masa de agua en equilibrio, g.
M_i	Contenido de humedad experimental en la medición i, g agua / 100 g sólidos secos.
M_{int}	Contenido de humedad correspondiente al cruce entre entropías, g agua / 100 g sólidos secos.
M_o	Contenido de humedad en la monocapa, g agua / 100 g sólidos secos.
M_{pi}	Contenido de humedad predicho, g agua / 100 g sólidos secos.
m_t	Masa de agua adsorbida al tiempo t, en g.
n	Número de moles de adsorbato.
N	Número total de isothermas utilizadas.
N_A	Número de Avogadro, $6.02214179 \times 10^{23}$ / mol.
n_m	Número de moles de adsorbato en la monocapa.
N_p	Número de observaciones.
n_s	Número de moles de adsorbato cuando a_w tiende a la saturación.
P	Presión de vapor de agua, mm de Hg o KN/m ² .
P(%)	Módulo de desviación de la media relativa, %.
P°	Presión de vapor de agua en la saturación, mm de Hg o KN/m ² .
R	Constante universal de los gases, 8.31451 J/mol-K.

R^2	Coeficiente de determinación.
r	Radio de poro, Å o nm.
S	Entropía, J/mol-K.
S_{int}	Entropía integral, J/mol-k.
$S(r)$	Área superficial de la interface adsorbato-gas, cm^2 o m^2 .
S_k	Área de la interface calculada con la ecuación de Kiselev.
S_L	Entropía molar del agua líquida pura, J/mol-K.
S_s	Entropía integral de las moléculas adsorbidas, J/mol-K.
t	Grosor estadístico de las capas adsorbidas, Å o nm.
T	Temperatura absoluta, K.
t	Tiempo, s.
T_B	Temperatura isocinética, K.
T_{hm}	Temperatura media harmónica, K.
$t_{m-2, \alpha/2}$	Distribución t con m grados de libertad y 0.025 de probabilidad.
$V(T_B)$	Error estándar de T_B .
V_L	Volumen molar, cm^3/mol o m^3/mol .
v_w	Volumen parcial de las moléculas de agua.

Nomenclatura con símbolos griegos

α	Constante.
Δ	Indica un cambio entre dos estados.
ΔG	Cambio en la energía libre de adsorción de agua, J/mol.
ΔG_B	Cambio en la energía libre de la T_B , J/mol.
ΔG_o	Cambio en la energía libre al inicio de la adsorción, J/mol.
$(\Delta H_{int})_T$	Cambio de entalpía integral, J/mol.
$(\Delta S_{int})_T$	Cambio de entropía integral, J/mol-K.
$\Delta V/\Delta r_p$	Volumen de poro / radio de poro promedio por gramo de adsorbente, $ml/\text{Å}g$.
δ	Pendiente de la recta, mol/nm.

θ	Ángulo de contacto.
Λ	Número de microestados.
λ	Longitud característica de la monocapa, Å o nm.
Π	Presión de desunión, N/m ² .
π	Constante relacionada con el área superficial y pesos moleculares del agua y adsorbente.
σ	Tensión superficial, dinas/cm o N/m.
Φ	Exceso de trabajo superficial, J.
φ	Potencial de superficie, J/m ² .
φ_p	Fracción de volumen del material alimenticio.
φ_w	Fracción de volumen del agua adsorbida.
$\varphi_w G_{ww}/v_w$	Número de moléculas de agua en exceso de la concentración promedio en el entorno específico de una molécula de agua.
$\varphi_w G_{ww}/v_w + 1$	Tamaño promedio del agregado o "cluster" de agua.
χ	Teoría chi o ji.
Ω	Grosor molecular del agua, 0.3 nm.

11. REFERENCIAS

- Acevedo, N.C., Briones, V., Buera, O. and Aguilera, J.M. 2008. Microstructure affects the rate of chemical, Physical and color changes during storage of dried apple discs. *Journal of food Engineering*, 85(2): 222-231.
- Adolphs, J. 2007. Excess surface work –a modeless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms. *Applied Surface Science*. 253: 5645-5649.
- Adolphs, J. and Setzer, M. J. 1996. A model to describe adsorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*. 180: 70-76.
- Adolphs, J. and Setzer, M. J. 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. and Suárez, M. P. T. 1999. Multilayer adsorption on fractal surface: effect of the adsorbate-adsorbate interactions on the sorptional equilibrium. *Drying Technology*. 17(4 y 5): 869-881.
- Aguilera, J.M. 2005. Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*, 67(1-2):3-11.
- Aguilera, J.M., Stanley, D.W. and Baker. K.W. 2000. New dimensions in microstructure of food products. *Trends in Food and Technology*, 11(1): 3-9.
- Aguilera, J.M. and Stanley, D.W. 1999. *Microstructural principles of food processing and engineering*. 2ed. Gaithersburg, M.D: Aspen Publishers, Inc.
- Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J. J., Jiménez-Aparicio, A. R. and Gutiérrez-López, G. F. 2005. Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*. 67: 179 - 184.
- Alder, B. J. and Wainwright, T. E. 1957. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*. 27: 1208.

- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, A. M. and Magee, T. R. A. 2002. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Transactions Institution of Chemical Engineers*. 80 part C: 118 – 128.
- Azuara, E. and Beristain, C. I. 2006. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*. 24: 1501 – 1507.
- Badmann, R., Stockhausen, N. and Setzer, J. M. 1981. The statistical thickness and chemical potential of adsorbed water films. *Journal of Colloid and Interface Science*. 82(2): 534-542.
- Barletta, B. J. and Barbosa-Cánovas, G. V. 1993. Fractal analysis to characterize ruggedness changes in tapped agglomerated food powders. *Journal of Food Science*. 58(5): 1030-1035, 1046.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. and Halenda, P. P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society*. 73: 373 – 380.
- Basu, S., Shivhare, U. S. and Mujumdar, A. S. 2006. Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying Technology*. 24: 917-930.
- Bayley, H., Braha, O., Cheley, S. and Gu. L.Q. 2004. Engineered nanopores. In: *NanoBiotechnology*, Niemeyer, M. and Mirkin, C. A. (eds). Wiley-VCH Verlag: 93-112 C.
- Bell, L. N. and Hageman, M. 1994. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: aspartame degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 42: 2398-2401.
- Beristain, C. I. and Azuara, E. 1990. Estabilidad máxima en productos deshidratados. *Ciencia*. Vol. 41. No. 1. pp. 229 – 236.
- Beristain, C. I., Azuara, E. and 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*. Vol. 67. No. 1. pp. 206 - 211.

- Beristain, C.I., H.S. García and E. Azuara. 1996. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering* 30: 405-415.
- Bizot, H., Buleon, A., Mouhous-Rio N. and Multon, J.L. 1985. Some facts concerning water vapour sorption on potato starch, pp 83-93. En: *Properties of Water in Foods*. D. Simato y J.L. Multon (Ed). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Braccini, I. and Pérez, S. 2001. Molecular Basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2:1089-1096.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. and Teller, E. 1940 On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal American Chemical Society*. 62: 1723-1732.
- Buchanan, S. K. 1999. β - Barrel proteins from bacterial outer membranes: structure, function and refolding. *Current Opinion in Structural Biology*, 9(4): 455-461.
- Bushan, B. and Marti, O. 2004. Scanning Probe microscopy-principle of operation, Instrumentation, and Probes. In: *Springer Hand book of nanotechnology*. Brushan, B. (ed). Springer. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- CaO, G. 2004. Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications. Imperial College Press, London, UK.
- Careri, G., Giansanti, A., Gratton, E. and Snamprogetti, E. G. 1979. Lysozyme film hydration events: an IR and gravimetric study. *Biopolymers*. 8: 1187-1203.
- Casey, P. 2006. Nanoparticle technologies and applications. In: *Nanostructure control of materials*. Hannink, R.H.J. and Hill, A.J. (Eds.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England.

- Chanona, P. J. J., Alamilla, B. L., Farrera, R. R. R., Quevedo, J. M., Aguilera, J. M. and Gutiérrez, L. G. F. 2003. Description of the convective air-drying of a food model by means of the fractal theory. *Food Science and Technology International*. 10(3): 207- 213.
- Chanona-Pérez, J., Quevedo, R., Jiménez-Aparicio, Gumeta-Chávez, A. R. C., Mendoza-Pérez, J. A., Calderón-Domínguez, G., Alamilla-Beltrán, L. and Gutiérrez-López, G. F. 2008. Image Processing Methods and Fractal Analysis for Quantitative Evaluation of Size, Shape, Structure and Microstructure in Food Materials. In: *Food Engineering: Integrated Approaches*. Gutiérrez-López, G. F., Barbosa-Cánovas, G. V., Welti-Chanes, J. and Parada-Arias, Efrén. (Eds). Springer Science, New York, USA.
- Cheley, S., Braha, O., Lu, X., Conlan, S. and Bayley, H. 1999. A Functional protein pore with a “retra” transmembrane domain. *Protein Science*, 8(6): 1257-1267.
- Chirife, J. and Buera, M. P. 1994. Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/Semimoist food systems. *Journal of Food Science*. 59(5): 921 – 927.
- Choma, J., Jaroniec, M., Burakiewicz-Mortka, W. and Kloske, M. 2002. Critical appraisal of classical methods for determination of mesoporo size distributions of MCM-41 materials. *Applied Surface Science*, 196(1): 216-223.
- Chui, M. M., Phillips, R. J. and McCarthy, M. J. 1995. Measurement of the porous microstructure of hydrogels by nuclear magnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 174: 336 – 344.
- Churaev, N. V., Starke, G. and Adolphs, J. 2000. Isotherms of capillary condensation influenced by formation of adsorption films: 1. Calculation for model cylindrical and slit pores. *Journal of Colloid and Interface Science*. 221(2): 246-253.
- Condon, J.B. 2006. Surface area and porosity determinations by physisorption. *Measurements and theory*. Elsevier, Amsterdam. UK.

- Cuesta, J. A. 2006. La entropía como creadora de orden. *Revista Española de Física*. Diciembre: 1-7.
- Cullity, B.D. and Stock, D.R. 2001. *Elements of x-ray diffraction*. 3rd ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- D'Arcy, R. L. and Watt, I. C. 1970. Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents. *Transactions of the Faraday Society*. 66: 1236 – 1245.
- Dollimore, D. and Heal, G. R. 1964. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal of applied chemistry*. 14: 109-114.
- Domínguez, I. L., Azuara, E., Vernon-Carter, E. J. and Beristain, C. I. 2007. Thermodynamic análisis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering*. In Press.
- Dubinin, M. M. 1983. Microporosity and adsorptional characteristics of charcoal adsorbents. *Russian Chemical Bulletin*. 32(3): 439-444.
- Edwards, S.A. 2006. *The nanotech Pioneers. Where are they taking us?* Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. IX. GaA, Weinheim.
- Everett, D.H. and Whitton, W.I. 1952. A general approach to hysteresis. *Transactions of the Faraday Society*, 48: 749-757.
- Farahnaky, A., Ansari, S. and Majzoobi, M. 2009. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. *Journal of Food Engineering*, 93(4): 468-473.
- Fernandez-Lopez, D., Kim, H.S., Choi, E.C., Delgado, M., Granja, J.R., Khasanov, A., Kraehenbuehl, K., Long, G., Weinberger, D.A., Wilcoxon, K.M and Ghadiri, M.R. 2001. Antibacterial agents based on the cyclic D,L- α -peptide architecture. *Nature*. 412(6845): 452-456.
- Flores-Andrade, E., Beristain, C. I. Vernon-Carter, E., Gutiérrez, G. F. and Azuara, E. 2009. Enthalpy-entropy compensation and water transfer mechanism in osmotically dehydrated agar gel. *Drying Technology*, 27(9): 999-1009.
- Foley, N. J., Thomas, K. M., Forshaw, P. L., Stanton, D. and Norman, P. R. 1997. Kinetics of water vapor adsorption on activated carbon. *Langmuir*. 13:2083-2089.

- Franks, F. 1991. Water activity: a credible measure of food safety and quality? *Trends in Food Science and Technology*. 2(3): 68-73.
- Fripiat, J. J. Gattineau, L. and Van Damme, H. 1986. Multilayer physical adsorption on fractal surfaces. *Langmuir*. 2 : 562-567.
- Fuller, E. L. and Condon, J. B. 1989. Statistical mechanical evaluation of surface area from physical adsorption of gases. *Colloids and Surfaces*. 37: 171-181.
- Gauden, P. A., Terzyk, A. P., Rychlicki, G., Kowalczyk, P., Cwiertnia, M. and Garbacz, J. K. 2004. Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods. *Journal of Colloid and Interface Science*. 273: 39-63.
- Gerbericha , W.W., Mook, W.M., Perrey, C.R., Carter, C.B, Baskes, M.I., Mukherjee, R., Gidwani, J., MeHurry, P.H. and Girshick, S.L. 2003. Superhard silicon nanospheres, *Journal of Mechanics and Physics of solids*, 51(6):979-992.
- Glenn, G. M. and Stern, D. J. 1999. Starch-based microcellular foams. U. S. patent 5958589.
- Gould, G. W. and Christian, J. H. B. 1988. Characterization of the state of water in foods. Biological aspects. *In: Food preservation by moisture control*, C. C. Scow, T. T. Teng, and C. H. Quah (Ed.), p. 43 – 56. Elsevier Applied Science, London and New York.
- Graveland-Bikker, J. F. and de Kruif, C. G. 2006. Unique milk protein based nanotubes: food and nanotechnology meet. *Trends in Food Science and Technology* 17(5):196-203.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption, Surface area and porosity*. 2ed. Academic Press. New York. USA.
- Hagymassy, J., Brunauer, S. and Mikhail, R. S. 1969. Pore structure analysis by water vapor adsorption I. t-curves for water vapor. *Journal of Colloid and Interface Science*. 29(3): 485-491.

- Harding, A. W., Foley, N. J., Norman, P. R., Francis, D. C. and Thomas, K. M. 1998. Diffusion barriers in the kinetics of water vapor adsorption/desorption on activated carbons. *Langmuir*. 14: 3858-3864.
- Harkins, W. and Jura, G. 1944a. Surface of solids X. Extension of the attractive energy of a solid into an adjacent liquid or film, the decrease of energy with distance, and the thickness of films. *Journal of the American Chemical Society*. 66 (6): 919–927
- Harkins, W. and Jura, G. 1944b. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*. 66 (8): 1366–1373.
- Haruta, M. 1997. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36: 153-166.
- 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. 1951. Thermodynamic of adsorption. *Transactions of the Faraday Society*, 47: 376-380.
- Hill, T.L. 1949. Statistical mechanics of adsorption. V. Thermodynamics and heat of adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 17: 520-535.
- Hill, T.L. 1950. Statistical mechanics of adsorption. IX. Adsorption thermodynamics and solution thermodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 18: 246-256.
- Hills, B.P., Arnould, L., Bossu, C. and Ridge, Y.P. 2001. Microstructural factors controlling the survival of food-borne pathogens in porous media. *International Journal of Food Microbiology*, 66(3): 163-173.
- Huang, B. 2005. Distribution patterns and controllable transport of water inside and outside charged single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*. 122:084708 s2005d.

- Hudak, S. F. 1983. Method for producing aromatized microporous substrates. U. S. patent 4389422.
- Hummer, G. Rasaiah, J. C. and Noworyta, J. P. 2001. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature*. 414: 188 – 414.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J. 1976. Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. I. Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 9: 116-122.
- Jaroniec, M. 1995. Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm. *Langmuir*. 11: 2316 – 2317.
- Jayaprakasha, H. M., Jayaraj, K. and Lokesh, W. A. 1997. Studies on the influence of water activity (a_w) on the stability of foods – a critical appraisal. *Journal of Food Science and Technology*. 34(4): 273 - 285.
- Johnston, K.A. and Duckworth, R.B. 1985. The influence of soluble components on water sorption hysteresis, pp 65-82. En: *Properties of Water in Foods*. D. Simato y J.L. Multon (Ed). Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Kalichevsky-Dong, M. T. 2000. The glass transition and microbial stability. In: *The stability and shelf-life of food*. Kilcast, D. y Subramaniam (Eds.). CRC Press. Boca Raton. pp. 25 – 56.
- Kaya, S. and Kahyaoglu, T. 2005. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, 71: 200-207.
- Kayacier, A. and Singh, R. K. 2002. Glass transition studies of baked tortilla chips using dynamic mechanical thermal analysis. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 35(1): 34 – 37.
- Knowless, E. E. 2006. Nanotechnology. Evolving occupational safety, health and environmental issues. *Professional Safety*. March. pp. 20 – 27.
- Koga, K., Gao, G. T., Tanaka, H. and Zeng, X. C. 2001. Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. *Nature*. 412: 802-805.

- Krug, R.R., W.G. Hunter and R.A. Grieger. 1976. Enthalpy-entropy compensation. 2-Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry* 80: 2341-2351
- Kruk, M., Jaroniec, M. and Sayari, A. 1997. Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 13: 6267 – 6273.
- Labuza, T. P., Kaanane, A. and Chen, J. Y. 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of 2 dehydrated foods. *Journal of Food Science*. 50(2):385 – 391.
- Labuza, T. P., McNally, L., Gallagher, D., Hawkes, J. and Hurt, F. 1972. Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *Journal of Food Science*. 37: 154 -159.
- Lang, K. W., McCune, T. D. and Steinberg, M. P. 1981. Proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal of Food Science*. 46(3):936 – 938.
- Lee, J., Wang, X., Ruengruglikit, C., Gezgin, Z. and Huang, Q. 2008. Nanotechnology in food materials research. In: *Food materials science. Principles and practice*. Aguilera, J. M. y Lillford, P. J. (Eds). Barbosa-Cánovas, G. V. (SE). Springer Science, New York, USA.
- Leffler, J.E. 1955. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry* 20: 1202-1231.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 41: 207-219.
- Lewicki, P.P. 2004. Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61(4): 483-495.
- Lippens, B. C. and De Boer, J. H. 1965. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. *Journal of Catalysis*. 4: 319-323.

- Lippens, B. C., Linsen, B. G. and De Boer, J. H. 1964. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*. 3: 32-37.
- Lomauro, C. J., Bakshi, A. S. and Labuza, T. P. 1985. Evaluation of food moisture sorption isotherms equations. Part II: Milk, coffee, tea, nuts, oilseed, spices and starchy foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, 18(2): 118 – 124.
- Lu, G.Q. and Zhao, X.S. 2004. *Nanoporous materials. Science and Engineering*. Imperial College Press. London. UK.
- Ludescher, R. D. Shah, N. K., McCaul, C. P. and Simon, K. V. 2001. Beyond T_g : optical luminescence measurements of molecular mobility in amorphous solid foods. *Food Hydrocolloids*. 15: 331 - 339.
- Lundberg, J. L. 1972. Molecular clustering and segregation in sorption systems. *Pure and Applied Chemistry*. 31: 261-281.
- Mancini, F. and McHugh, T. H. 2000. Fruit-alginate interactions in novel restructured products. *Die Nahrung (Nahrung)*. 3, S. 152-157.
- Mandelbrot, B. B. 1997. *La geometría fractal de la naturaleza*. Ed. Tusquets Editores, S. A. Barcelona, España. 662 p.
- Mansoori, G. Ali. 2005. *Principles of Nanotechnology: Molecular-based Study of Condensed Matter in Small Systems*, (chapter 3: “Thermodynamics and Statistical Mechanics of Small Systems”, pgs. 84-114). World Scientific.
- Marañón, J. and Marañón, J. 2003. Confined water in nanotubo. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 623 : 159 – 166.
- Mathlouthi, M. 2001. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 12(7): 409-417.
- Mikhail, R. S. and Shebl, F. A. 1972. Adsorption in relation to pore structure of silicas III. Persorption versus specific interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 38(1): 35-44.

- Miyata, T., Endo, A., Ohmori, T., Akiya, T. and Nakaiwa, M. 2003. Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 262: 116-125.
- Moraru, C. I., Panchapakesan, C.P., Huang, Q., Takhistov, P., Liu, S., and Kokini, J. L. 2003. Nanotechnology: a new frontier in food science. *Food Technology*, 57(12), 24 – 29.
- Morris, E. R., Rees, D.A. Thom, D. and Boyd, J. 1978. Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation. *Carbohydrate Research*, 66 (1): 145-154.
- Motulsky, H. and Christopoulos, A. 2003. Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression. GraphPad Software, Inc.
- Müller, E. A., Rull, L. F., Vega, L. F. and Gubbins, K. E. 1996. Adsorption of water on activated carbons: a molecular simulation study. *Journal of Chemical Physics*. 100: 1189-1196.
- Naono, H. and Hakuman, M. 1991. Analysis of adsorption isotherms of water vapor for nonporous and porous adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*. 145(2): 405-412.
- Nazarov, A.A. and Mulyukov, R.R. 2003. Nanostructured Materials. In: *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. Goddard, W.A., Brenner, D.W., Lyshevski, S.E. y lafrate, G.J. (Eds). CRC. Press. Boca Raton. Florida. USA.
- Neimark, A. V. 1992. A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solids. *Physica A*. 191: 258 – 292.
- Nguyen, C. and Do, D. D. 1999. A new method for the characterization of porous materials. *Langmuir*. 15:3608-3615.
- Nunes, R. V. and Rotstein, E. 1991. Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*. Vol. 9. pp. 841 – 856.

- Okamoto, H., Takeda, K. and Shiraishi, K. 2001. First-principles study of the electronic and molecular structure of protein nanotubes. *Physical Review B*. 64(11): 115425/1-115425/17.
- Othmer, D.F. 1940. Correlating vapor pressure and latent heat data. A new plot. *Industrial and Engineering Chemistry* 32: 841-856.
- Pentland, A. (1984). Fractal based description of natural scenes. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 6, 661-674.
- Pfeifer, P. 1991. Structure análisis of porous solids from presorbed films. *Langmuir*. 7:2833.
- Quevedo, R., López, G. C., Aguilera, J. M. and Cadoche, L. 2002. Description of food surfaces and microstructural changes using fractal image textura análisis. *Journal of Food Engineering*. 53: 361 - 371.
- Raman, V. I. and Palmese, G. R. 2006. Nanoporous polymers – Design and application. *In: Nanomaterials handbook*. Gogotsi, Y (Ed). Taylor and Francis Group, LLC. Boca Raton. pp. 585 – 601.
- Reh, C., Bhat, N. S. and Berrut, S. 2004. Determination of water content in powdered milk. *Food Chemistry*, 86(3): 457 – 464.
- Reid, C. R. and Thomas, K. M. 1999. Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: linear adsorptive as probes for kinetic selectivity. *Langmuir*. 15: 3206-3218.
- Rizvi, S.S.H. and Benado, A.L. 1984. Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38: 83-92.
- Robens, E., Staszczuk, P., Dabrowski, A. and Barczak, M. 2005. The origin of nanopores. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79: 499-507.
- Roco, M.C., Williams, S. and Alisivatos, P. 1999. "Nanotechbology Research Directions: IWGN Workship Report-Vision for Nanotechnology Rand D in the Next Decade" WTEC, Loyula College in Maryland, September.

- Romm, F. 2004. Microporous media. Synthesis, properties, and modeling. Marcel Dekker, Inc. New York. USA.
- Roos, Y. H. 1993. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *Journal of Food Processing and Preservation*. 16: 433 - 447.
- Roos, Y. H., Karel, M. and Kokini, J. L. 1996. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. *Food Technology*. 50: 95 - 108.
- Sablani, S. S., Kasapis, S., Rahman, M. S., Al-Jabri, A. and Al-Habsi, N. 2004. Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Research International*, 37(10): 915-924.
- Salazar, R. 2009. Formación de nanocavidades en la microestructura del kiwi (*Actinidia chinensis*) para prolongar su vida de anaquel. Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana, México.
- Sanguansri, P. and Augustin, M.A. 2006. Nanoscale materials development-a food industry perspective. *Trends in Food Science and Technology*, 17(10): 547-556.
- Sansom, M. S. P. and Biggin, P. C. 2001. Water at the nanoscale. *Nature*. 414: 156-159.
- Schenz, T. W., Haworth, N. J., Eisenhardt, W. A. and Saleeb, F. Z. 1985. Method and manufacture for easily spray-driable low molecular weight sugars. U. S. patent 4 541 873.
- Scott, W. J. 1957. Water relations of food spoilage microorganisms. *Advances in Food Research*. 7:83 - 127.
- Sealy, C. 2004. Water on the nanoscale. *Nanotoday*. December. pp. 12.
- Seri-Levy, A. and Avnir, D. 1993. Effects of heterogeneous surface geometry on adsorption. *Langmuir*. 9: 3067-3076.
- Shebl, F. A., Abd-El-Khalik, M. and Helmy, F. M. 1984. Theoretical studies on the standard but misleading adsorption isotherm III: sorption of water vapor on partly hydrophobic and microporous silica gels. *Surface Technology*. 23:367-377.

- Shull, C. G. 1948. The determination of pore size distribution from gas adsorption data. *Journal of the American Chemical Society*. 70 (4): 1405 - 1410.
- Slade, L. and Levine H. 1991. Beyond water activity: recent advances base don an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 30:115 – 360.
- Stineman, R. W. A. 1980. Consistently well behaved method of interpolation. *Creative Computing*. 6(7): 54-57.
- Tomasco, P. J. 2006. Manufactured nanomaterials: avoiding TSCA and OSHA violations for potentially hazardous substances. *Environmental Affairs* 33:205-245.
- Uskokovic, V. 2007. Nanotechnologies: what we do no know. *Technology in Society*. 29: 43 – 61.
- van den Berg, C. 1984. Desorption of wáter activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: *Engineering and Foods*. Mckenna, B. M. (ed). Elsevier. London, U. K.
- Vertucci, C. W. and Leopold, A. C. 1987. Water binding in legume seeds. *Plant Physiology*. 85: 224-231.
- Wang, F. and Li, S. 1997. Determination of the surface fractal dimension for porous media by capillary condensation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 36: 1598-1603.
- Wei, Q. and Wang, D. 2003. Pore surface fractal dimension of sol-gel-derived Al₂O₃-SiO₂ membranes. *Materials Letters*, 57(13-14): 2015-2020.
- Weinmüller, C., Langel, C., Fornasiero, F., Radke, C. J. and Prausnitz, J. M. 2006. Sorption kinetics and equilibrium uptake for wáter vapor in soft-contact-lens hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 77(2): 230-241.
- Weiss, J., Takhistov, P. and McClements, J. 2006. Functional materials in food nanotechnology. *Journal of Food Science*. 71(9): 107 – 116.

- Weisser, H., 1986. Influence of temperature on sorption isotherms, pp 189-210. En: Food Engineering and Process Applications, M. Le Maguer and P. Jelen.(Ed). Elsevier Applied Science Publications, London.
- 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.
- Yamamoto, T., Endo, A., Inagi, Y. Ohmori, T. and Nakaiwa, M. 2005. Evaluation of the thermoporometry for characterization of mesoporous materials. Journal of Colloid and interface Science. 284: 614 – 620.
- Yanniotis, S. and Blahovec, J. 2009. Model analysis of sorption isotherms. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie – Food Science and Technology*, 42(10): 1688 – 1695.
- Ying, J. Y. 1999. Nanoporous systems and templates. *Science Spectra*. Vol. 18. pp. 56 – 63.
- Zeller, B. L. and Saleeb, F. Z. 1996. Production of microporous sugars for adsorption of volatile flavors. *Journal of Food Science*. 61: 749-752, 756.
- Zimm, B. H. and Lundberg, J. L. 1956. Sorption of vapors by high polymers. *Journal of Physical Chemistry*. 60: 425-428.

Enthalpy-Entropy Compensation and Water Transfer Mechanism in Osmotically Dehydrated Agar Gel

Enrique Flores-Andrade,¹ Cesar I. Beristain,² Eduardo J. Vernon-Carter,³
Gustavo F. Gutiérrez,¹ and Ebner Azuara²

¹Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, Delegación Miguel Hidalgo, México, México

²Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México

³Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, DCBI, México, México

Enthalpy-entropy compensation and water transfer in osmotically dehydrated agar gel were studied by carrying out experiments at 30, 40, and 50°C in a 60% (w/w) sucrose solution. An additional experiment was carried out at the isokinetic temperature ($T_B = 14^\circ\text{C}$) to confirm the physical meaning of T_B . When osmotic dehydration (OD) was carried out at the isokinetic temperature, the diffusion coefficient remained constant ($\approx 0.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) during the entire process and the weight loss reached a limit ($\approx 0.277 \text{ g/g}$) when the process was performed at T_B . Leffler's criterion indicated that diffusion mechanism was entropically controlled given the internal resistance developed during OD. Results were confirmed by the linear relationship found between the relaxation time and entropy variation according to the Adam and Gibbs equation.

Keywords Agar gel; Enthalpy-entropy compensation; Moisture diffusion; Osmotic dehydration

INTRODUCTION

Osmotic dehydration (OD) is a mass transfer operation of great interest for preserving foods. It is carried out by dipping the food into a hypertonic solution for a given time and temperature. During the osmotic process, water migrates from the food toward the osmotic solution while the osmotic solute migrates into the food.^[1] Osmotically dehydrated foods undergo changes in their structural and transport (volume, density, viscosity, porosity, etc.) properties. According to Yao and Le Maguer,^[2] the main difference between mass transference in osmotic dehydration and pure diffusion is that in the former matrix deformation and tissue shrinkage occur. Because of this, several complex models have been proposed for describing these phenomena in terms of irreversible thermodynamic processes, which integrate the contribution of each component during the osmotic process.^[3–8]

These models suppose that the cell experiences three dehydration phases, which are a function of the loss of cellular volume,^[3] and they consider that mass transfer at the cellular level lies in the fact that the removal of water from the tissues is closely related with the osmotic phenomenon through natural membranes that act as semipermeable membranes.^[9] However, studies done on agar-agar gels^[10] have shown that it is possible to achieve the same dehydration effect without the existence of selective membranes. Later works with fresh and frozen apples (in order to delete the cellular membrane selectivity) confirmed that osmosis is not the main dehydration mechanism.^[11] The dehydration mechanism in the frozen tissues was by diffusion and closely related to the formation of a dense solids barrier at the product surface.

In OD, solids barrier at the product surface together with the concentration profiles and the internal structural changes in the product represent resistances to the moisture transfer from the interior of the material toward the hypertonic solution.^[12] Azuara et al.^[13] developed a kinetic model that explains the stages of osmotic dehydration induced by the changes at the cellular level. The model was based on the shrinking core model and a variable diffusion coefficient. This model proposes that the total resistance to water transfer can be explained by the existence of two resistances in series: an internal effective diffusion through the shell of the dry material and an external diffusion through the boundary layer that envelops the product. Usually these resistances are different; in such cases one must consider that the resistance with the highest magnitude will control the process rate.^[14] It has been demonstrated that when solute impregnation increases, the internal resistance increases (i.e., structural changes and concentration profiles), causing decreased water loss by the product. Likewise, the superficial solute interacts with the water molecules, creating an external resistance additional to the expelling of

Correspondence: Ebner Azuara, Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Av. Dr. Rafael Sánchez Altamirano s/n, Col. Industrial-Animas, Apdo. Postal 575, Xalapa, Veracruz., 91000, México; E-mail: eazuara@uv.mx

water from the product.^[15,16] Experimental evidence suggests that the mechanism that controls the water molecules' mobility depends on the resistances formed in the product matrix during OD.

A simple and direct technique that allows the characterization of water in biological systems is nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.^[17,18] This technique is based on the magnetic properties of the atomic nuclei and is generally used for monitoring the kinetic properties of the molecules through the analysis of the relaxation characteristics of the active nuclei such as ¹H and ¹⁷O. The fact that the molecular movements are fundamental in certain phenomena related with foods has suggested that the NMR technique might have potential applications in the study of processes such as glass transition.^[19,20] Besides, the evaluation of the nature and organization of water inside of foods can provide a better understanding of the interactions that take place among biocompatible materials.^[21]

In a similar way, the determination of the control mechanisms in some physical, biological, and chemicals processes, as well as the type of interactions among the diverse components, has been described in terms of the enthalpy-entropy compensation.^[22] Labuza^[23] reviewed the bases for the kinetic compensation and described problems that can be encountered when applying the concept to reactions related to foods, such as the thermal inactivation of microorganisms, protein denaturation, and the degradation of ascorbic acid. Other authors have suggested the existence of a linear relationship between enthalpy and entropy in water sorption in some foods^[24–30] and air drying.^[31] Additionally, the hydrophilic and hydrophobic interactions between water and other molecules can be explained in terms of entropic and/or enthalpic mechanisms.^[25,32,33] However, these studies have not explained the practical relevance of the enthalpy-entropy compensation and only a few works have reported the importance of this phenomenon to study the microstructure^[29] and stability^[22] of foods.

The relationship between the mobility of water molecules, within the osmodehydrated products, with the entropy calculated from the enthalpy-entropy compensation could suggest a mechanism similar to that established by Adam and Gibbs' theory.^[34] This theory is based on the supposition that the entropic effects, associated with the system matrix, affect the association of its molecules and thus the relaxation properties.

The aim of this work was to use the enthalpy-entropy compensation for determining the mechanism that controls the water molecules' diffusion in agar gels during OD and to confirm this control mechanism through an Adam and Gibbs type relationship and conducting the OD at the isokinetic temperature, in order to suggest the practical contribution of this phenomenon.

MATERIALS AND METHODS

Gel and Osmotic Medium Preparation

Twenty-six grams of agar-agar (DIBICO, S.A. de C.V., Mexico, D.F., Mexico) were dispersed in distilled water to a final volume of 650 mL (4% w/v). The dispersion was heated to its boiling point and this temperature was maintained for 4 min. Afterwards the mixture was stirred with the help of a magnetic stirrer for 15 min. The solution was poured into PVC containers with a mouth diameter of 71 mm and sealed with aluminum paper to avoid contamination and water loss due to evaporation. The containers were then put into a refrigerator at 6°C for 12 h. Afterwards the gels were withdrawn from the containers, and gel slabs of 36 mm diameter and 3.5 mm thickness were prepared and immersed in a 60% (w/w) sucrose solution in a 1:20 gel-to-sucrose solution ratio for 70 min at temperatures of 30, 40, and 50°C. An additional experiment was carried out at the isokinetic temperature of 14°C. The volume and weight of the gel plate samples were taken at 10, 20, 30, 40, 55, and 70 min of osmodehydration. Sample diameter was measured with a digital Vernier caliper (Trupper, Herramientas, S.A. de C.V., Veracruz, Mexico) and thickness with a digital micrometer (Mitutoyo Digital Micrometer No. 293–721, Los Angeles, CA, USA). Initial and final moisture contents of the samples were determined gravimetrically. Samples were placed in a vacuum drying oven at 70°C for 24 h.^[35] Gel water activity (*a_w*) was determined with a water activity meter (AquaLab Model Series 3, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA) at 25°C. All experiments were done in triplicate.

Osmotic Dehydration

Water loss kinetics and solids gained data during the osmotic dehydration were fitted using the following models:^[36]

$$\text{WFL} = \frac{s_1 \cdot t \cdot \text{WFL}_\infty}{1 + s_1 \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{SG} = \frac{s_2 \cdot t \cdot \text{SG}_\infty}{1 + s_2 \cdot t} \quad (2)$$

The mass loss (ML) during osmodehydration is equal to the water loss (WFL) minus the solids gained (SG).

$$\text{ML} = \text{WFL} - \text{SG} \quad (3)$$

By plotting *t*/ML vs. *t*, a straight line with slope *p* and intercept *b* is obtained, from which the following equations can be derived:^[37]

$$\text{WFL}_\infty = \frac{(1/p)}{\left[1 - \left(\frac{\text{SG}}{\text{WFL}}\right)_m\right]} \quad (4)$$

$$s_1 = \frac{(1/b)}{\text{WFL}_\infty \left[1 - \left(\frac{\text{SG}}{\text{WFL}} \right)_m \right]} \quad (5)$$

$$\text{SG}_\infty = \frac{(1/p)}{\left[\left(\frac{\text{WFL}}{\text{SG}} \right)_m - 1 \right]} \quad (6)$$

$$s_2 = \frac{(1/b)}{\text{SG}_\infty \left[\left(\frac{\text{WFL}}{\text{SG}} \right)_m - 1 \right]} \quad (7)$$

Subindex m means that WFL and SG are determined at the last point of the experiment, using the following equations:^[38]

$$\frac{\text{WFL}}{M_o} = \frac{M_o X_o - M_f X_f}{M_o} \quad (8)$$

$$\frac{\text{SG}}{M_o} = \frac{M_o(X_o - 1) - M_f(X_f - 1)}{M_o} \quad (9)$$

In order to compute the variation in the diffusion coefficient for a sample with a slab form during the osmotic dehydration, the following equation was used:^[39]

$$D_w = \frac{\pi \cdot t}{4} \left[\frac{s_1 \cdot l}{1 + s_1 \cdot t} \right]^2 \quad (10)$$

Effect of Pore Blockage

The effect of pore blockage was studied using a similar equation to that published by Bhatia et al.^[40] and Azuara and Beristain:^[41]

$$-\ln\left(\frac{X_t}{X_o}\right) = k_d t \quad (11)$$

where

$$X_t = \frac{M_o(X_o - \text{WFL})}{M_t} \quad (12)$$

Compensation Law or Isokinetic Ratio

The activation energy (E_a in J/mol) was calculated from the diffusion coefficients at constant moisture content and three temperatures, with an Arrhenius-type equation:^[42]

$$D_w = D_o e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (13)$$

Once E_a and D_o have been calculated at constant moisture content and three temperatures, the isokinetic temperature can be estimated with the linearized form

of Eq. (14), feeding into it the $\ln(D_o)$ vs. E_a data and obtaining the slope.

$$D_o = D_\infty e^{\left(\frac{E_a}{RT_B}\right)} \quad (14)$$

D_∞ is a limiting coefficient (m^2/s) and T_B is the isokinetic temperature (K).

Another way to compute the isokinetic temperature is from a thermodynamic equation based on the transition state theory,^[43] expressed as follows:

$$\ln\left(\frac{D_w}{A}\right) - \ln\left(\frac{KT}{h}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

The enthalpy-entropy compensation can be established through the following equation, from which the isokinetic temperature is calculated:^[25]

$$\Delta H = T_B \Delta S + \Delta G_B \quad (16)$$

Interaction Mechanisms Derived from the Compensation Theory

The harmonic mean temperature (T_{hm}) is defined as:^[44]

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_1^N (1/T)} \quad (17)$$

A confidence level of $(1 - \alpha)$ 100% for T_B can be calculated by:

$$T_B = T_B \pm t_{q-2, \alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (18)$$

and

$$T_B = \frac{\sum((\Delta H) - (\overline{\Delta H}))((\Delta S) - (\overline{\Delta S}))}{\sum((\Delta S) - (\overline{\Delta S}))^2} \quad (19)$$

$$V(T_B) = \frac{\sum((\Delta H) - \Delta G_B - T_B(\Delta S))^2}{(q - 2) \sum((\Delta S) - (\overline{\Delta S}))^2} \quad (20)$$

By using the test of Krug et al.^[44] one can confirm the existence of compensation by determining whether T_B is different from T_{hm} . If T_{hm} falls within the T_B interval, the data distribution observed $(\Delta H) - (\Delta S)$ is due to the propagation of the experimental error and not to chemical or biological factors. Leffler's^[45] criterion was used for determining which mechanism controlled the water molecules' diffusion throughout the gel structure. The criterion establishes that if $T_B > T_{hm}$, the process is enthalpy controlled, and, contrarily, if $T_B < T_{hm}$, the process is entropy controlled.

Kinetic-Thermodynamic Relationship in Terms of Adam and Gibbs' Theory

A manner of confirming the entropic control is by establishing a relationship between the relaxation time t_2 (kinetic parameter) and the entropy (thermodynamic parameter), in terms of Adam-Gibbs^[34] theory, with the following equation:

$$t_2 = t_0 \exp\left(\frac{C}{T\Delta S}\right) \quad (21)$$

Relaxation Times

With the help of a borer 7 mm in diameter, disks were obtained from the gel slabs osmodehydrated at 40°C and subjected to different immersion times and were immediately placed in 10-mm-diameter NMR tubes. Sample height within the tubes was maintained at 4 cm and the equipment temperature was let to equilibrate for 5 min before proceeding with the measurements. Relaxation times t_2 (spin-spin) and ^1H (spin-echo and inversion recovery) measurements were done with NMR Bruker minispec (mq20, Bruker Optik GmbH, Rheinstetten, Germany) equipment. The pulse sequence method of Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) is the most commonly used for determining t_2 in polymers. Each measurement was performed by establishing 100 points, pulse separation of 2.6 ms, silent echo 4, scans 4, and temperature of 40°C. The gain was adjusted in order to optimize the signal/noise ratio. t_2 values were calculated using the NMR software. Each sample was measured three or four times. In biological systems, multi-exponential decay relaxation curves can be observed. Using the relaxation times, numerous tries have been made in order to distinguish the different water fractions located in different system compartments.^[46,47] Three types of water have been recognized in biological tissues and hydrogels according to the transversal relaxation times t_{2c} , t_{2b} , and t_{2a} . Component t_{2c} is related to macromolecules hydration where water is strongly bound, component t_{2b} is associated with water with a relatively low mobility found within the cytoplasm or in porous regions of 0.5 a 5 nm within the polymer, and component t_{2a} is attributed to water with high mobility found in extracellular or large spaces found within the polymer matrix.^[17,21,47]

The values of the spin-spin relaxation components were estimated by performing a nonlinear regression analysis with the following model:

$$E_t = \sum [B_i \exp(-\tau/t_{2i})], \quad i = 1, 2, \dots \quad (22)$$

The applicability of the model was evaluated using the relative percentage mean of the differences between the

experimental and the predicted values. This is defined as the mean relative deviation modulus:^[48]

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|E_i - E_{pi}|}{E_i} \quad (23)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Osmotic Dehydration

Figure 1 depicts the mass loss (ML) by the gel at four different temperatures and constitutes the base of the computations with the mathematical models used in this study. The values of constants s_1 , WFL_∞ , SG_∞ , and r are given in Table 1 and were obtained by the continuous method at the four temperatures studied. It is interesting to observe that as the OD process temperature decreased, the ML vs. t curve tended to a limit value where the mass transference is not affected by temperature.

In Fig. 2 we can observe that a temperature increase enhances both a gain in solids (SG) and a loss in water (WFL). An increase in process temperature causes a decrease in osmotic solution viscosity and in the internal resistance of the gel, causing an increase in mass transference. Geankoplis^[49] stated that agarose (one of the main components of agar) gel macromolecules exist in the form of long, straight filaments that probably give rise to an open, porous macromolecular structure. This may help explain why WFL_∞ and SG_∞ values in the gel slabs (due to relatively internal resistance) were larger than those reported in the literature for fruits and vegetables.^[13,15,50,51]

Water diffusion in foods depends on moisture content, temperature, and material structure. The effect of temperature on the water diffusion coefficient in the gel obtained with Eq. (10) is given in Fig. 3. A high moisture content region where the diffusion coefficients are high can be

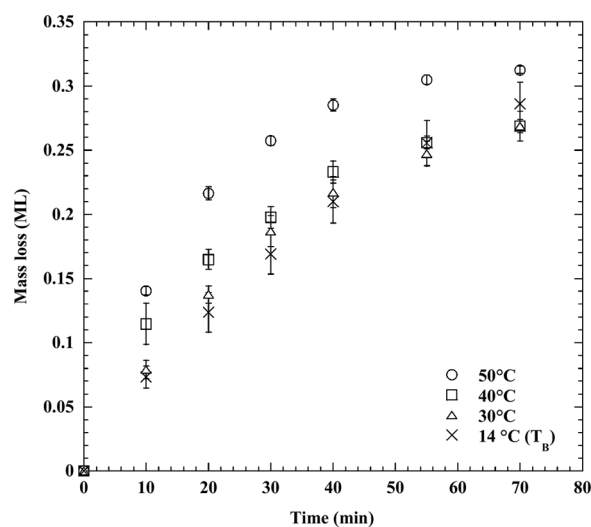


FIG. 1. Gel mass loss (ML) as a function of time at different temperatures of osmotic treatment.

TABLE 1
Parameters obtained with the continuous method for the gel osmotic dehydration with a 60% sucrose aqueous solution

Sample	Temperature (°C)	s_1 (min ⁻¹)	WFL _∞ /M _o	SG _∞ /M _o	R
Gel	30	0.022671	0.99081	0.54591	0.995
	40	0.044522	0.86128	0.50454	0.998
	50	0.060734	0.91853	0.52605	0.998
	14	0.010839	1.46530	0.84181	0.996

observed. Then, D_w decreases in an almost lineal way as moisture content diminishes.

Isokinetic Relationship

Equation (10) considers the water diffusion coefficients as variables in the time taken by osmotic dehydration. Taking as starting point the diffusion coefficients calculated at 30, 40, and 50°C it was possible to calculate the isokinetic temperature, based on kinetic (Fig. 4), and one thermodynamic (Fig. 5), compensations. The results indicate that the kinetic compensation ($T_B = 286.61$ K) is within the range calculated with the test of Krug et al.^[44] for the thermodynamic compensation ($T_B = 290.89 \pm 11.35$ K). In accordance with this, the gel was osmodehydrated at a temperature of 14°C, which was similar to the T_B obtained by kinetic compensation. The kinetic parameters (s_1 , WFL_∞/M_o, and SG_∞/M_o) and the diffusion coefficients were calculated (Figs. 1, 2, and 3). The water coefficients calculated at the isokinetic temperature of 14°C (Fig. 3) remain constant for the different moisture contents during the gel osmotic dehydration. This means that T_B of the gel osmodehydration process possesses a physical meaning and indicates that a limiting temperature exists where water diffusion is no longer a

function of moisture content, and it remains constant throughout the whole OD process, because the process is carried out with the same Gibbs free energy.

Diffusion Control Mechanism

In accordance to the enthalpy-entropy compensation (Fig. 5) and to Leffler's^[45] criterion, the mechanism that controls the water molecules' diffusion is entropic because the calculated value of T_B is lower than T_{hm} (312.93 K) and by considering the test of Krug et al.,^[44] which indicates that such compensation is not due to errors in the measurements. The entropic control of the diffusion is related to the microstructural changes in the polymer matrix, which in turn are induced by the solids gain and water loss. This result agrees with the frequently made assumption that OD is controlled by internal resistance.

Three stages are recognized as taking place at the cellular level during OD,^[3,4,7] caused by changes in volume and in moisture content (Fig. 6A). In stage 1, water loss begins at the extracellular space and in the interior of the cell (cellular plasmolysis), causing a volume reduction. The decrease in moisture content is due to water loss and the gain of solids. Stage 2 is characterized by shrinkage in the protoplasm and vacuola due to the loss of cellular

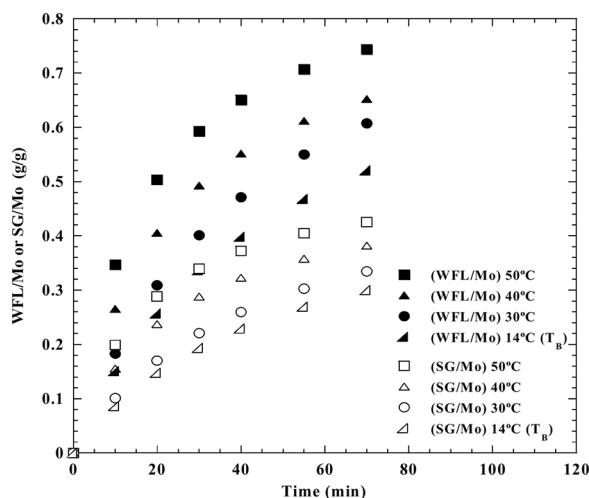


FIG. 2. Variation of WFL and SG with temperature during the osmotic dehydration of gel slabs in a 60% sucrose aqueous solution.

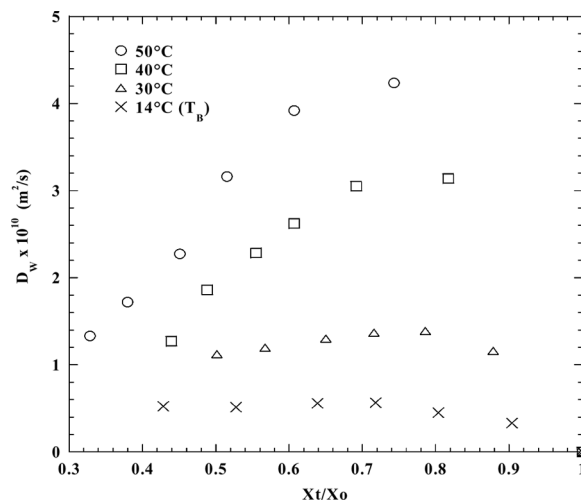


FIG. 3. Effect of temperature on D_w during the osmotic dehydration of gel slabs in a 60% sucrose aqueous solution.

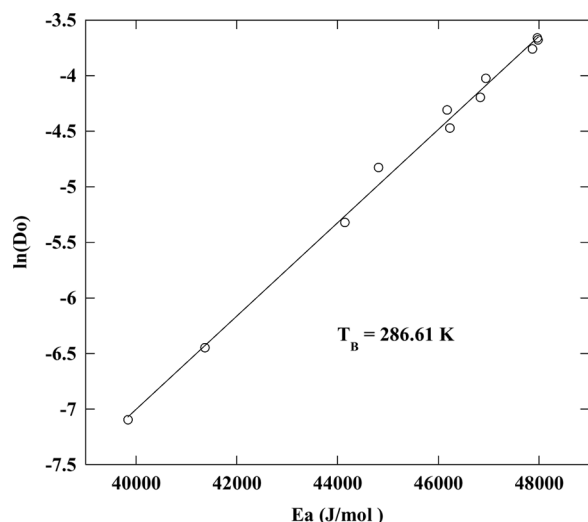


FIG. 4. Kinetic compensation obtained from the diffusion coefficients of water during the osmotic dehydration of gel slabs in a 60% sucrose aqueous solution.

water. An increase in porosity occurs as intracellular spacing is generated, increasing sugar gain, which directly compensates volume loss and diminishes moisture content. The shrinkage in stage 2 is less than that occurring in stage 1. In stage 3 the cellular structure begins to collapse and is characterized by a slight reduction in volume. However, the gain in sugar causes a further decrease in moisture content.^[15] The gel does not possess a cellular structure and it is because of this that stage 1, which is characteristic in osmosis phenomena in biological tissues, does not occur in the shrinkage vs. moisture content plot (Fig. 6B).

Agar is a mixture of agarose (70%) and agarpectin (30%) fractions. Agar gelation occurs only by its agarose

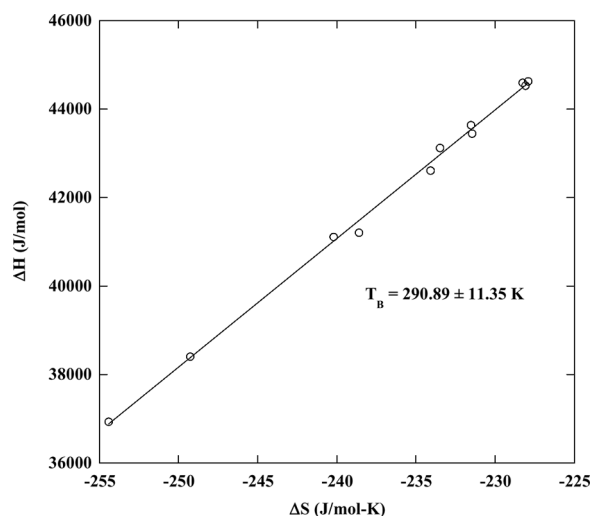


FIG. 5. Enthalpy-entropy compensation and the Krug et al.^[41] test obtained from the diffusion coefficients of water during the osmotic dehydration of gel slabs in a 60% sucrose aqueous solution.

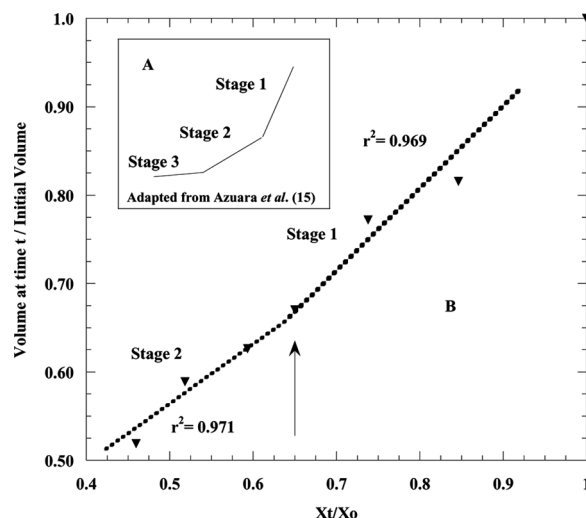


FIG. 6. Changes in the volume and moisture content of biological tissue (A) and in gel (B) during osmotic dehydration at 40°C.

content, which is produced exclusively by hydrogen bonds. Agarose produces “physical gels,” which means that these aqueous gels have all their structure formed only by the polymer molecules united solely by hydrogen bonds. Due to this unique gelling property, these gels hold in the interior network a great amount of water that can move more freely through the macroreticulum.^[52] Agarose gel is a very interesting material from this point of view, because water plays a crucial role in stabilization of the gel network. The agarose polysaccharide molecule is a long chain, based on the three-linked β -D-galactopyranose and four-linked 3,6-anhydro- α -L-galactopyranose residue. The mechanism of gelation involves a shift from a random coil in solution to a double helix in the initial stages of the process and then to bundles of double helices in the final stage. The aggregates of about 10^3 – 10^4 helices, linked by hydrogen bonds, form long stiff rods with large channels (pores) in between them. In the gel state, water molecules occupy two types of cavities, the interior of helices of diameter about 0.45 nm and the interior of the channels of diameters, depending on the agarose concentration, varying from 100 to 300 nm.^[53] During the first minutes of the gel osmodehydration, water that is less bound to structure is lost, and moisture content diminishes (stage 1). During stage 1, the sucrose molecules penetrated deeper into the gel pores, provoking a higher internal resistance to water flow. A point is reached where the slope changes (stage 2) because the solids (sucrose molecules) block the gel pores (Fig. 6B). This result can be confirmed by applying the pore blockage theory.^[40,41] In Fig. 7 the osmodehydration stages can be observed as a function of moisture loss and processing time, according to the pore blockage theory, where the kinetic coefficients are 0.0143 and 0.0087 min^{-1} for stages 1 and 2, respectively. The point where the slope changes

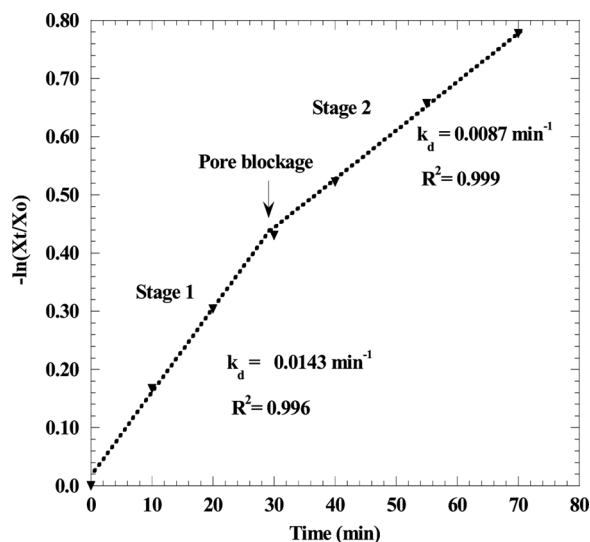


FIG. 7. Effect of pore blockage on osmotic dehydration of gel in a 60% sucrose aqueous solution.

in Fig. 6B ($X_t/X_o=0.65$), corresponds to the pore blockage indicated in Fig. 7 with an arrow. Therefore, stage 2 begins when the sucrose molecules block the gel pores, producing a slower moisture loss. Water loss and solids gain have a strong effect on moisture content X_t/X_o and a_w , so that it is possible to represent these osmodehydration stages using the latter parameter (Fig. 8). This way of representing the OD stages has advantages, because the measurements of a_w and volume can be obtained directly from the sample under study without destroying it.

The relaxation times t_2 can be calculated with Eq. (22). The behavior of the relaxation times with osmodehydration time can be observed in Fig. 9, and Fig. 10 shows the

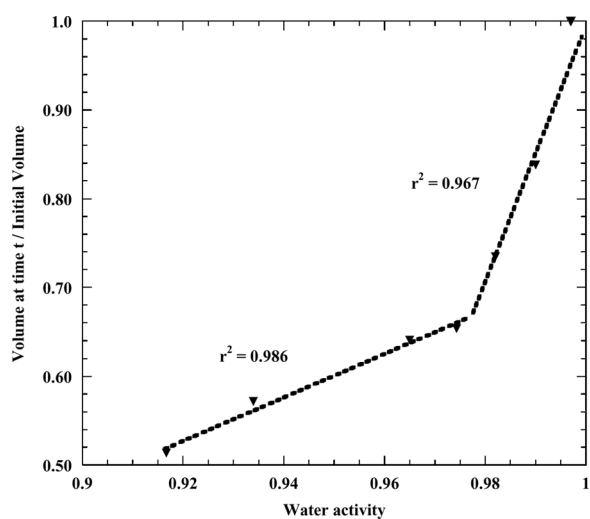


FIG. 8. Changes in volume and a_w in the gel during osmotic dehydration at 40°C.

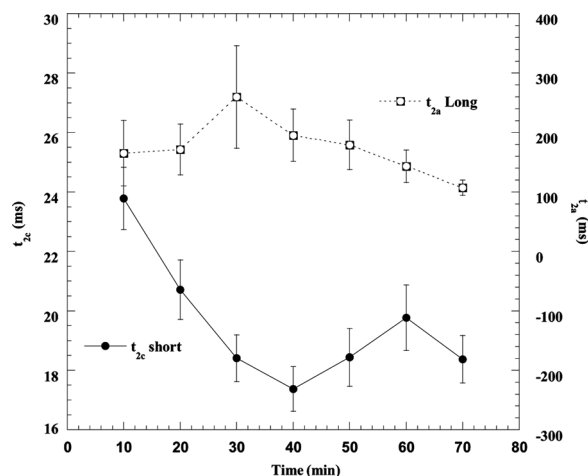


FIG. 9. Relaxation times in the gel during osmotic dehydration at 40°C.

adjustments made. Table 2 presents the values of the relative mean deviation modulus (P) of the corresponding adjustments. The results indicate that the bi- and tri-exponential models best represent the magnetization decay (lower values of P) than the mono-exponential model. The bi- and tri-exponential models provided the same P values, and the fitting of the data was nonsignificantly different. So that the components of the transversal relaxation can be associated to two kinds of water populations in the gel matrix, mainly the t_{2c} component related water bound to the macromolecules and the t_{2a} component associated to high mobility water contained in open spaces in the gel matrix.

It is important to emphasize that the water molecules' diffusion depends on microstructural changes or configurational arrangements (entropic mechanism) of the gel during OD. Thus, Fig. 11 provides information that helps to

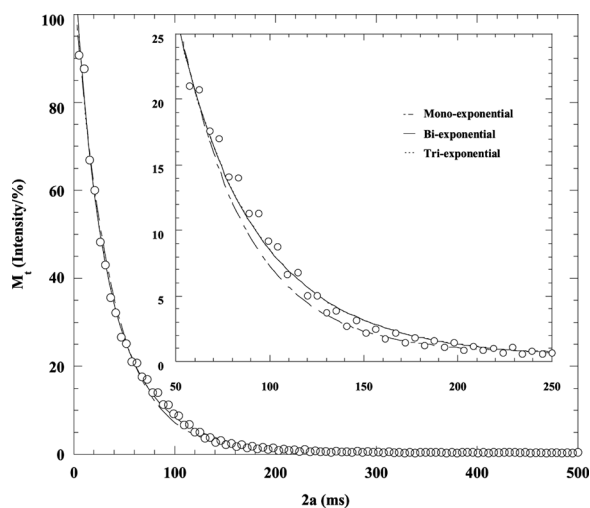


FIG. 10. Mono-, bi-, and tri-exponential fittings of the transverse magnetization decay in the gel osmodehydrated.

TABLE 2
Mean relative deviation modulus (P) for the mathematical fittings at different osmotic dehydration times

OD time (min)	Mean relative deviation modulus P (%)		
	Mono-exponential	Bi-exponential	Tri-exponential
0	40.79	16.41	16.41
10	30.90	5.59	5.59
20	39.82	4.54	4.54
30	48.68	8.61	8.61
40	88.91	9.35	9.35
50	113.94	12.14	12.14
60	50.91	2.61	2.61
70	89.11	2.92	2.92

understand the relationship that exists between the arrangements of the polymers chains with the degree of order in the water molecules during their diffusion through the gel. An osmodehydrated gel is a system that contains a high density of water molecules, so the continuous increase in entropy means that the system is tending to a greater order. This observation is in agreement with the considerations made by Alder and Wainwright,^[54] who simulated a hard core spheres system, in which N spheres were placed in a cubic box with volume V (so that the fluid density, $\rho = N/V$) and assigned random velocities. They studied how the behavior of the system developed in accordance to classical mechanics laws. They found that when the spheres encountered each other, an elastic collision was produced that could be calculated by using the equations of momentum and energy conservation. As the simulation proceeded, the spheres attained microstates that corresponded to an equilibrium density. Alder and Wainwright

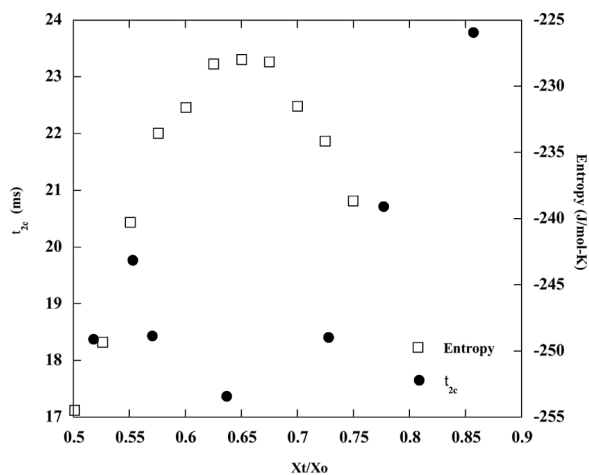


FIG. 11. Relaxation time and entropy as a function of different moisture contents during osmodehydration at 40°C.

reported that the spheres displayed disordered configurations when the volume fraction was less than approximately 50%, but above this fraction the spheres formed a regular crystalline network. In the case of high-density systems, disordered configurations are incompatible due to the restrictions imposed by the volume, and consequently the great number of ordered configurations encountered are consistent with the macroscopic state of the system and thus the increased entropy.^[55]

The most ordered configuration of water molecules during their passage through the gel (Fig. 11) occurred when the polymer chains and the water molecules attained higher order and minimum molecular mobility (lower t_{2c}), and this change in microstructure corresponds to the point where the slope in Figs. 6, 7, and 8 changes.

The Adam and Gibbs theory is a kinetic-molecular theory that explains the relaxation phenomena in terms of a cooperative rearrangement region that is determined by configuration restrictions associated to entropy changes experienced by the system.

The observed microstructural changes and molecular mobility of the gel during its osmodehydration confirm the physical meaning (entropic control) of the isokinetic temperature calculated from the enthalpy-entropy compensation (Fig. 5), because a linear relationship exists between $\ln(t_{2c})$ vs. $1/\Delta S$ in accordance to the theory of Adam and Gibbs,^[34] which is based on entropic principles that relate the structural relaxation time (kinetic quantity) with the system entropy (thermodynamic quantity; Fig. 12).

Even though osmotic dehydration (OD) seems very promising, the industry is not implementing it widely. The main reason for such noninterest could reside in a poor understanding of the mass transfer phenomena associated with it. On the other hand, air drying (AD) is a well-known

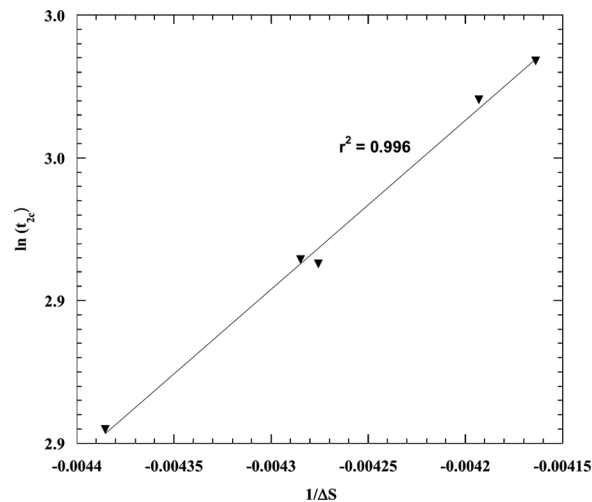


FIG. 12. Linear relationship between $\ln(t_{2c})$ vs. $1/\Delta S$ in the osmodehydrated gel at 40°C.

process frequently used in the food industry. Some authors have reported that the mechanism of water loss of vegetables in air drying is enthalpy controlled,^[31] which means that the water transfer is a function of the strong intermolecular interaction (phase transition) more than the topological barriers related to the diffusion pathway. In other words, water loss can be increased with thermal energy (drying temperature) but the nonthermal treatments (low-intensity ultrasound, centrifugal force, solutes of different molecular diameter, etc.) will have a low effect on the AD process. During AD, water molecules in the food absorb thermal energy provided by hot air to change its aggregation state from liquid to gas phase, and the rate of advancement of the drying front is dependent on temperature. On the contrary, during OD, water diffuses out of the food like a liquid (without phase transition) and solids diffuse into the product simultaneously. An advancing disturbance front was proposed by Salvatori et al.^[56] to describe the mass transfer during OD. The results were compared with simultaneous structural changes. The rate of advancement of the front was slightly dependent on temperature. Structural investigation by cryoscanning electron microscopy was also conducted and a close relationship between front advancement and cellular alteration and collapse (topological barriers) was found.

The applicability of sonication to the OD of apple cubes was evaluated to verify whether mass transfer rates increase with the use of low-intensity ultrasound in comparison with the osmotic process carried out under dynamic conditions of agitation.^[42] Ultrasonic osmotic dehydration technology using lower solution temperatures obtained higher water loss and solute gain rates, while preserving the natural flavor, color, and heat-sensitive nutritive components. Solute gain in experiments carried out using ultrasound was not apparently influenced by the process temperature. The fact that apple cubes osmotically treated at different temperatures (40, 50, 60, and 70°C) gained similar amounts of sucrose during the drying process could indicate that the main mechanism involved in sucrose transfer from the osmotic solution into the apple tissue when sonication was used was entropy controlled.

Osmotic dehydration of apple and potato tissues was carried out at six temperature levels between 25 and 50°C, using sucrose and corn syrup solids of eight dextrose equivalent (DE) levels, ranging between 18 and 50 DE.^[57] These authors found that the dehydration efficiency increased with concentration but decreased or remained constant with temperature. Besides, using the right molecular size of the solids in the osmotic solution it was possible to maintain satisfactory moisture diffusivities with nearly zero net solute uptake.

Azuara et al.^[58] evaluated the use of centrifugal force on the transfer of sucrose, salt, and water during the osmotic dehydration of potato and apple slices at 30°C, in order

to minimize the solids gain while maximizing water loss. Application of centrifugal force to food products undergoing osmotic dehydration limited the intake of solids. When the sucrose-NaCl solution was used in a dynamic system (applying centrifugal force), water losses were the highest and solids uptake the lowest.

Hence, when the water diffusion is controlled by entropy (physical barriers), an increase of the process temperature is not the best way to improve the mass transfer. All these works suggest that an entropy-controlled process can be improved by applying nonthermal treatments to modify the topological barriers of the system. Therefore, the enthalpy-entropy compensation could be a useful tool to study some of the food issues and to develop low-temperature drying process for the industry.

CONCLUSIONS

The kinetic and enthalpy-entropy compensations determined from the Arrhenius equation ($T_B = 286.61$ K) and the thermodynamic equation ($T_B = 290.89$ K), based on the transition state theory, showed that the water molecules diffusion through agar gel is entropy controlled, due to the internal resistance developed during the osmotic dehydration process. The isokinetic temperature (T_B) is the limiting temperature at which water diffusion is no longer a function of moisture content and remains constant during the osmotic dehydration process. This means that at this temperature the process is carried out with the same Gibbs free energy. The entropic diffusion mechanism of water was confirmed by the linear relationship existing between the relaxation times of water (kinetic parameter) with the entropy (thermodynamic parameter) in the gel, in accordance to Adam and Gibbs' theory. Likewise, this relationship allows the conclusion that the osmodehydrated gel can be considered as a high water molecules density system where the greatest entropy correspond to a more ordered system with minimum molecular mobility (smaller relaxation times). Enthalpy-entropy compensation could be a useful tool to develop a low-temperature drying process for the industry.

NOMENCLATURE

A	Diffusion area (m ²)
a	Pulse separation (ms)
a _w	Water activity
B _i	Transversal magnetization at $\tau = 0$
b and p	Intercept and slope in Eqs. (4) to (7)
C and t ₀	Constants in Eq. (19)
D _∞	Limiting diffusion coefficient (m ² /s)
D _o	Frequency factor for diffusion coefficient (m ² /s)
D _w	Water diffusion coefficient (m ² /s)
E _a	Activation energy (J/mol)
E _i	Experimental transverse magnetization
E _{pi}	Estimated transverse magnetization
E _t	Amplitude in the maximum spin-echo at τ

ΔG_B	Change in Gibbs free energy (J/mol)
$\frac{\Delta H}{\Delta t}$	Change in enthalpy (J/mol)
$\frac{\Delta H}{\Delta t}$	Average enthalpy
h	Planck's (Js) constant
K	Boltzmann's constant (J/K)
k_d	Kinetic coefficient related to moisture loss (min^{-1})
l	Half the thickness of the slab (m)
ML	Mass loss fraction (kg gel/kg initial weight)
M_o	Initial gel weight (kg)
M_t	Gel weight at time t (kg)
m	Last point of the experiment
N	Total number of treatments
n	Number of experimental points.
P	Mean relative deviation modulus (%)
q	Number of (ΔH , ΔS) pairs
R	Universal gas constant (J/mol K)
r	Pearson correlation coefficient
$\frac{\Delta S}{\Delta t}$	Change in entropy (J/mol K)
$\frac{\Delta S}{\Delta t}$	Average entropy
SG	Solids gain fraction (kg sugar/kg initial weight)
SG_∞	Solids gain fraction at equilibrium (kg sugar/kg initial weight)
s_1 and s_2	Constants related to the rate of water loss or solids gain (min^{-1})
T	Absolute temperature (K)
T_B	Isokinetic temperature (K)
T_{hm}	Harmonic mean temperature (K)
t	Time (s)
$t_{q-2, \alpha/2}$	Student's t -distribution
t_{2i}	Relaxation time of each component (ms)
t_2	Relaxation time spin-spin (ms)
t_{2a}	Long t_2 relaxation component (ms)
t_{2c}	Short t_2 relaxation component (ms)
$V(T_B)$	Statistical variance of T_B
WFL	Water fraction loss (kg water/kg initial weight)
WFL_∞	Water fraction loss at equilibrium (kg water/kg initial weight)
X_f	Moisture content in the food (wet basis) at time t
X_o	Initial moisture content (wet basis)

Greek Symbols

τ	Interpulse spacing equal to $2a$ (ms)
--------	---------------------------------------

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support received by CONACYT-Mex., project 48061, 84287, 25773, and IPN-SIP. E. Flores-Andrade thanks CONACYT for his study grant.

REFERENCES

- Lazarides, H.N. Reasons and possibilities to control solids uptake during osmotic treatment of fruits and vegetables. In *Osmotic Dehydration and Vacuum Impregnation. Applications in Food*

- Industries*; Fito, P., Chiralt, A., Barat, J.M., Spiess, W.E.L., Behnsilian, D., Eds.; Technomic Publishing Company: Lancaster, PA, 2001; 33–42.
- Yao, Z.; Le Maguer, M. Osmotic dehydration: An analysis of fluxes and shrinkage in cellular structure. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **1997**, *39* (6), 2211–2216.
- Toupin, C.J.; Marcotte, M.; Le Maguer, M. Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model—Part 1. *Journal of Food Engineering* **1989**, *10* (1), 13–38.
- Toupin, C.J.; Le Maguer, M. Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model—Part 2. *Journal of Food Engineering* **1989**, *10* (2), 97–121.
- Marcotte, M.; Toupin, C.J.; Le Maguer, M. Mass transfer in cellular tissues. I: The mathematical model. *Journal of Food Engineering* **1991**, *13* (3), 199–220.
- Marcotte, M.; Le Maguer, M. Mass transfer in cellular tissues. II: Computer simulation vs. experimental data. *Journal of Food Engineering* **1992**, *17* (3), 177–199.
- Le Maguer, M.; Yao, Z.M.; Mass transfer during osmotic dehydration at the cellular level. In *Food Preservation by Moisture Control. Fundamentals and Applications*; Barbosa-Cánovas, G.V., Welti-Chanes, J., Eds.; Technomic Publishing Company: Lancaster, PA, 1995; 325–350.
- Yao, Z.; Le Maguer, M. Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. I: Conceptual and mathematical models. *Journal of Food Engineering* **1996**, *29* (3), 349–360.
- Le Maguer, M. *Osmotic Dehydration: Review and Future Directions. Paper presented at the International Symposium on Progress in Food Preservation Process, CERIA*, Brussels, Belgium, 1988; 283–309.
- Raoult-Wack, A.L.; Petitdemange, F.; Giroux, F.; Ríos, G.; Guilbert, S.; Lebert, A. Simultaneous water and solute transport in shrinking media. 2: A compartmental model for the control of dewatering and impregnation soaking process. *Drying Technology* **1991**, *9* (3), 613–630.
- Saurel, R.; Raoult-Wack, A.L.; Ríos, G.; Guilbert, S. Mass transfer phenomena during osmotic dehydration of apple. I. Fresh plant tissue. *International Journal of Food Science and Technology* **1994**, *29* (5), 531–542.
- Genina-Soto, P.; Barrera-Cortés, J.; Gutiérrez-López, G.; Azuara-Nieto, E. Temperature and concentration effects of osmotic media on osmotic dehydration profiles of sweet potato cubes. *Drying Technology* **2001**, *19* (3), 547–558.
- Azuara, E.; Gutiérrez, G.F.; Beristain, C.I.; Mass transfer description of the osmodehydration of apple slabs. In *Transport Phenomena in Food Processing*; Welti-Chanes, J., Vélez-Ruiz, J.F., Barbosa-Cánovas, G.V., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2003; 95–107.
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*; Wiley: New York, 1967.
- Azuara, E.; Beristain, C.I.; Gutiérrez, G.F. Osmotic dehydration of apples by immersion in concentrated sucrose/maltodextrin solutions. *Journal of Food Processing Preservation* **2002**, *26* (4), 295–306.
- Azuara, E.; Flores, E.; Beristain, C.I. Water diffusion and concentration profiles during osmodehydration and storage of apple tissue. *Food and Bioprocess Technology* **2008** Electronic version: DOI: 10.1007/s11947-008-0077-7.
- Lee, J.R.; Baianu, I.C.; Bechtel, P.J. Hydration behavior of heart muscle studied by nuclear magnetic relaxation. Changes with heat treatment in muscle hydration and water distribution in heart muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1992**, *40* (12), 2350–2355.
- Ridenour, C.F.; Xiong, J.; Maciel, G.E. Investigation of germination and aging in Moravian III barley grain by nuclear magnetic resonance. *Biophysical Journal* **1996**, *7* (1), 511–531.
- Ablett, S.; Darke, A.H.; Attenburrow, G.E.; Studies of the glass transition in malto-oligomers. In *The Glassy State in Foods*;

- Blanshard, J.M.V., Lillford, P.J., Eds.; Nottingham University Press: Loughborough, 1993; 189–206.
20. Ruan, R.; Long, Z.; Chen, P.; Huang, V.; Almaer, S.; Taub, I. Pulse NMR study of glass transition in maltodextrin. *Journal of Food Science* **1999**, *64* (1), 6–9.
21. Ghi, Y.P.; Hill, J.T.D.; Whittaker, K.A. ¹H NMR study of the states of water in equilibrium poly(HEMA-co-THFMA) hydrogels. *Biomacromolecules* **2002**, *3* (5), 991–997.
22. Azuara-Nieto, E.; Beristain-Guevara, C.I. Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de agua en proteína de suero de leche. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **2007**, *6* (3), 359–365.
23. Labuza, T.P. Enthalpy/entropy compensation in food reactions. *Food Technology* **1980**, *2*, 67–77.
24. Aguerre, R.J.; Suarez, C.; Viollaz, P.E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science* **1986**, *51* (6), 1547–1549.
25. Beristain, C.I.; García, H.S.; Azuara, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering* **1996**, *30* (3), 405–415.
26. Guerrero, J.A.; López-Malo, A.; Palou, E.; Vergara-Balderas, F.; Welti-Chanes, J. Hygroscopic properties of plant foods. In *Proceedings of the Sixth Conference of Food Engineering*; Barbosa-Cánovas, G.V., Lombardo, S.P., Eds.; American Institute of Chemical Engineers: Dallas, 1999; 409–415.
27. Tolaba, M.P.; Suárez, C.; Viollaz, P. Heats and entropies of sorption of cereal grains: A comparison between integral and differential quantities. *Drying Technology* **1997**, *15* (1), 137–150.
28. Galbas, A.L.; Telis-Romero, J.; Menegalli, F.C. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology* **1999**, *17* (4), 962–974.
29. Azuara, E.; Beristain, C.I. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology* **2006**, *24* (11), 1501–1507.
30. Bothéju, W.S.; Amarathunge, K.S.P.; Mohamed, Z.M.T. Modeling moisture desorption isotherms and thermodynamic properties of fermented tea dhool (*Camellia sinensis* var. *assamica*). *Drying Technology* **2008**, *26* (10), 1294–1299.
31. García, C.F.; Moyano, P.C.; Pedreschi, F. Enthalpy-entropy compensation for water loss of vegetable tissues during air drying. *Drying Technology* **2008**, *26* (12), 1563–1569.
32. Lum, K.; Chandler, D.; Weeks, J.D. Hydrophobicity at small and large length scales. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (22), 4570–4577.
33. Chandler, D. Two faces of water. *Nature* **2002**, *417*, 491.
34. Adam, G.; Gibbs, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *43* (1), 139–146.
35. Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis*; AOAC: Washington, DC, 1984.
36. Azuara, E.; Beristain, C.I.; García, H.S. Development of a mathematical model to predict kinetics of osmotic dehydration. *Journal of Food Science and Technology* **1992**, *29* (4), 239–242.
37. Azuara, E.; Beristain, C.I.; Gutiérrez, G.F. A method for continuous kinetic evaluation of osmotic dehydration. *Lebensmittel-Wissenschaft Technologie* **1998**, *31* (4), 317–321.
38. Beristain, C.I.; Azuara, E.; Cortés, R.; García, H.S. Mass transfer during the osmotic dehydration of pineapple rings. *International Journal of Food Science and Technology* **1990**, *25* (5), 576–582.
39. Azuara, E.; Cortes, R.; García, H.S.; Beristain, C.I. Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology* **1992**, *27* (4), 409–418.
40. Bhatia, S.K.; Liu, F.; Arvind, G. Effect of pore blockage on adsorption isotherms and dynamics: Anomalous adsorption of iodine on activated carbon. *Langmuir* **2000**, *16* (8), 4001–4008.
41. Azuara, E.; Beristain, C.I. Osmodehydration of Apple Slices in Solutions of Sucrose and Natural Polymers. *Paper presented at the Second Inter-American Drying Conference, Boca del Río, Veracruz, México, July 8–10, 2001*; 359–365.
42. Simal, S.; Rosselló, C.; Benedito, J.; Sánchez, E.S. Use of ultrasound to increase mass transport rates during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering* **1998**, *36* (3), 323–336.
43. Missen, R.W.; Mims, C.A.; Saville, B.A. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*; John Wiley & Sons: Inc., New York, NY, USA 1999.
44. Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Grieger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 2—Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80* (21), 2341–2351.
45. Leffler, J.E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry* **1955**, *20* (9), 1202–1231.
46. Van As, H. NMR in horticulture: In situ plant water balance studies with NMR. *Acta Horticulturae* **1992**, *304*, 103–112.
47. Krishnan, P.; Joshi, D.K.; Nagarajan, S.; Moharir, A.V. Characterisation of germinating and non-germinating wheat seeds by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *European Biophysics Journal* **2004**, *33* (1), 76–82.
48. Lomauro, C.J.; Bakshi, A.S.; Labuza, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherms equations. Part II: Milk, coffee, tea, nuts, oilseed, spices and starchy foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* **1985**, *18* (2), 118–124.
49. Geankoplis, C.J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*; CECSA: Mexico, D.F., México, 1982.
50. Garrote, R.L.; Silva, E.; Bertone, R.A. Osmotic concentration at 5 and 25°C of pear and apple cubes and strawberry halves. *Lebensmittel. Wissenschaft Technologie* **1992**, *52* (2), 133–138.
51. Ertekin, F.K.; Cakaloz, T. Osmotic dehydration of peas: I. Influence of process variables on mass transfer. *Journal of Food Processing and Preservation* **1996**, *20* (2), 87–104.
52. Armisen, R.; Galatas, F.; Hispanagar, S.A. Madrid. Agar. In *Handbook of Hydrocolloids*; Phillips, G.O., Williams, P.A., Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge, England, 2000; 21–40.
53. Ratajska-Gadomski, B.; Gadomski, W. Water structure in nanopores of agarose gel by Raman spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121* (24), 12583–12588.
54. Alder, B.J.; Wainwright, T.E. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics* **1957**, *27* (5), 1208.
55. Cuesta, J.A. La entropía como creadora de orden. *Revista Española de Física* **2006**, *20* (4), 13–19.
56. Salvatori, D.; Andrés, A.; Albors, A.; Chiralt, A.; Fito, P. Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. *Journal of Food Science* **1998**, *63* (4), 606–610.
57. Lazarides, H.N.; Gekas, V.; Mavroudis, N. Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing. *Journal of Food Engineering* **1997**, *31* (3), 315–324.
58. Azuara, E.; García, H.S.; Beristain, C.I. Effect of the centrifugal force on osmotic dehydration of potatoes and apples. *Food Research International* **1996**, *29* (2), 195–199.