

Cuantificación por IR del agua directamente unida a una matriz polimérica

G. Velázquez de la Cruz*, M.O. Martín-Polo

CICATA-IPN. José Siurob 10, Col. Alameda. Querétaro, 76040, México

A. Herrera-Gómez**

CINVESTAV-Qro. Libramiento Norponiente 2000, Querétaro. 76230 México

En el presente trabajo se estudió la interacción del agua con materiales poliméricos sólidos. Una porción del agua adsorbida en materiales hidrofílicos está fuertemente unida a sitios de enlace individuales (agua ligada) mientras que una cantidad adicional de agua está unida con menos fuerza a la cadena polimérica (agua libre). Tanto el agua libre como el agua ligada han sido el tema central de muchos estudios que han encontrado, al menos en algunos casos, evidencias cualitativas de la presencia del agua directamente unida. En este artículo, se reporta un método para determinar las distintas fracciones del agua adsorbida en un material hidrofílico. Una fracción corresponde a la primera capa en contacto con el sólido absorbente y la otra fracción corresponde al resto de las capas de agua absorbida. La cuantificación fue posible evaluando los cambios en la frecuencia de vibración natural de la molécula de agua debido a su interacción con el material sólido. Las determinaciones fueron hechas en películas de metilcelulosa acondicionadas a diferentes humedades relativas de equilibrio y usando la técnica de espectroscopía de infrarrojo, así como el método estático de microclimas. Se realizaron predicciones teóricas del agua ligada usando modelos de adsorción en multicapas y los valores experimentales de la concentración del agua ligada en función de la humedad relativa de equilibrio, fue comparada con las predicciones; con ello se determinó la factibilidad de dos modelos de adsorción utilizados en el estudio de condensación de gases en superficies sólidas.

This paper focuses on the interaction of water with solid polymers. A portion of the water adsorbed in hydrophilic materials is strongly bound to individual sites (bound water), while an additional amount is bound less firmly to the polymeric chain (free water). Both free and bound water have been the subject of many studies that have uncovered, in some cases, qualitative evidence of the presence of water directly bound. In this paper we report a method to determine the different fractions of water adsorbed in hydrophilic materials. One fraction corresponds to the first layer in contact with the adsorbing solid and the other correspond to the remaining water absorbed layers. We were able to determine said quantification by means of measuring the change in the natural vibration frequency brought about by the interaction of water molecules with the solid. The measurement was done on films of methylcellulose exposed to humid environments using Infrared Spectroscopy and gravimetric static microclimate sorption methods. Theoretical predictions for bound water were developed using multilayer adsorption models. The experimental concentration of bound water as a function of relative humidity was compared with these predictions, allowing us to judge the applicability of different adsorption models employed in the study of gas condensation.

Keywords:

1. Introducción

El contenido de humedad juega un papel determinante en las propiedades de los alimentos tales como sabor, textura y vida de anaquel.[1,2,3,4] Sin embargo, para predecir y controlar estas propiedades en función del contenido de humedad (porcentaje en base seca del agua contenida en el material), es necesario tomar en cuenta la forma en la que el agua interacciona con la matriz sólida.[2,5,6] Existen evidencias de que una porción del agua en materiales hidrofílicos está fuertemente unida a sitios individuales y que otra porción de agua interacciona con menor energía.[7] El agua libre ha sido identificada como aquellas moléculas que no tienen un contacto directo con el sólido y el agua ligada se relaciona con las moléculas que interaccionan directamente con el sólido. Por otro lado, se ha comprobado que la actividad microbiana y la vida de anaquel de algunos alimentos dependen del grado de movilidad y disponibilidad del agua.[4,8] Algunas técnicas como la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Resonancia Espín del Electrón (ESR),[9-15] se han utilizado para estudiar la movilidad de agua en alimentos,

sin determinar la cantidad de agua libre.[16] La cuantificación de agua libre se ha realizado a través de diversas técnicas;[11-13, 17,23] dos de ellas son: la Relajación Dieléctrica,[24] que se basa en una relajación dipolar de la molécula de agua en el rango intermedio entre el estado líquido y estado sólido, la otra es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que cuantifica el agua no congelable.[25,26] Sin embargo, la discriminación de la señal del agua libre con respecto a la señal del agua total en estas dos técnicas es particularmente difícil debido a muchos otros efectos de carácter físico-químico que intervienen en el proceso. La Espectroscopía de Infrarrojo (IR) también se ha utilizado previamente para el estudio del agua ligada y se han encontrado evidencias, al menos cualitativas, de la presencia de dos especies de agua adsorbida.[27]

A través del análisis teórico de la dependencia de la absorción de agua con respecto a la humedad relativa de equilibrio a una temperatura constante (isotermas de adsorción),[7,17,28,29] en principio es posible estimar la población de agua correspondiente a cada capa. La estimación puede llevarse a cabo usando modelos de

adsorción en multicapas. El primer modelo de multicapas fue propuesto en 1938 por Brunauer, Emmett y Teller, y es conocido como el modelo de BET.[30] La teoría de este modelo se basa en conceptos físicos tales como la energía de adsorción en sitios de enlace, así como la monocapa que es definida como la cantidad de agua capaz de interactuar con todos los sitios de adsorción disponibles en un material seco. Estos parámetros son obtenidos ajustando los datos experimentales de la cantidad de agua adsorbida y, en principio, pueden ser usados para calcular la cantidad de agua en la primera capa. Debido a las aproximaciones usadas en la derivación del modelo de BET, no es posible describir la isoterma de sorción en forma adecuada en un amplio rango de humedad relativa de equilibrio. Un modelo más preciso, y ampliamente utilizado, fue propuesto por Guggenheim, Anderson y deBöer en 1946 y es conocido como el modelo de GAB.[31] Incluyendo un parámetro extra, este modelo ajusta de una forma más precisa a las isotermas de sorción en un rango amplio de humedad relativa de equilibrio. Sin embargo, debido a que el modelo de GAB tiene muchos parámetros para ser estimados únicamente con una curva, distintas combinaciones en los valores de los parámetros pueden dar ajustes aceptables.

En el presente trabajo, se reporta un método experimental, basado en Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para determinar la cantidad de agua libre y agua ligada absorbida en un material hidrofílico.[32,33] Las estimaciones de la población de agua libre y ligada se llevaron a cabo en películas de metilcelulosa acondicionadas en un amplio rango de humedad relativa de equilibrio. Adicionalmente, se presentan las expresiones matemáticas apropiadas para describir el agua ligada, bajo la teoría de distintos modelos.

2. Materiales y metodos

Las muestras analizadas fueron películas de metilcelulosa acondicionadas a diferentes humedades relativas de equilibrio. Para preparar las películas, 4.25 g de metilcelulosa (Methocel A15-LV Premium, Dow Chemical, Midland, MI) se disolvieron en 75 ml de una mezcla de etanol absoluto y agua (2:1 v/v). La mezcla fue mantenida a 75 °C por 20 min en agitación con reflujo. La mezcla disuelta se esparció sobre placas de vidrio (20 x 20 cm) utilizando un aplicador de cromatografía de capa fina con un espesor fijo a 1 mm.[34,35] y las placas fueron secadas en una estufa a 75 °C por 45 min. El espesor final fue de 22 ± 4 , determinado por un micrómetro digital Elcometer 345 (Elcometer instruments Ltd.). Una vez secas y enfriadas, las películas se colocaron en bolsas de plástico y se almacenaron a temperatura ambiente en un desecador con sílica gel.[3639] Para acondicionar las películas a distintos valores de humedad relativa de equilibrio, se utilizó el método estático de microclimas, desarrollado por el Proyecto COST 90 con algunas modificaciones en el equipo.[29,40] Se utilizaron recipientes de vidrio de 1L con tapa hermética, los cuales contenían soluciones salinas saturadas de $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, K_2CO_3 , NaBr , NaCl ó BaCl_2 para obtener los valores de humedad relativa de equilibrio de 22, 44, 57, 75 ó 90 % a 25 °C, respectivamente. Muestras

circulares (diámetro = 3.2 cm) de películas de metilcelulosa colocadas sobre puntas de micropipeta por triplicado fueron acondicionadas por 5 días en cámaras de temperatura controlada (25 °C) y después fueron pesadas utilizando una balanza analítica (Sartorius T50 (0.1 mg de precisión) y el peso seco fue determinado en una estufa a 105 °C por 10 h. El experimento fue realizado 4 veces con diferentes lotes de películas.[36, 39, 41, 42]

Los espectros de infrarrojo de las películas acondicionadas fueron obtenidos a $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ usando la técnica de transmisión en un FTIR Perkin-Elmer 2000 equipado con un detector DTGS. Se obtuvo un promedio de 16 barridos por espectro con una resolución de 1 cm^{-1} para cada muestra.

3. Resultados

A. Determinaciones gravimétricas

La isoterma de sorción para la película de metilcelulosa determinada con los datos del método gravimétrico a 25 °C, se muestra en la Figura 1. Los valores obtenidos para el contenido de humedad son típicos de materiales hidrofílicos. Cada punto es el promedio de tres preparaciones de películas, con experimentos por triplicado. Las ecuaciones correspondientes para describir el contenido de humedad (x) en función de la actividad de agua (a_w) para el modelo de GAB[31] y de BET[30], son los siguientes:

$$x = \frac{x_m c a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + c a_w)} \quad (1),$$

$$x = \frac{x_m c k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + c k a_w)} \quad (2),$$

donde a_w es la actividad de agua, x_m es el porcentaje de agua en base seca que el sólido puede contener cuando se ha formado la monocapa, $c = \exp((E_1 - E_L)/RT)$, donde E_1 es el calor de adsorción de la primera capa de moléculas

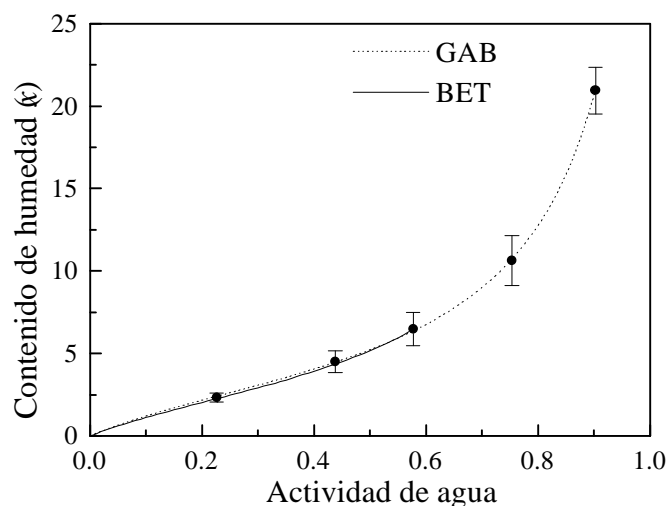


Figura 1. Isotherma de sorción de películas de metilcelulosa a 25 °C. La línea continua representa la isoterma descrita por el modelo de BET y la línea punteada es la isoterma descrita por el modelo de GAB.

de agua adsorbida en la superficie del sólido, E_L es el calor de condensación del agua pura, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura; k es la constante de GAB relacionada con la diferencia de energía de adsorción entre las primeras capas de agua y la energía de adsorción del agua pura. La actividad de agua (a_w) cuantifica la humedad relativa de equilibrio y es definida como P/P_0 , donde P es la presión parcial del vapor de agua y P_0 es la presión de saturación del agua pura a la misma temperatura:

$$P_0 = \frac{b}{a} \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right), \quad (3)$$

donde a es el coeficiente de adherencia de las moléculas en agua pura y b es el coeficiente de volatilidad de las moléculas de agua en la superficie con energía suficiente para escapar.

Las ecuaciones (1) y (2) fueron ajustadas a los datos gravimétricos experimentales. En el modelo de GAB se consideraron todos los puntos, mientras que en el modelo de BET se omitieron los puntos correspondientes a 0.75 y 0.90 de a_w . Los valores óptimos para x_m y c para BET y x_m , c y k para GAB, se muestran en la Tabla 1 para las diferentes muestras y bajo el título "Gravimétrico". Los valores de x_m para ambos modelos se encontraron en un valor cercano a 3.1 (g agua/g m.s.) reportado por Debeaufort et al.,[43] quienes estudiaron la adsorción de agua en películas elaboradas con metilcelulosa y 10% de polietilenglicol como plastificante. El valor de la monocapa calculado con el modelo de GAB fue más alto que el del modelo de BET; la misma tendencia ha sido observada para el almidón,[44] la harina de trigo y de maíz,[45] y para semilla de girasol molida.[46]

B. Espectros de Infrarrojo

La figura 2 muestra los espectros de IR en la región comprendida entre 1270 y 1850 cm^{-1} para las películas acondicionadas a las diferentes actividades de agua. La región de 1270 a 1500 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración de los grupos presentes en la metilcelulosa y la región entre 1580 y 1700 cm^{-1} corresponde a la vibración

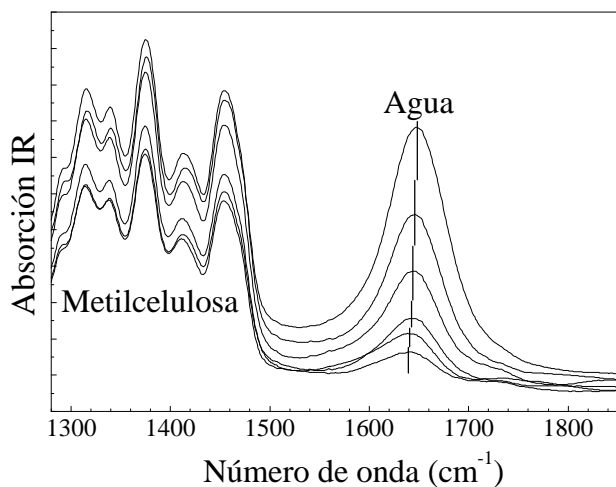


Figura 2. Espectros de IR de películas de metilcelulosa acondicionadas a HReq de 0, 22, 44, 57, 75 y 90 % y a 25 °C.

TABLA 1. Parámetros obtenidos en el ajuste de los datos gravimétricos y de IR con el modelo de BET y de GAB, de acuerdo a la sección 4.C.

Modelo	Parámetro	Gravimétrico (método i)	Ligada (método ii)	Simultáneos (método iii)
GAB	x_m	3.54	4.49	3.41
	c	4.37	1.17	3.86
	k	0.93	1	0.94
	R^2	1	0.98	0.95
BET	x_m	3.09	4.49	4.01
	c	5.14	1.17	2.16
	R^2	1	0.98	0.97

causada por la flexión de las moléculas de agua contenida en la película. El área de los picos correspondiente a la absorción de las moléculas de agua incrementó, como se esperaba, conforme aumentó a_w . Puede observarse también, que el máximo de absorción del pico del agua cambió ligeramente hacia números de onda mayor conforme incrementó a_w .

Para correlacionar el contenido de humedad con el área de los picos del agua, los espectros fueron ajustados usando el menor número posible de picos.[47] En un paso inicial, solo un pico fue utilizado en la región cercana a 1600 cm^{-1} para describir la banda de absorción del agua; la región entre 1270 y 1850 cm^{-1} fue ajustada con ocho picos adicionales. En este primer ajuste, se permitió que el centro de los picos del agua se moviera libremente y cada espectro fue analizado individualmente. La energía de vibración del pico en función del contenido de humedad en la película se muestra en la figura 3. El valor de la energía incrementó desde 1644 cm^{-1} para la película con 2.1% de humedad, hasta un valor cercano a 1649 cm^{-1} para la película con 20.85% de humedad. La posición y el ancho de los picos correspondientes a la metilcelulosa o materia seca, se mantuvieron constantes para los distintos contenidos de humedad en las películas.

Una conclusión importante derivada del desplazamiento observado en la figura 3 es que más de una especie o poblaciones de agua coexisten simultáneamente, cada una

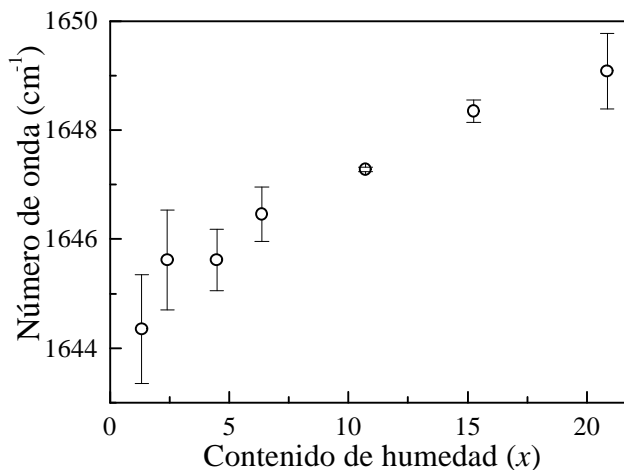


Figura 3. Posición del pico correspondiente al doblamiento de la molécula de agua adsorbida en películas de metilcelulosa, en función del contenido de humedad.

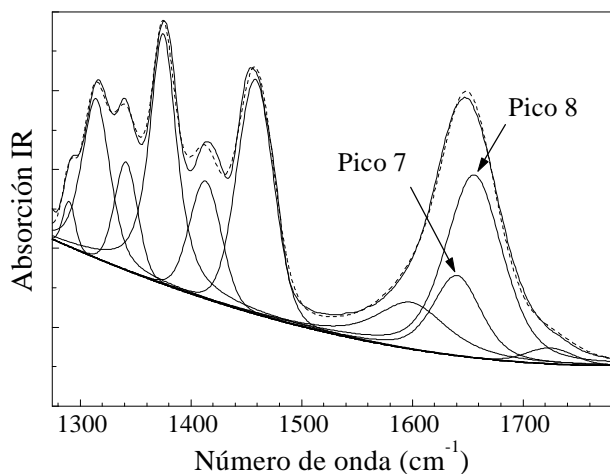


Figura 4. Ajuste del espectro de IR de una película acondicionada a 90 %, mostrado como ejemplo. Los picos marcados como 7 y 8 corresponden al agua, mientras que el resto de los picos corresponden a la materia seca de la película de metilcelulosa.

con distinta energía de absorción en IR. Aunque existe una distribución de poblaciones de agua con distintos grados de interacción con el sólido seco,[48] se asumió que esta distribución puede ser descrita únicamente por dos grupos predominantes. Por lo tanto, en un segundo ajuste, se consideraron dos picos para ajustar la región de vibración del agua. Los centros de los picos se establecieron inicialmente uno por abajo y el otro por arriba de los límites observados en la figura 3, y se permitió que ambos centros variaran durante el ajuste de cada espectro. Debido a que la importancia de la contribución de cada pico del agua depende del contenido de humedad de cada muestra, fue esencial que los mejores parámetros de ajuste se obtuvieran con un algoritmo donde todos los espectros de cada repetición fueran ajustados en forma simultánea.[47] La figura 4 muestra un ajuste típico de los espectros de infrarrojo y corresponde a una película acondicionada a $a_w = 0.90$. Los resultados obtenidos en el ajuste para la posición de las dos señales del agua, Pico 7 y 8, fueron de 1640.3 y 1655.8 cm^{-1} respectivamente. El resto de los picos corresponden a la metilcelulosa (materia seca) y sus intensidades fueron independientes del contenido de humedad. El área total de los picos de metilcelulosa, la cual es proporcional al espesor, fue usada para normalizar el área de la respuesta del agua utilizando el propio espectro de infrarrojo.

Para correlacionar el área normalizada de los picos y la concentración de agua en la película, se utilizaron los datos experimentales del contenido de humedad obtenidos por gravimetría y representados en la isoterma de sorción. La figura 5 muestra el área combinada de la respuesta del agua en IR graficada contra el contenido de humedad. Como se esperaba, la relación fue lineal y la respuesta encontrada para la película seca corresponde a la señal de IR de la materia seca en la región de vibración de la molécula de agua. Los parámetros del ajuste por regresión lineal de la figura 5 fueron usados para correlacionar el contenido de humedad con el área del pico del agua. La figura 6 muestra

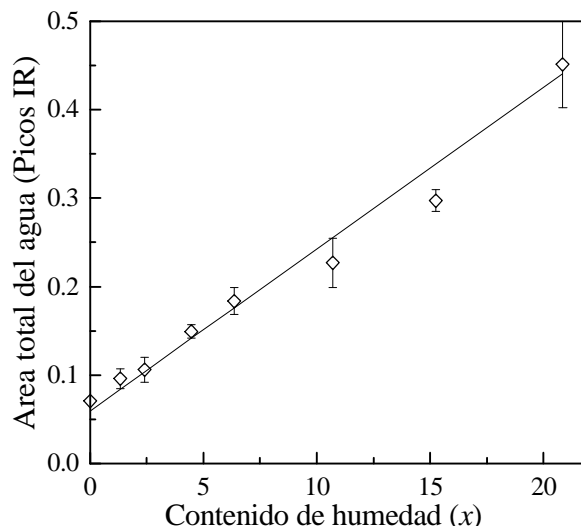


Figura 6. Área total del agua (suma de los picos 7 y 8) en función del contenido de humedad.

la contribución parcial de cada componente del agua; así mismo se muestra el área total del agua (suma de los picos 7 y 8). La desviación de la línea perfecta es inherente de los datos mostrados en la figura 5.

4. Analisis y discusion

A. Identificación de dos especies de agua

El área del pico 7 se saturó cuando se incrementó el contenido de humedad, mientras que la contribución del pico 8 incrementó proporcionalmente. La diferencia de 15.5 cm^{-1} en la frecuencia de vibración de ambas especies de agua se debe a la interacción de una de ellas con la matriz sólida. En la literatura, la mayoría de los cambios en la frecuencia de vibración de las moléculas de gas adsorbidas en sólidos ocurren hacia números de onda menores.[49] Este hecho sugiere que el grupo con la frecuencia más baja (Pico 7) corresponde al agua en contacto directo con el sólido, lo cual está de acuerdo con la saturación observada

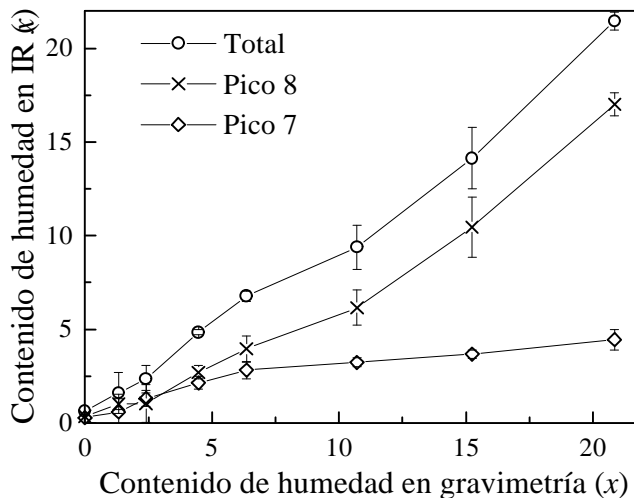


Figura 6. Población de agua ligada (Pico 7), agua libre (Pico 8) y agua total obtenidas por IR, contra el contenido de humedad determinado por gravimetría.

por esta población de agua (figura 6). Con base en estas observaciones, se estableció la hipótesis de que la especie de moléculas de agua con modos de vibración a 1640.3 cm^{-1} pertenece a la primera capa de adsorción (agua ligada) y la especie de moléculas con modos de vibración a 1655.8 cm^{-1} corresponde a las siguientes capas de agua (agua libre) presentes en la película.

Los modelos de BET y de GAB, Ecs. (1) y (2), describen la cantidad de agua total adsorbida que corresponde a la suma del agua libre y ligada. En la sección B se desarrollan las expresiones apropiadas para el agua ligada bajo las mismas bases teóricas de los modelos de BET y de GAB. La aplicación de las predicciones teóricas a los datos experimentales se describen en la sección C.

B. Predicción teórica del agua ligada

Derivación bajo la teoría de BET

De acuerdo a la teoría de BET, la expresión para describir el contenido de humedad en función de a_w está dada por la Ec. 0. Adicionalmente, desarrollando esta teoría de multicapas, también es posible predecir la cantidad de agua condensada en cada capa, particularmente las primeras capas, como una función de a_w . Siguiendo un razonamiento similar al utilizado por Brunauer et al.[30], la masa condensada en la primera capa (x_1) es igual a la densidad superficial (S) multiplicada por el área cubierta por al menos una capa, la cual es igual a la suma de las áreas que son cubiertas solo por una capa de agua (s_1), solo por dos capas (s_2), y así sucesivamente:

$$x_1 = S \sum_{i=1}^{\infty} s_i \quad (4)$$

Esta sumatoria puede llevarse a cabo usando una relación del trabajo de Brunauer, donde s_0 es la fracción del área descubierta, de tal forma que se obtiene la siguiente expresión:

$$\sum_{i=1}^{\infty} s_i = c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} a_w^i = \frac{c s_0 a_w}{1 - a_w} \quad (5)$$

La dependencia de s_0 con a_w puede encontrarse a través de la expresión para la masa que podría contener la primera capa si estuviera llena (x_m), la cual es igual a x_1 excepto que s_0 debe ser incluido:

$$x_m = S \sum_{i=0}^{\infty} s_i = S s_0 \left(1 + \frac{c a_w}{1 - a_w} \right) \quad (6)$$

sustituyendo las ecuaciones 0 y 0 en la Ec. 0, obtenemos:

$$x_1 = \frac{x_m c a_w}{(1 - a_w) + (c a_w)} \quad (7)$$

Por lo tanto, el agua condensada en la primera capa puede ser expresada en función de los mismos parámetros usados en la Ec. (1) por el modelo de BET.

Derivación bajo la teoría de GAB

En 1946 Anderson.[31] propuso una corrección al modelo de BET considerando que la energía de condensación para las primeras capas debe tener un valor intermedio entre la

energía de condensación de la capa de agua en contacto directo con la superficie del sólido (E_1) y la energía de condensación del agua pura (E_L):

$$E_i = E_L + d_i < E_1, \text{ con } i = 2, 3, \dots, n, \quad (8)$$

donde i es en número de capa y d_i es la diferencia en la energía de condensación entre el agua en la i -ésima capa y el agua pura. La teoría de BET asumió que $d_i = 0$ para $i \geq 2$, mientras que Anderson (1946) propuso una aproximación distinta considerando que d_i es diferente de cero y constante (igual a d) para las primeras capas. Esta suposición, la cual constituye la teoría del modelo de GAB, fue introducida de una forma aproximada pero muy simple. Las primeras capas del agua condensadas sobre la superficie del sólido se comportan como otro líquido con una energía de condensación diferente definida por $E'_L = E_L + d$. La presión de saturación P'_0 de este nuevo líquido (Ec.(3)) es expresada de la forma siguiente:

$$P'_0 = \frac{b}{a} \exp\left(-\frac{E_L + d}{RT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{d}{RT}\right) \quad (9)$$

Como a_w está definida como la presión parcial del agua dividida entre la presión de saturación, a_w debe ser sustituida por a'_w en las ecuaciones (5)-(7), donde:

$$a'_w = \frac{P}{P'_0} = a_w \exp\left(\frac{d}{RT}\right) \quad (10)$$

Esta sustitución nos permite obtener una expresión aplicable a la cantidad de agua en la primera capa descrita bajo la teoría de GAB:

$$x_1 = \frac{x_m c k a_w}{1 - k a_w + c k a_w}, \quad (11)$$

donde la constante de GAB se define como:

$$k \equiv \exp(-d/RT). \quad (12)$$

Finalmente, para obtener la expresión de GAB para el contenido de humedad total, Ec.(2), es necesario efectuar, en la Ec.(1), la sustitución descrita en la Ec.(10).

C. Aplicación de los modelos de la primera capa a los resultados experimentales

Las expresiones para la primera capa y el contenido de agua total dependen de los mismos parámetros (x_m y c para BET y x_m , c , y k para GAB). Lo anterior puede apreciarse por la comparación del modelo de BET original, Ec.(1), con el modelo derivado, Ec.(7); y por otro lado, el modelo de GAB original, Ec.(2), con el modelo derivado, Ec.(11).

Los valores óptimos de los parámetros fueron obtenidos con 3 métodos: *i*) Ajustando, como se hizo en la sección 3.A., las expresiones para el contenido de agua total, Ecs. (1) y (2), a los valores experimentales de la isoterma; *ii*) ajustando las expresiones de la primera capa, Ecs. (7) y (11), a los datos experimentales del agua ligada; y *iii*) aplicando simultáneamente ambos tipos de ecuaciones, a ambos juegos de datos. Los valores de los parámetros estimados se muestran en la Tabla 1 para cada uno de los

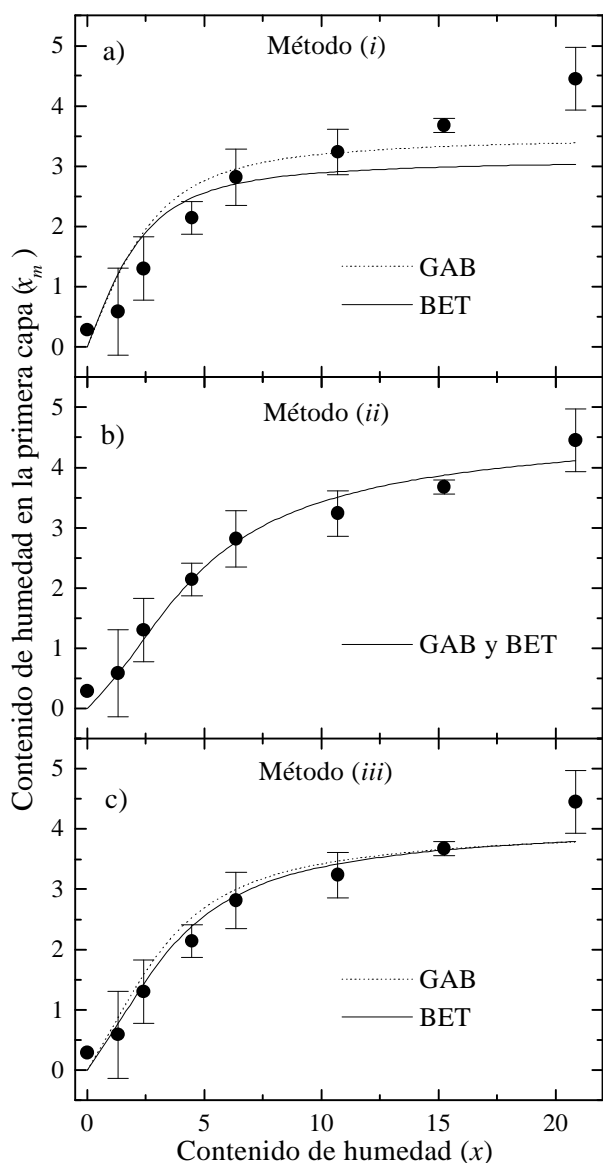


Figura 7. Aplicación de las ecuaciones de la primera capa, resueltas con los parámetros encontrados en a) método (i), b) método (ii), y c) método (iii).

tres métodos descritos.

El método (i) demostró ser muy inestable para los parámetros del modelo de GAB. Aunque los datos de humedad calculados por IR mostraron una pequeña variación con respecto a los datos gravimétricos (figura 6), la aplicación del modelo de GAB dio como resultado distintos juegos de parámetros sin un significado físico. Este no fue el caso para el modelo de BET, donde se encontraron solo pequeñas variaciones en los valores de los parámetros obtenidos para los datos obtenidos por gravimetría y por IR. Los parámetros obtenidos con este método fueron utilizados para predecir la población de agua ligada, usando las Ecs. (7) y (11) y las curvas obtenidas fueron comparadas con los datos experimentales de agua en la primera capa, como se muestra en la figura 7.(a). Es importante notar que, aún con todas las aproximaciones

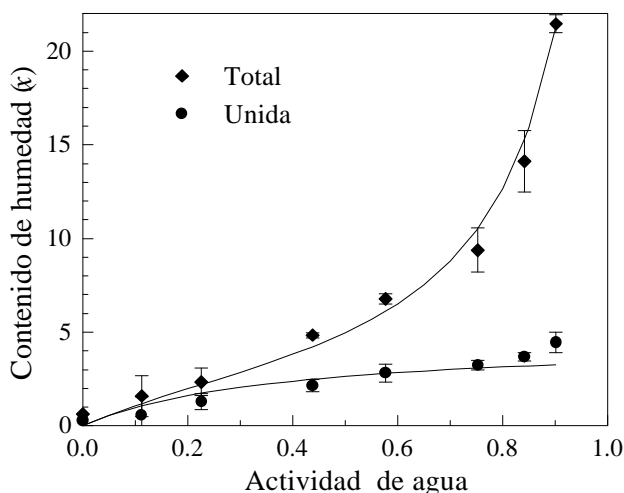


Figura 8. Aplicación del modelo de GAB de acuerdo al método (iii), para el agua ligada y total calculadas por IR.

hechas para la teoría del modelo de BET y el de GAB, las predicciones teóricas reproducen la tendencia de la población de agua en la primera capa.

Como se esperaba, el ajuste del agua ligada fue mejorado al utilizar el **método (ii)**, donde los parámetros son optimizados en forma precisa (figura 7.(b)). La aplicación de la ecuación derivada de la teoría de GAB careció de significado físico debido a que se obtuvieron valores muy pequeños para x_m y valores de k mayores a 1 (Ec.(12)). Este problema fue resuelto colocando la restricción de $k \leq 1$ durante el ajuste y el valor obtenido fue de $k=1$. Considerando que la teoría de GAB es equivalente a la de BET cuando $k=1$, se explican los valores idénticos de ambos modelos y la misma capacidad de predicción del agua ligada observada en la figura 7.(b).

La mejor forma de obtener los parámetros fue el **método (iii)** debido a que se optimizaron dos juegos de datos en forma simultánea. La figura 8 muestra el ajuste de los dos juegos de datos usando la teoría de GAB. Comparando la figura 1 y la, puede observarse que el hecho de forzar los parámetros para reproducir los datos de la primera capa (método iii), no tuvo mucho efecto sobre el ajuste del agua total en la isoterma. Este comportamiento muestra el carácter ambiguo de los parámetros obtenidos bajo la teoría de GAB.[50] La solución simultánea del modelo de GAB y de la expresión derivada para los dos juegos de datos, resolvió esta ambigüedad y permitió una solución estable y con un significado físico de los parámetros.

Conclusiones

El agua correspondiente a la primera capa de adsorción en películas de metilcelulosa fue determinada por espectroscopía de infrarrojo. El cambio en la frecuencia de vibración natural del agua causada por la interacción con la matriz sólida, nos permitió distinguir la primera capa de agua del resto del agua adsorbida. La dependencia teórica de la actividad de agua con la cantidad de agua adsorbida en la primera capa, fue descrita considerando la teoría de

adsorción en multicapas de BET y de GAB. Se encontró que estas predicciones teóricas describieron apropiadamente el comportamiento de la primera capa de agua adsorbida. Los parámetros encontrados en el modelo de GAB no están determinados únicamente por el contenido de agua total, ya que diferentes juegos de parámetros dieron ajustes satisfactorios. Esta ambigüedad fue resuelta aplicando de forma simultánea las ecuaciones apropiadas a los datos del agua en la primera capa y del agua total.

Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Alimentos del DIPA-UAQ. Se agradece el apoyo financiero de CONACyT-México (Proyecto 1364PA9507).

Referencias

- [1]. R. B. Duckworth, J. Y. Allison and J. A. Clapperton. "The aqueous environment for chemical change". In "Intermediate moisture foods". Ed. R. Davies, G. G. Parch and K. J. Parker. (Applied Sci. Publ., London, 1989).
- [2]. T. P. Labuza, S. R. Tannenbaum and M. Karel. *Food Technology* **24**, 543. (1970).
- [3]. R. Heiss, E. Eichner. *Food Manufacture* **16**, 37. (1971).
- [4]. C. Mannheim and N. Passy. "Properties of water in foods in relation to quality and stability." In "Choices of packages for foods with specific considerations of water activity." Ed. D. Simatos and J. Multon. (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1985) p. 375.
- [5]. T.P. Labuza, S. R. Contreras-Medellin. *Cereal foods World* **26**. 335. (1981).
- [6]. E.E. Katz, T. P. Labuza. *Journal of Food Science* **146**, 403(1981).
- [7]. M. Karel. "Protective packaging of foods." In "Physical principles of food preservation". Ed. O. Fennema, (Marcel Dekker Inc. NY. USA, 1975) p. 399-465.
- [8]. T. P. Labuza, *Cereal Foods World* **26**, 335 (1981).
- [9]. R. B. Duckworth. "State mobility in relation to water content and water activity". In "Water activity: Influence in food quality". Ed. L. B. Rockland and G. F. Stewart. (Academic Press, New York, 1981) p. 295.
- [10]. F. Frank. "Water and aqueous solutions: Recent advances." In "Properties of water in foods." Ed. D. Simatos and J. L. Multon. (Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985) p. 2-24.
- [11]. P. Walstra. *Kolloid Z., Z. Polymer*, **251** (1973).
- [12]. K. Clark, S. B. Ross Murphy. "Structural and mechanical properties of biopolymer gels." In "Advances in polymer science." Ed. H. D. Fahimi and H. Sies. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987) . p. 129.
- [13]. C. A. Hovee. "The structure of water in polymers." In "Water in polymers". Ed. S. P. Rowland. (American Chemical Society. Washington, D.C, 1980) p. 134.
- [14]. M. Le Meste, R. B. Duckworth. *International Journal of Food Science and Technology* **23**, 457. (1988).
- [15]. M. G. McNamee. "Electron paramagnetic resonance spectroscopy." In "Food analysis: Principles and techniques." Vol 2. "Physico-Chemical techniques. Ed. D. W. Gruendel and J. R. Whitaker. (Marcel Dekker Inc. New York, 1984) p. 343.
- [16]. P. Chinachoti, "New Techniques to Characterize Water in Foods." In "Food Preservation by Moisture Control: Fundamentals and Applications." Barbosa-Canovas, G. And Welti-Chanes, J. (Eds.). (Technomics, USA, 1994) Pag. 191, and references therein.
- [17]. Y. Roos. "Phase transitions in foods." (Academic press. London, 1995) p. 73..
- [18]. H. Levine and L. Slade. "Water as a plasticizer: Physicochemical aspects of low moisture polymeric systems." In "Water Science Reviews." Ed. F. Franks. (University press Cambridge, 1988)p. 79.
- [19]. H. Levine and L. Slade. "Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical and structural properties of doughs and baked products." In "Dough rheology and baked product texture." Ed. H. Faridi and J. M. Faubion. (Van Nostrand Reinhold. New York, 1990) p. 157.
- [20]. F.H. Stillingner. "Thermal properties of water in restrictive geometries." *Water in Polimers*. Rowland S.P. (Ed.) (American Chemical Society, Washington, D.C., 1980) p. 11-23.
- [21]. J. K. Sears and F. Darby. "The technology of plasticizers". (John Wiley and Sons. New York, 1982) p. 38.
- [22]. L. Slade and H. Levine. "Protein-water interactions: Water as a plasticizer of gluten and other protein polymers." In "Protein quality and the effects of processing." Ed. R. D. Philips and J. W. Finley. (American Chemical Society. Washington D.C., 1980) p. 11.
- [23]. L. Slade and H. Levine. "Intermediate moisture systems: Concentrated and supersaturated solutions, pastes and dispersions, water as plasticizer, the mystique of bound water, thermodynamics versus kinetics." In "Water activity: A credible measure of technological performance and physiological viability." Discussion Conference. (Cambridge, UK. 1985).
- [24]. H.E. Bair, G.E. Johnson, E.W. Anderson, and S. Matsuoka. *Polymer Engineering and Science* **21**, 930 (1981).
- [25]. S.R. Kalewaya and C. A. Hovee. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **72**, 3505(1975).
- [26]. D. Simatos, G. Blond and M. LeMeste. *Cryoletters* **10**, 77. (1989).
- [27]. R.S. Delwiche, E.R. Pitt, and H.K. Norris. *Starch/Stärke* **43**, 415 (1991).
- [28]. H.A. Iglesias and J. Chirife. "Handbook of food isotherms: Water sorption parameters for food and food components". (Academic Press, New York, 1982).
- [29]. R. Jowitt and P. J. Wastafe. "The certification of water content of microcrystalline cellulose (MCC) at 10 water activities." Commission of the European Communities. Community Bureau of Reference. BCR. CRM 302. EUR 12429. (1989).
- [30]. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 308(1938).
- [31]. R. B. Anderson. *Journal of the American Chemical Society* **68**, 686(1946).
- [32]. A. Herrera-Gómez. "Quantification of bound water in corn dough." Internal Report. Laboratorio de Investigación en Materiales, CINVESTAV-Querétaro (1996).

- [33].G. Velázquez-Cruz. “Estudio de los Cambios Estructurales en Películas Poliméricas en Función de la Temperatura y Humedad Relativa.” Ph.D. Dissertation. DIPA, Universidad Autónoma de Querétaro. February 2000.
- [34].F. Debeaufort, M. Martín-Polo, and A. Voilley. *J. Food Sci.* **58**, 426(1993).
- [35].C. Romero-Bastida, M.O. Martín-Polo, and G. Velázquez de la Cruz. “Permeation and moisture sorption behavior of zeine-ethylcellulose based films.” Paper # 12e-8 presented at the IFT Annual Meeting, Anaheim, CA, (1995).
- [36].M. Martín-Polo, and A. Voilley. *Sciences des aliments* **10**, 473(1990).
- [37].M. Martín-Polo, A. Voilley, G. Blond, B. Colas, M. Mesnier, and N. Floquet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40**, 413 (1992).
- [38].M. Martín-Polo, C. Maugin, and A. Voilley. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **40**, 407 (1992).
- [39].G. Velázquez de la Cruz, M.O. Martín Polo, R. Martínez Peniche, M. Robles Cárdenas. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2**, 54(1998).
- [40].W. Wolf, W.E.L. Spiess, and G. Jung. “Standardization of isotherm measurements (Cost-Project 90 and 90 bis).” In “Properties of water in foods.” Simatos, D. and Multon, J. L. (Ed.), (Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1985) p. 661.
- [41].W.L.E. Spiess, and W. Wolf. “Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms.” In “Water activity: theory and applications to food.” Ed. Rockland, L. B. and Beuchat, L. R. (Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1987).
- [42].R. Jowitt, and P.J. Wastafe. “The certification of water content of microcrystalline cellulose (MCC) at 10 water activities.” Commission of the European Communities. Community Bureau of Reference. BCR. CRM 302. EUR 12429 (1989).
- [43].F. Debeaufort, K. Verschueren, M.O. Martín-Polo, and A. Voilley. “Water vapor permeability of edible barriers.” Presented at the International Symposium on the Properties of Water, Practicum II, Food Preservation by Moisture Control, Puebla, México, June 19-24 (1994).
- [44].C. Van den Berg. “Development of B.E.T.-like models for sorption of water on foods, theory and relevance.” In “Properties of water in foods.” D. Simatos and J. L. Multon (Eds.) (Martinum Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1985) p. 119.
- [45].T. P. Labuza, A. Kaanane, J.Y. and Chen. *Journal of Food Science* **50**, 385(1985).
- [46].C. Mok and N.S. Hettiarachchy. *Journal of Food Science* **55**, 786 (1990).
- [47].AAAnalyzer (Register Number 03-1999-051710412300, México) alberto@ciateq.mx.
- [48].N. H. Dural, and A.L. Hines. *Journal of Food Engineering* **20**, 75 (1993).
- [49].L.J. Bellamy. “The infrared spectra of complex molecules.” Vol. 2. Second Edition. (Chapman and Hall, London and New York, 1980).
- [50].E. Tsami, G.K. Vanegas, and D. Marinos-Kouris. *J. Food Proc. Pres.* **16**, p. 151-61 (1992).