

Evaluación de las isotermas de sorción en cereales para desayuno

Francisco Prieto García*; Alberto José Gordillo Martínez

C.A. Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones Químicas Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Ciudad Universitaria, C.P. 47076, Pachuca, Hidalgo, México

Judith Prieto Méndez, Carlos Alberto Gómez Aldapa y Alma Delia Román Gutiérrez

C.A. Química de Alimentos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Centro de Investigaciones Químicas Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Ciudad Universitaria, C.P. 47076, Pachuca, Hidalgo, México.

Los cereales son alimentos altamente higroscópicos que alcanzan el equilibrio de adsorción rápidamente. En este estudio se evaluaron tres cereales para desayuno, los cuales a $a_w=0.10$, ceden humedad al medio. A partir de valores de a_w de 0.53, manifiestan sus capacidades de adsorción de humedad con el tiempo. El arroz manifestó los menores valores de capacidad de adsorción por el contrario el maíz presentó la más alta capacidad de hidratación. Las isotermas de adsorción según el modelo de GAB permitieron determinar los valores de adsorción de agua de los cereales a nivel de la monocapa (MO), en donde el mayor grado de adsorción fue para maíz, seguido del trigo y finalmente arroz. La elevada capacidad de sorción del cereal de maíz a nivel de la monocapa está relacionada con el alto contenido de azúcares en el cereal (41%) y las propiedades típicas de sorción de estos. A valores altos (a_w 0.80) la capacidad de adsorción de agua para los tres cereales es similar.

Palabras clave: Arroz; Maíz; Trigo; Adsorción; Actividad del agua; Isoterma; GAB

Cereals are highly hygroscopic foods that quickly reach adsorption equilibrium. In this study the sorption kinetics of three breakfast cereals was evaluated. At low water activity ($a_w=0.10$) these cereals yielded moisture to the environment. At $a_w=0.53$, their water adsorption capacity varied with time. Rice cereal showed the lowest adsorption capacity whereas corn cereal showed the highest capacity of them all. The GAB model allowed to determine the water adsorption values at the monolayer level (MO), the highest adsorption degree was obtained by corn, followed by wheat and finally by rice. The high adsorption capacity of corn cereal at the monolayer level is related to the high sugar content in the cereal (41%) and to its typical sorption properties. At high water activity (a_w 0.80) the water adsorption capacity of the three cereals was similar.

Keywords: Rice; Corn; Wheat; Adsorption; Water activity; Isotherm; GAB

1. Introducción

Los cereales están constituidos principalmente de carbohidratos, que además contienen proteínas y lípidos en bajas concentraciones. El desarrollo y producción de una gran variedad de presentaciones de cereales expandidos para el desayuno, de trigo, avena, arroz y maíz es en la actualidad un reto comercial y el control de calidad de estos se hace cada vez más exigente. El factor más importante a cuidar dentro de estos productos es el contenido de humedad, ya que la mayoría de las propiedades sensoriales de los mismos están en función del nivel de humedad que el producto pueda adsorber.

El agua contenida en los granos de cereales, como en muchos alimentos, se presenta en distintas formas, en función de las interacciones que existan entre los componentes de la materia seca del alimento y las moléculas de agua. De acuerdo a esto el agua se mantiene unida gracias a fuerzas de atracción molecular, o bien está firmemente ligada a la sustancia adsorbente; el término sorción se usa para denotar esa interacción agua-sustancia adsorbente [1].

El agua adsorbida en el producto se encuentra en equilibrio con el agua en estado de vapor en el aire de la atmósfera que lo rodea, por eso se suele llamar también humedad relativa en el equilibrio (%HRE) [2]. Las isotermas de sorción son la representación gráfica del contenido de humedad presente en el alimento contra la actividad de agua en condiciones isotérmicas, donde el material está en equilibrio higroscópico con el ambiente en que se encuentra y no existe cambio en el peso de la muestra [3].

En numerosas ocasiones se ha intentado, a partir de mecanismos termodinámicos de adsorción, desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a los distintos datos experimentales obtenidos, teniendo como base las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas. Los modelos matemáticos que se usan con mayor frecuencia son los propuestos por Langmuir, Freundlich y por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [3] a nivel de la monocapa. Pero el modelo matemático que describe los fenómenos termodinámicos del agua en los alimentos es el modelo de GAB en todo el espectro de las isotermas de sorción.

*prietog@uaeh.reduaeh.mx

Tabla 1. Valores promedios de sorción de humedad de los tres cereales.

| Cereal Arroz. | | Valores medios | | | | | |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| % HR | Día 0^a | Día 1^b | Día 5^b | Día 10^b | Día 15^b | Día 20^b | Día 25^b |
| 10.0% | 3.02 | -4.21 | -4.63 | -5.02 | -4.99 | -4.99 | -4.99 |
| 35.0% | 3.38 | 6.31 | 7.30 | 7.88 | 7.81 | 7.82 | 7.52 |
| 53.6% | 3.12 | 8.26 | 13.50 | 13.94 | 13.97 | 13.99 | 14.54 |
| 80.5% | 3.19 | 9.25 | 20.49 | 21.18 | 21.31 | 21.54 | 22.10 |
| Cereal Trigo | | Valores medios | | | | | |
| % HR | Día 0^a | Día 1^b | Día 5^b | Día 10^b | Día 15^b | Día 20^b | Día 25^b |
| 10.0% | 3.99 | -3.99 | -4.59 | -4.80 | -4.78 | -4.98 | -4.96 |
| 35.0% | 3.21 | 6.39 | 9.00 | 9.08 | 8.86 | 9.25 | 9.35 |
| 53.6% | 3.12 | 9.32 | 16.16 | 17.05 | 17.67 | 16.62 | 18.83 |
| 80.5% | 3.19 | 13.15 | 24.48 | 24.99 | 25.25 | 25.90 | 25.96 |
| Cereal Maíz | | Valores medios | | | | | |
| % HR | Día 0^a | Día 1^b | Día 5^b | Día 10^b | Día 15^b | Día 20^b | Día 25^b |
| 10.0% | 1.14 | -1.20 | -1.48 | -1.69 | -1.76 | -1.77 | -1.77 |
| 35.0% | 1.16 | 4.61 | 6.75 | 6.54 | 6.19 | 6.85 | 6.56 |
| 53.6% | 1.04 | 7.51 | 16.81 | 18.00 | 20.55 | 18.94 | 21.60 |
| 80.5% | 1.11 | 11.09 | 35.44 | 35.83 | 36.33 | 36.83 | 36.88 |

a- Contenido inicial de humedad de la muestra.

b- Porcentaje de pérdida o ganancia en peso de la muestra en función del contenido inicial de humedad en función del tiempo señalado en cada columna.

Existen dos métodos para la obtención experimental del contenido de humedad en equilibrio, el método dinámico y el estático. El primer método se basa en el uso de microbalanzas con atmósferas controladas para lograr condiciones de equilibrio aparente, donde los cambios dinámicos en la masa de la muestra en función del tiempo son inferiores a 0.002%/min. (2.8g de agua/100g de materia seca/día). Estas condiciones de equilibrio han sido consideradas como adecuadas para construir las isotermas de sorción de vapor de agua [4, 5].

En el método estático, las muestras se colocan en recipientes cerrados a humedades relativas constantes, hasta alcanzar un equilibrio higroscópico. Para lograr esto, se utilizan diversas sustancias químicas que poseen la característica de retirar o ceder humedad del ambiente en que se encuentren, hasta que se alcanza un estado de equilibrio. La humedad relativa se puede mantener constante al interior de recipientes herméticamente cerrados, utilizando soluciones de ácidos y soluciones saturadas de diferentes sales; estas últimas han sido preferidas por diversos autores [6-8] por diferentes ventajas, documentadas en bibliografías. Para diferentes tipos de alimentos es difícil definir un comportamiento teórico generalizado para describir con exactitud la isoterma de sorción a intervalos amplios de la actividad del agua (a_w), debido a factores como la depresión de a_w de los alimentos, las propiedades higroscópicas de sus numerosos

constituyentes, la atracción superficial del agua, así como a las diferentes interacciones del agua con los constituyentes del alimento y procesos como el calentamiento o pretratamientos [9]. El objetivo de este estudio ha sido evaluar las capacidades de adsorción de humedad en cereales para desayuno, utilizando para ello, soluciones salinas saturadas para obtener ambientes con diferentes valores de humedad relativa constante; así mismo, evaluar la adsorción de humedad mediante modelos matemáticos y definir las isotermas de sorción, según los niveles de actividad de agua (a_w).

2. Materiales y Métodos

Muestras y tamaño de muestras

Se tomaron muestras de tres variedades comerciales de cereales para desayuno de la marca Kellogg's: hojuelas de

Tabla 2. Contenido de humedad inicial (g de agua por 100gMS).

| Muestra | Humedad | Humedad según Kellogg's |
|----------------|----------------|--------------------------------|
| Arroz | 4.07(0.25) | 3.00 |
| Trigo | 5.39(0.26) | 4.00 |
| Maíz | 2.57(0.25) | 2.00 |

Tabla 3 a). Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 35% de HR para cada cereal.

| HR. 35.0% | | | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| PRODUCTO | Modelo Exponencial | | | | Modelo Pilosof | | | |
| | T_0 | M_0 | VI | R^2 | B | Q | VI | R^2 |
| Maíz | 0.719 | 7.764 | 10.87 | 0.996 | 0.365 | 8.009 | 22.4 | 0.993 |
| Trigo | 0.663 | 12.72 | 19.18 | 0.998 | 0.31 | 13.06 | 42.14 | 0.998 |
| Arroz | 0.477 | 11.38 | 23.92 | 0.997 | 0.158 | 11.55 | 73.31 | 0.997 |

Tabla 3 b). Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 53.6% de HR para cada cereal.

| HR. 53.0% | | | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| PRODUCTO | Modelo Exponencial | | | | Modelo Pilosof | | | |
| | T_0 | M_0 | VI | R^2 | B | Q | VI | R^2 |
| Maíz | 2.17 | 21.01 | 9.68 | 0.979 | 1.67 | 23.39 | 14.04 | 0.989 |
| Trigo | 1.08 | 21.28 | 19.74 | 0.991 | 0.73 | 22.65 | 30.98 | 0.994 |
| Arroz | 0.92 | 17.67 | 19.22 | 0.998 | 0.56 | 18.50 | 33.42 | 0.998 |

Tabla 3 c). Valores medios comparativos de agua adsorbida por masa seca (%), según los modelos Exponencial y Pilosof a 80.5% de HR para cada cereal.

| HR. 80.5% | | | | | | | | |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| PRODUCTO | Modelo Exponencial | | | | Modelo Pilosof | | | |
| | T_0 | M_0 | VI | R^2 | B | Q | VI | R^2 |
| Maíz | 2.19 | 38.55 | 17.54 | 0.993 | 1.71 | 42.92 | 25.04 | 0.972 |
| Trigo | 1.19 | 29.50 | 24.74 | 0.998 | 0.80 | 31.40 | 39.07 | 0.996 |
| Arroz | 1.44 | 25.47 | 17.71 | 0.999 | 1.01 | 27.44 | 26.99 | 0.993 |

arroz; de trigo y de maíz. Se analizaron tres paquetes por cada variedad de cereal, de un mismo lote y fecha de fabricación. De cada paquete de 1 kg se tomaron por cada variedad de cereal una muestra representativa de tamaño “n”, de acuerdo Münch y Ángeles [10].

Las muestras fueron homogenizadas, trituradas y tamizadas a tamaños de 100 micras usando tamices Tyler # 140 y posteriormente por técnica de cuarteo se tomaron las fracciones de tamaños de muestras requeridos para los ensayos siguientes. En todos los casos las pruebas se realizaron como mínimo por triplicado.

Contenidos de humedad

Se determinó la humedad inicial por método de la AOAC [11].

Evaluaciones de las isotermas de sorción

Un gramo de cada muestra fue inicialmente desecado por espacio de 15 días en un armario deshumidificador (marca Sanplatec, modelo sampla, DRY KEEPER) hasta alcanzar humedades relativas <5%. Las muestras se colocaron en recipientes cerrados a humedades relativas constantes, sin circulación de aire, hasta alcanzar un estado de equilibrio. Se utilizaron las siguientes sustancias y soluciones saturadas de sales a 25°C [12]: Sílica gel, CaCl₂,

Ca(NO₃)₂·4H₂O, (NH₄)₂SO₄ (en desecadoras tapadas), en un sistema como el ilustrado en la Figura 1 (los % de humedad relativa que se obtienen con cada uno de ellos son de 10.0; 35.0; 53.6 y 85.6, respectivamente), y se mantuvieron a una temperatura de 25 ± 1 °C. Se realizaron diferentes pesadas constantemente durante 25 días. Se determinó a partir de éstos datos, el tiempo al cual cada variedad de cereal alcanza su saturación o equilibrio de saturación de humedad. Con estos datos se construyeron las correspondientes isotermas de sorción.

Se ajustaron los datos experimentales con algunos de los modelos matemáticos propuestos en la literatura, como el exponencial propuesto por Román [13] y se compararon con el modelo Pilosof [14]; se evaluó además, su correlación con el modelo de GAB [15].

3. Resultados y discusión

Evaluación de las propiedades de hidratación

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las capacidades de hidratación. En dicha Tabla el valor que se reporta como el día “cero” o inicio de los ensayos, corresponde al peso inicial de muestra al salir del deshumidificador. En la a_w=0.10, mantenida por medio de sílica gel, se puede observar que los tres cereales para desayuno ceden humedad al medio (valores negativos); el

Tabla 4. Valores calculados de las constantes del modelo de GAB^a.

| Muestra | C | K | m_o | Coef. Correl |
|---------|------------|------------|-------------|--------------|
| Arroz | 8.64(1.60) | 0.66(0.11) | 9.18(0.89) | 0.994(0.002) |
| Trigo | 7.70(0.92) | 0.64(0.01) | 13.38(0.31) | 0.986(0.003) |
| Maíz | 2.90(0.32) | 0.67(0.06) | 13.93(1.77) | 0.992(0.003) |

a- Media, valor entre paréntesis: desviación estándar.

cereal que más desorbe es el de hojuelas de trigo (8.95g de agua/100g de masa seca); le sigue el cereal de hojuelas de arroz (8.01g de agua/100g masa seca); y finalmente el que menos desorbe a este valor de a_w es el cereal de hojuelas de maíz (2.91g de agua/100g de masa seca); esto refleja correspondencia con los resultados de humedad inicial de los cereales (Tabla 2) donde el trigo tiene los mayores contenidos de humedad, seguido del arroz y por último el maíz, comportándose de igual manera para ceder humedad al medio. Esto nos demuestra que las muestras tenían más agua que el medio que los rodeaba, es por eso que las muestras ceden agua al medio, observándose en la Tabla 1 como valores negativos. A valores de $a_w=0.35$ y de este valor en adelante, los cereales estudiados muestran las capacidades higroscópicas de los mismos. Se observa a manera de ejemplo, que para $a_w=0.35$ los cereales estudiados ganan más del doble de su peso en tan sólo un día.

En la medida en que aumentan los valores de a_w se observa una ganancia de peso menos marcada, lo cual es indicativo de que los cereales están llegando al equilibrio de saturación con el medio que los rodea. Finalmente al alcanzar el equilibrio (después del día 15) se observó que el peso de los cereales se mantuvo prácticamente constante. Con base en los resultados obtenidos se puede decir que los cereales alcanzaron el equilibrio aproximadamente después del día 10, esto significa que no se presentó ganancia de peso a la a_w correspondiente y por tanto no tiene relevancia dejar las muestras en las soluciones salinas por más tiempo. Este fenómeno se presentó de manera similar para las otras a_w estudiadas, en las cuales las muestras ganaron más del doble como se puede observar en la Tabla 1.

Es importante remarcar que el maíz absorbe grandes cantidades de agua a a_w bajas en comparación con los otros cereales, esto se puede deber en gran medida a los altos contenidos de azúcares simples que contiene este cereal, ya que le son adicionados en el proceso de fabricación (Zucaritas). En los alimentos con altos contenidos de azúcares simples, el agua puede llegar a provocar transformaciones de fase de los azúcares presentes en el alimento; así se tiene que a bajos valores de a_w , el agua puede adsorberse sólo en la superficie en los sitios -OH de los azúcares y por ello el contenido de humedad a esperar, es bajo; sin embargo cuando hay altos contenidos de azúcar como lo es en el caso de las Zucaritas (cereal de maíz), la potencialidad de adsorción de agua en sitios -OH, es elevada. En caso contrario de a_w altas, se llega a producir la disolución de los azúcares y existe entonces una disminución en la capacidad de sorción. Los azúcares disueltos absorben poca agua a baja a_w [1, 10].

A valores de a_w desde 0.35 hasta 0.80, en los tres cereales se va produciendo lógicamente un incremento en los valores de humedad adsorbida por los productos. Al finalizar los experimentos a los 25 días, es el maíz, el que más adsorbió, seguido del arroz y por último el trigo.

Es importante remarcar que los cereales para desayuno, durante su proceso de fabricación sufren diferentes modificaciones que afectan directamente la estructura de los gránulos de almidón, componente principal en estos. Estas modificaciones generalmente afectan las propiedades de hidratación, lo que se ha podido corroborar con los resultados obtenidos en la distribución de tamaño de partícula de los almidones analizados y en las micrografías obtenidas en anteriores trabajos [16]; donde se observaron aglomerados de las partículas, la presencia de estos aglomerados generalmente se asocia con daños mecánicos y cambios en la estructura del almidón. En los cereales de arroz y trigo se observa mayor cantidad de aglomerados de almidón, esto podría explicar las propiedades de hidratación encontradas.

En el cereal de maíz casi no se perciben estos aglomerados [16] con lo que se explica que este cereal ceda menos humedad al medio y adsorba más humedad, lo que puede deberse, por una parte a los bajos valores de humedad inicial, y a que presenta el más bajo contenido de almidón y más altos contenidos de azúcares. Por ello el maíz, a valores de a_w de 0.53 y superiores, manifiesta su máxima capacidad de adsorción de humedad, acorde a los más altos contenidos de azúcares y en correspondencia con lo señalado por algunos autores [1, 6, 16, 17].

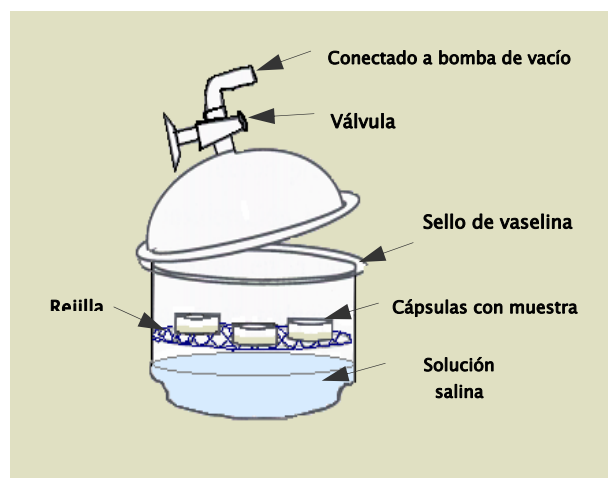


Figura 1. Desecadoras preparadas para el control del medio de humedades relativas constantes con soluciones salinas saturadas.

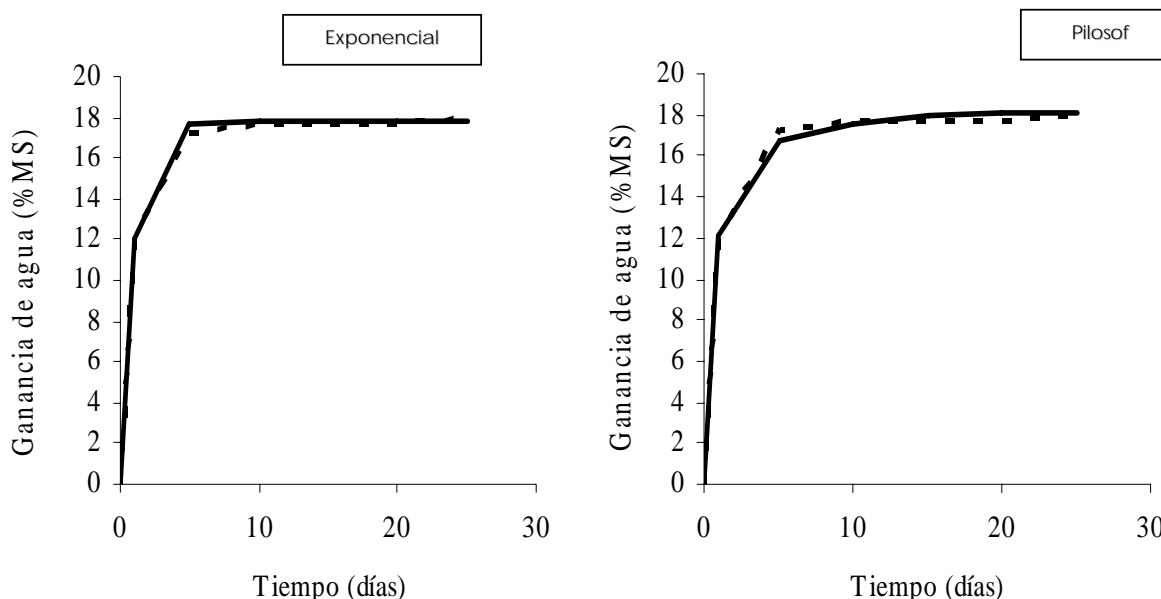


Figura 2. Gráficos comparativos de ganancia de agua de los datos experimentales (Línea punteada) y los modelos exponencial y Pilosof (línea continua). Cereal de arroz a 53.6% de HR.

A partir del día 10 se alcanza prácticamente para los tres cereales el equilibrio de sorción. Es interesante resaltar que resultados similares en el comportamiento de adsorción para estos cereales en estudio, se han obtenido por otros autores, por ejemplo para muestras muy diferentes como de productos lácteos o proteínas obtenidas a partir de ellos [13] o en granos de trigo [1].

Evaluación de la capacidad de sorción o ganancia de agua por modelos matemáticos

Los cambios de masa en las muestras durante un proceso de sorción-desorción en condiciones constantes de humedad relativa y temperatura, son función del tiempo que dure en alcanzarse el equilibrio a cada valor de humedad relativa. Utilizando un modelo exponencial como el propuesto y utilizado por Román [13] y su comparación utilizando el modelo de Pilosof [14], se puede encontrar también la relación entre la capacidad de adsorción de vapor de agua y la humedad relativa en el equilibrio y es lo que se describe al utilizar los parámetros de la isoterma de GAB [15].

El modelo Exponencial [13] está expresado por:

$$M(t) = M_o \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{T_o}\right)} \right]$$

donde:

M(t) = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda); t = Tiempo en días; M_o = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (%H₂O) y T_o = Tiempo (en días) necesario para que la muestra adsorba el agua

según su capacidad en el equilibrio (por ejemplo T_o=t cuando M(t)=M_o/2).

El modelo Pilosof [14] está expresado por:

$$q(t) = \frac{Q^*t}{B+t}$$

donde:

q(t) = Cambio de masa en la muestra (g de H₂O/100g de materia húmeda); t = Tiempo en días; Q = Capacidad de adsorción de agua en el equilibrio (% H₂O) y B = Tiempo (en días) necesario para que la muestra adsorba el agua según su capacidad en el equilibrio (por ejemplo B=t cuando q(t)=Q/2)

Utilizando los modelos mencionados se obtienen las graficas de la Figura 2, en este caso se muestra el resultado para el cereal de arroz a 53.6% de HR. El resto de las muestras a las diferentes HR presentaron un comportamiento similar.

En las Tablas 3 a, b y c, se aprecian los valores de los parámetros para el modelo exponencial y Pilosof determinados empleando mínimos cuadrados, donde VI (velocidad de adsorción) se calculó a partir de los valores del por ciento de adsorción de agua en función del tiempo al equilibrio y R² es el coeficiente de correlación de la regresión. Se observa que por ambos modelos se obtienen excelentes coeficientes de correlación superiores a 0.9. Se observa además, que a humedades relativas de 35%, el trigo muestra la mayor capacidad de adsorción de agua con respecto a los otros cereales (arroz y maíz), aunque el cereal de arroz desarrolla una mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio con el medio en menos tiempo.

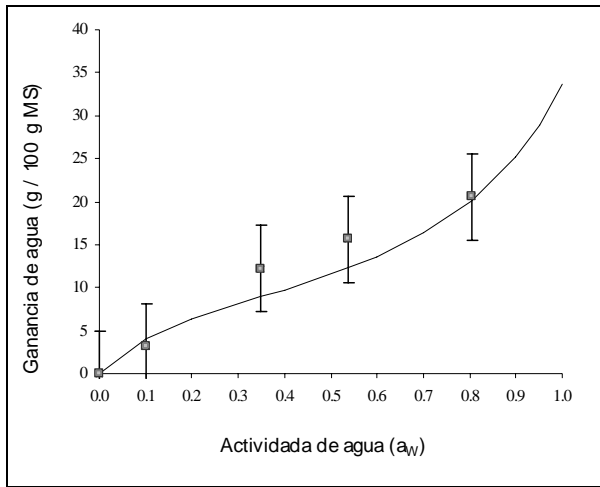


Figura 3a). Isoterma de sorción del cereal arroz. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.

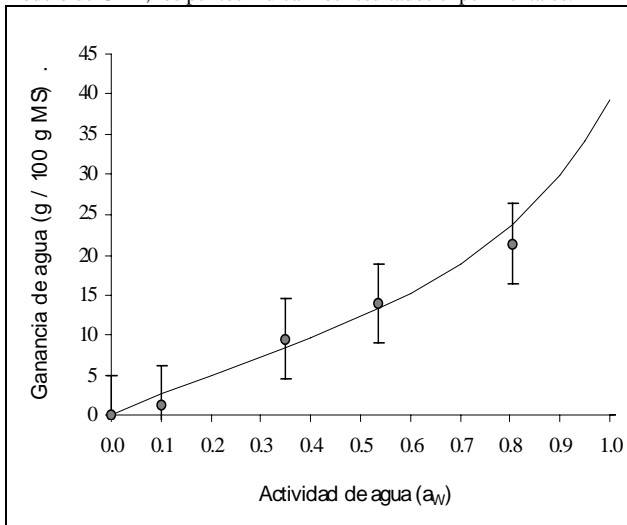


Figura 3b). Isoterma de sorción del cereal trigo. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.

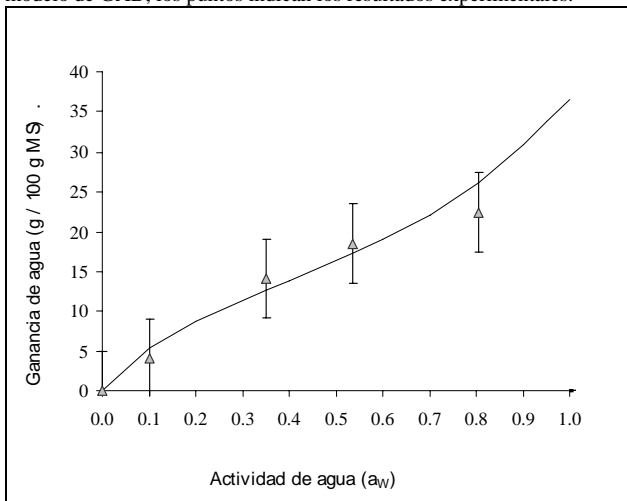


Figura 3c). Isoterma de sorción del cereal maíz. Línea continua según el modelo de GAB; los puntos indican los resultados experimentales.

A humedad de 53.6% la mayor capacidad de adsorción de agua la experimenta igualmente el trigo, desarrollando también la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio; seguida del arroz que además alcanza el equilibrio en menor tiempo, aunque con la menor capacidad de adsorción. El maíz se comporta de forma similar al trigo en cuanto a la capacidad de adsorción que desarrolla, a menor velocidad que los otros cereales (mayor tiempo). Esto está asociado a que en el cereal de maíz se encontraron los mayores contenidos de azúcares simples, y se sabe que los productos ricos en este tipo de azúcares no presentan altas velocidades de adsorción de agua a valores bajos de a_w , aunque puedan presentar alta capacidad de adsorción, es decir, lo hacen más lentamente; esto coincide con lo reportado por algunos autores para otros alimentos ricos en azúcares que han manifestado comportamiento similar [1, 7].

A 80.5% de HR se comportan de manera similar el maíz y el arroz en cuanto a la velocidad de adsorción; el arroz con la menor capacidad de adsorción; siendo el maíz el que desarrolla la mayor capacidad de adsorción. Esto está dado por lo anteriormente descrito de los azúcares simples presentes en este cereal (maíz) y que a esta humedad se da la disolución de azúcares presentes, adsorbiendo las mayores cantidades de humedad en mayor tiempo (más lentamente). El trigo por su parte desarrolla para esta humedad la mayor velocidad de adsorción para alcanzar el equilibrio que los demás cereales, y con una capacidad de adsorción intermedia entre el maíz y el arroz.

Para el caso del arroz que a humedad relativa de 35% presentó la mayor velocidad de adsorción de agua y fue decreciendo de modo que a 53.6% de HR se comportó similar al trigo y para 80.5% de HR se comportó de forma similar al cereal de maíz. Este comportamiento similar (de arroz y trigo) se puede asociar (a 53.6%) a que en ambos cereales se encontraron similares contenidos de carbohidratos pero cantidades de almidón, mayores que en el maíz.

Es importante recordar que durante el proceso de fabricación de los cereales para desayuno, sufren cambios en su propiedades físicas que pueden afectar a los macroconstituyentes principales, como es el caso del almidón. En los procesos de elaboración de cereales laminados las condiciones necesarias para lograr una buena expansión son el cocimiento o gelatinización del almidón, y la aplicación de presión con su posterior liberación. La humedad absorbida en el material (por el almidón) es fundamental para la formación de vapor de agua cuando se libera la presión o aplica calor. El grano se expande por la rápida salida del vapor que trata de equilibrarse con la presión atmosférica. Estas modificaciones fisicoquímicas están fuertemente asociadas a su capacidad de sorción. Es por ello que es de gran relevancia asociar las capacidades de hidratación y las micrografías donde se ven aglomerados de almidón, los mayores volúmenes de aglomerados de almidones [16] se observaron en el cereal de arroz, en el cual se encontraron los menores valores de capacidad de adsorción y de tamaño de partícula. Los

mayores volúmenes de aglomerados de almidón, provocan que existan menos sitios disponibles para la adsorción de agua en las moléculas del cereal, generando por consecuencia una débil hidratación [17]. Por lo que respecta al maíz, este presenta los menores volúmenes de aglomerados y en consecuencia las mayores capacidades de hidratación, con tamaños de partículas intermedias entre arroz y el trigo [16]. Este último presentó los mayores tamaños de partículas, y sus valores de capacidad de hidratación y volumen de aglomerado estuvieron entre el cereal de arroz y el maíz.

Evaluación de las isothermas de adsorción por modelos de GAB

A partir de las capacidades de hidratación se evaluaron las isothermas de adsorción, empleando el modelo matemático de GAB, usando mínimos cuadrados para la obtención de las constantes de este modelo.

$$m = \frac{C_1 k m_0 a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C_1 k a_w)}$$

Cabe mencionar que C es la constante de Guggenheim, k una constante correctiva que describe las propiedades de adsorción de agua más allá de la monocapa, m es la ganancia de agua en el equilibrio (g/100g la materia seca) y m_0 es la ganancia del agua en la monocapa (g/100g la materia seca). Los 3 parámetros (m_0 , C y k) caracterizan las interacciones del agua con los macroconstituyentes del alimento [15]. En la Tabla 4 aparecen los valores de C , k y M_0 ; así mismo se muestra el coeficiente de correlación que se alcanza entre éstos, superiores a 0.9. En esta tabla se puede observar que el agua adsorbida a nivel de la monocapa (M_0) corresponde al 13.93% de la humedad total contenida en el cereal de maíz, al 13.38% en el cereal de trigo y finalmente el 9.18% al cereal de arroz. Los altos valores de la monocapa para el maíz están directamente relacionados con su contenido de azúcares simples en el cual a bajas a_w tienden a adsorber grandes cantidades de agua.

Los datos experimentales ajustados al modelo de GAB, se muestran en las Figuras 3a, b y c, donde se presentan tanto los datos experimentales como las curvas del ajuste del modelo, en las que podemos observar la correlación entre los puntos experimentales y el modelo de GAB para el cereal de arroz, trigo y maíz, respectivamente. Como se observa en dichas figuras las isothermas de sorción se caracterizan por una curva sigmoideal clásica que puede ser descrita en término de los diferentes niveles de adsorción (tres tipos) [18]. En los cereales de arroz y trigo para a_w desde 0.00 y hasta valores entre 0.20-0.40, se distingue la saturación de la monocapa (M_0), en tanto que para el cereal de maíz este valor se extiende hasta índices más altos de a_w . Durante el primer nivel de adsorción de agua, a bajas a_w , el agua forma una monocapa que se fija sobre grupos polares de alta energía de enlace (del tipo $-CO$, $-COO^-$ y

NH_3^+) de los constituyentes hidrofílicos (almidones, proteínas y pentosas) de los cereales, mediante atracciones electrostáticas, enlaces dipolares y enlaces de hidrógenos [19]. Es importante señalar que los almidones en estos cereales han sufrido modificaciones y su capacidad de adsorción se ha incrementado a a_w bajas, como se observa en los valores obtenidos de la monocapa (Tabla 3).

En las Figuras 3a-c se puede observar que las capacidades de sorción que son muy similares a a_w de 0.7, teniendo una humedad de 16-18 g/100 g ms (arroz y maíz) y 19-21 g/100 g ms (trigo). A a_w intermedias, el agua está más o menos ligada a las moléculas hidrofílicas formando la monocapa o “nuevos” sitios hidrofílicos que se generan por el hinchamiento del producto. El agua fuertemente ligada no es posible que se congele, ni está disponible como solvente, el agua débilmente ligada está disponible y puede ser congelada (llamada comúnmente multicapa) [19].

A valores de a_w superiores, la adsorción de agua está asociada a los fenómenos de condensación a nivel de poro, de fisuras y de los capilares de las partículas que entran en un hinchamiento parcial y desenmascarando nuevos sitios polares. Eso se traduce en una fuerte adsorción de agua y un incremento en la pendiente de las isothermas de sorción. El agua jugará entonces un rol de plastificante, proporcionándole al conjunto de las moléculas una mayor movilidad. En esas condiciones de saturación, la capacidad de adsorción de vapor de agua de los cereales es evaluado entre 34 a 40 g/100 g ms, como se puede ver en las Figuras 3a-c. Estos comportamientos de las isothermas son similares a los señalados por Labuza [1], citado también por Herman [7].

Es interesante observar que a valores de a_w de 0.8 la capacidad de adsorción de los tres cereales estudiados es muy similar y a a_w de 1, el comportamiento de las capacidades de adsorción para el cereal de arroz es de 33-34 g/100 g ms, para el maíz de 39-40 g/100 g ms, y para el trigo de 35-36 g/100 g ms, valores de 30-36 g/100 g ms [18, 19] han sido reportados para el trigo.

4. Conclusiones

A valores de muy baja a_w (0.10), los tres cereales para desayuno ceden humedad al medio; el cereal para desayuno que más desorbe es el de arroz, seguido del cereal de trigo y finalmente el que menos desorbe a este valor de a_w es el cereal de maíz, lo cual está asociado a que en el cereal de maíz se presentan los más altos contenidos de azúcares simples, y además refleja correspondencia con los resultados de humedad inicial donde el maíz reporta los menores valores. El cereal de maíz, a valores de a_w superiores a 0.53, manifiesta su mayor capacidad de adsorción de humedad, aunque presentó la menor adsorción de agua con respecto al tiempo, lo cual está asociado a que en el cereal de maíz se encontraron los mayores contenidos de azúcares simples; productos ricos en este tipo de azúcares no presentan altas velocidades de adsorción de agua. El cereal de arroz, manifestó los

menores valores de capacidad de adsorción y de tamaño de partícula y mayores volúmenes de aglomerados de almidón, que provocan menor adsorción de agua en las moléculas del cereal, generando por consecuencia una débil hidratación. Por lo que respecta al maíz se observó que en la micrografía, presenta los menores volúmenes de aglomerados y en consecuencia las mayores capacidades de hidratación, con tamaños de partículas intermedias entre arroz y el trigo. Este último presentó los mayores tamaños de partículas, y sus valores de capacidad de hidratación y volumen de aglomerado estuvieron entre los cereales de arroz y maíz.

La evaluación de las isothermas de adsorción según el modelo de GAB permitió determinar los valores de adsorción de los cereales a nivel de la monocapa (MO) en donde el mayor grado de adsorción fue para el maíz, seguido por el trigo y finalmente el arroz; lo cual está relacionado directamente con los contenidos de azúcares simples, donde se aprecia que a mayores contenidos de azúcares mayor valor del agua adsorbida en la monocapa. A a_w bajas el maíz tiene la capacidad de adsorción mayor a tiempos mas prolongados, con respecto a los otros cereales. A valores altos (a_w 0.80 y mayores) la capacidad de adsorción de agua para los tres cereales es similar.

Referencias

- [1] Labuza, T. P. Moisture Sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. Ed. American Association of Cereal Chemists. Minnesota. 1 (1984).
- [2] Waletzko, P.; Labuza, T. P. J. Food Sci. **40**, 137 (1976).
- [3] Zug, J. P. Físicoquímica especial. Isotherma de adsorción de tres etapas y modelos de sorción restringida. Monografía N° 6. Ed. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires, Argentina, 61 (2002).
- [4] Sacchetti, M. J. Pharm. Sci. **87**, 982 (1998).
- [5] Bancour, P., and Daudin, J. J. Food Eng. **44**, 97 (2000).
- [6] Jowitt, R. and Wagstaffe, P. J. The certification of the water content of microcrystalline cellulose (MCC) at water activities. Commission of the European Communities. Community Bureau of Reference. Bruselas. (1989).
- [7] Herman Lara, Erasmo. "Modelación matemática de las isothermas de sorción en piña". Tesis de maestría en ciencia de los alimentos. Instituto tecnológico de Veracruz, México, **13**, 45 (1989).
- [8] Blanco, M. A.; Montero, M de los A.; Fernández, M. Archivos Latinoamericanos de Nutrición. Vol. 50, N° 1, Caracas, Venezuela, 62 (2000).
- [9] Román Gutiérrez, A. D. Predicción de las isothermas de porción de diferentes tipos de alimentos. Tesis de maestría en ciencia en ingeniería bioquímica. Instituto Tecnológico de Veracruz. México, 11 (1998).
- [10] Münch, L.; Ángeles E. Métodos y Técnicas de Investigación. Segunda Edición. Ed. Trillas México, 99 (1997).
- [11] AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. Volumen I. Edited by Kenneth Herlich. p. 78-79, 237, 247, 272. (1995).
- [12] Linko, P.; Pollari, T.; Harju, M.; Heikonen, M. Lebensm. Wiss. U. Technol. **15**, 26 (1981).
- [13] Román Gutiérrez, A. D. Proprietés d'hydratation des farines de ble: approches dynamiques et a l'équilibre. These pour obtenir le grade de Docteur de l'école nationale superieure agronomique de Montpellier. pp.56-68. (2002).
- [14] Pilosof, A. M. R., Elizalde, B. G., and Bartholomai, G. B. J. Food. Sci. **61**, 407 (1996).
- [15] Bell, L. N., Labuza, T. P. Moisture Sorption. Practical aspects of isotherm measurement and use. 2nd Edition. Ed. AACC. pp. 62 (2000).
- [16] Prieto M. J, Méndez M. M.A., Román G. A. D, Prieto G. F. Revista Chilena de Nutrición, **32**, 48 (2005).
- [17] Van der Berg, C. Bruin, S. Water activity in food systems. Theoretical aspects in water activity: Influence on food quality. L. B. Rockland & G. F. Stewarts Edit. Academic Press, New York. 1 (1981).
- [18] Riganakos, K.A., Demertzis, P.G., and Kontominas, M.G. J. Cereal Sci. **9**, 261 (1989).
- [19] Potus, J., Dracon, R., and Bakotozafy, L. Industries des céréales, **79**, 13 (1992).