Adsorción de Vapor de Agua de Bioplásticos Elaborados con Harina de dos Variedades de Yuca (*Manihot esculenta* Crantz)

Diana P. Navia⁽¹⁾, Alfredo A. Ayala⁽²⁾, Héctor S. Villada⁽³⁾

(1) Universidad de San Buenaventura Cali, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Agroindustrial, Avenida 10 de mayo, Parcelación la Umbría, Cali-Colombia. (e-mail: dnavia@usbcali.edu.co).

(2) Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Alimentos, Ciudad Universitaria Meléndez, A.A. 25360 Cali-Colombia. (e-mail: alfredo.ayala@correounivalle.edu.co)

(3) Universidad del Cauca, Facultad de Ciencias Agrarias, Departamento de Agroindustria, Calle 5 # 4-70, Popayán-Colombia. (e-mail: villada@unicauca.edu.co)

Recibido Feb. 7, 2014; Aceptado Abr. 24, 2014; Versión final recibida Jun. 16, 2014

Resumen

EL objetivo de este estudio fue evaluar la capacidad de adsorción de vapor de agua de bioplásticos elaborados por la técnica de termocompresión usando harina de dos variedades de yuca (CM 4574-7 y CM 523-7) y tres mezclas, con polvillo de fique y glicerol. Los valores experimentales de adsorción fueron ajustados usando los modelos matemáticos de Peleg, GAB, Caurie, Smith y Henderson. Los resultados mostraron que las isotermas presentaron forma convexa al eje de las abscisas, clasificándose cuantitativamente como tipo III. Las mezclas empleadas no afectaron significativamente el comportamiento de adsorción de vapor de agua, mientras que la variedad de yuca si lo afectó significativamente ($p < 0.05$) en valores de actividad de agua superiores a 0.85, siendo la variedad CM 4574-7 la que presentó los valores más altos. El modelo de Peleg fue el que ajustó mejor los datos experimentales de contenido de humedad de equilibrio.

Palabras clave: isotermas, adsorción, vapor de agua, bioplásticos, yuca

Water Vapor Adsorption of Flour Bioplastics made from Two Varieties of Cassava (*Manihot esculenta* Crantz)

Abstract

The objective of this study was to evaluate the ability of water vapor adsorption of bioplastics produced by the thermo-compression technique using flour of two cassava varieties (CM 4574-7 and CM 523-7) and three mixtures, with fique dust and glycerol. The experimental values of adsorption were adjusted using Peleg, GAB, Caurie, Smith, and Henderson mathematical models. The results showed that the isotherms had a convex shape to abscissa axis, classified quantitatively as Type III. The mixtures used did not affect significantly the performance of water vapor adsorption, while the variety of cassava affected it significantly ($p < 0.05$) in values of water activity above 0.85. The variety CM 4574-7 showed the highest values. Peleg's model showed the best fit to the experimental data of equilibrium moisture content.

Keywords: isotherms, adsorption, water vapor, bioplastics, cassava

INTRODUCCIÓN

En algunos países del mundo los polímeros de origen fósil se están reemplazando gradualmente por bioplásticos específicamente de fuentes naturales, como los polímeros de origen vegetal (almidón, celulosa), animal (colágeno, gelatina) y/o microbiano (ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB)) (Avella et al., 2005; Merchán et al., 2009). En este contexto, la harina de yuca se considera una materia prima con viabilidad para su uso en la producción de bioplásticos (Martínez et al., 2007), por su capacidad de plastificarse mediante técnicas como la termocompresión, de mezclarse con polioles como el glicerol que en acción conjunta con el calor permiten formar enlaces entre los polímeros y aditivos afines dando lugar al material plastificado (Yang, Yu y Ma, 2006; Teixeira et al., 2007; Müller et al., 2008).

Dentro de los aditivos y materias primas complementarias, las fibras naturales cumplen funciones de relleno y/o refuerzo para mejorar el soporte de carga del material (Osswald et al., 2006; Martínez et al., 2007), por ello son adicionadas y mezcladas junto con las materias primas. No obstante, los bioplásticos son altamente sensibles a la humedad, lo que ocasiona efectos negativos en sus propiedades funcionales debido a que sus componentes en su mayoría son afines al agua, convirtiendo al producto terminado en un material de baja resistencia a las variaciones de humedad (Müller, Yamashita y Laurindo, 2009). Por consiguiente, es necesario el conocimiento de la capacidad higroscópica del material mediante la relación entre la actividad de agua (a_w) y el contenido de humedad de equilibrio (CHE); esta relación es llamada isoterma de sorción de vapor de agua, que hace referencia a procesos de adsorción (hidratación o rehidratación) o de desorción (deshidratación) (Ayala et al., 2011). El conocimiento de estas isotermas permite identificar el comportamiento de sorción del material en condiciones de almacenamiento (humedad relativa y temperatura) específicas.

Existen modelos matemáticos para predecir el comportamiento de sorción de diversos productos, entre ellos los modelos de GAB, Peleg, Caurie, Smith y Henderson (Medeiros et al., 2006). Las isotermas de sorción se pueden clasificar en varios tipos: las isotermas tipo I son cóncavas al eje de actividad de agua a bajos valores de a_w y casi lineales a altos valores de a_w (Feng, 2007) y corresponden a fenómenos de quimisorción que ocurren en una sola capa en los puntos activos de la superficie del adsorbente (Martínez et al., 1998); las isotermas tipo II presentan forma sigmoidea (tipo BET), son cóncavas a la abscisa a baja a_w y convexas a altos valores de a_w (Feng, 2007); y las tipo III son convexas siempre al eje de a_w (Feng, 2007). Adicional a las anteriores, las isotermas tipo IV y V son típicas en productos porosos, en los que al final de las curvas se forma una meseta, la cual está asociada a la saturación capilar (Martínez et al., 1998). Blahovec y Yanniotis (2009) propusieron un modelo que permite clasificar las isotermas de sorción, el cual se basa en la sorción superficial y sorción en solución, mediante criterios cuantitativos, brindando información de interés para el análisis de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato.

De acuerdo a la importancia del comportamiento de los materiales bioplásticos frente a la humedad relativa, el objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia de dos variedades de yuca y tres formulaciones de mezcla sobre la adsorción de vapor de agua de muestras de bioplásticos elaborados con harina de yuca, polvillo de fique y glicerol, mediante la determinación experimental de isotermas de adsorción; asimismo, evaluar el ajuste de los valores experimentales de adsorción de vapor de agua (CHE) mediante cinco modelos matemáticos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materias primas y preparación

Se emplearon muestras de materiales bioplásticos elaborados con harina obtenida de la molienda de trozos secos de raíces de yuca de las variedades CM 4574-7 y CM 523-7 cultivadas en el municipio de Caloto (Cauca-Colombia). La caracterización de la harina de yuca se presenta en la tabla 1. Se utilizó glicerol USP con pureza de 99.00% (Sigma-Aldrich®) como agente plastificante, y fibra de fique suministrada por la empresa Empaques del Cauca (Popayán, Cauca, Colombia), con humedad de 11% (base húmeda) y 450 μm de diámetro de partícula. En la figura 1 se aprecia una micrografía obtenida por microscopía óptica de alta resolución (MOAR) de la fibra de fique. Para cada variedad de yuca se emplearon tres mezclas (M1, M2 y M3) con diferentes proporciones de harina de yuca, polvillo de fique y glicerol como se aprecia en la tabla 2. Cada mezcla se homogenizó en una mezcladora industrial (KitchenAid®, USA) durante 1800 s, con adición de 60% de agua (p/p), posteriormente las mezclas fueron moldeadas por compresión a 200°C, durante 180 s y 5 psi en una prensa neumática (Plasmega®, Colombia) con moldes superior e inferior de 25 cm de largo y 20 cm de ancho. La figura 2 representa una micrografía de la superficie del bioplástico obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Tabla 1: Caracterización de la harina de yuca empleada para la elaboración de los bioplásticos

Característica	CM 4574-7	CM 523-7
Humedad en base húmeda (%)	10 ± 0,5	10 ± 0,5
Índice de absorción de gua (IAA)	5,8601 ± 0,0517	6,437 ± 0,038
Poder de hinchamiento (PH)	6,189 ± 0,054	6,663 ± 0,048
Carbohidratos solubles en base seca (%)	93,5486 ± 0,0361	92,5509 ± 0,1693

Tabla 2: Mezclas de materias primas

Mezcla	Harina de yuca (%)	Fibra de fique (%)	Glicerol (%)
M1	60	25	15
M2	65	20	15
M3	70	15	15

Fig. 1: Micrografía MOAR de fibra de fique

Fig. 2: Micrografía MEB de superficie del bioplástico con harina variedad CM 4574-7

Proceso de adsorción de vapor de agua

Los bioplásticos de 2 cm de ancho, 2 cm de largo y 3 mm de espesor fueron ubicados en recipientes herméticos que contenían soluciones salinas saturadas con actividades de agua que variaron entre 0.12 y 0.98 a 25°C (Tabla 3), de acuerdo a lo reportado por Greespan (1977). Los recipientes fueron almacenados a 25°C durante cinco semanas en una cámara climática (KBF115 Binder®, USA) y posteriormente se determinó la adsorción de vapor de agua en las muestras mediante el método estático gravimétrico (Wolf et al., 1985).

Tabla 3: Soluciones salinas saturadas a 25°C

Sal	a_w
Cloruro de litio (Panreac, España)	0,12
Acetato de potasio (Fisher Scientific, México)	0,27
Carbonato de potasio (Fisher Scientific, México)	0,47
Bromuro de sodio (Panreac, España)	0,63
Cloruro de sodio (Panreac, España)	0,77
Cloruro de potasio (Fisher Scientific, México)	0,86
Sulfato de potasio (Panreac, España)	0,98

En la tabla 4, se presentan los modelos de sorción de GAB, Smith, Caurie, Henderson y Peleg que fueron empleados para determinar el ajuste apropiado de los valores experimentales de adsorción de vapor de agua. Los parámetros de las ecuaciones (Tabla 4) son m : contenido de humedad de equilibrio (CH_E), m_o : contenido de humedad en la monocapa, a_w : actividad de agua, y C , K , A , B , a , b , k_1 , k_2 , n_1 , n_2 : son

parámetros empíricos de cada modelo. Para determinar los parámetros de cada modelo se usó el programa Polymath 6.0 (2004, Build 204) mediante regresión no lineal. Los criterios para determinar el modelo de mejor ajuste de los valores experimentales fueron el porcentaje del error medio relativo (*MRE*) (ecuación 6) y el coeficiente de correlación (R^2). Un modelo de sorción se considera aceptable cuando presenta un *MRE* menor al 10 % (Lomauro et al., 1985) y un R^2 cercano a 1.

Tabla 4: Modelos de sorción para el ajuste de los valores experimentales de las isotermas de adsorción de bioplásticos

Nombre del Modelo	Ecuación del Modelo
GAB (Van den Berg, 1985)	$m = \frac{m_0 C k a_w}{[(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)]}$ (1)
Caurie (Caurie, 1970)	$m = \exp(a + b a_w)$ (2)
Smith (Smith, 1947)	$m = A + B \ln(1 - a_w)$ (3)
Henderson (Henderson, 1952)	$m = \left(-\frac{\ln(1 - a_w)}{A}\right)^{1/B}$ (4)
Peleg (Peleg, 1993)	$m = k_1(a_w)^{n_1} + k_2(a_w)^{n_2}$ (5)

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Me - Mp|}{Me} \quad (6)$$

Donde *Me* y *Mp* corresponden a los valores de contenido de humedad experimental y predicha respectivamente y *N* es el número de datos experimentales.

Clasificación cuantitativa de las isotermas

La clasificación de las isotermas se determinó mediante la metodología planteada por Blahovec y Yanniotis (2009). Se realizó una regresión no lineal de los datos experimentales de *CHE* vs. a_w . Mediante la ecuación (7) se determinaron las constantes a_1 , a_2 , b_1 y b_2 . Los valores de X_4 , D_{10} y R_{fi} fueron calculados con las ecuaciones (8) a (13). La ecuación (12) se usó cuando $b_1 \neq b_2$ y la ecuación (13) cuando $b_1 = b_2 = b$ y $0 < a_2 - a_1 < 2b$. Para obtener la clasificación de las isotermas, los resultados fueron comparados con las características básicas de los diferentes tipos de isotermas de adsorción (Tabla 5) (Blahovec y Yanniotis, 2009), donde P: positivo y N: negativo.

$$CHE = \frac{a_w}{a_1 + b_1 a_w} + \frac{a_w}{a_2 + b_2 a_w} \quad (7)$$

$$X_4 = \frac{b_1 - b_2}{a_1 + a_2} \quad (8)$$

$$X_3 = \frac{b_1 b_2}{a_1 + a_2} \quad (9)$$

$$D_{10} = \frac{a_2^2 b_1 - a_1^2 b_2}{(a_1 + a_2)^2} \quad (10)$$

$$a_{wm} = -\frac{1}{X_4} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{X_4 D_{10}}{X_3}} \right] \quad (11)$$

$$a_{wm} = \frac{a_2 - a_1}{2b} \quad (12)$$

$$R_{fi} = \frac{1 - X_3 \frac{2 + X_4}{D_{10}}}{(1 + X_4)^2} \quad (13)$$

Tabla 5: Características básicas de los diferentes tipos de isothermas de adsorción

Parámetro	D ₁₀	R _{fi}	a _{wm}	X ₄
I	P	P	-	P
IIa	P	N	(0.1)	<-0.1, 0.1>
IIb	P	N	(0.1)	X ₄ <-0.1
IIc	P	N	(0.1)	X ₄ >0.1
III	N	P	-	N

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción de vapor de agua experimental (Exp.) y modelada (Mod.) de las muestras elaboradas con las variedades de harina de yuca CM 4574-7 y CM 523-7 evaluadas a 25°C se presentan en las figuras 3 y 4. Se observa que el comportamiento de las isothermas fue de tipo III (no sigmoidal).

Fig. 3: Isothermas de adsorción experimentales y modeladas con Peleg de muestras de bioplásticos de harina de yuca CM 4574-7 a 25°C

Fig. 4: Isothermas de adsorción experimentales y modeladas con Peleg de muestras de bioplásticos de harina de yuca CM 523-7 a 25°C

Este resultado se corrobora con la clasificación cuantitativa determinada con el método de Blahovec y Yanniotis (2009), como se observa en las tablas 6 y 7. Similar comportamiento se ha presentado en diversos productos amiláceos cuyas curvas de adsorción son convexas al eje de las abscisas, como en papa (Kaymak y Gedik, 2004), galletas (McMinn et al., 2007), películas con almidón de yuca (Chen y Lai, 2008). Las isothermas de tipo III son características de productos ricos en componentes solubles, como los azúcares (Raj et al., 2003). En el caso de los bioplásticos estudiados se presenta una alta proporción de componentes solubles representados principalmente por el almidón contenido en la harina de yuca como componente mayoritario de las mezclas (Tabla 1), y la fracción de componentes solubles del fique como material reforzante en las diferentes formulaciones evaluadas.

Tabla 6: Clasificación de las isothermas de adsorción de los bioplásticos de variedad CM 4574-7

Muestra	D ₁₀	R _{fi}	a _{wm}	X ₄	R ²	Type
M1	-0,133	1,000	0,325	-2,147	0,9990	III
M2	-0,121	1,249	1,334	-0,895	0,9987	III
M3	-0,115	0,999	0,449	-1,940	0,9984	III

Tabla 7: Clasificación de las isothermas de adsorción de los bioplásticos de variedad CM 523-7

Muestra	D ₁₀	R _{fi}	a _{wm}	X ₄	R ²	Type
M1	-0,118	1,000	0,363	-2,153	0,9940	III
M2	-0,109	1,000	1,449	-0,854	0,9930	III
M3	-0,100	1,000	0,361	-2,336	0,9888	III

La interpretación de los términos del lado derecho de la igualdad en la ecuación 7, permite deducir el mecanismo de adsorción de vapor de agua; el primer término de la ecuación representa la cantidad de agua unida a los sitios de sorción de sólidos no solubles y se relaciona con la contribución de la adsorción superficial del total de agua unida al sustrato, y el segundo término representa la cantidad de agua en solución acuosa compleja y se relaciona con la adsorción interna (Yanniotis y Blahovec, 2009).

Las figuras 5 y 6 muestran la participación o contribución de cada término de la ecuación 7 respecto del agua adsorbida en la muestra, donde los rombos representan el primer término de la ecuación 7 y los triángulos el segundo término. Se observa que la ganancia de agua en las muestras de bioplásticos está gobernada principalmente por adsorción superficial en el adsorbente, este comportamiento es típico en productos ricos en componentes solubles (Yanniotis y Blahovec, 2009). El análisis de varianza indicó que no se presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) para el tipo de adsorción (superficial e interna) entre las mezclas 1, 2 y 3 en los bioplásticos, tanto para la variedad CM 4574-7 como para CM 523-7.

Fig. 5: Contribución de los términos de la ecuación 7 en la adsorción de: bioplásticos M1 con variedad CM 4574-7

Fig. 6: Contribución de los términos de la ecuación 7 en la adsorción de: bioplásticos M1 con variedad CM 523-7

En las figuras 3 y 4 se evidenció un efecto estadísticamente significativo ($p < 0,05$) de la a_w sobre el CHE ; se observó en todas las isotermas que el CHE aumentó conforme se incrementó el valor de la a_w , presentando un incremento exponencial de adsorción de agua en valores de a_w superiores a 0.5. Comportamiento similar se observó en isotermas de harina de yuca (Ayala, 2011) y en bioplásticos de harina de yuca (Navia, 2011, Navia, 2012, Navia et al., 2013). Este comportamiento está influenciado en gran parte por sus componentes (harina de yuca, glicerol y polvillo de fique), que son de carácter hidrófilo, facilitando las interacciones entre los grupos afines al agua; además, las fracciones libres amorfas que están presentes en los polisacáridos como el almidón de la harina de yuca podrían solubilizarse con el incremento de la a_w , contribuyendo al aumento de la disponibilidad de puntos activos en la superficie del sólido adsorbente. Chuzel y Zakhia, (1991), argumentan que este comportamiento podría estar relacionado con el tipo de estructura, composición y tratamientos previos del material; en este último aspecto, la técnica de termo-compresión por la cual fueron obtenidos los bioplásticos estudiados, implica incrementos elevados de temperatura y altas presiones, que posiblemente generan cambios en la estructura del compuesto, influenciando la disponibilidad de los sitios de sorción y en consecuencia su comportamiento de adsorción de agua. Otros investigadores (Cladera-Olivera et al., 2011) manifiestan que en productos amiláceos, la adsorción de vapor de agua se presenta principalmente entre los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua y los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón que dado su polaridad corresponden a los puntos activos de adsorción.

De otro lado, el análisis de la varianza (ANOVA) evidenció que el factor variedad de yuca (CM 4574-7 y CM 523-7) mostró diferencias significativas ($p < 0,05$) sobre el CHE de las muestras de bioplásticos en valores de a_w superiores a 0,85, siendo las muestras elaboradas con variedad CM 523-7 las que mostraron valores de CHE más bajos (Figuras 3 y 4), este comportamiento puede relacionarse con la mayor proporción de carbohidratos solubles de CM 523-7 (Tabla 1). El factor mezcla (M1, M2 y M3) no presentó diferencias significativas ($p > 0,05$) sobre CHE .

En cuanto a la modelación matemática, la tabla 8 presenta los valores de los parámetros de los cinco modelos de sorción, la cual muestra que el modelo de Peleg fue el de mejor ajuste de los valores experimentales de CHE , lo que significa que es el más apropiado para predecir el experimento de sorción a 25°C por presentar los valores más bajos de MRE (<5,2%) y valores de coeficientes de correlación superiores a 0,997. El modelo GAB fue aceptable para predecir la experimentación en las formulaciones "M1" y "M3" de la variedad CM 4574-7 (Tabla 2), por presentar valores de MRE cercanos al 10%, mientras que las ecuaciones de Oswin, Smith y Henderson presentaron ajustes deficientes para modelar el experimento.

Los parámetros k_1 y k_2 (Tabla 8) del modelo Peleg representan la transferencia de masa y la capacidad de adsorción de agua del material respectivamente (Turhan et al., 2002). Valores bajos de k_1 y k_2 indican respectivamente, alta velocidad inicial de adsorción de agua y alta capacidad de adsorción (Turhan et al., 2002). Por consiguiente, los bioplásticos elaborados con harina de yuca de la variedad CM 523-7 presentaron mayor velocidad de adsorción inicial de agua y alta capacidad de adsorción, los cuales se potenciaron conforme aumenta la proporción de harina de yuca en la mezcla (ya que K_1 y k_2 disminuyen de las formulaciones M1 a M3).

Tabla 8: Parámetros y criterios de ajuste para los modelos de adsorción evaluados en las muestras de bioplásticos M1 a 25°C

Modelo	Parámetro	M1		M2		M3	
		CM 4574-7	CM 523-7	CM 4574-7	CM 523-7	CM 4574-7	CM 523-7
GAB	m_o	7,0597	6,5024	7,1801	5,7548	8,2105	5,0605
	C	1,0206	1,1905	1,0392	1,3627	1,0051	1,4588
	k	0,8991	0,8650	0,8955	0,8395	0,8784	0,8394
	MRE	9,3454	16,3774	13,4343	16,1459	10,1943	18,1908
	R ²	0,9991	0,9947	0,9983	0,9929	0,9989	0,9923
Caurie	A	-1,4392	-0,8709	-1,3236	-0,5901	-0,9412	-0,5912
	B	5,5306	4,8672	5,4264	4,5298	4,9653	4,5274
	MRE	26,4169	21,5222	27,0114	18,7547	20,6432	18,7590
	R ²	0,9904	0,9921	0,9891	0,9933	0,9935	0,9927
Smith	A	-2,0430	-0,9662	-1,7969	-0,4621	-1,2975	-0,5180
	B	-14,0124	-12,9444	-14,1635	-12,2969	-13,2893	-12,2428
	MRE	25,2972	19,0574	24,4720	15,1306	16,9543	17,1552
	R ²	0,9887	0,9867	0,9889	0,9857	0,9932	0,9831
Henderson	A	0,0827	0,0848	0,0818	0,0868	0,0842	0,0868
	B	0,9179	0,9394	0,9073	0,9563	0,9335	0,9686
	MRE	19,0988	16,3149	15,0864	13,7157	14,8669	14,6965
	R ²	0,9813	0,9848	0,9833	0,9852	0,9899	0,9825
Peleg	k1	13,4044	8,3854	12,4864	7,7932	12,4878	6,9789
	k2	48,9352	47,2286	50,5478	44,1854	44,9406	44,9364
	n1	1,0846	0,6137	0,9199	0,5764	1,0493	0,4886
	n2	8,2557	6,0926	7,9206	5,5964	7,0473	5,4444
	MRE	4,5197	3,8250	1,3568	4,1379	4,2489	5,1268
	R ²	0,9996	0,9988	0,9999	0,9984	0,9998	0,9977

A pesar que el modelo de GAB no fue el de mejor ajuste, sus parámetros (" m_o " y C) son útiles en la interpretación del comportamiento de adsorción; " m_o " representa el valor de la primera capa de agua que se forma sobre la superficie adsorbente del producto, llamado también humedad de la monocapa. Puede notarse que " m_o " en las muestras evaluadas varió entre 5.0 y 8.2% b.s., intervalo que coincide con lo reportado en diversos productos amiláceos (Perdomo et al., 2009, Cova et al., 2010, Zeppa et al., 2009, Müller et al., 2009), y en materiales para empaques de alimentos con componentes amiláceos empleando la misma técnica de procesamiento de este estudio (Tsiapouris y Linke, 2000). El ANOVA determinó que la variedad de yuca y la mezcla afectaron significativamente ($p < 0,05$) el " m_o " de las muestras de bioplástico. El parámetro "C", está relacionado con la forma o clasificación de las isothermas de adsorción; valores de $C > 2$ indican que existe punto de inflexión en la curva (típico de la forma sigmoidea, tipo II) (Martínez et al., 1998), y cuando $C < 2$ la isoterma es tipo III indicando que no hay punto de inflexión en la curva. De acuerdo a esta clasificación se confirma para los bioplásticos evaluados que las isothermas son tipo III.

CONCLUSIONES

Las isothermas de adsorción de muestras de bioplásticos de harina de yuca, polvillo de fique y glicerol fueron clasificadas cuantitativamente como tipo III y se validó que la adsorción de vapor de agua ocurre de forma superficial. Se evidenció un efecto significativo ($p < 0,05$) del factor variedad de yuca sobre el *CHE* de las muestras en valores de actividad de agua superiores a 0,85, siendo el bioplástico elaborado con harina de yuca de la variedad CM 4574-7 el que presentó la mayor capacidad de adsorción de agua; mientras que el factor mezcla no presentó diferencias significativas ($p > 0,05$) sobre el *CHE* de las muestras en todo el intervalo de actividad de agua. El modelo de Peleg fue el más apropiado en todos los tratamientos para predecir el comportamiento de adsorción de vapor de agua en los bioplásticos termo-comprimidos de harina de yuca termoplástica reforzada con fibra de fique. Los resultados de esta investigación en materiales bioplásticos son de gran interés para determinar las condiciones óptimas de almacenamiento a 25°C, predicción de la vida útil, diseño de empaques, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores resaltan el apoyo del Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Universidad del Cauca y Universidad de San Buenaventura Cali.

REFERENCIAS

Avella, M. y otros cinco autores, *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*, Food Chemistry: 93(3), 467-474 (2005).

Ayala, A. A., *Estimación de las isotermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca*, Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial: 9(1), 88-96 (2011).

Ayala, A.A., Serna L., y Rodriguez de la Pava G., *Moisture adsorption isotherms in yellow pitahaya (Selenicereusmegalanthus)*, Dyna: 78(170), 7-14 (2011).

Blahovec, J., y Yanniotis, S., *Modified classification of sorption isotherms*, Journal of Food Engineering: 91(1), 72–77 (2009).

Caurie, M., *A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods*, Journal of Food Technology: 5(3), 301–307 (1970).

Chen, C., y Lai, L., *Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer*, Food Hydrocolloids: 22(8), 1584 – 1595 (2008).

Chuzel, G., y Zakhia, N., *Adsorption isotherms of gari for estimation of packaged shelf-life*, International Journal of Food Science and Technology: 26(6), 583-593 (1991).

Cladera-Olivera, F., Ferreira, L., Zapata, C., y Pettermann, A., *Modeling water adsorption isotherms of pinhão (Araucaria angustifolia seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process*, Journal of Food Process Engineering: 34(3), 826-843 (2011).

Cova, A., Sandoval, A., Balsamo, V., y Müller, A., *The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch*, Carbohydrate Polymers: 81(3), 660–667 (2010).

Feng, H., *Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory*, Polymer: 48(10), 2988-3002 (2007).

Greenspan, L., *Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions*, Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, Physics and Chemistry: 81A(1), 89-96 (1977).

Henderson, S.M., *A basic concept of equilibrium moisture*, Agricultural Engineering: 33(2), 29–32 (1952).

Kaymak F., y Gedik, A. *Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes*, Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie: 37(4), 429–438 (2004).

Lomauro, C., Bakshi, A., y Labuza, T., *Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products*, Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie: 18(2), 111–117 (1985).

Martinez, A., Andrés, A., Chiralt, A., y Fito P., *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*, 1ª edition, 149-170. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia: España (1998).

Martinez, A., Velasco, C., De-Icaza, M., y Castaño, V., *Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers*. Composites: Part B: 38(3), 405-410 (2007).

McMinn, W., McKee, D., y Magee T., *Moisture adsorption behavior of oatmeal biscuit and oat flakes*, Journal of Food Engineering: 79(2), 481–493 (2007).

Medeiros, M., Bartolomeu, A., Nogueira, R., y Caetano, S., *Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products*, Journal of Food Engineering: 73(4), 402–406 (2006).

- Merchán, J., Ballesteros, D., Jiménez, I., Medina, J., y Álvarez, O., *Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS)*, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales: S1(1), 39-44 (2009).
- Müller, C., Yamashita, F. y Laurindo, J., *Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films*, Food Hydrocolloids: 23(5), 1328–1333 (2009).
- Müller, C., Yamashita, F. y Laurindo, J., *Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach*, Carbohydrate Polymers: 72(1), 82-87 (2008).
- Navia, D., Ayala, A., y Villada, H., *Determinación de isothermas de adsorción de agua en biocompuestos de harina termoplástica y fique*, Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial: 11(1), 144-153 (2013).
- Navia, D., Ayala, A., y Villada, H., *Isothermas de adsorción de bioplásticos de harina de yuca moldeados por compresión*, Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial: 9(1), 77-87 (2011).
- Navia, D., Ayala, A., y Villada, H., *Modelación matemática de las isothermas de adsorción en materiales bioplásticos de harina de yuca*, Vitae: 19 (S1), S423-S425 (2012).
- Osswald T, Baur E, Brinkmann S y Schmachtenberg E, *International Plastics Handbook The Resource for Engineers*. 1ª edition, 17-58. Hanser Publishers, Munich: Germany (2006).
- Peleg, M., *Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms*, Journal of Food Process Engineering: 16(1), 21–37 (1993).
- Perdomo, J. y otros cinco autores, *Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch*, Carbohydrate Polymers: 76(2), 305–313 (2009).
- Raj, B., Raj, A., Madan, P., y Siddaramaiah., *Modeling of Moisture Sorption Isotherms of Poly(vinyl alcohol)/Starch Films*, Journal of Applied Polymer Science: 89(14), 3874 –3881 (2003).
- Smith, S.E., *The sorption of water vapour by high polymers*, Journal of the American Chemical Society: 69(3), 646-651 (1947).
- Teixeira E., Da Róz A., Carvalho, A., y Curvelo A., *The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch*, Carbohydrate Polymers: 69(4), 619-624 (2007).
- Tsiapouris, A. y Linke, L., *Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials*, Starch/Stärke: 52(2-3), 53–57 (2000).
- Turhan, M., Sayar, S., y Gunasekaran, S., *Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking*, Journal of Food Engineering: 53(2), 153–159 (2002).
- Van den Berg, C. *Development of B.E.T. like models for sorption of water on foods, theory and relevance*, in Properties of Water in Foods by D. Simatos and J.L. Multon, pp. 119-131, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht: Netherlands (1985).
- Wolf, W., Spiess, W.E.L. y Jung, G. *Standardization of Isotherm Measurements (Cost-Project 90 and 90 Bis)*, in Properties of Water in Foods by D. Simatos and J.L. Multon, pp. 661-679, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht: Netherlands (1985).
- Yang, J., Yu, J., y Ma, X., *A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch*, Chinese Chemical Letters: 17(1), 133-136 (2006).
- Yanniotis, S., y Blahovec, J., *Model analysis of sorption isotherms*, LWT-Food Science and Technology: 42(10), 1688–1695 (2009).
- Zeppa, C., Gouanvé, F., y Espuche, E., *Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties*, Journal of Applied Polymer Science: 112(4), 2044–2056 (2009).