

Propiedades Termodinámicas e Isothermas de Sorción de Sales con Interés Alimentario

Juan C. Guzmán-Hincapié y José E. Zapata*

Grupo de Nutrición y Tecnología de Alimentos, Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia.
(e-mail: juanguzmanhincapie@gmail.com; jedgar_4@yahoo.es)

* Autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Recibido Oct. 5, 2017; Aceptado Nov. 29, 2017; Versión final Feb. 6, 2018, Publicado Jun. 2018

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue determinar las curvas de humedad de equilibrio de sales comúnmente utilizadas como sustitutos de NaCl en la elaboración de alimentos, modelar su comportamiento de sorción y determinar parámetros termodinámicos como el calor isostérico y la entropía de sorción. Se utilizó la técnica gravimétrica a temperaturas de entre 5°C y 45°C, en el rango de actividad acuosa (A_w) entre 0,1 - 0,9. Las curvas obtenidas se modelaron con siete ecuaciones y se determinó el calor isostérico neto de sorción y la entropía de sorción para cada sal. Con el modelo de Caurie se obtuvo un buen ajuste, lo cual permitió determinar que la humedad de seguridad (X_s) presenta fuerte dependencia con la temperatura, al igual que la entropía de sorción para las sales estudiadas, mientras que el calor isostérico presenta comportamientos diferentes en función de la sal y la humedad de equilibrio X_w .

Palabras clave: actividad acuosa; sorción; humedad de equilibrio; calor isostérico; entropía

Thermodynamics Properties and Sorption Isotherms on Salts of Food Interest

Abstract

The aim of present study was to determinate experimentally the curves of equilibrium moisture of salts usually used like replacers of NaCl in elaboration of food, modeling their sorption behavior and determining their thermodynamics parameters of isosteric heat and sorption entropy. The gravimetric technique was used at temperatures between 5 and 45 °C, within the range 0.1 to 0.9 of water activity A_w . The curves obtained were modeled with seven equations and net isosteric heat and sorption entropy were estimated for each salt. Good fitting was found using Caurie's model which allowed to stablish that safety moisture (X_s) depends on temperature as well as on entropy for all the studied salts, while net isosteric heat shows different behaviors depending on the salt and on the equilibrium moisture (X_w).

Keywords: water activity; sorption; equilibrium moisture; isosteric heat; entropy.

INTRODUCCIÓN

El cloruro de sodio (NaCl) constituido por 40% de sodio y 60% de cloro, es comúnmente utilizado en la elaboración de alimentos tanto a nivel doméstico como industrial, el cual suministra alrededor del 90% del sodio en la dieta humana (He et al., 2012). Este ion es fundamental para mantener diferentes funciones vitales en el ser humano, sin embargo el exceso de su consumo ha sido asociado con diferentes problemas de salud pública (Ferrão et al., 2016); por lo cual se han hecho avances en reducir su consumo utilizando otras sales de iones de potasio (K), magnesio (Mg), y calcio (Ca) como sustitutos para los alimentos (Johnson et al., 2009; Inguglia et al. 2017). Algunas de las sales más utilizadas para tal efecto son el cloruro de magnesio ($MgCl_2$), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio ($CaCl_2$) (Carmi y Benjamin, 2016) y lactato de potasio ($C_3H_5KO_3$) (Choi et al., 2014), entre otras. Sin embargo, no se cuenta con suficiente información acerca del comportamiento de dichas sales, que permita predecir su comportamiento en condiciones de almacenamiento.

El NaCl además de aportar sabor salado a los alimentos, cumple también funciones como prevenir el crecimiento microbiano y la actividad enzimática en productos procesados (Ferrão et al., 2016), así como diversas implicaciones en propiedades fisicoquímicas, microbiológicas, funcionales y sensoriales del producto (Kloss et al., 2015). Por tal razón la posibilidad de buscar sustancias que sustituyan al NaCl como aportante de sabor salado, exige que estos sustitutos también posean las características adicionales que esta sal aporta a los alimentos, entre las cuales están las interacciones con el agua, la cual es una de las propiedades más importantes. Sin embargo, la predicción de la variación del contenido de humedad de equilibrio en materiales sólidos, con base en los principios fundamentales, no ha sido aún desarrollada para sistemas tan complejos como las matrices alimentarias (Zapata et al., 2014); por lo que lo más común es correlacionar los datos experimentales mediante modelos matemáticos, los cuales proporcionan resultados satisfactorios en ciertos rangos de actividad de agua (A_w) y ciertos tipos de alimentos, lo que hace necesario que se evalúen diversos modelos matemáticos para establecer un mayor ajuste y de esta manera tener una mayor capacidad predictiva. El ajuste de los modelos matemáticos permite relacionar los datos experimentales de humedad en equilibrio del producto, a una presión y temperatura definida, contra la actividad termodinámica del agua establecida del mismo, la cual en equilibrio es igual a la humedad relativa del aire que lo rodea (Al-Muhtaseb et al., 2004).

El comportamiento de adsorción y desorción, así como el calor isostérico de los productos alimentarios y la influencia de la temperatura sobre el contenido de humedad en equilibrio, es información muy útil para los procesos de secado, la preservación y el acondicionamiento de los materiales alimenticios. Además, define las condiciones de almacenamiento, que garanticen la estabilidad de los productos (Martins et al., 2004; Bensebia y Allia, 2016). Este conocimiento en el comportamiento de la sorción de agua en los alimentos es importante para productos secos o deshidratados como las sales, ya que la concentración de agua en estos se relaciona con su presión parcial, la cual es importante para los fenómenos de transporte de masa y calor durante su procesamiento; asimismo, permite determinar el punto máximo de deshidratación para obtener un producto estable y con una humedad óptima, al igual que la energía requerida para remover cierta cantidad de agua y obtener la humedad deseada (Rao, M. et al., 2005).

Es así como en el caso de películas comestibles de alginato de sodio se ha encontrado que el calor isostérico neto disminuye exponencialmente con el incremento del contenido de humedad, indicando que se requiere menos calor para remover el agua que se encuentra en este, siendo cercano a cero después del 25% de humedad, lo cual demuestra su rápida saturación de agua en bajas humedades; asimismo sus cambios de entropía son bajos con el incremento de la humedad, indicando una compensación de la entalpía-entropía en la sorción, permitiéndoles ser relativamente estables sin ganar mucha agua en su almacenamiento (Xiao y Tong, 2013). Por otro lado, en polímeros de carbohidratos empleados en el secado de alimentos como la goma arábica, goma mezquita y maltodextrina, puros y mezclados, se ha encontrado que pueden ser ajustadas sus isothermas al modelo de GAB y sus puntos de máxima estabilidad se encuentran en humedades del 12% - 14% en promedio (correspondientes a $A_w = 0.3 - 0.5$), las cuales corresponden al mínimo cambio de entropía en donde ocurren los enlaces más fuertes entre el adsorbato y el adsorbente, haciendo que el agua se encuentre menos disponible para actuar en las reacciones de deterioro (Pérez-Alonso et al., 2006).

En hojas caqui secas empleadas por sus propiedades médicas, se ha encontrado que los modelos empíricos como el de Halsey y Smith presentan un mejor ajuste a sus isothermas, asimismo el comportamiento de calor isostérico de sorción está en función polinomial del contenido de humedad permitiendo estimar la energía requerida para los procesos de deshidratación a diferentes humedades (Martínez-Las Heras et al., 2014). En contraste, en vegetales como la papaya chilena (*Vasconcellea pubescens*), los modelos fenomenológicos como el de GAB pueden ajustar mejor a sus isothermas y su calor isostérico neto disminuye exponencialmente con el incremento del contenido de humedad, siendo cercano a

cero después del 60% de humedad lo cual ha sido similar en otras frutas tropicales como uvas, albaricoques, manzanas y patatas (Vega-Gálvez et al., 2008). Del mismo, en polvos provenientes del secado por aspersión como es el caso de jugo de naranja puro, se ha encontrado que sus isotermas se ajustan mejor al modelo de GAB y su calor isostérico neto disminuye exponencialmente desde 9.05 kJ/mol con el incremento del contenido de humedad, siendo cercano a cero después del 70% de humedad; en donde la energía neta máxima del calor isostérico es similar al cambio de entropía entre la humedad de la monocapa y la humedad de la multicapa (Sormoli y Langrish, 2015).

Teniendo en cuenta la importancia de conocer el comportamiento de adsorción, el calor isostérico, la influencia de la temperatura sobre el contenido de humedad en equilibrio y otras propiedades termodinámicas como el cambio de entropía, el objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente las curvas de humedad de equilibrio de sales comúnmente utilizadas como sustitutos de NaCl en la elaboración de alimentos, así como modelar el comportamiento de sorción de dichas sales utilizando 7 modelos disponibles en la literatura, los cuales han mostrado buen ajuste en la mayoría de matrices alimentarias; determinando asimismo otros parámetros termodinámicos como el calor isostérico y la entropía de sorción de estas sales para aportar al conocimiento de fenómenos de transporte de masa y calor, que permita establecer parámetros de su uso en alimentos, su punto máximo de deshidratación para su almacenamiento de manera estable, al igual que la energía requerida para remover la cantidad de agua necesaria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las sales empleadas fueron grado USP debido a su aplicación industrial, estas fueron cloruro de magnesio (MgCl₂) – Bell Chem Internacional S.A./Colombia; lactato de potasio (C₃H₅KO₃) Preabac PL – Real S.A./Colombia; cloruro de potasio (KCl) – Bell Chem Internacional S.A./Colombia; cloruro de calcio (CaCl₂) Super Clorcal – Tecnas S.A./Colombia; y cloruro de sodio (NaCl) Refisal® – Brinsa S.A./Colombia.

Determinación de las isotermas de sorción

Se puso 2 – 3 gramos de muestra seca (105°C por 24 horas) con cada uno de los patrones de actividad de agua equivalente SAL-T de Humedad Relativa (%HR) estándar (11%, 33%, 58%, 75%, 84% y 97%), en una cámara hermética bajo cada una de las temperaturas de trabajo (5°C, 15°C, 25°C, 35°C y 45°C) en un equipo de medición de actividad de agua (A_w) LabMaster-aw modelo CH-8853 Lachen (Novasina, Suiza). La masa de muestra en equilibrio ganada con cada SAL-T se determinó por medio de una balanza analítica referencia PA214 (Ohaus, USA) expresando los resultados en masa de agua por masa total de muestra seca, humedad de equilibrio (X_w). A partir de dichos resultados se construyeron las curvas de equilibrio (A_w vs X_w).

Modelos de las isotermas de sorción

Las curvas de equilibrio se ajustaron a 7 modelos matemáticos ampliamente utilizados en alimentos: Caurie, Freundlich, GAB (Guggenheim-Anderson-Boer), Henderson, Oswin, Peleg y Smith (Andrade et al., 2011; Gálvez et al., 2006; Yanniotis y Blahovec, 2009), los cuales se muestran en la tabla 1. Para ello se utilizó el software Matlab® (MathWorks, USA), la bondad de ajuste se evaluó mediante el coeficiente de correlación ajustados (R² ajustado) y la raíz del error cuadrado medio (RMSE).

Tabla 1: Modelos de isotermas de sorción para humedad de equilibrio

Modelo	Ecuación	Constantes
Caurie	$X_w = e^{a_w * Ln(V) - \left[\frac{1}{4,5 * X_s} \right]} \quad (1)$	X _s : Contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima estabilidad al producto deshidratado durante el almacenamiento. V: Constante característica del material.
Freundlich	$X_w = K * a_w^{1/n} \quad (2)$	K y n: Constantes de sorción características para cada producto.
GAB	$X_w = \frac{X_m * C * k * a_w}{(1 - k * a_w) * (1 + (C - 1) * k * a_w)} \quad (3)$	X _m : Humedad del producto correspondiente a la situación en la que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua. C: Constante de Guggenheim característica del producto y relacionada con el calor de sorción de la monocapa. k: Factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa.

Tabla 1 (continuación)

Henderson	$X_w = 0,01 * \left(\frac{-\text{Log}_{10}(1 - a_w)}{10^f} \right)^{1/n}$ (4)	f y n : Constantes características para cada producto.
Oswin	$X_w = A * \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$ (5)	A y B : Constantes características para cada producto
Peleg	$X_w = A * a_w^B + C * a_w^D$ (6)	A , B , C y D : Constantes características para cada producto
Smith	$X_w = B + A * \text{Log}_{10}(1 - a_w)$ (7)	A y B : Constantes características para cada producto

Cálculo del Calor isostérico neto de sorción

El calor isostérico neto de sorción (q_{st}) propio de cada sal es determinado a partir de la diferencia entre el calor isostérico total (Q_{st}) y el calor de vaporización del agua pura (ΔH_{vap}) en función de la temperatura ($q_{st} = Q_{st} - \Delta H_{vap}$), permitiendo establecer el valor absoluto de la fuerza de enlace o de unión entre las moléculas de agua y la superficie del sustrato de la sal (Myers, 2007). En desorción este calor corresponde a la energía requerida para romper las fuerzas intermoleculares entre el vapor de agua y la superficie del sólido adsorbente, mientras que en adsorción corresponde a la energía entregada por las moléculas de vapor al adsorberse (Gálvez et al., 2006). En este estudio se determinó usando la ecuación de Clausius-Clayperon (Ecuación 9) (Myers, 2007; Vega-Gálvez et al., 2008), en la cual se tomó $\ln(P)$ contra $1/T$ a una X_w dada, de cuyo gráfico $-q_{st}/R$ corresponde a la pendiente.

$$A_w = \frac{P_{vapor\ Sal}}{P_{vapor\ H2O\ pura}(T)} \quad (8)$$

$$q_{st} = -R \left[\frac{\ln(P_{vapor\ Sal})}{(1/T)} \right] \quad (9)$$

La presión de vapor de agua en la sal ($P_{vapor\ sal}$) fue calculada con la Ecuación 8 (Atkins, 1999), a una temperatura absoluta (T) y humedad de equilibrio (X_w) dadas. R es la constante universal de los gases.

Entropías de sorción en función de la temperatura

La entropía de sorción (ΔS) es definida como la diferencia entre la entalpía de sorción ($\Delta H_{sorción}$) y la energía libre de Gibbs (ΔG) en el equilibrio del sistema a una temperatura específica. Esta propiedad termodinámica se determinó usando la ecuación de Williard Gibbs (Ecuación 10) (Martínez-Las Heras et al., 2014; Rubiano et al., 2015). En la cual $\Delta H_{sorción}$ son cantidades negativas debido a que la adsorción es exotérmica y equivalente al calor isostérico neto de sorción (q_{st}) (Myers, 2007). La energía libre de Gibbs en equilibrio químico de sistemas gaseosos es definida por la constante universal de los gases (R), la temperatura de reacción (T) y el logaritmo neperiano del coeficiente de reacción (Ecuación 11), el cual está dado por la relación de las presiones de vapor del agua en la sal y la presión de vapor del agua pura, es decir las actividades de agua (A_w) en el equilibrio para cada temperatura (Martínez-Las Heras et al., 2014; Rubiano et al., 2015).

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{sorción} - \Delta G}{T} \quad (10)$$

$$\Delta G = R * T * \ln(A_w) \quad (11)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se presentan las medias de las humedades de cada una de las sales con su respectiva desviación estándar, después de un secado a 105°C por 24h, que corresponde al punto de partida para la construcción de las curvas de isotermas de cada temperatura.

Tabla 2: Humedades de equilibrio iniciales para las 5 sales, en kg agua/kg b.s.

Sales	NaCl	MgCl ₂	C ₃ H ₅ KO ₃	KCl	CaCl ₂
Xw inicial	1,62E-12±9,41E-8	1,06E-3±7,57E-4	2,69E-3±8,07E-3	9,08E-10±5,85E-5	1,04E-3±1,60E-3

Isotermas de Sorción de las sales

Las curvas experimentales de las isotermas para las cinco sales en estudio a cada una de las temperaturas de trabajo se presentan en las figuras 1 – 3 (trazo de marcadores), modeladas con los 3 modelos seleccionados respectivamente. En todas, el comportamiento corresponde a isotermas tipo III según la clasificación de Brunauer (Mathlouthi y Rogé, 2003). Se observa que las curvas de equilibrio para NaCl, $C_3H_5KO_3$ y $MgCl_2$ presentan un comportamiento muy similar a bajas temperaturas (5, 15 y 25°C), pero por encima de cierta temperatura (35°C) se incrementan los valores de humedad de equilibrio, siendo máximas a 45°C. En el caso del KCl, se observa un descenso de la humedad de equilibrio desde 5-25°C, para luego incrementarse entre 25-45°C. Mientras que, para el $CaCl_2$, la humedad de equilibrio desciende entre 5-35°C y asciende entre 35-45°C.

En los rangos en que la humedad de equilibrio se reduce con la temperatura, se debe a que a mayor temperatura las moléculas de agua tienen mayor tendencia a escapar de la superficie sólida, debido al incremento en la energía cinética (Limousin et al., 2007). Por otro lado, en los rangos en que la humedad de equilibrio se aumenta con la temperatura, se debe a que a mayor temperatura se tiene una mayor exposición de sitios activos y/o de grupos hidrofílicos, más aún a medida que se incrementa el A_w (Brett et al., 2009). Bajo tales condiciones las moléculas pueden aproximarse a la región de transición vítrea y llegar a ser plastificadas incrementando su movilidad y su disponibilidad para la sorción (Brett et al., 2009; Perdomo et al., 2009).

Al comparar entre sales puede notarse que la sal más parecida al NaCl en todas las temperaturas es el KCl (figuras 1 – 3), corroborando porque es una de las sales más usadas en la sustitución del sodio en diferentes alimentos (Kloss, L. et al. 2015); sin embargo, es conocido que su empleo en iguales proporciones al NaCl puede generar cambios no deseables en las características fisicoquímicas y sensoriales de los alimentos (Ayyash, M. et al. 2013; dos Santos, B. et al. 2015; Israr, T. et al. 2016), por lo cual se recurre al empleo de diferentes sales y mezclas de estas. En contraste las sales $MgCl_2$, $C_3H_5KO_3$ y $CaCl_2$ presentan una mayor capacidad de adsorción de agua con respecto al NaCl (figuras 1- 3), sin embargo es necesario determinar que tanta de esta agua queda disponible para las reacciones de transformación que tienen los alimentos procesados, asimismo como la presencia de los diferentes cationes intervienen en la interacción del agua, proteínas, carbohidratos y lípidos. Para el caso de temperaturas cálidas (35° - 45°C), la sal $CaCl_2$ presenta una adsorción del agua similar al NaCl después del KCl, demostrando porque en productos que requieren horneado o cocción ha mostrado ser también un buen sustituto, fortaleciendo la interacción del agua con los demás componentes (Israr, T. et al. 2016; Bassett, M. et al. 2014; Lorenzo, J. et al. 2015).

Modelado de las isotermas

Los datos experimentales fueron usados para ajustar cada uno de los modelos de la tabla 1, cuyos parámetros y calidad de ajuste (R^2 ajustado y RMSE) se presentan en las tablas 3 - 7. Con base en los parámetros de calidad de ajuste se encontró que el modelo de Freundlich es el que mejor describe los datos experimentales, seguido por los modelos de Caurie, GAB, Peleg, Henderson, Smith y Oswin (R^2 ajustado global > 0.91). Por lo tanto, se seleccionaron para hacer el análisis del comportamiento gráfico, el modelo empírico de Freundlich cuyas constantes son características del producto pero carecen de significado físico, y los modelos de Caurie y GAB cuyos parámetros están asociados a características fisicoquímicas de importancia para el producto (Andrade et al., 2011; Caurie, 1970).

Tabla 3: Parámetros y ajuste de los modelos de sorción aplicados correspondientes al NaCl.

Modelos	Constantes	5 °C	15°C	25°C	35°C	45°C
Caurie	X_s	0,021	0,018	0,017	0,018	0,020
	V	414	3143	4505	2818	2172
	R^2 Ajustado	0,996	0,996	0,992	0,996	0,983
	RMSE	1,88E-04	2,07E-04	2,47E-04	2,67E-04	9,60E-04
Freundlich	K	0,009	0,011	0,010	0,014	0,025
	n	0,187	0,145	0,124	0,141	0,176
	R^2 Ajustado	0,996	0,996	0,987	0,993	0,994
	RMSE	2,03E-04	2,08E-04	3,21E-04	3,35E-04	5,55E-04

Tabla 3 (continuación)

GAB	<i>K</i>	0,804	0,836	0,936	0,888	0,851
	<i>C</i>	0,119	0,041	0,380	0,140	0,037
	<i>X_m</i>	0,006	0,010	0,001	0,004	0,025
	R ² Ajustado	0,989	0,985	0,997	0,995	0,971
	RMSE	3,37E-04	4,08E-04	1,52E-04	2,75E-04	1,24,E-03
Henderson	<i>f</i>	0,321	0,245	0,249	0,139	0,003
	<i>n</i>	0,818	0,497	0,555	0,550	0,499
	R ² Ajustado	0,990	0,994	0,997	0,995	0,990
	RMSE	3,14E-04	2,66E-04	1,60E-04	2,86E-04	7,18E-04
Oswin	<i>A</i>	1,23E-03	5,15E-04	6,59E-04	7,39E-04	1,01E-03
	<i>B</i>	0,458	0,747	0,696	0,810	0,921
	R ² Ajustado	0,934	0,987	0,995	0,996	0,986
	RMSE	8,16E-04	3,79E-04	2,03E-04	2,52E-04	8,60E-04
Peleg	<i>A</i>	0,381	0,014	0,001	0,001	-0,288
	<i>B</i>	5,322	8,579	0,650	0,658	5,710
	<i>C</i>	-0,372	-0,019	0,009	0,014	0,313
	<i>D</i>	5,320	100,800	9,807	7,979	5,709
	R ² Ajustado	0,993	0,995	1,000	0,998	0,958
	RMSE	2,62E-04	2,44E-04	2,12E-05	1,81E-04	1,50,E-03
Smith	<i>A</i>	-4,67,E-03	-5,19,E-03	-3,33,E-03	-5,80,E-03	-1,29,E-02
	<i>B</i>	-3,80,E-05	-7,12,E-04	-1,74,E-04	-5,79,E-04	-1,63,E-03
	R ² Ajustado	0,957	0,918	0,966	0,837	0,882
	RMSE	6,59E-04	9,54E-04	5,22E-04	1,65,E-03	2,51,E-03

Puede observarse que las constantes de la mayoría de los modelos (tabla 3 – 7) presentan cambios sin una tendencia clara con base en la temperatura y tipo de sal, demostrando la imposibilidad de utilizar una ecuación generalizada para describir el comportamiento de sorción para todas las sales. Dichas variaciones pueden deberse a los diferentes supuestos propios de cada modelo, así como a características complejas de cada matriz, de su interacción con el agua y del efecto térmico. Sin embargo los modelos empleados han presentado un buen ajuste (R² Ajustado) por lo cual cada uno permitiría realizar predicciones altamente aproximadas pero empleando ecuaciones propias de cada sal y temperatura.

A pesar del gran número de parámetros obtenidos, el análisis de todos ellos no se justifica a menos de que el modelo en cuestión incluya parámetros que puedan asociarse con aspectos físicos relevantes como es caso de la humedad de seguridad (*X_s*) en el modelo de Cauri o la humedad de la mono capa en el modelo de GAB.

Tabla 4: Parámetros y ajuste de los modelos de sorción aplicados correspondientes al MgCl₂.

Modelos	Constantes	5 °C	15°C	25°C	35°C	45°C
Caurie	<i>X_s</i>	0,038	0,035	0,032	0,037	0,058
	<i>V</i>	30,540	19,790	96,560	115,400	22,860
	R ² Ajustado	0,994	0,992	0,996	0,996	0,960
	RMSE	2,29E-03	1,10E-03	1,71E-03	5,59E-03	3,62E-02
Freundlich	<i>K</i>	0,085	0,036	0,084	0,284	0,484
	<i>n</i>	0,335	0,431	0,268	0,249	0,466
	R ² Ajustado	0,991	0,973	0,986	0,998	0,993
	RMSE	2,84E-03	2,03E-03	3,27E-03	4,03E-03	1,47E-02
GAB	<i>k</i>	0,552	0,804	0,853	0,715	0,504
	<i>C</i>	0,045	3,539	0,785	0,037	0,318
	<i>X_m</i>	0,726	0,008	0,016	1,000	1,000
	R ² Ajustado	0,990	0,989	0,999	0,990	0,967
	RMSE	2,98E-03	1,28E-03	9,73E-04	9,56E-03	3,25,E-02
Henderson	<i>f</i>	-0,820	-0,515	-0,678	-1,048	-1,630
	<i>n</i>	1,197	1,391	0,991	0,874	1,081
	R ² Ajustado	0,952	0,993	0,998	0,963	0,914
	RMSE	6,65E-03	1,04E-03	1,29E-03	1,81E-02	5,26E-02
Oswin	<i>A</i>	1,75E-02	9,72E-03	1,24E-02	4,24E-02	1,08E-01
	<i>B</i>	0,360	0,326	0,507	0,524	0,439
	R ² Ajustado	0,854	0,911	0,954	0,912	0,826
	RMSE	1,16E-02	3,70E-03	5,92E-03	2,80E-02	7,49E-02

Tabla 4 (continuación)

Peleg	A	0,042	0,018	-0,682	-12,880	-1,449
	B	2,983	2,323	3,668	3,518	86,890
	C	0,042	0,018	0,766	13,160	0,545
	D	2,983	2,323	3,671	3,527	2,466
	R ² Ajustado	0,985	0,955	0,975	0,989	0,995
RMSE	3,67E-03	2,62E-03	4,30E-03	9,98E-03	1,28,E-02	
Smith	A	-0,043	-0,023	-0,049	-0,172	-0,351
	B	1,87,E-03	2,02,E-03	1,17,E-03	-6,59,E-03	-4,16,E-18
	R ² Ajustado	0,977	0,930	0,992	0,964	0,922
	RMSE	4,56E-03	3,27E-03	2,40E-03	1,78,E-02	5,03,E-02

 Tabla 5: Parámetros y ajuste de los modelos de sorción aplicados correspondientes al C₃H₅KO₃.

Modelos	Constantes	5 °C	15°C	25°C	35°C	45°C
Caurie	Xs	0,040	0,034	0,034	0,052	0,066
	V	19,10	47,70	34,77	32,36	10,43
	R ² Ajustado	0,985	0,995	0,994	0,915	0,909
	RMSE	3,27,E-03	1,65,E-03	1,43,E-03	5,11,E-02	3,87,E-02
Freundlich	K	0,074	0,069	0,053	0,448	0,334
	n	0,414	0,326	0,332	0,457	0,620
	R ² Ajustado	0,980	0,989	0,989	0,976	0,994
	RMSE	3,80,E-03	2,54,E-03	1,88,E-03	2,69,E-02	1,01,E-02
GAB	k	0,561	0,616	0,605	0,500	0,372
	C	0,357	0,044	0,078	0,293	0,457
	Xm	0,105	0,411	0,201	1,000	1,000
	R ² Ajustado	0,981	0,995	0,991	0,953	0,978
RMSE	3,70,E-03	1,72,E-03	1,71,E-03	3,81,E-02	1,92,E-02	
Henderson	f	-0,863	-0,619	-0,594	-1,453	-2,223
	n	1,318	1,042	1,145	1,004	1,588
	R ² Ajustado	0,942	0,991	0,969	0,833	0,904
	RMSE	6,51,E-03	2,21,E-03	3,21,E-03	7,17,E-02	3,98,E-02
Oswin	A	0,017	0,013	0,009	0,089	0,120
	B	0,343	0,426	0,481	0,457	0,298
	R ² Ajustado	0,824	0,888	0,971	0,726	0,812
	RMSE	1,13,E-02	7,99,E-03	3,11,E-03	9,18,E-02	5,57,E-02
Peleg	A	0,059	0,055	0,046	41,110	-12,570
	B	3,165	4,378	3,720	1,332	1,154
	C	0,016	0,014	0,007	-40,670	12,900
	D	0,558	0,951	0,492	1,324	1,164
R ² Ajustado	0,992	0,995	0,995	0,966	0,972	
RMSE	2,43,E-03	1,74,E-03	1,29,E-03	3,22,E-02	2,15,E-02	
Smith	A	-0,037	-0,038	-0,031	-0,281	-0,323
	B	4,02,E-03	2,55,E-19	7,65,E-19	-5,77,E-18	-7,46,E-19
	R ² Ajustado	0,885	0,989	0,954	0,832	0,955
	RMSE	9,14,E-03	2,55,E-03	3,91,E-03	7,18,E-02	2,73,E-02

Tabla 6: Parámetros y ajuste de los modelos de sorción aplicados correspondientes al KCl.

Modelos	Constantes	5 °C	15°C	25°C	35°C	45°C
Caurie	Xs	0,024	0,021	0,021	0,016	0,019
	V	133,3	400,3	333,5	40860,0	4462,0
	R ² Ajustado	0,997	0,993	0,967	0,999	0,998
	RMSE	2,93,E-04	3,11,E-04	4,82,E-04	2,43,E-04	3,17,E-04
Freundlich	K	0,015	0,011	0,009	0,025	0,027
	n	0,224	0,204	0,192	0,106	0,140
	R ² Ajustado	0,996	0,982	0,977	0,998	0,998
	RMSE	3,13,E-04	4,99,E-04	4,04,E-04	2,66,E-04	3,31,E-04
GAB	k	0,721	0,906	0,810	0,903	0,863
	C	0,008	0,805	0,004	0,002	0,003
	Xm	0,222	0,001	0,119	0,157	0,227
	R ² Ajustado	0,995	0,998	0,973	0,997	0,995
RMSE	3,65,E-04	1,54,E-04	4,37,E-04	3,57,E-04	5,39,E-04	
Henderson	f	0,127	0,215	0,275	0,064	0,017
	n	0,942	0,795	0,610	0,424	0,448
	R ² Ajustado	0,993	0,997	0,960	0,997	0,989
	RMSE	4,31,E-04	2,17,E-04	5,28,E-04	3,53,E-04	7,55,E-04

Tabla 6 (continuación)

Oswin	A	2,19,E-03	1,59,E-03	7,84,E-04	6,28,E-04	1,09,E-03
	B	0,439	0,487	0,626	0,992	0,901
	R ² Ajustado	0,917	0,979	0,950	0,992	0,995
	RMSE	1,48,E-03	5,28,E-04	5,91,E-04	5,92,E-04	4,98,E-04
Peleg	A	0,008	0,002	-0,009	0,012	0,013
	B	4,468	1,421	5,304	9,410	7,155
	C	0,007	0,010	0,018	0,012	0,013
	D	4,467	8,640	5,269	9,410	7,155
	R ² Ajustado	0,981	0,994	0,961	0,997	0,997
RMSE	7,06,E-04	2,79,E-04	5,20,E-04	3,44,E-04	4,27,E-04	
Smith	A	-0,008	-0,006	-0,005	-0,007	-0,010
	B	-1,06,E-04	-5,42,E-04	-3,20,E-04	-8,19,E-04	-1,17,E-03
	R ² Ajustado	0,993	0,974	0,931	0,940	0,787
	RMSE	4,25,E-04	5,89,E-04	6,96,E-04	1,60,E-03	3,36,E-03

Tabla 7: Parámetros y ajuste de los modelos de sorción aplicados correspondientes al CaCl₂.

Modelos	Constantes	5 °C	15°C	25°C	35°C	45°C
Caurie	Xs	0,038	0,034	0,034	0,026	0,043
	V	30,6	52,1	42,8	229,8	20,9
	R ² Ajustado	0,995	0,999	0,968	0,973	0,969
	RMSE	1,99,E-03	7,36,E-04	3,71,E-03	2,32,E-03	7,64,E-03
Freundlich	K	0,081	0,073	0,057	0,048	0,120
	n	0,337	0,293	0,379	0,215	0,495
	R ² Ajustado	0,994	0,993	0,987	0,953	0,997
RMSE	2,20,E-03	2,15,E-03	2,36,E-03	3,09,E-03	2,18,E-03	
GAB	k	0,754	0,637	0,615	0,929	0,436
	C	0,977	0,026	0,193	3,516	0,095
	Xm	0,027	0,613	0,098	0,004	1,000
	R ² Ajustado	0,996	0,999	0,973	0,999	0,985
RMSE	1,80,E-03	9,24,E-04	3,41,E-03	3,53,E-04	5,33,E-03	
Henderson	f	-0,824	-0,631	-0,567	-0,297	-1,010
	n	1,225	1,031	1,054	0,763	1,113
	R ² Ajustado	0,992	0,976	0,918	0,995	0,925
RMSE	2,56,E-03	3,85,E-03	5,94,E-03	9,99,E-04	1,19,E-02	
Oswin	A	0,019	0,012	0,009	0,007	0,028
	B	0,326	0,440	0,507	0,527	0,426
	R ² Ajustado	0,895	0,902	0,952	0,997	0,841
	RMSE	9,29,E-03	7,81,E-03	4,55,E-03	7,19,E-04	1,73,E-02
Peleg	A	0,041	0,036	0,028	0,024	0,060
	B	2,970	3,410	2,639	4,643	2,019
	C	0,041	0,036	0,028	0,024	0,060
	D	2,970	3,410	2,639	4,643	2,019
	R ² Ajustado	0,968	0,988	0,978	0,921	0,996
RMSE	5,10,E-03	2,78,E-03	3,04,E-03	3,98,E-03	2,82,E-03	
Smith	A	-0,045	-0,040	-0,034	-0,021	-0,091
	B	3,57,E-03	1,94,E-17	1,29,E-18	-4,45,E-05	-7,85,E-19
	R ² Ajustado	0,946	0,972	0,905	0,990	0,921
	RMSE	6,67,E-03	4,14,E-03	6,36,E-03	1,39,E-03	1,22,E-02

En las figuras 1 - 3 se presentan las curvas de las isotermas modeladas (trazo de líneas) con las ecuaciones de Freundlich, Caurie y GAB, respectivamente. En ellas se observa de manera gráfica el buen ajuste obtenido con estos modelos.

En el modelo Freundlich, para todas las sales estudiadas, las constantes varían en función de la temperatura, posiblemente debido a los cambios que sufre el sólido a medida que se aproxima a la temperatura de transición vítrea (T_g) y sus moléculas empiezan a modificar su estructura de cristalina a amorfa (Atkins, 1999; Koh et al., 2009; Stolwijk et al., 2013). Dado que el parámetro "n" es menor a 1 en todos los casos, establece que los enlaces con el agua se dan principalmente por fuerzas químicas, favoreciendo la formación de una monocapa, siendo mayor la cantidad de especies adsorbidas que el total de sitios disponibles, considerándose a su vez reacciones de desorción (Tejada, C. et al. 2016).

Con el modelo de Caurie se determinó el parámetro humedad de seguridad (X_s), el cual corresponde al contenido de humedad en el que se logra la máxima estabilidad del alimento durante su almacenamiento (Caurie, 1970; Gálvez et al., 2006). En este caso, la humedad de seguridad obtenida fue alrededor de 0.02,

0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 kg agua/kg m.s. para NaCl, KCl, CaCl₂ MgCl₂ y C₃H₅KO₃, respectivamente. En ese orden está la capacidad de las sales de soportar deshidratación sin afectar su estructura. Al tratarse de materiales inorgánicos estos valores tienden a ser menores que los que se obtienen para otros productos alimentarios como es el caso de hojas de caqui (Martínez-Las Heras et al., 2014) o para productos amiláceos (Gálvez et al., 2006; Zapata et al., 2014). En este estudio para las sales NaCl y KCl se obtuvieron valores de Xs cercanos y sin ninguna tendencia clara. Mientras que para MgCl₂, C₃H₅KO₃ y CaCl₂, los valores de Xs presentan una tendencia a incrementarse en forma exponencial con la temperatura debido a los cambios en el número de sitios reactivos inducidos por los cambios fisicoquímicos que induce la temperatura sobre la estructura de las sales (Bensebia y Allia, 2016), lo cual aumenta la diferencia en cuanto a soportar deshidratación entre las sales en estudio.

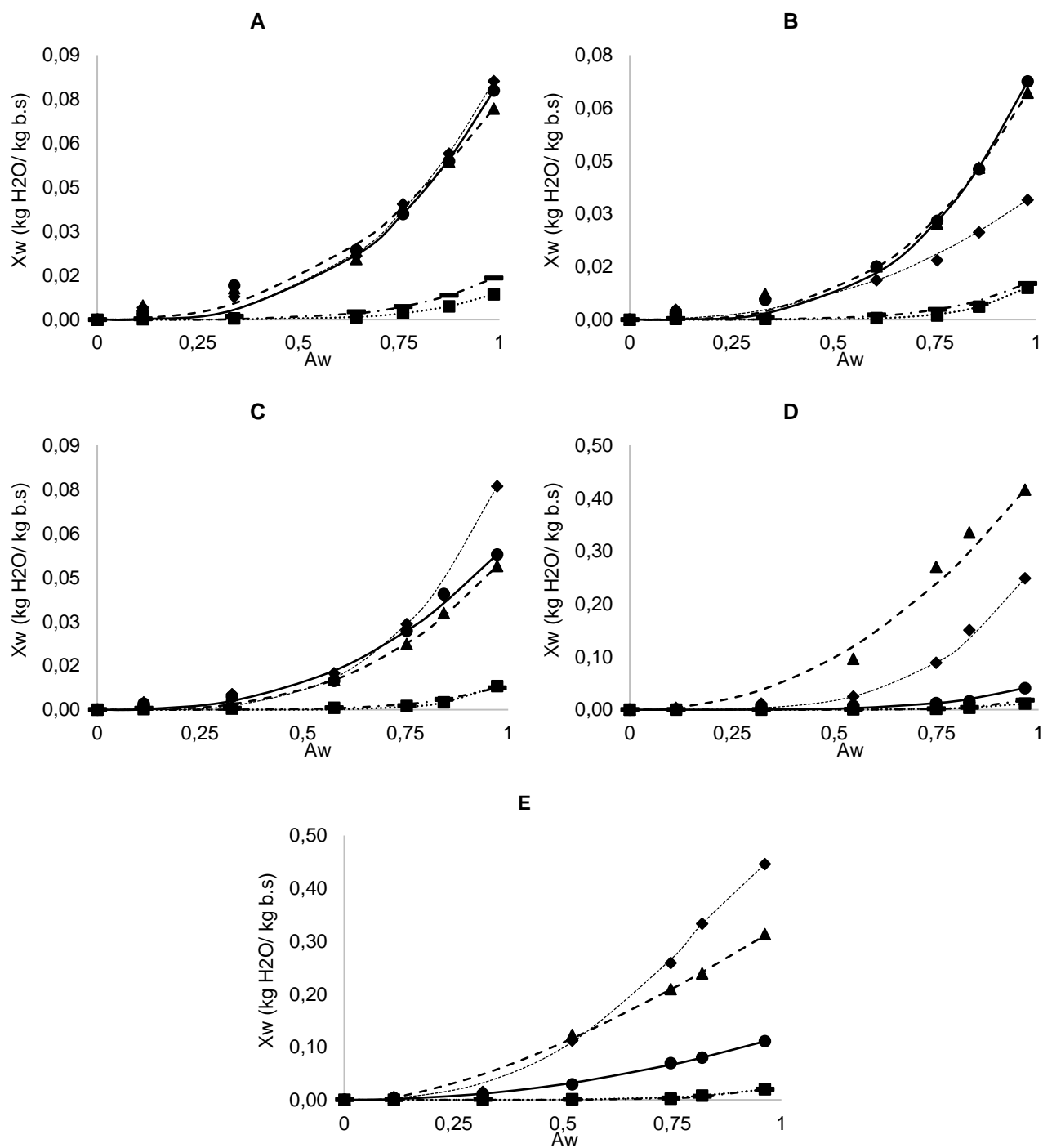


Fig. 1: Modelamiento de las isotermas de Freundlich. Las líneas representan los valores predichos y los marcadores los valores experimentales: ■ NaCl; - - - ◆ MgCl₂; - · - · ▲ C₃H₅KO₃; - · - · - ● KCl; — ● CaCl₂. A) 5°C; B) 15°C; C) 25°C; D) 35°C; E) 45°C.

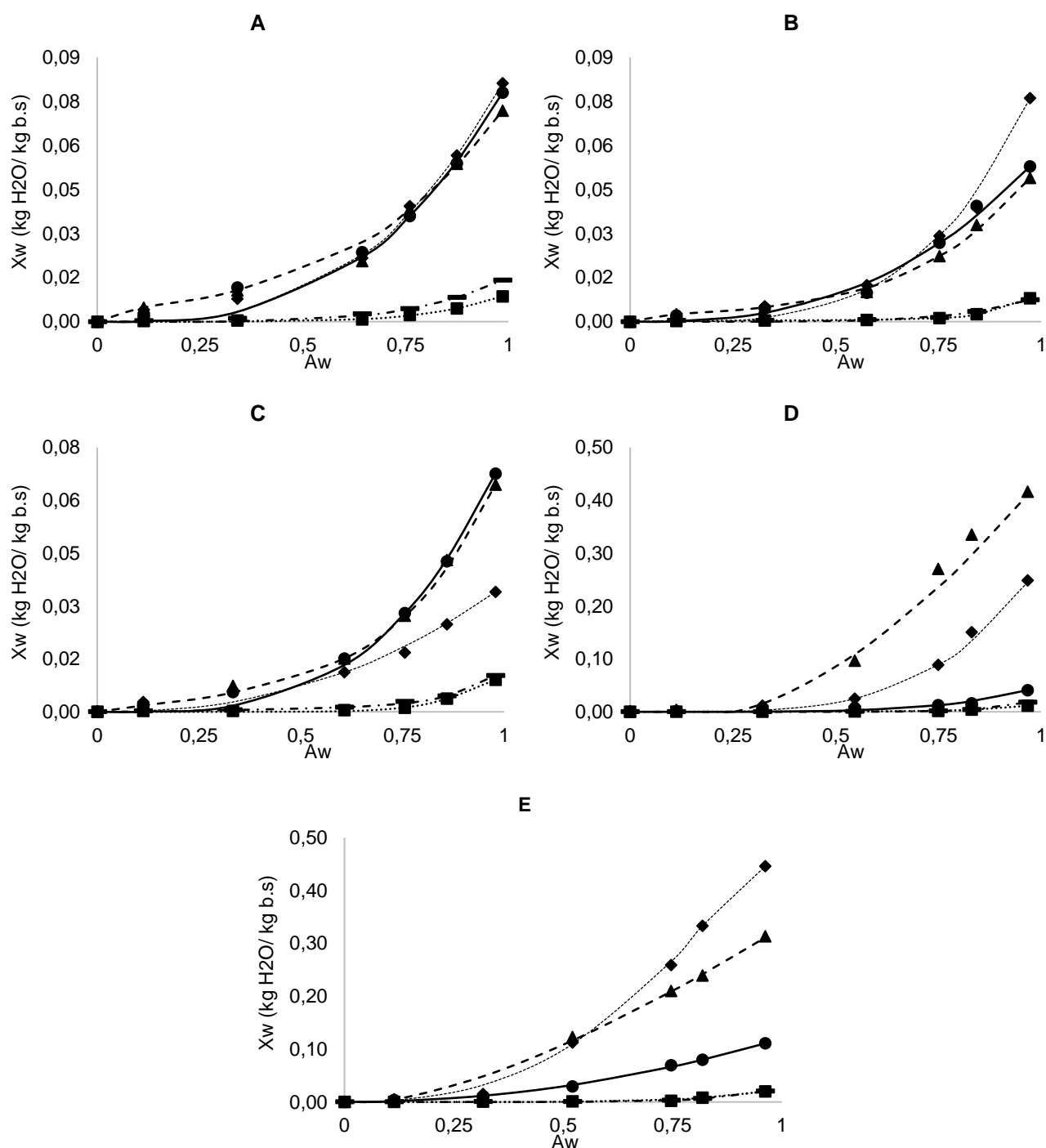


Fig. 2: Modelamiento de las isotermas de Caurie. Las líneas representan los valores predichos y los marcadores los valores experimentales: \cdots ■ NaCl; $- - -$ ◆ MgCl₂; $- - -$ ▲ C₃H₅KO₃; $- \cdot -$ ■ KCl; $—$ ● CaCl₂. A) 5°C; B) 15°C; C) 25°C; D) 35°C; E) 45°C.

Por otro lado, con el modelo de GAB se determinaron los valores de la humedad de la monocapa (X_m) la cual corresponde al contenido de humedad del producto en la que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua (Gálvez et al., 2006). Estos presentan una tendencia a aumentar en las mayores temperaturas, lo cual puede deberse a que exista una mayor movilidad molecular que propicie la exposición de un mayor número de grupos hidrofílicos a medida que la estructura del sólido cambia de cristalina a amorfa (Atkins, 1999; Koh et al., 2009; Stolwijk et al., 2013). Teniendo en cuenta que la humedad en la monocapa (X_m) representa el contenido de humedad óptimo en el cual el producto deshidratado tendrá la máxima vida útil (Labuza y Altunakar, 2007), se puede asemejar a la humedad de seguridad (X_s) del modelo de Caurie, sin embargo estos dos parámetros no son exactamente iguales, ni el efecto que la temperatura tiene sobre cada uno de ellos como puede observarse en las tablas 3 - 7.

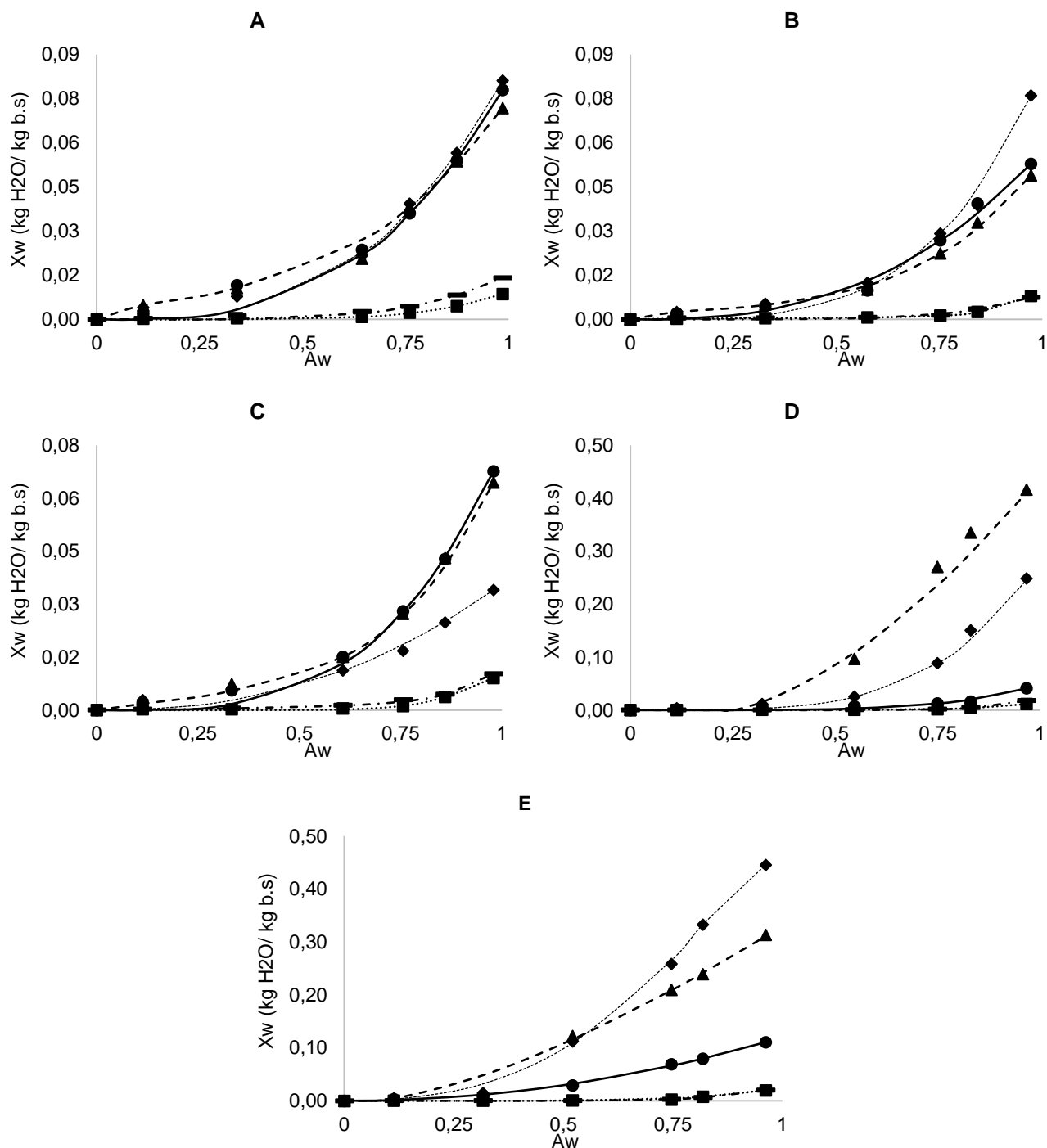


Fig. 3: Modelamiento de las isotermas de GAB. Las líneas representan los valores predichos y los marcadores los valores experimentales: ■ NaCl; - - - ♦ MgCl₂; - · - · ▲ C₃H₅KO₃; · · · · ■ KCl; — ● CaCl₂. A) 5°C; B) 15°C; C) 25°C; D) 35°C; E) 45°C.

Calor isostérico neto de sorción

La figura 4 presenta el calor isostérico neto de sorción (q_{st}) en función de la humedad de equilibrio (X_w), calculados con la Ecuación 9 a partir de la presión de vapor de agua en la sales (P) para cada A_w (Ecuación 8); la relación entre la X_w y A_w en cada punto de la figura 4, se estableció con el modelo de Caurie (Ecuación 1) (Martínez-Las Heras et al., 2014). En esta figura se observa como el q_{st} de NaCl y KCl disminuye con el X_w , mientras que el de MgCl₂, C₃H₅KO₃ y CaCl₂ aumenta con X_w . El valor de q_{st} se asocia con la estabilidad, puesto que a menor q_{st} se facilitan los procesos de adsorción-desorción, es decir, las alteraciones del contenido de humedad del producto (Sormoli y Langrish, 2015; Vega-Gálvez et al., 2008). En este caso entonces, NaCl y KCl pierden estabilidad y en el caso del MgCl₂, C₃H₅KO₃ y CaCl₂ la ganan, al aumentar X_w en el rango de trabajo, debido a que en los mayores valores de q_{st} se encuentra el agua

fuertemente enlazada a la estructura de las sales y por tanto requiere mayor energía para retirarla, mientras que en menores valores se puede incrementar la adsorción de moléculas de agua en multicapa (Polachini et al. 2016). Sin embargo se debe denotar que los cambios de q_{st} para NaCl, son muy bajos con respecto a los de las otras sales, lo que indica que esta sal es la más estable ante los cambios de X_w en comparación a las demás sales en estudio (Sormoli y Langrish, 2015; Vega-Gálvez et al., 2008).

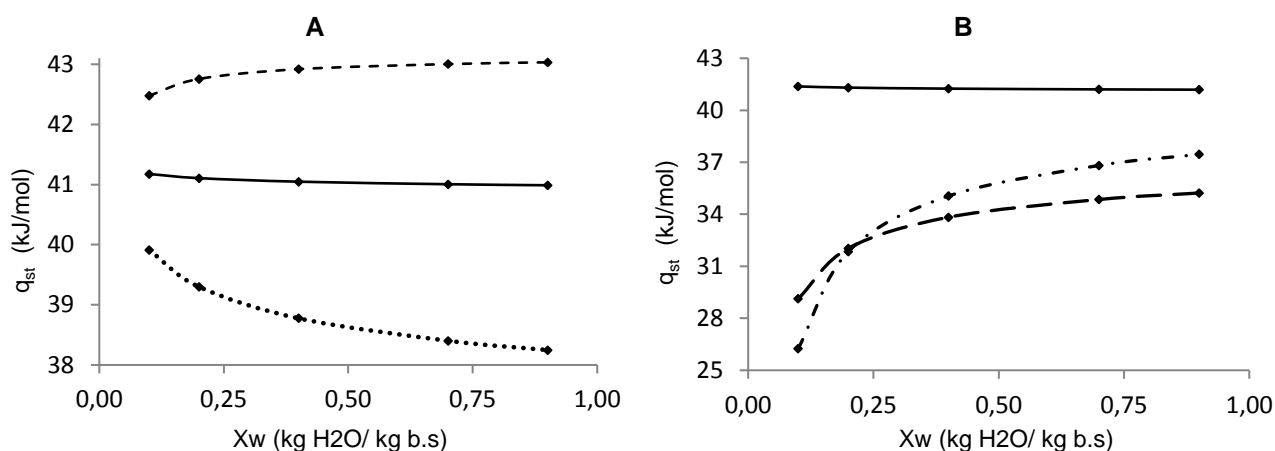


Fig. 4: Calor isostérico neto para las sales en estudio modelando con la ecuación de Caurie. A) — NaCl; KCl; - - - CaCl₂; B) — NaCl; - - - MgCl₂; - · - C₃H₅KO₃

Para NaCl y KCl, el comportamiento es característico de sistemas con fuerzas de adsorción en la monocapa relativamente pequeñas, en donde el adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente que por sí mismo, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula de agua, ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba llevando a un recubrimiento desigual con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa (Atkins, 1999; Brunauer et al., 1938). Por otro lado, en las sales MgCl₂, C₃H₅KO₃ y CaCl₂, la tendencia a aumentar q_{st} en función de X_w , se debe a que los sitios de adsorción primarios se saturan a bajas X_w , con lo que las subsiguientes adsorciones de moléculas de vapor de agua requieren mayor energía, debido a que deben adsorberse en zonas menos accesibles (Labastidas y Martínez, 2006; Rubiano et al., 2015). Por su parte el CaCl₂ es el único que presenta valores mayores de q_{st} en función de X_w en comparación al NaCl, indicando una mayor estabilidad a la sorción del agua en la monocapa, la cual se incrementa por la formación de multicapas (Polachini et al. 2016). Mientras que el MgCl₂ y el C₃H₅KO₃, tienen valores de q_{st} menores a bajas X_w , pero tienden a acercarse a medida que aumenta el X_w .

Entropías de sorción en función de la temperatura

En la figura 5 se presenta ΔS de sorción en función de la X_w , en cada una de las sales para las 5 temperaturas de trabajo. En ella se observa que ΔS de sorción es negativo en todos los casos, indicando la existencia de adsorción química y modificaciones estructurales en cada uno de los adsorbentes, señalando una pérdida de movilidad de las moléculas de agua durante la sorción (Xiao y Tong, 2013). El ΔS de sorción aumenta en función de la temperatura, debido al efecto que tiene sobre la energía cinética de las moléculas de agua (Limousin et al., 2007). En donde los menores valores de entropía pueden ser interpretados como el contenido de humedad requerido para formar la monocapa correspondiente al mínimo número de configuraciones del agua en el sistema, generando fuertes enlaces entre el adsorbato (agua) y el adsorbente (sal) (Rodríguez-Bernal et al. 2015).

Para el caso del NaCl, KCl y CaCl₂, el ΔS de sorción presenta variaciones muy pequeñas con X_w (figura 5A, 5D y 5E), mientras que para el MgCl₂ y C₃H₅KO₃ tiene un comportamiento marcadamente descendente (figura 5B y 5C), siendo mayor en las primeras etapas de adsorción con un comportamiento suavizado a medida que X_w aumenta. En el caso de NaCl y KCl (5A y 5D), la homogeneidad de los valores de ΔS , indican que las moléculas de agua tienen la misma afinidad por los puntos de adsorción primaria que por las moléculas de agua ya adsorbidas (Atkins, 1999). En cuanto a MgCl₂ y C₃H₅KO₃, los cambios en ΔS indican que en las primeras etapas de adsorción la interacción entre el adsorbato y los puntos de adsorción primaria es mayor, conduciendo a cambios drásticos en la entropía del agua, pero una vez que se forma la monocapa, la interacción entre las moléculas que se adsorben y las ya adsorbidas representa cambios de entropía menores (Labastidas y Martínez, 2006; Martínez-Las Heras et al., 2014).

Desde el punto de vista termodinámico (X_s , q_{st} y ΔS de sorción) la similitud de las sales en estudio con el NaCl, en orden descendente ponen en primer lugar al KCl, seguido por CaCl₂ y en último el MgCl₂ y

$C_3H_5KO_3$. Teniendo en cuenta que las propiedades termodinámicas definen la interacción con el agua, tienen efectos importantes sobre la prevención del crecimiento microbiano y la actividad enzimática (Ferrão et al., 2016), así como implicaciones en propiedades funcionales y sensoriales (Kloss et al., 2015). En tal sentido, el KCl se presenta como el mejor candidato entre las sales estudiadas, para sustituir al NaCl en la búsqueda de sales bajas en Na, lo que se corresponde con los reportes de literatura en los que se ha usado el KCl para tal efecto (Pacheco et al., 2012; Carabante, 2013; Rodrigues et al., 2014). Sin embargo se deben considerar otros aspectos relacionados con el comportamiento sensorial del sustituto como es la intensidad de sabor salado, amargo o metálico, o la percepción residual de estos sabores (Carabante, 2013; Suarez et al., 2017).

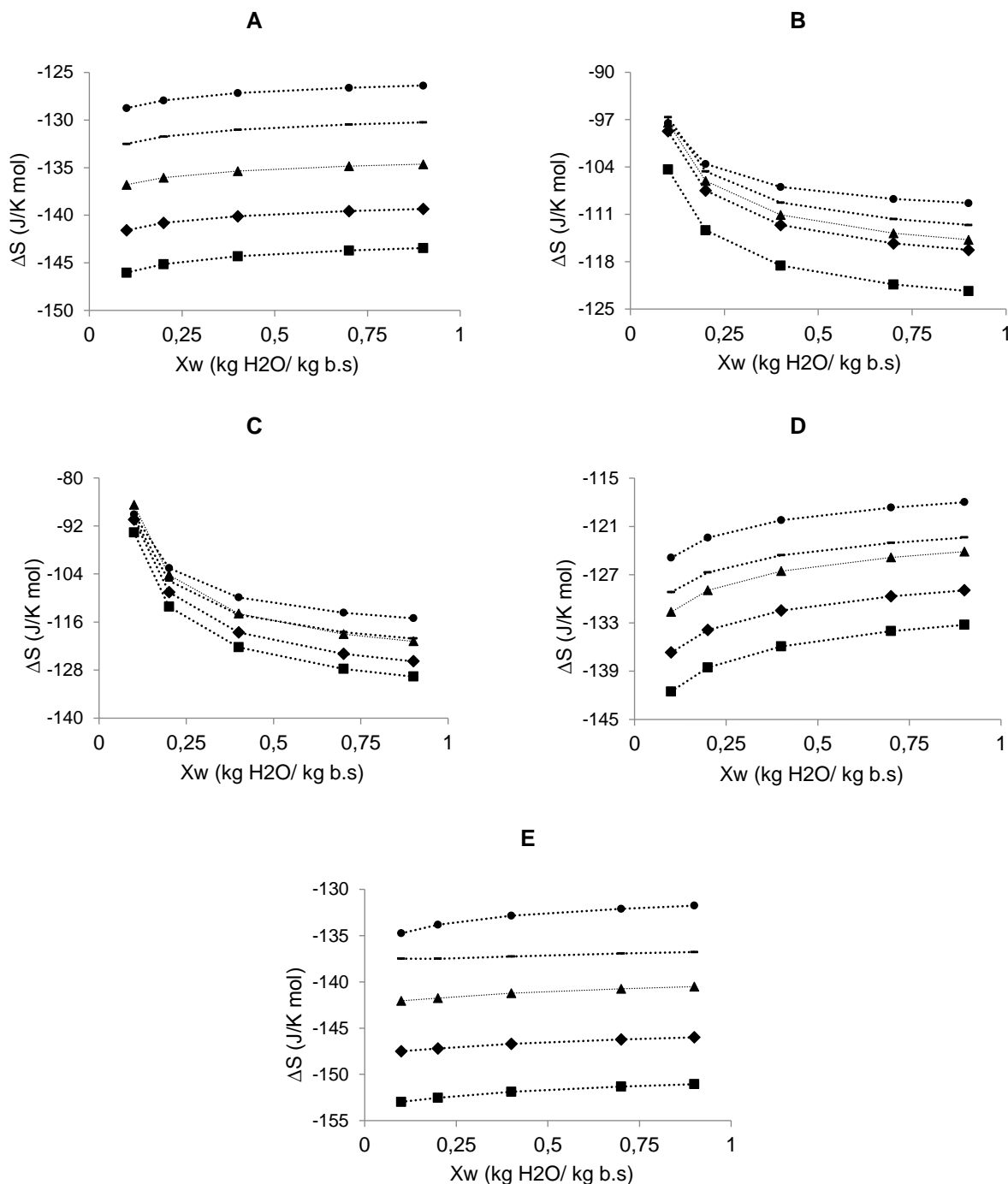


Fig. 5: Entropías de sorción para las sales en estudio modelando con la ecuación de Caurie a diferentes temperaturas. Los símbolos representan los valores de cada temperatura: ■ 5°C; ◆ 15°C; ▲ 25°C; — 35°C; ● 45°C. A) NaCl; B) $MgCl_2$; C) $C_3H_5KO_3$; D) KCl; E) $CaCl_2$

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista termodinámico (X_s , q_{st} y ΔS de sorción), entre las sales en estudio el KCl es la que presenta comportamiento más cercano al NaCl, lo cual hace que sea un potencial sustituto del NaCl en los productos en que se quiera reducir el Na.

Para las sales en estudio los modelos empíricos ofrecen mejores ajustes que los fenomenológicos. Es así como el modelo con mejor ajuste promedio fue el modelo de Freundlich seguido por los modelos de GAB, Caurie, Peleg, Henderson, Smith y Oswin.

La humedad de seguridad (X_s) determinada por el modelo de Caurie, presenta dependencia con la temperatura, al igual que la entropía de sorción, mientras que el calor isostérico presenta cambios en función de la sal y de la humedad de equilibrio (X_w).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Empresa Brinsa S.A. y al Programa de Gestión Tecnológica de la Universidad de Antioquia, por el apoyo financiero entregado para la ejecución del proyecto, así mismo al Ingeniero Juan Camilo Arango Bibolotti y al personal de Brinsa S.A. que participaron en diferentes actividades del mismo.

NOTACIÓN

Sustancias químicas	
NaCl	Cloruro de sodio
MgCl ₂	Cloruro de magnesio
C ₃ H ₅ KO ₃	Lactato de potasio
KCl	Cloruro de potasio
CaCl ₂	Cloruro de calcio
Variables fisicoquímicas	
A_w	Actividad de agua
X_w	Humedad de equilibrio
X_s	Humedad de seguridad
X_m	Humedad en la monocapa
P_{vapor}	Presión de vapor del agua (pura o en la sal) a una temperatura dada
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
q_{st}	Calor isostérico neto de sorción
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔS	Entropía de sorción
$\Delta H_{sorción}$	Entalpía de sorción
T_g	Temperatura de transición vítrea
Abreviaturas y parámetros estadísticos	
b.s.	Base seca
RMSE	Raíz del error cuadrado medio
R^2	Coefficiente de determinación

REFERENCIAS

- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M. y Magee, T. R. A., Water Sorption Isotherms of Starch Powders, doi: 10.1016/S0260-8774(03)00133-X, J Food Eng, 61(3), 297–307 (2004)
- Andrade, R. D., Lemus, R. y Perez, C. E., Models of Sorption Isotherms for Food: Uses and Limitations, Revista Vitae-Facultad De Química Farmacéutica, ISSN: 0121-4004, 18(3), 324–333, 2011. <https://goo.gl/Hwuiqw>. Acceso: 8 de Febrero (2017)
- Atkins, P. W., Process on Solids Surfaces. In Physical Chemistry, 6ta edition, 853-880. Omega, Oxford, UK (1999)
- Ayyash, M., Sherkat, F., y Shah, N. P., Effect of Partial NaCl Substitution with KCl on The Texture Profile, Microstructure, and Sensory Properties of Low-Moisture Mozzarella Cheese, doi: 10.1017/S002202991200043X, J Dairy Res, 80(1), 7–13 (2013)
- Bassett, M. N., Pérez-Palacios, T., Cipriano, I., Cardoso, P., Ferreira, I., Samman, N., y Pinho, O., Development of Bread with NaCl Reduction and Calcium Fortification: Study of Its Quality Characteristics, doi: 10.1111/jfq.12079, J Food Quality, 37(2), 107–116 (2014)

- Bensebia, O. y Allia, K., Analysis of Adsorption-Desorption Moisture Isotherms of Rosemary Leaves, doi: 10.1016/j.jarmap.2016.01.005, J Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 3(3), 79–86 (2016)
- Brett, B., Figueroa, M., Sandoval, A. J., Barreiro, J. A. y Müller, A. J., Moisture Sorption Characteristics of Starchy Products: Oat Flour and Rice Flour, doi: 10.1007/s11483-009-9112-0, Food Biophys, 4(3), 151–157 (2009)
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, doi: 10.1021/ja01269a023, J Am Chem Soc, 60(2), 309–319 (1938)
- Carabante, K.M. Effect of Bitterness Blockers and Salt Substitutes on the Quality of Low Sodium White Cheddar Cheese, Tesis de Magister, Louisiana State University, Luisiana, Estados Unidos (2013)
- Carmi, I. K. y Benjamin, O., Reduction in Sodium Content of Fresh, Semihard Tzfat Cheese Using Salt Replacer Mixtures: Taste, Texture and Shelf Life Evaluation, doi: 10.1111/1471-0307.12369, Int J Dairy Technol, 69(Guinee 2004), 1–11 (2016)
- Caurie, M., A New Model Equation for Predicting Safe Storage Moisture Levels for Optimum Stability of Dehydrated Foods, doi: 10.1111/j.1365-2621.1970.tb01571.x, Int J Food Sci Tech, 5(3), 301–307 (1970)
- Choi, Y. M. M., Jung, K. C. C., Jo, H. M. M., et al., Combined Effects of Potassium Lactate and Calcium Ascorbate as Sodium Chloride Substitutes on The Physicochemical and Sensory Characteristics of Low-Sodium Frankfurter Sausage, doi: 10.1016/j.meatsci.2013.06.022, Meat Sci, 96(1), 21–25 (2014)
- Dos Santos, B. A., Campagnol, P. C. B. B., Cavalcanti, R. N., et al., Impact of Sodium Chloride Replacement by Salt Substitutes on The Proteolysis and Rheological Properties of Dry Fermented Sausages, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.11.015, J Food Eng, 151, 16–24 (2015)
- Ferrão, L. L., Silva, E. B., Silva, H. L. A., et al., Strategies to Develop Healthier Processed Cheeses: Reduction of Sodium and Fat Contents and Use of Prebiotics, doi: 10.1016/j.foodres.2016.04.034, Food Res Int, 86, 93–102 (2016)
- Gálvez, A. V., Aravena, E. L. y Mondaca, R. L., Isothermas de Adsorción en Harina de Maíz (*Zea mays* L.), doi: 10.1590/S0101-20612006000400017, Ciencia Tecnol Alimen, 26(4), 821–827 (2006)
- He, F. J., Campbell, N. R. C. y MacGregor, G. A., Reducing Salt Intake to Prevent Hypertension and Cardiovascular Disease, doi: 10.1590/S1020-49892012001000008, Revista Panamericana de Salud Pública, 32(4), 293–300 (2012)
- Inguglia, E. Zhang, Z. et al. Salt Reduction Strategies in Processed Meat Products – A Review, doi: 10.1016/j.tifs.2016.10.016, Trends Food Sci Tech, 59, 70–78 (2017)
- Israr, T., Rakha, A., Sohail, M., Rashid, S., y Shehzad, A., Salt Reduction in Baked Products: Strategies and Constraints, doi: 10.1016/j.tifs.2016.03.002, Trends Food Sci Tech, 51, 98–105 (2016)
- Johnson, M. E., Kapoor, R., McMahon, D. J., McCoy, D. R. y Narasimmon, R. G., Reduction of Sodium and Fat Levels in Natural and Processed Cheeses: Scientific and Technological Aspects, doi: 10.1111/j.1541-4337.2009.00080.x, Compr Rev Food Sci F, 8(3), 252–268 (2009)
- Kloss, L., Meyer, J. D., Graeve, L. y Vetter, W., Sodium Intake and Its Reduction by Food Reformulation in the European Union — A Review, doi: 10.1016/j.nfs.2015.03.001, NFS Journal, 1, 9–19 (2015)
- Koh, J. H., Park, J. T., Koh, J. K. y Kim, J. H., Prediction of The Glass Transition Temperature of Semicrystalline Polymer/Salt Complexes, doi: 10.1002/polb.21684, J Polym Sci Pol Phys, 47(8), 793–798 (2009)
- Labastidas, I. y Martínez, F., Aspectos Termodinámicos de la Solubilidad Acuosa de Algunas Sales Orgánicas de Interés Farmacéutico, Acta Farm. Bonarense, ISSN: 0326-2383, 25(1), 55–63, 2006. <http://sedici.unl.edu.ar/handle/10915/6799>. Acceso: 17 de Enero (2017)
- Labuza, T. P. y Altunakar, L., Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications, 1 edition, 109–154. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK (2007)
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. y Krimissa, M., Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement, doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010, Applied Geochemistry, 22(2), 249–275 (2007)
- Lorenzo, J. M., Bermúdez, R., Domínguez, R., Guiotto, A., Franco, D., y Purriños, L., Physicochemical and Microbial Changes During The Manufacturing Process of Dry-Cured Lacón Salted with Potassium, Calcium and Magnesium Chloride as a Partial Replacement for Sodium Chloride, doi: 10.1016/j.foodcont.2014.10.019, Food Control, 50, 763–769 (2015)
- Martínez-Las Heras, R., Heredia, A., Castelló, M. L. y Andrés, A., Moisture Sorption Isotherms and Isotheric Heat of Sorption of Dry Persimmon Leaves, doi: 10.1016/j.fbio.2014.06.002, Food Bioscience, 7, 88–94 (2014)
- Martins, P. C., Porto, P. S. y Pinto, L. A. de A., Estudo das Propriedades Físicas e de Transporte na Secagem de Cebola (*Allium Cepa* L.) em Camada Delgada, doi: 10.1590/S0101-20612004000300003, Ciencia Tecnol Alimen, 24(3), 319–326 (2004)

- Mathlouthi, M. y Rogé, B., Water Vapour Sorption Isotherms and The Caking of Food Powders, doi: 10.1016/S0308-8146(02)00534-4, Food Chem, 82(1), 61–71 (2003)
- Myers, A. L., Thermodynamics of Adsorption. In Chemical Thermodynamics for Industry, Vol. 47, 243-253. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2007)
- Pacheco, W.A.; C.E. Arias y D.A. Restrepo, *Efecto de la Reducción de Cloruro de Sodio sobre las Características de Calidad de una Salchicha Tipo Seleccionada*. Revista Facultad Nacional de Agronomía: 65(12), 6779–6787 (2012)
- Perdomo, J., Cova, A., Sandoval, A. J., García, L., Laredo, E. y Müller, A. J., Glass Transition Temperatures and Water Sorption Isotherms of Cassava Starch, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.10.023, Carbohydr Polym, 76(2), 305–313 (2009)
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E. y Vernon-Carter, E. J., Thermodynamic Analysis of The Sorption Isotherms of Pure and Blended Carbohydrate Polymers, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.08.002, J Food Eng, 77(4), 753–760 (2006)
- Polachini, T., Bettiol, L., Lopes-Filho, J., y Telis-Romero, J., Water Adsorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Cassava Bagasse, doi: 10.1016/j.tca.2016.03.032, Thermochim Acta, 632(20), 79–85 (2016)
- Rao, M., Rizvi, S. y Datta, A., Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. In Engineering Properties of Foods., 3th edition, 239-310. Taylor y Francis Group, Florida, USA (2005)
- Rodríguez-Bernal, J., Flores-Andrade, E., Lizarazo-Morales, C., et al., Moisture Adsorption Isotherms of the Borojó Fruit (Borojoa Patinoi. Cuatrecasas) and Gum Arabic Powders, doi: 10.1016/j.fbp.2015.03.004, Food Bioprod Process, 94(1), 187–198 (2015)
- Rodrigues, J.F.; C.S. Gonçalves; R.C. Pereira; J.D.S. Carneiro y A.C.M. Pinheiro, Utilization of temporal dominance of sensations and time intensity methodology for development of low-sodium Mozzarella cheese using a mixture of salts, J Dairy Sci: 97(8), 4733–44 (2014)
- Rubiano, K., Cardenas, J. y Ciro, H., Evaluación de las Propiedades Termodinámicas y Térmicas del D-Limoneno Encapsulado, Revista UDCA Actualidad y Divulgación Científica, ISSN: 0123-4226, 18(2), 425–434, 2015. <https://goo.gl/Ekw9CR>. Acceso: 3 de Febrero (2017)
- Sormoli, E. M. y Langrish, T. A. G., Moisture Sorption Isotherms and Net Isothermic Heat of Sorption for Spray-Dried Pure Orange Juice Powder, doi: 10.1016/j.lwt.2014.09.064, LWT - Food Sci Technol, 62(1), 875–882 (2015)
- Stolwijk, N., Heddier, C., Reschke, M., Wiencierz, M., Bokeloh, J. y Wilde, G., Salt-Concentration Dependence of the Glass Transition Temperature in PEO–NaI and PEO–LiTFSI Polymer Electrolytes, doi: 10.1021/ma401686r, Macromolecules, 46(21), 8580–8588 (2013)
- Suarez, L.M.; Gómez, L.J. y Zapata, J.E., Características físicas microbiológicas y sensoriales de queso blanco fresco y salchicha premium bajas en contenido de sodio. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642017000600003>. Inf. tecnol. 28(6), 11-22 (2017)
- Tejada, C., Montiel, Z. y Acevedo, D., Aprovechamiento de Cáscaras de Yuca y Ñame para el Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Pb (II), doi: 10.4067/S0718-07642016000100003, Inf. Tecnol., 27(1), 9–20 (2016)
- Vega-Gálvez, A., Palacios, M., Lemus-Mondaca, R. y Passaro, C., Moisture Sorption Isotherms and Isothermic Heat Determination in Chilean Papaya (*Vasconcellea pubescens*), doi: 10.1590/S0100-40422008000600026, Quím Nova, 31(6), 1417–1421 (2008)
- Xiao, Q. y Tong, Q., Thermodynamic Properties of Moisture Sorption in Pullulan–Sodium Alginate Based Edible Films, doi: 10.1016/j.foodres.2013.09.019, Food Res Int, 54(2), 1605–1612 (2013)
- Yanniotis, S. y Blahovec, J., Model Analysis of Sorption Isotherms, doi: 10.1016/j.lwt.2009.05.010, LWT - Food Sci Technol, 42(10), 1688–1695 (2009)
- Zapata M., J. E., Quintero C., O. A. y Porras B., L. D., Sorption Isotherms for Oat Flakes (*Avena sativa* L.), doi: 10.15446/agron.colomb.v32n1.40652, Agronomía Colombiana, 32(1), 52–58 (2014)