AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C

XXXV Encuentro Nacional

"La Interdisciplinariedad en la Ingeniería Química"

Mayo 6 - 9, 2014

Puerto Vallarta, Jalisco México

Memorias

Energía
Catálisis
Polímeros
Educación
Materiales
Biotecnología
Termodinámica
Ingeniería Ambiental
Simulación y Control
Ingeniería de Procesos
Ingeniería de Alimentos
Fenómenos de Transporte
Ingeniería de las Reacciones

www.amidiq.com

“LA INTERDISCIPLINARIEDAD EN LA INGENIERÍA QUÍMICA”

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Puerto Vallarta, México
6 al 9 de Mayo del 2014

La presentación y disposición en conjunto de:
“LA INTERDISCIPLINARIEDAD EN LA INGENIERÍA QUÍMICA”
son propiedad de sus autores.

Compilador: Jorge Ramón Robledo Ortíz
Coordinador: Juan Gabriel Segovia Hernández

D.R. ©2014, Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (607-95593)

ISBN 978-607-95593-2-8

Impreso y hecho en México
Printed and Made in Mexico

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN MEZCLAS DE BIOPOLÍMEROS

*M.G. Michel Barba[a], G. M. Guatemala Morales[a], E. Arriola Guevara[b], H. Espinosa Andrews[a]**
[a] Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. Av. Normalistas 800, Colinas de la Normal, Guadalajara, Jalisco, 44270 México.
[b]Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara, Jalisco, 44430 México.
**e-mail: hespinosa@ciatej.mx*

Resumen
En este trabajo se evaluaron las propiedades de adsorción de agua de dos biopolímeros de carga opuesta: goma arábiga (GA) y quitosano (Q) y tres mezclas de ellos con una relación másica ($R_{GA/Q}$) de R_1, R_5 y R_{20} a tres diferentes temperaturas (5, 20 y 40°C). Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de agua fueron ajustados al modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Se observó que la relación másica entre los biopolímeros en estudio tuvo efecto en las propiedades de adsorción de agua. La mezcla coacervada R_5 mostró una diferencia significativa ($p<0.05$) en los valores correspondientes a los más altos de M_0 y menores valores de K, fue la matriz con mayor área superficial de adsorción de agua y a su vez presentó características más hidrófobas respecto a las demás debido a la formación de complejos coacervados. Esta información es útil para la obtención de nuevos biomateriales con características de adsorción específicas aprovechando la sinergia de biopolímeros.

Introducción
El comportamiento de un producto alimenticio hacia el aire húmedo que lo rodea puede ser modelado mediante las isotermas de adsorción de agua, que representan la relación entre el contenido de agua y la actividad de agua a una temperatura dada. El modelo de Guggenheim Anderson De Boer (GAB) representa adecuadamente los datos experimentales de adsorción en muchos sistemas complejos heterogéneos de alimentos como: matrices amorfas de maltodextrina-glicerol, mezclas de carbohidratos, frutas secas, tapioca, galletas, películas hidrofóbicas, entre otros [1].

En un sistema alimenticio complejo, las interacciones entre los biopolímeros que lo conforman se llevan a cabo bajo condiciones específicas de pH, fuerza iónica, concentración, proporciones relativas y temperatura, creando diferentes atributos funcionales en el sistema alimenticio [2], modificando sus propiedades de adsorción de agua. Una interacción atractiva da origen a la formación de complejos electrostáticos solubles e insolubles. En esta interacción, existe una mutua neutralización entre los grupos ionizables de las macromoléculas, lo que provoca una disminución en la carga neta del sistema y cambios conformacionales específicos los cuales disminuyen la entropía del sistema. Estos arreglos intermoleculares provocan una separación de la solución en dos fases, una de ellas rica en la mezcla de los dos biopolímeros (fase coacervada) y la otra pobre en la concentración de ambos (fase en equilibrio) [3]. Estos sistemas de biopolímeros y mezclas de biopolímeros son de gran aplicación en las industrias de alimentos, farmacéutica y cuidado personal para el desarrollo de texturas, apariencias y propiedades orales específicas. En la industria alimenticia son muy utilizados en la formación de alimentos con nuevas o mejores propiedades fisicoquímicas y sensoriales. En particular, las

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

mezclas de biopolímeros han sido efectivas para crear productos bajos en grasas como en postres, yogures, aderezos, pastas para untar, entre otros [4].
La goma arábiga (GA), es un exudado aniónico que se obtiene de los árboles de *Acacia spp*. Es un arabinogalactano compuesto de D-galactosa (~40% de los residuos), L-arabinosa (~24%), L-ramnosa (~13%) y ácido D-glucurónico (~21%) y 4-O-metil-D-ácido glucurónico (~2%) ampliamente utilizado como texturizante, formador de película, emulsionante y estabilizante [5]. Por su parte, el quitosano (Q) se encuentra en la pared celular de algunas plantas y hongos, a nivel industrial se obtiene mediante la desacetilación química o enzimática de la quitina. El Q consiste en residuos de 2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucopiranosa y 2-amino-2-deoxy- β-D-glucopiranosa, este último de carácter catiónico, lo que le atribuye propiedades de gran interés biotecnológico debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y función antimicrobiana [6]. Recientemente, Espinosa–Andrews y col. [7] estudiaron la formación de complejos electrostáticos entre goma arábiga y quitosano y encontraron el mayor rendimiento de complejos coacervados en una relación másica GA/Q entre 3:1 y 5.5:1 y reportaron la máxima diferencia de carga electrostática entre estos biopolímeros en un intervalo de pH de 4.0 a 5.5.

De esta manera, esta investigación es una contribución al estudio de las características fisicoquímicas de los complejos coacervados originados por la interacción electrostática de biopolímeros con carga opuesta. El objetivo de este trabajo fue evaluar las propiedades de adsorción de agua de complejos electrostáticos formados con goma arábiga y quitosano en función de las proporciones relativas y la temperatura.

Metodología

Materiales

Se adquirió goma arábiga en lágrima (GA) en Natural Products de México S.A de C.V (Yautepec, Morelos) y quitosano de bajo peso molecular (Q) (grado de desacetilación 92.2%) en Sigma Aldrich (Xalostoc Edo. de México, México). Ácido acético, cloruro de litio (LiCl), acetato de potasio (CH_3CO_2K), cloruro de magnesio ($MgCl_2$), carbonato de potasio (K_2CO_3), nitrato de magnesio ($Mg(NO_3)_2$), yoduro de potasio (KI), cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (KCl) de Karal S.A. de C.V (León, Guanajuato, México).

Preparación de muestras

Se prepararon cinco dispersiones coloidales, dos de los biopolímeros (GA y Q) y tres mezclas de ellos con una relación másica ($R_{GA/Q}$) de R_1, R_5 y R_{20}, ajustadas a un pH de 4.5 con HCl y NaOH (0.5N). Las mezclas fueron seleccionadas previamente con base en la carga eléctrica del sistema (R_1 catiónica, R_5 neutra, R_{20} aniónica) en el intervalo de pH de mayor interacción reportado por Espinosa-Andrews y col. [7]. Las mezclas fueron deshidratadas utilizando una liofilizadora a -40°C y presión 0.02 kPa. Todas las muestras fueron preparadas por triplicado.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron determinadas usando un método gravimétrico [8]. Las mezclas liofilizadas fueron colocadas en desecadores con diferentes soluciones salinas saturadas con actividad de agua entre 0.113 y 0.877 a 5, 20 y 40°C. Las muestras permanecieron almacenadas hasta alcanzar el equilibrio durante 8 semanas. El contenido de

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

agua en el equilibrio se determinó deshidratando las muestras en un horno a vacío a 50˚C y 70 kPa durante 48 h. Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de GAB (Ec. 1) mediante una regresión no lineal (GraphPad Prism 5, Versión de prueba www.graphpad.com).

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w)} \qquad \textbf{Ec. 1}$$

Donde M es el contenido de agua en el equilibrio (g de agua/100g de sólidos secos), M_0 es el contenido de agua en la monocapa (g de agua/100g de sólidos secos), a_w es la actividad de agua, C es la constante de Guggenheim y K es la constante de corrección de las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto a las propiedades de las moléculas del agua líquida.

Estadística

Los datos se reportaron como los valores promedio y las desviaciones estándar de tres mediciones efectuadas. Se utilizó Statgraphics Centurion XV Versión 15.2.06 para realizar el análisis de la varianza con un nivel de confianza del 95%.

Resultados

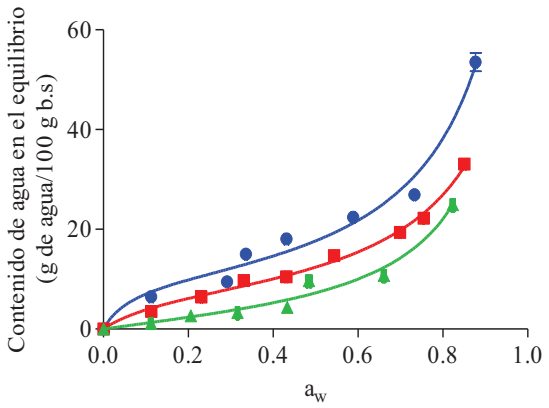
En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran las isotermas de adsorción de agua a 5, 20 y 40°C de los biopolímeros y sus mezclas (R_1, R_5 y R_{20}). Los parámetros obtenidos mediante el ajuste de las isotermas al modelo de GAB se muestran en la Tabla 1. En general, los valores de las constantes de GAB obtenidos de la GA (M_0: 5.39±0.28, C: 11.10±3.36, K: 0.938±0.013) a 20°C fueron diferentes a los reportados por Beristain-Guevara [9] (M_0: 7.46, C: 20.53, K: 0.905) y Pérez-Alonso, Beristain [10] (M_0: 8.11, C: 15.90, K: 0.841) a 25°C. Los valores obtenidos para el Q (M_0: 7.79±0.56, C: 8.18±2.48, K: 0.904±0.019) a 20°C y (M_0: 5.51±2.02, C: 2.19±1.53, K: 0.974±0.065) a 40°C fueron diferentes a los reportados por Rosa, Moraes [11] (M_0: 20.0±0.7, C: 16.27±4.73, K: 0.95±0.01) a 20°C y (M_0: 15.8±0.7, C: 11.71±3.47, K: 0.954±0.01) a 40°C, 86.2 % grado de desacetilización y 170.10 kDa y por Cervera, Karjalainen [12] M_0: 5.5 (peso molecular alto), 6.0 (peso molecular medio) y 5.0 (peso molecular bajo) a 21.2°C. Las diferencias entre los valores reportados y los obtenidos en este trabajo pueden ser atribuidos a variaciones de la composición química de los biopolímeros, procesamiento, así como la historia térmica de la muestra.

El valor de M_0 está relacionado con el área superficial de adsorción, el cual juega un papel importante en la determinación del agua ligada en un material [13]. En las muestras Q, R_{20} y GA, los valores de M_0 disminuyeron con el incremento de la temperatura indicando una diminución en el número de sitios activos, resultado de la excitación de las moléculas al elevar la temperatura, lo que provoca un distanciamiento entre las mismas y a su vez la disminución en las fuerzas de atracción entre ellas [14]. Sin embargo, el valor de M_0 en los sistemas R_5 y R_1 presentó el efecto contrario. El proceso de adsorción es un fenómeno físico de naturaleza exotérmica, por lo que el incremento de la temperatura inhibe la adsorción de moléculas de agua [15]. Esto sugiere que la movilidad de las redes poliméricas incrementa el área superficial y por ende, los sitios activos. Este fenómeno de naturaleza endotérmica, predomina sobre el proceso exotérmico de adsorción, lo que explicaría el comportamiento de adsorción de agua en la muestras R_5 y R_1. En la mezcla

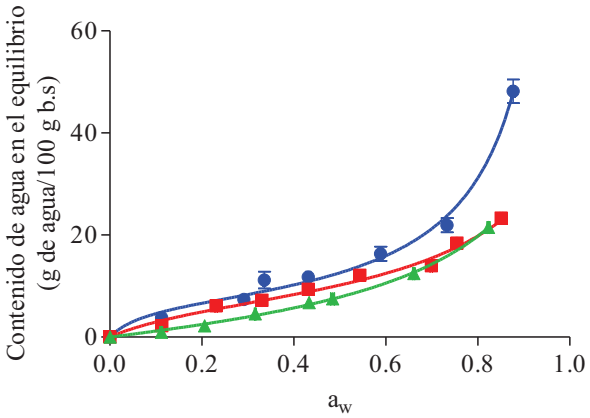
© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

coacervada (R_5) se obtuvieron los valores de M_0 significativamente más altos ($p<0.05$) a temperatura constante, es decir que fue la mezcla con mayor cantidad de sitios activos para la adsorción de moléculas de agua.

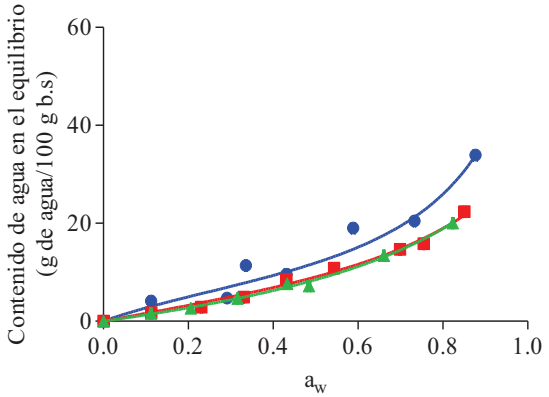
a)



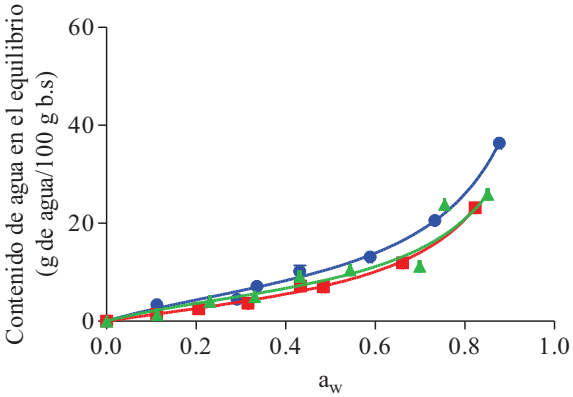
b)



c)



d)



e)

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

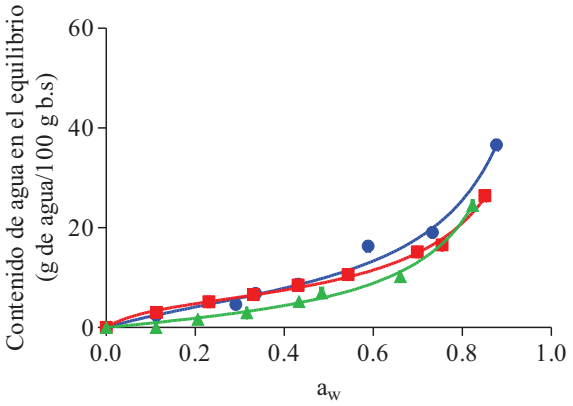


Figura 1. Isotermas de adsorción a -5°C (●), -20°C (■) y -40°C (▲): a) Q, b) R_1, c) R_5, d) R_{20} y e) GA.

Tabla 1. Parámetros estimados del modelo de GAB de los biopolímeros y sus mezclas a 5°, 20° y 40°C.

Biopolímero	T(°C)	M_0 (g agua/100g b.s)	C	K	R^2
Q	**5**	10.19±0.97[a]	16.30±11.98[c]	0.923±0.021[b, c]	0.980
	20	7.79±0.56[a]	8.18±2.48[c]	0.904±0.019[b, c]	0.988
	40	5.51±2.02[a]	2.19±1.53[c]	0.974±0.065[b, c]	0.980
R_1	**5**	6.92±0.64[a]	13.80±10.40[b, c]	0.977±0.015[b]	0.986
	20	7.30±1.01[a]	6.56±2.41[b, c]	0.823±0.046[b]	0.985
	40	8.48±1.66[a]	1.60±0.40[b, c]	0.840±0.043[b]	0.997
R_5	**5**	8.99±1.84[b]	4.07±2.11[a]	0.860±0.047[a]	0.976
	20	10.34±3.57[b]	2.10±0.89[a]	0.737±0.089[a]	0.983
	40	12.67±7.63[b]	1.38±0.79[a]	0.710±0.133[a]	0.990
R_{20}	**5**	7.52±0.72[a]	3.96±1.16[a, b]	0.918±0.018[b, c]	0.991
	20	5.81±1.31[a]	4.54±3.21[a, b]	0.927±0.049 [b, c]	0.942
	40	5.68±0.77[a]	2.52±0.72[a, b]	0.946±0.027 [b, c]	0.992
GA	**5**	7.06±0.69[a]	3.92±1.22[a, b, c]	0.932±0.017[c]	0.994
	20	5.39±0.28[a]	11.10±3.36[a, b, c]	0.938±0.013[c]	0.991
	40	4.95±1.02[a]	1.74±0.69[a, b, c]	0.996±0.032[c]	0.992

[a, b, c] Los valores promedio (± D.E, n = 3) que comparten la misma letra en la misma columna son grupos homogéneos (p> 0.05) según la prueba LSD de Fisher.

El valor del parámetro C es dependiente de la temperatura, en general su valor aumenta al disminuir la temperatura debido a que las fuertes interacciones adsorbente-adsorbato son exotérmicas [16]. Dicho comportamiento no fue observado en las muestras R_{20} y GA, lo que sugiere, que el proceso endotérmico de disolución de algunos componentes de bajo peso molecular de la GA, predomina sobre las interacciones adsorbente-adsorbato. Este comportamiento ha sido observado en azucares de bajo peso molecular, los cuales presentan un mayor carácter hidrofílicos con el incremento de la temperatura [17].

Los valores de K están relacionados con la afinidad al agua de los complejos poliméricos y por ende, con la diferencia de potencial químico entre la monocapa y el estado libre del agua [16]. Si el valor de K es igual a 1, las multicapas tienen las propiedades del agua

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

líquida [10]. Particularmente, la R_5 presentó los valores significativamente más bajos ($p<0.05$) de K independientemente de la temperatura de estudio. Esto puede ser atribuido a fuertes asociaciones polímero-polímero, mismas que fueron manifestadas en la precipitación de ambos en solución [18]. Al aumentar la temperatura, se observó un decremento de los valores de K en las muestras R_5 y R_1, lo cual señala que la formación de sitios hidrofóbicos en el interior del complejo se ve favorecida. La unión hidrófoba aumenta fuertemente con la temperatura, especialmente en el intervalo de 0 a 60°C. A temperaturas cercanas a 0°C, el cambio de entalpía de formación del enlace hidrofóbico es positivo y el cambio de entropía es relativamente grande y positivo, lo que resulta un cambio de energía libre de formación del enlace hidrofóbico negativamente pequeño. Por encima de cierta temperatura, el cambio de entropía empieza a disminuir, pero el cambio de entalpía de formación incrementa negativamente y la fuerza del enlace hidrofóbico se favorece [18]. En el resto de las muestras se observó un incremento en los valores de K con el aumento de la temperatura, lo que indica que el biopolímero se encuentra en una conformación más extendida favoreciendo la exposición de grupos hidrofílicos. Lo anterior coincide con los resultados del trabajo de Goneli, Corrêa [19] en las propiedades de adsorción de agua en el fruto del café, café despulpado y café verde influenciados por el contenido de mucílago, dado a su característica altamente hidrofílica.

Conclusiones

El modelo de GAB describió adecuadamente los datos experimentales de actividad de agua y humedad de los biopolímeros en estudio y sus mezclas. La relación de biopolímeros goma arábiga/quitosano mostró influencia importante en las propiedades de adsorción de vapor de agua. La R_5 presentó los valores de M_0 más altos y de K más bajos significativamente ($p<0.05$), lo cual indica que la R_5 es capaz de ligar mayor cantidad de moléculas de agua y a su vez es la menos afín a ellas. Este estudio provee información útil para obtener nuevos biomateriales por coacervación compleja de biopolímeros con diferentes propiedades de adsorción de agua.

Referencias

1. Guillard, V., C. Bourlieu, y N. Gontard, *Food Structure and Moisture Transfer.*
2. McClements, D.J., *Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides.* Biotechnology Advances, 2006. **24**(6): p. 621-625.
3. Tolstoguzov, V., *Some thermodynamic considerations in food formulation.* Food Hydrocolloids, 2003. **17**(1): p. 1-23.
4. Norton, I.T. y W.J. Frith, *Microstructure design in mixed biopolymer composites.* Food Hydrocolloids, 2001. **15**(4–6): p. 543-553.
5. Imeson, A., *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*, ed. J.W. Sons2009. 11-28.
6. Wlnterowd, J.G., *Chitin and chitosan.* Food polysaccharides and their applications, 1995. **67**: p. 441.
7. Espinosa-Andrews, H.y col., *Interrelationship between the zeta potential and viscoelastic properties in coacervates complexes.* Carbohydrate Polymers, 2013. **95**(1): p. 161-166.
8. Wink, W.A., *Determining Moisture Equilibrium Curves of Hygroscopic Materials.* Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1946. **18**(4): p. 251-252.
9. Beristain-Guevara, C.I., *Estudio de las propiedades termodinámicas de microencapsulados por hidrocoloides naturales obtenidos por secado por aspersión y de la relación con su estabilidad*, 1996, Universidad Autónoma Metropolitana.
10. Pérez-Alonso, C.y col., *Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers.* Journal of Food Engineering, 2006. **77**(4): p. 753-760.
11. Rosa, G.S., M.A. Moraes, y L.A.A. Pinto, *Moisture sorption properties of chitosan.* LWT - Food Science and Technology, 2010. **43**(3): p. 415-420.

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

12. Cervera, M.F.y col., *Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan–amylose starch films plasticized with polyols.* European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2004. **58**(1): p. 69-76.
13. Moraes, K. y L.A.A. Pinto, *Desorption isotherms and thermodynamics properties of anchovy in natura and enzymatic modified paste.* Journal of Food Engineering, 2012. **110**(4): p. 507-513.
14. McLaughlin, C.P. y T.R.A. Magee, *The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes.* Journal of Food Engineering, 1998. **35**(3): p. 267-280.
15. Dąbrowski, A., *Adsorption—from theory to practice.* Advances in Colloid and Interface Science, 2001. **93**(1): p. 135-224.
16. Gabas, A.L.y col., *Propiedades termodinámicas de sorción de agua de la pulpa de lulo en polvo con encapsulantes.* Ciencia e Tecnologia de Alimentos, 2009. **29**: p. 911-918.
17. Mathlouthi, M. y B. Rogé, *Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders.* Food Chemistry, 2003. **82**(1): p. 61-71.
18. Walstra, P., *Physical Chemistry of Foods*, M. Dekker, Editor 2003, Basel: New York. p. 54-56.
19. Goneli, A.L.D.y col., *Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee.* LWT - Food Science and Technology, 2013. **50**(2): p. 386-391.

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8