

Moisture adsorption isotherms of amorphous cassava starch at different temperatures determined by a dynamic vapor sorption technique

Isotermas de adsorción de humedad de almidón de yuca amorfo a diferentes temperaturas determinadas por una técnica dinámica de sorción de humedad

A.J. Sandoval¹, J.A. Barreiro² and A.J. Müller³

¹Departamento de Tecnología de Procesos Biológicos y Bioquímicos. Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000. Caracas 1080-A, Venezuela

²Presently with Dr. J. A. Barreiro & Assocs. Professor (R) Universidad Simón Bolívar.

³Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000. Caracas 1080-A, Venezuela

Abstract

Moisture adsorption isotherms of amorphous cassava starch were determined at temperatures of 5, 30 and 45°C using a dynamic vapour sorption technique (DVS). Thirteen relative humidity values were set in a range from 0 to 94.5% for each temperature. Type-II isotherms were obtained in all cases. The effect of increasing temperature on the whole water activity range of the adsorption isotherms showed a decrease in the equilibrium moisture content. The data did not display any isotherm cross-over with temperature at elevated water activities as previously reported for this product using thymol as an antimicrobial agent. Different isotherm models were used to describe the sorption behaviour of amorphous cassava starch. The modified GAB model exhibited the best statistical results. For the temperature range studied, the A, B, C and D parameters in this model ranged from 0.127-0.255, 6.93-53.0, 0.493-0.0181 and 0.137-0.503, respectively. Monolayer water content ranged from 0.0547 to 0.0727 g.g⁻¹ of dry solids using the BET equation and 0.0433 to 0.0637 g.g⁻¹ of dry solids, when the GAB model was used. The net isosteric heat of sorption obtained ranged from 0.8 to 6.9 kJ.mol⁻¹ in a moisture content range of 10-27 g.100 g⁻¹ of dry solids. Contrary to previous research works no antimicrobial agents that could alter isotherms were used in isotherm determinations. Therefore, moisture adsorption data

obtained in this work using the DVS technique is more accurate than those previously reported for amorphous cassava starch using the traditional static gravimetric technique.

Keywords: adsorption isotherms, cassava starch, thymol, isotherm cross-over.

Resumen

Se determinaron las isothermas de adsorción del almidón de yuca amorfo a tres temperaturas (5, 30 y 45°C), usando una técnica dinámica de sorción de humedad. Se fijaron trece valores de humedad relativa en un rango entre 0 y 94.5% para cada temperatura. En todos los casos se obtuvieron isothermas Tipo-II. Para todo el rango de actividad de agua estudiada, se observó que el contenido de humedad de las muestras en el equilibrio, disminuyó a medida que se incrementó la temperatura. Los datos de sorción de humedad obtenidos no mostraron cruce de isothermas por efecto de la temperatura a actividad de agua elevada, como había sido reportado en trabajos previos cuando se usó timol como agente antimicrobiano. Se utilizaron varios modelos de isothermas con el fin de describir el comportamiento de sorción de humedad del almidón de yuca amorfo. El modelo de GAB modificado fue el que mostró los mejores resultados estadísticos. Para el rango de temperatura estudiado, los parámetros A, B, C y D en este modelo variaron entre 0,127-0,255, 6,93-53,0, 0,493-0,0181 y 0,137-0,503, respectivamente. El contenido de humedad de la monocapa presentó un rango entre 0,0547 y 0,0727 g.g⁻¹ sólidos secos usando la ecuación de BET, y entre 0,0433 y 0,0637 g.g⁻¹ sólidos secos, cuando se utilizó el modelo de GAB. El calor neto isostérico de sorción obtenido mostró valores entre 0.8 y 6,9 kJ.mol⁻¹ para contenidos de humedad entre 10-27 g.100 g⁻¹ sólidos secos. Al contrario de trabajos previos de investigación no se emplearon agentes antimicrobianos que pudieran alterar las isothermas. Por lo tanto, los datos de adsorción de humedad obtenidos en este trabajo usando la técnica dinámica de sorción de humedad son más exactos que los reportados previamente para el almidón de yuca amorfo usando la técnica estática gravimétrica tradicional.

Palabras clave: isothermas de adsorción, almidón de yuca, timol, cruce de isothermas.

Introduction

Static gravimetric techniques (SGT) have been extensively used to determine sorption isotherms in the scientific literature. However, they have substantial disadvantages including extremely long equilibration times, ranging from several weeks to

Introducción

La técnica estática gravimétrica (SGT) ha sido ampliamente utilizada en la literatura científica para determinar isothermas de sorción de humedad de los alimentos. Sin embargo, existen importantes desventajas como son los extensos tiempos de equilibrio

several months (Bell & Labuza, 2000; Lewicki & Pomaranska-Lazuka, 2003; Rahman & Al-Belushi, 2006). When elevated relative humidity environments are used, microbial growth and particularly mold growth can occur while the samples are stored to reach the equilibrium moisture content (EMC). Microbial growth alters food composition and therefore isotherm performance and the EMC values obtained. To avoid this problem various antimicrobial agents have been used, including among others, toluene vapour, potassium sorbate, benzoic acid and crystalline thymol. Other methods to inactivate microorganisms and overcome this problem are Co-60 and UV-irradiations (Bell & Labuza, 2000; Jay *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2008).

Some of the chemical compounds used as antimicrobial agents, such as crystalline thymol and toluene vapour, can be absorbed by the sample, as indicated by Yu *et al.* (2008) and Sandoval *et al.* (2011), altering isotherm performance. When crystalline thymol is used, cross-over of isotherms due to the effect of temperature at elevated water activities has been reported by several authors in different food products (Durakova & Menkov, 2005; Vega-Gálvez *et al.*, 2006; Menkov & Durakova, 2007; Ganesan *et al.*, 2008; Perdomo *et al.*, 2009; Brett *et al.*, 2009). The study of the use of crystalline thymol as an antimicrobial agent and its incidence in the occurrence of isotherm cross-overs due to the effect of temperature at water activity above 0.80 has been addressed by Sandoval *et al.* (2011). These authors compared three equilibration

que oscilan entre varias semanas a varios meses (Bell & Labuza, 2000; Lewicki & Pomaranska-Lazuka, 2003; Rahman & Al-Belushi, 2006). Cuando se usan ambientes con humedad relativa elevada, pudiese ocurrir crecimiento microbiano y en particular crecimiento de hongos mientras las muestras se encuentran almacenadas para alcanzar el del contenido de humedad de equilibrio (EMC). El crecimiento microbiano altera la composición del alimento estudiado, al igual que se modifica el comportamiento de las isotermas y los valores obtenidos del EMC. Con el propósito de evitar este problema, se han venido utilizando diferentes agentes antimicrobianos, tales como vapor de tolueno, sorbato de potasio, ácido benzoico y timol. Otros métodos para inactivar los microorganismos y solucionar este problema son las irradiaciones con Co-60 y las luz UV (Bell & Labuza, 2000; Jay *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2008).

Algunos de los componentes químicos usados como agentes antimicrobianos, como por ejemplo el timol y el vapor de tolueno, pueden ser adsorbidos por las muestra, tal como lo indica Yu *et al.*, (2008) y Sandoval *et al.*, (2011), alterando el comportamiento de la isoterma. Diferentes autores han reportado cruces de isotermas debido al efecto de la temperatura a elevada actividad de agua en distintos productos alimenticios cuando se usa timol cristalino (Durakova & Menkov, 2005; Vega-Gálvez *et al.*, 2006; Menkov & Durakova, 2007; Ganesan *et al.* 2008; Perdomo *et al.*, 2009; Brett *et al.*, 2009). El estudio del timol cristalino como agente antimicrobiano y su incidencia en la

techniques: SGT with added thymol, SGT without added thymol and the dynamic vapor sorption (DVS) technique (not requiring antimicrobial agents), finding that isotherm performance was affected when crystalline thymol was used at 45°C. As a result, caution when using crystalline thymol as an antimicrobial agent at elevated temperatures and water activities was recommended since spurious data could be obtained including isotherm cross-overs. These authors found that no isotherm cross-over was evidenced when the DVS technique was used alleging that cross-over was probably caused by the use of crystalline thymol.

The DVS technique has gained wide acceptance to study the sorption behavior of foods. This technique is characterized by short equilibration times as compared with SGT. An isotherm can be completed in matter of few days, the use of an antimicrobial agent is not required. Therefore the eventual problem of isotherm cross-over due to the effect of temperature, as indicated by Sandoval *et al.* (2011) can be overcome.

Perdomo *et al.* (2009) studied glass transition temperatures and water sorption isotherms of amorphous cassava starch (ACS), using the SGT. Crystalline thymol was added as antimicrobial agent at elevated water activities (> 0.80). They reported the presence of isotherm cross-over due to the effect of temperature at water activities above 0.85. In view of the information presented by Sandoval *et al.* (2011), this phenomenon could be the result of using crystalline thymol in their

ocurrencia del cruce de isothermas debido al efecto de la temperatura en la actividad del agua superiores a 0,80 ha sido reportado por Sandoval *et al.* (2011). Estos autores compararon tres técnicas para lograr el equilibrio: SGT con timol cristalino añadido, SGT sin timol, y la técnica dinámica de sorción de humedad (DVS) (la cual no requiere agentes antimicrobianos), encontrándose que el comportamiento de las isothermas se vio afectado a una temperatura de 45°C cuando se utilizó timol añadido. Como resultado de esto, se recomienda tener precaución al momento de utilizar timol como agente antimicrobiano a elevada temperatura y actividad de agua, debido a que se puede obtener información equivocada incluyendo cruces de isothermas. Estos autores encontraron que no se evidenció ningún cruce de isothermas cuando se utilizó la técnica DVS, alegando que el cruce pudo haber sido causado por el uso del timol.

La técnica DVS ha ganado gran aceptación en el estudio del comportamiento de sorción en los alimentos. Esta técnica se caracteriza por un corto tiempo de equilibrio, comparada con la SGT con la que una isoterma de sorción se puede completar en cuestión de días sin necesidad de usar agentes antimicrobianos. De esta manera, pueden solventarse los problemas de cruces de isothermas que pudiesen ocurrir debido al efecto de la temperatura, como lo indica Sandoval *et al.* (2011).

Perdomo *et al.*, (2009) estudiaron las temperaturas de la transición vítrea y determinaron isothermas de sorción de humedad del almidón de yuca amorfo (ACS) utilizando una técnica SGT. Se agregó Timol como agen-

experiments. Accordingly, the objective of this research was to determine moisture adsorption isotherms for ACS at three different temperatures using a DVS technique (that does not require the use of crystalline thymol or other antimicrobial agent), in order to assess the occurrence of isotherm cross-over due to the effect of temperature in this product.

Materials and methods

Raw material

Cassava starch (AIM TF 113) manufactured by Agroindustrial Mandioca C.A., from cassava grown at Monagas state (Venezuela) was obtained from the producer. Its initial moisture content was 16.8 g.100 g⁻¹ of dry solids.

Preparation of samples

Amorphous cassava starch (ACS) was prepared from powdered native starch. The preparation technique has been extensively used in the literature (Perdomo *et al.*, 2009; Sandoval *et al.*, 2009; Madrigal *et al.*, 2011; Garcia *et al.*, 2012). Moisture of native starch was increased up to 25% (wet basis, w.b.), by slowly adding distilled water with continuous stirring. It was left overnight for equilibration. After equilibration, the moistened powder was placed between Kapton® polyimide film using a frame to give a 1 mm thick powder layer. The powder was compression molded using a hydraulic press (ADQ 11, model PP25T) (3500 psig) at 135°C for 20 min. Afterwards, before releasing pressure, the whole assembly was cooled down to 40°C in order to avoid water bubble formation. The product was dried at 45°C for 24

te antimicrobiano a elevadas actividades de agua (> 0.80). Estos autores reportaron cruces en las isothermas debido al efecto de la temperatura para actividad de agua por encima de 0,85. En vista de la información presentada por Sandoval *et al.* (2011), este fenómeno pudiese ser el resultado de usar timol cristalino en los experimentos. En consecuencia, el objetivo de esta investigación fue determinar las isothermas de sorción de humedad en ACS, a tres temperaturas diferentes utilizando la técnica DVS (que no requiere el uso de timol u otro agente antimicrobiano), con el fin de estudiar la ocurrencia del cruce de isothermas debido al efecto de la temperatura en este producto.

Materiales y métodos

Materia prima

El almidón de yuca (AIM TF 113) fue manufacturado por Agroindustria Mandioca C.A. a partir de yuca cosechada en el estado Monagas (Venezuela). Su contenido de humedad inicial fue de 16.8 g.100 g⁻¹ de sólidos secos.

Preparación de la muestra

El almidón de yuca amorfa (ACS) se preparó usando almidón de yuca nativo. La técnica de preparación ha sido muy usada y reportada en la bibliografía (Perdomo *et al.*, 2009; Sandoval *et al.*, 2009; Madrigal *et al.*, 2011; Garcia *et al.*, 2012). La humedad del almidón nativo se incrementó hasta 25% (base húmeda, w.b.), agregándole lentamente agua destilada con agitación continua. Se dejó reposar toda la noche hasta obtener el equilibrio. Después del equilibrio, el polvo húmedo se colocó en una lámina de

h. Subsequently, it was ground and reduced to a dry powder (0.20 mm mesh) in an cryogenic ultracentrifuge mill (Retsch ZM200), using liquid nitrogen to avoid overheating during this process.

Complete transformation of samples using this procedure was confirmed by the absence of residual gelatinization enthalpy in excess of water (1:3) as determined by Differential Scanning Calorimetry experiments using a Perkin Elmer® DSC 7.

Moisture adsorption isotherms

Moisture adsorption isotherms of ACS were determined in a Dynamic Vapor Sorption (DVS) apparatus. The use of the DVS technique in food products has been described by previous authors (Farahnaky *et al.*, 2009; Madrigal *et al.*, 2011; Sandoval *et al.*, 2011a). The experiments were carried out using an IGASorp moisture sorption analyzer (Hidden Isochema Ltd., UK), provided with a controlled atmosphere microbalance. The equipment has the capability of continuously monitoring relative humidity and changes in sample biomass. The equipment has a real time processor using IGASorp System Software V6.50.42 (Hidden Analytical Ltda.). The required values of equilibrium relative humidity (ERH) used in the isotherm determination were user-defined. The software calculated the relative mixing of water vapor and gaseous dry ultra high purity nitrogen required to meet each of the desired equilibrium relative humidity values established. In this process, sample biomass data were logged and analyzed in real-time to determine kinetic parameters, in such a

poliamida Kapton®, usando un molde para obtener una capa de almidón transformado de 1 mm de espesor. La compresión del polvo se realizó usando prensa hidráulica (ADQ 11, modelo PP25T) (3500 psig) a 135°C por 20 minutos. Antes de liberar la presión, todo el conjunto se dejó enfriar a 40°C con el fin de evitar la formación de burbujas de agua. El producto se dejó secar a 45°C por 24 h. Posteriormente, se redujo el tamaño de partículas (malla 0,20 mm) utilizando una ultracentrífuga criogénica (Retsch ZM200) usando nitrógeno líquido para evitar el calentamiento durante el proceso.

La transformación completa de las muestras fue confirmada por la ausencia de entalpía de gelatinización del almidón en exceso de agua (1:3), determinado en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer® DSC 7.

Isotermas de adsorción de humedad

Las isotermas de adsorción de humedad del ACS se determinaron en un analizador de sorción dinámica de humedad (DVS). El uso de la técnica DVS en productos alimenticios ha sido descrito por distintos autores (Farahnaky *et al.*, 2009; Madrigal *et al.*, 2011; Sandoval *et al.*, 2011a). Los experimentos se llevaron a cabo usando un analizador de sorción de humedad IGASorp (Hidden Isochema Ltd., UK), provisto con una micro balanza en un ambiente controlado de humedad y temperatura. El equipo tiene la capacidad de monitorear continuamente la humedad relativa y los cambios en el peso de la muestra. El equipo consta con un procesador del tiempo que utiliza un sistema IGASSorp con

way that prediction of the exact point of equilibrium uptake could be established. This process was automatically repeated for all the set ERH values until the full isotherm was completed. The maximum operational ERH that can be obtained in this equipment is 95%. The results obtained were exported to an MS Excel file and plotted.

An amount of 10 ± 1 mg of ACS sample as prepared before was placed in the IGASorp and dried in a zero relative humidity atmosphere for 3 h at 30°C, using ultra high purity nitrogen. Thirteen ERH values were set, covering a range from 0 to 94.5%, so that isotherms were obtained by adsorption. Maximum time for total data collection of 720 min at each RH-level (timeout) was used, in case the equilibrium criterion was not reached before. The equilibrium criterion established for stability was the time after which the weight had relaxed to within 1% of the equilibrium uptake. Equilibrium moisture data points were obtained at temperatures of 5, 30 and 45°C in duplicate.

Moisture adsorption data analysis

The experimental moisture adsorption data obtained were fitted to various sorption models presented in table 1. These mathematical models were selected considering their applicability to starchy products and for their versatility. Linear and non-linear regression analyses were carried out with Matlab® version 6.5. The goodness of fitting was assessed by means of the R^2 correlation coefficient and the root mean square error (RMSE).

un software V6.50.42 (Hiden Analytical Ltda.). Los valores requeridos para la humedad relativa de equilibrio (ERH) usados en la determinación de las isothermas son definidos por el usuario. El software calculó la mezcla relativa de vapor de agua y nitrógeno seco de ultra alta pureza requeridos para obtener los valores de humedad relativa de equilibrio deseados. Durante este proceso, la información del peso de la muestra fue registrada y analizada en tiempo real con el fin de determinar los parámetros cinéticos, de manera tal, que se pudiera establecer la predicción del tiempo exacto de equilibrio. Este proceso se repitió automáticamente para todos los valores de ERH seleccionados hasta que se completasen todas las isothermas. La máxima ERH que se puede obtener en este equipo es de 95%. Los resultados obtenidos se reportaron en un archivo de Excel y se diagramaron.

Una cantidad de 10 ± 1 mg de la muestra de ACS preparada como se indicó previamente, se colocó en IGASorp y se dejó secar en un ambiente de cero humedad relativa por 3 h a 30°C, usando nitrógeno filtrado seco de alta pureza. Se establecieron trece valores de ERH, cubriendo un rango desde 0 hasta 94.5%, de tal manera que las isothermas se obtuvieron mediante la adsorción. Se usó un tiempo máximo para la recolección de la información de 720 min para cada nivel de RH (tiempo límite), en el caso que el criterio de equilibrio no se alcanzase antes. El criterio del equilibrio establecido para lograr la estabilidad, fue el tiempo en el cual el peso se había estabilizado dentro del 1% del valor requerido para el equilibrio. Los datos de sorción

Table 1. Isotherm models for experimental data fitting and their range of applicability.

Cuadro 1. Modelos de isotermas para la información experimental ajustada a los rangos de aplicabilidad.

Model	Mathematical expression	a _w range of applicability	Equation
BET (Brunauer <i>et al.</i> , 1938)	$M=A.B.a_w/(1+(B-1)a_w)$	< 0.50	(1)
GAB (Van den Berg & Bruin, 1981)	$M=\frac{A.B.C.a_w}{(1-C.a_w).(1-C.a_w+B.C.a_w)}$	< 0.95	(2)
Modified GAB (Viollaz & Rovedo, 1999)	$M=\frac{A.B.C.a_w}{(1-C.a_w).(1-C.a_w+B.C.a_w)}+\frac{A.B.C.D.a_w}{(1-C.a_w).(1-a_w)}$	< 0.98	(3)

a_w is the water activity
In equations (1) and (2) A represents the monolayer moisture content of the BET and GAB models, respectively.
B (eqns 1, 2 and 3) and C (eqn. 2 and 3) are energy constants related to the temperature effect.

The monolayer water value was calculated from the BET and GAB models, while the Clausius-Clapeyron equation was used to take into account the effect of temperature on the adsorption isotherms.

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (4)$$

where T is the absolute temperature (K); q_{st} the net isosteric heat of sorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) and R the universal gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Results and discussion

Moisture adsorption isotherms for ACS determined using a DVS apparatus are presented in figure 1. Error bars ($\pm$ one standard deviation) for each EMC values were indicated. The sigmoidal shape found in all isotherms in this work was typical of type II isotherms, based on Brunauer's classification (Brunauer *et al.*, 1940). The isotherms obtained for ACS exhibited a similar behavior to other starchy food products (McMinn & Magee, 1999; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004; Durakova & Menkov, 2004; Perdomo *et al.*, 2009).

The effect of temperature on adsorption isotherms is in line with the expected behavior (figure 1); i.e., for a given water activity, the moisture content decreases with increasing temperature. This fact was explained by Palipane and Driscoll (1992) based on the higher energy levels and lower stability of water molecules at higher temperatures, favoring in this way their separation from the active sites present in the food matrix. The

de humedad de equilibrio se obtuvo a temperaturas de 5, 30 y 45°C por duplicado.

Análisis de los datos de adsorción de humedad

Los datos experimentales de adsorción de humedad obtenidos se ajustaron a varios modelos de sorción presentados en el cuadro 1. Estos modelos matemáticos fueron seleccionados considerando su aplicabilidad y versatilidad en productos amiláceos. Se llevaron a cabo análisis de regresión lineal y no lineal usando Matlab® versión 6.5. La bondad de los ajustes se evaluó mediante el coeficiente de correlación R^2 y la raíz del error cuadrático medio (RMSE).

El valor de la monocapa de agua fue calculado mediante los modelos BET and GAB, mientras que el efecto de la temperatura en las isothermas de adsorción se evaluó con la ecuación Clausius-Clapeyron.

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (4)$$

Donde T es la temperatura absoluta (K); q_{st} el calor neto isostérico de sorción (J/mol), y R la constante universal de los gases.

Resultados y discusión

Las isothermas de adsorción de humedad de ACS, determinadas usando un aparato DVS se presentan en la figura 1. Igualmente, se indican las barras de error ($\pm$ una desviación estándar) para cada uno de los valores de EMC. La forma sigmoidal encontrada en todas las isothermas de esta

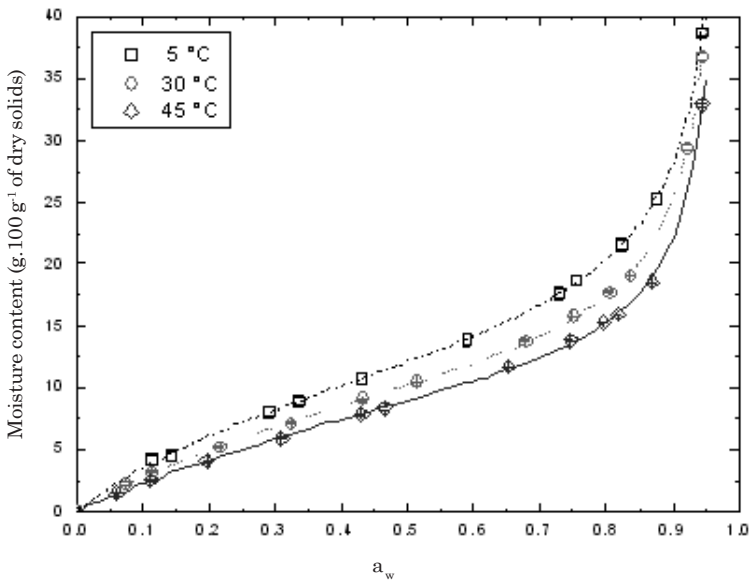


Figure 1. Adsorption isotherms of amorphous cassava starch for a temperature range of 5 to 45°C (open squares 5°C, open circles 30°C, open diamonds 45°C). Modified GAB fits are shown on the graph (dashed line 5°C, dotted line 30°C, solid line 45°C).

Figura 1. Absorción de isothermas en almidón de yuca amorfo para un rango de temperatura de 5 a 45°C (cuadrados abiertos 5°C, círculos abiertos 30°C, diamantes abiertos 45°C). Igualmente se muestran los ajustes modificados del GAB en el gráfico (línea pespuntada 5°C, línea punteada 30°C, línea recta 45°C).

isotherms obtained for ACS did not exhibit cross-over due to the effect of temperature as reported by Perdomo *et al.* (2009) who used thymol as an antimicrobial agent for water activities greater than 0.80. The ACS employed by Perdomo *et al.* (2009) was exactly the same as the one used in the present work.

A comparison of EMC values obtained in this work for ACS with those reported by Perdomo *et al.* (2009) for the same product at temperatures of 5, 30 and 45°C, indicated that the values obtained at 5°C were similar up

investigación es típica de las isothermas tipo II basada en la clasificación de Brunauer (Brunauer *et al.*, 1940). Las isothermas obtenidas para ACS mostraron un comportamiento similar al de otros estudios realizados en productos amiláceos (McMinn & Magee, 1999; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004; Durakova & Menkov, 2004; Perdomo *et al.*, 2009).

El efecto de la temperatura en las isothermas de adsorción de humedad está de acuerdo con el comportamiento esperado (figura 1); por ejemplo; para una determinada actividad de

to a_w values of 0.80 with differences of less than 0.5% in average. However, for a_w values above 0.80 a larger deviation in EMC values was observed (2-5%), and the values obtained using the DVS technique were higher than those obtained by Perdomo *et al.* (2009) using the SG method. On the other hand, only small deviations in EMC values were observed at temperatures of 30 and 45°C for water activities below 0.80 (less than an average of 0.3% in both cases). However, above water activities of 0.80, maximum deviation of about 3.4% was observed at both temperatures. This phenomenon can be explained by the effect of thymol in vapor pressure at elevated temperatures altering the ERH and therefore the results obtained using the SG method, as discussed in detail by Sandoval *et al.* (2011). On the other hand, it is known that the results obtained using the SG method were affected by a larger experimental error than those obtained by the DVS technique (Yu *et al.*, 2008).

In contrast with the findings of Perdomo *et al.* (2009) with the same product, no isotherm cross-over due to the effect of temperature was noted in the current work. This behavior could be explained in terms of the findings of Sandoval *et al.* (2011). These authors pointed out that the presence of isotherm cross-overs could be attributed to the use of crystalline thymol as an antimicrobial agent for water activities above 0.80 when the SG method was used.

Adsorption data obtained for ACS using the DVS technique at temperatures of 5, 30 and 45°C were fitted to the isotherm models presented

agua, el contenido de humedad disminuye al incrementarse la temperatura. Este fenómeno fue explicado por Palipane y Driscoll (1992) basados en los mayores niveles de energía y la baja estabilidad de las moléculas de agua a altas temperaturas, favoreciendo de esta forma, su separación de los sitios activos presentes en la matriz del alimento. Las isotermas obtenidas para ACS no mostraron cruce debido al efecto de la temperatura reportado por Perdomo *et al.* (2009), quienes usaron Timol cristalino como agente microbiano a actividades de agua mayores a 0,80. Las muestras de ACS usadas por Perdomo *et al.* (2009) fueron exactamente las mismas utilizadas para esta investigación.

La comparación de los valores de EMC obtenidos en esta investigación para ACS con aquéllos reportados por Perdomo *et al.*, (2009) para el mismo producto y temperaturas (5, 30 y 45°C), indicó que los valores obtenidos a 5°C fueron similares hasta valores de a_w de 0,80, con diferencias de menos de 0,5% en promedio. Sin embargo, para los valores de a_w por encima de 0.80, se observó una desviación apreciable en los valores de EMC (2-5%), y los valores obtenidos usando la técnica DVS fueron mayores que los conseguidos por Perdomo *et al.* (2009), utilizando el método SG. Por otra parte, sólo se observó una pequeña desviación en los valores de EMC a temperaturas de 30 y 45°C para actividades de agua inferiores a 0,80 (menor a 0,3% en promedio en ambos casos). Sin embargo, para actividades de agua superiores a 0.80, se observaron desviaciones máximas de aproximadamente 3.4% a ambas temperaturas. Este fenómeno puede

in table 1, and the results obtained for the constants of the isotherms are presented in table 2. The goodness of fitting was evaluated using the R^2 correlation coefficient and the root mean square error (RMSE), which are also presented in table 2. All models yielded excellent fitting to the experimental data, but modified GAB model exhibited the best results. The modified GAB model was selected because it can describe the whole range of water activity of the isotherms, exhibiting elevated R^2 values (0.999) and low root mean square error (RMSE) values (0.001 to 0.002). This equation was used to draw the isotherms shown in figure 1.

explicarse por el efecto del timol en la presión del vapor a elevadas temperaturas, alterando el ERH, y por lo tanto, los resultados obtenidos usando el método SG, como lo explicaron detalladamente Sandoval *et al.* (2011). A pesar de esto, se conoce que los resultados obtenidos usando el método SG, son afectados por un mayor error experimental en comparación con aquellos obtenidos con la técnica DVS (Yu *et al.*, 2008).

En contraste con los hallazgos obtenidos por Perdomo *et al.* (2009), usando el mismo producto, en esta investigación no se observó ningún cruce de isothermas debido al efecto de la

Table 2. Fitting parameters for the mathematical expressions applied to adsorption data of amorphous cassava starch at different temperatures.

Cuadro 2. Parámetros ajustados a expresiones matemáticas, aplicados a la información de la absorción del almidón de yuca amorfo en diferentes temperaturas.

Model	Constants	Temperature (°C)		
		5	30	45
BET	A	0.073	0.063	0.055
	B	7.86	6.50	5.89
	R^2 (RMSE)	0.997 (0.002)	0.999 (0.001)	0.998 (0.001)
GAB	A	0.064	0.051	0.043
	B	19.9	17.4	17.2
	C	0.880	0.905	0.916
	R^2 (RMSE)	0.990 (0.012)	0.9895 (0.012)	0.984 (0.012)
Modified GAB	A	0.127	0.152	0.255
	B	6.93	7.28	53.0
	C	0.493	0.284	0.0181
	D	0.0137	0.0309	0.0503
	R^2 (RMSE)	0.999 (0.001)	0.999 (0.001)	0.999 (0.002)

The monolayer water value for ACS was estimated using both, the BET and GAB models (constants A in table 2). Irrespectively of the model used in the calculation of the monolayer water content, this value decreased with increasing temperature as expected. In the temperature range studied (5 to 45°C), very similar monolayer water contents were obtained from BET equation (0.0547 to 0.0727 g water.g⁻¹ dry solids) and GAB model (0.0433 to 0.0637 g water.g⁻¹ dry solids). Perdomo *et al.* (2009) reported monolayer water contents ranging from 0.043 to 0.071 g water.g⁻¹ dry solids when the BET model was applied and 0.045 to 0.127 g water.g⁻¹ dry solids for the GAB model. Aviara and Ajibola (2002) reported a monolayer water content of 0.057 g water g⁻¹ dry solids for cassava at 30°C. Chatakanonda *et al.* (2003) reported similar values for native cassava starch at 25°C (0.074 using BET model and 0.079 by the GAB model). Analogously, Mishra and Rai (2006) presented a monolayer water content for cassava of 0.0954 g water.g⁻¹ dry solids at 20°C, using the GAB model. These values were in fair agreement with those obtained in this work, in spite of the fact that different temperatures were studied.

The monolayer water values for ACS estimated from the BET equation in this work yielded similar results to those previously reported by Perdomo *et al.* (2009). This could be explained by the fact that similar EMC values were obtained in both works for water activities below 0.80 that includes the range for which the BET equation applies ($a_w < 0.50$). However, a larger

temperatura. Este comportamiento pudiese explicarse con los resultados de Sandoval *et al.*, (2011). Estos autores mencionaron que la presencia de cruces de isothermas podría atribuirse al uso de timol como agente microbiano para actividades de agua superiores a 0,80 cuando se usa el método SG.

La información de la adsorción obtenida para ACS usando la técnica de DVS a temperaturas de 5, 30 y 45°C se ajustó a los modelos de isothermas de humedad presentados en el cuadro 1. Los resultados obtenidos para las constantes de las isothermas se muestran en el cuadro 2. El ajuste de los datos se evaluó usando el coeficiente de correlación R² y la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE), las cuales también se presentan en el cuadro 2. Todos los modelos mostraron excelentes ajustes a los datos experimentales, pero el modelo GAB reflejó los mejores resultados. El modelo GAB fue seleccionado ya que este describe todo el rango de la actividad de agua de las isothermas, mostrando valores elevados de R² (0,999) y bajos valores de la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) (0,001 a 0,002). Esta ecuación se usó para representar gráficamente las isothermas en la figura 1.

El valor de la monocapa para ACS se estimó usando los modelos BET y GAB (Constantes A en el cuadro 2). Como era de esperarse, independientemente del modelo usado para calcular el contenido de agua de la monocapa, este valor disminuyó cuando se incrementó la temperatura. En el rango de temperatura estudiado (5 a 45°C), se obtuvieron contenidos de agua de la monocapa muy similares, utilizando la ecuación BET (0,0547 a

difference in the monolayer water content was obtained when the GAB model was used. This could be due to the fact that the GAB equation takes into consideration all water activity range ($a_w < 0.95$) including values of $a_w > 0.80$ that presented deviation in relation with those obtained in this work, probably due to the use of thymol as an antimicrobial agent by those authors.

The net isosteric heat of sorption was estimated from equation (4). The variation with the moisture content of the net isosteric heat of adsorption for ACS is shown in figure 2. This parameter decreased as the moisture content increased according to equation (5):

$$q_{st} = 28.45e^{-0.133MC} \quad R^2 = 0.995 \quad (5)$$

where the moisture content (MC) in equation (5) is expressed in $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of dry solids. Figure 2 shows that the net isosteric heat of sorption for ACS ranged from about 0.8 to 6.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in a MC range of 10 to 27 $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of dry solids. Perdomo *et al.* (2009) presented an exponential equation to calculate the isosteric heat of sorption for moisture content from 7.5 to 17.5 $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of dry solids. Calculated values of the net isosteric heat of sorption using this equation and further subtraction of the heat of vaporization of pure water at the temperature considered yielded values between 1.6 and 13.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. It has to be pointed out that these authors did not use higher moisture content values in the net isosteric heat calculation due to the isotherm cross-over obtained in their work. Iglesias and Chirife (1982) reported values for net

0,0727 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ sólidos secos) y el modelo de GAB (0,0433 a 0,0637 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ sólidos secos). Perdomo *et al.* (2009), reportaron un contenido de agua de la monocapa que variaba entre 0,043 a 0,071 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ de sólidos secos, cuando se aplicó el modelo BET y 0,045 a 0,127 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ de sólidos secos, para el modelo GAB. Aviara y Ajibola (2002) reportaron un contenido de agua de la monocapa de 0,057 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ de sólidos secos para yuca a 30°C. Chatakanonda *et al.* (2003), reportaron valores similares para el almidón de yuca nativo a 25°C (0,074 usando el modelo BET y 0.079 para el modelo GAB). Análogamente, Mishra and Rai (2006) presentaron un contenido de monocapa de agua para yuca de 0,0954 $\text{g} \text{ agua} \cdot \text{g}^{-1}$ sólidos secos a 20°C, usando el modelo GAB. Estos valores concuerdan favorablemente con los obtenidos en esta investigación, a pesar que se estudiaron diferentes temperaturas.

Los valores del contenido de humedad de la monocapa para ACS, estimados en este trabajo a partir de la ecuación BET, arrojaron resultados similares a los reportados previamente por Perdomo *et al.*, (2009). Esto podría explicarse por el hecho que se utilizaron valores similares de EMC en ambas investigaciones para actividades de agua inferiores a 0,80, que incluye el rango para el cual se aplica la ecuación BET ($a_w < 0,50$). Sin embargo, se obtuvo una mayor diferencia en el contenido agua de la monocapa cuando se utilizó el modelo GAB. Esto puede deberse al hecho que la ecuación GAB toma en cuenta todo el rango de actividad de agua ($a_w < 0,95$), incluyendo valores de $a_w > 0,80$, los cuales presentaron una

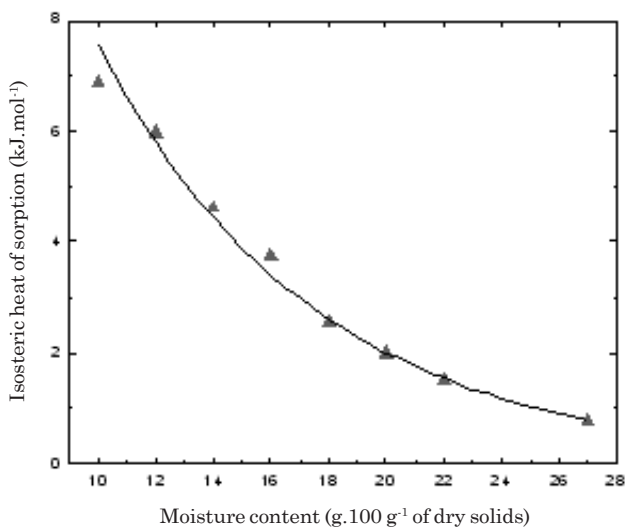


Figure 2. Isosteric heat of sorption of amorphous cassava starch as a function of equilibrium moisture content.

Figura 2. Calor neto isotérico del almidón de yuca amorfo como función del equilibrio del contenido de humedad.

isosteric heat of sorption in potato starch between 0 and 6.73 kJ.mol⁻¹. Soekarto and Sleinberg (1981) studied the sorption characteristics of cassava finding that this parameter ranged from 1.5 to 16 kJ.mol⁻¹ (no moisture content specified). Aviara and Ajibola (2002) working with cassava reported values between 7.2 and 13.9 kJ.mol⁻¹ in a range of temperature from 30 to 60°C.

Conclusions

Moisture adsorption isotherms of ACS were determined in a temperature range of 5 to 45°C using a DVS technique which does not require antimicrobial agents during equilibration at high relative humidity

desviación con relación a aquellos valores obtenidos en esta investigación, probablemente debido al uso del timol como agente antimicrobiano por parte de esos autores.

El calor neto isotérico de sorción se estimó de la ecuación (4). En la figura 2 se muestra la variación con el contenido de humedad del calor neto isotérico de sorción para ACS. Este parámetro disminuyó cuando se incrementó el contenido de humedad, de acuerdo a la ecuación (5):

$$q_{st} = 28.45e^{-0.133MC} \quad R^2 = 0.995 \quad (5)$$

Donde el contenido de humedad (MC) en la ecuación (5) se representa en g.100 g⁻¹ de sólidos secos. La figura 2 muestra que el calor neto isotérico de

values. Type II isotherms, typical of most food products, were obtained for all temperatures studied. In contrast with reported works by other authors using crystalline thymol as antimicrobial agent, no isotherm cross-over due to the effect of temperature was evidenced for ACS. It was found that adsorption data of ACS were best represented by the modified GAB model in the whole temperature range studied, as indicated by elevated R^2 values and very low RMSE values. In the temperature range studied (5 to 45°C), the monolayer water values determined using the BET model (0.0547 to 0.0727 g water.g⁻¹ dry solids) were similar to those estimated using the GAB model (0.0433 to 0.0637 g water.g⁻¹ dry solids). The net isosteric heat of sorption obtained for ACS ranged from about 0.8 to 6.9 kJ.mol⁻¹ in a MC range of 10 to 27 g.100 g⁻¹ of dry solids.

Moisture adsorption data of ACS, determined by the dynamic technique used in this work can be considered more accurate than those obtained in a previously reported work that used crystalline thymol as an antimicrobial agent at elevated water activities. Overall results presented in this work reinforced the fact that the use of thymol, as antimicrobial agent at elevated water activities is not advisable.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support for this work from the National Funding for Science and Technology FONACIT in Venezuela through grant G-2005000776.

sorción varió entre 0,8 y 6,9 kJ.mol⁻¹ en un rango de MC de 10 a 27 g.100 g⁻¹ de sólidos secos. Perdomo *et al.* (2009), presentaron una ecuación exponencial para calcular el calor neto isostérico de sorción para contenidos de humedad entre 7.5 y 17.5 g.100 g⁻¹ de sólidos secos. La substracción del calor de vaporización del agua pura a la temperatura considerada a los valores obtenidos del calor neto isostérico sorción, arrojaron valores del calor de sorción entre 1,6 y 13.2 kJ.mol⁻¹. Debe mencionarse que estos autores no usaron altos contenidos de humedad para el cálculo del calor neto isostérico de sorción, debido al cruce de las isotermas en sus trabajos. Iglesias and Chirife (1982), reportaron valores para el calor neto isostérico de sorción en almidón de papa entre 0 a 6.73 kJ.mol⁻¹. Soekarto and Sleinberg (1981), estudiaron las características de sorción de yuca, encontrando valores entre 1,5 a 16 kJ.mol⁻¹ (sin especificar el contenido de humedad). Aviara and Ajibola (2002), trabajando con yuca, reportaron valores entre 7.2 y 13.9 kJ.mol⁻¹ en un rango de temperatura entre 30 a 60°C.

Conclusiones

Se determinaron las isotermas de adsorción de humedad del ACS en un rango de temperatura de 5 a 45°C usando la técnica DVS, la cual no requiere el uso de agentes antimicrobianos durante el proceso de acondicionamiento para lograr el equilibrio a valores relativamente altos de humedad relativa. A todas las temperaturas estudiadas se obtuvieron isotermas tipo II, que son comunes en

Literature cite

- Al-Muhtaseb, A.H., W.A. McMinn and T.R. Magee. 2002. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Institution of Chemical Engineers. Trans IchemE.*, 80, Part C. 118-127.
- Al-Muhtaseb, A.H., W.A. McMinn and T.R. Magee. 2004. Water sorption of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61, 297-307.
- Aviara, N.A., and O.O. Ajibola. 2002. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. *Journal of Food Engineering* 55(2):107-113.
- Bell, L., and T. Labuza. 2000. Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. (2nd ed.). Saint Paul, Minnesota: AACC (Chapter 3).
- Brett, B., M. Figueroa, A.J. Sandoval, J.A. Barreiro and A.J. Müller. 2009. Moisture sorption characteristics of starchy products. Oat flour and rice flour. *Food Biophysics* 4, 151-157.
- Brunauer, S., L.S. Deming, W.E. Deming and E. Troller. 1940. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732.
- Brunauer, S., P.H. Emmett and E. Teller. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemistry Society* 60, 309-320.
- Chatakanonda, C., L. Dickinson and P. Chinachoti. 2003. Mobility and distribution of water in cassava and potato starches by ^1H and ^2H NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7445-7449.
- Durakova, A.G. and N.D. Menkov. 2004. Moisture sorption characteristics of rice flour. *Nahrung/Food* 48, 137-140.
- Durakova, A.G. and N.D. Menkov. 2005. Moisture sorption characteristics of chickpea flour. *Journal of Food Engineering*, 68, 535-539.

productos alimenticios. A diferencia con lo presentado por otros autores que usaron timol como agente antimicrobiano, no se evidenció el cruce de isotermas debido al efecto de la temperatura para ACS. Se encontró que los datos de adsorción de humedad de ACS estuvieron mejor representados por el modelo modificado GAB en el rango de temperatura estudiado. Se obtuvieron valores elevados de R^2 y valores muy bajos de RMSE. En el rango de temperatura estudiado (5 a 45°C), los valores obtenidos para el contenido de agua de la monocapa utilizando el modelo BET (0,0547 a 0,0727 g agua. g^{-1} sólidos secos) fueron similares a aquellos obtenidos usando el modelo de GAB (0,0433 a 0,0637 g agua. g^{-1} de sólido seco). El calor neto isostérico de sorción obtenido para ACS varió entre 0,8 a 6,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en un rango de MC entre 10 y 27 g.100 g^{-1} sólidos secos.

Los datos de adsorción de humedad del ACS, determinados por la técnica dinámica de sorción de humedad usada en esta investigación, pueden considerarse más precisos que aquellos obtenidos en otras investigaciones realizadas previamente por otros autores, quienes usaron timol como agente antimicrobiano a elevadas actividades de agua. Finalmente, como resultado de esta investigación, no se recomienda el uso de timol como agente antimicrobiano a elevadas actividades de agua.

Agradecimientos

Los autores quisieran agradecer al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología FONACIT, Venezuela, por la ayu-

- Farahnaky, A., I.A. Farhat, J.R. Mitchell and S.E. Hill. 2009. The effect of sodium chloride on the glass transition of potato and cassava starch at low moisture contents. *Food Hydrocolloids* 23, 1483-1487.
- Ganesan, V., K. Muthukumarappan and K.A. Rosentrater. 2008. Sorption isotherm characteristics of distillers dried grins with solubles (DDGS). *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 51, 169-176.
- García, L., A. Cova, A.J. Sandoval, A.J. Müller and L.M. Carrasquel. 2012. Glass transition temperatures of cassava starch-whey protein concentrate systems at low and intermediate water content. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1375-1382.
- Iglesias, H.A. and J. Chirife. 1982. *Handbook of Isotherms*. Academic Press, New York, USA.
- Jay, J.M., M.J. Loessner and D.A. Golen. 2005. *Modern food microbiology*. 7th edition, 790p. New York: Springer Science + Business Media Inc.
- Lewicki, P.P. and W. Pomaranska-Lazuka. 2003. Errors in static desiccator method of water sorption isotherms estimation. *International Journal of Food Properties*, 6, 557-563.
- Madrigal, L., A.J. Sandoval and A.J. Müller. 2011. Effects of corn oil on glass transition temperatures of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 85, 875-884.
- McMinn, W.A. and T.R. Magee. 1999. Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 113-128.
- Menkov, N.D., and A.G. Durakova. 2007. Moisture sorption isotherms of sesame flour at several temperatures. *Food Technology and Biotechnology*, 45, 96-100.
- Mishra, S. and T. Rai. 2006. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids* 20, 557-566.
- da económica brindada para la realización de esta investigación bajo el proyecto N° G-2005000776.

Fin de la versión en español

- Palipane, K. B. and R.H. Driscoll. 1992. Moisture sorption characteristics of inshell macadamia nuts. *Journal of Food Engineering*, 18, 63-76.
- Perdomo, J., A. Cova, A.J. Sandoval, L. García, E. Laredo and A.J. Müller. 2009. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76, 305-313.
- Rahman, M.S. and R.H. Al-Belushi. 2006. Dynamic isopiestic method (DIM): Measuring moisture sorption isotherm of freeze-dried garlic powder and other potential uses of DIM. *International Journal of Food Properties*, 9, 421-437.
- Sandoval, A.J., M. Nuñez, A.J. Müller, G. Della Valle and D. Lourdin. 2009. Glass transition temperatures of a starchy ready to eat breakfast cereal formulation and its main components determined by DSC and DMTA. *Carbohydrate Polymers*, 76, 528-534.
- Sandoval, A.J., D. Guilarte, J.A. Barreiro, E. Lucci and A.J. Müller. 2011. Determination of moisture sorption characteristics of oat flour by static and dynamic techniques with and without thymol as a antimicrobial agent. *Food Biophysics*, 6, 424-432.
- Sandoval, A.J., J.A. Barreiro and A.J. Müller. 2011a. Determination of moisture adsorption isotherms of rice flour using a dynamic vapour sorption technique. *Interciencia*, 36, 848-852.
- Soekarto, S. T. and M.P. Steinberg. 1981. Determination of binding energy for the three fractions of boundwater. In: L.B. Rockland & G.F. Stewart (Eds.), *Water activity: influences on food quality* (pp. 265-279). New York: Academic Press.

- Van den Berg, C. and S. Bruin. 1981. Water activity and its estimation in food systems. In L. B. Rockland & G. F. Stewart (Eds.), *Water activity: influences on food quality* (pp. 147-177). New York: Academic Press.
- Vega-Gálvez, A., E. Lara-Aravena and R. Lemus-Mondaca. 2006. Isotermas de Adsorción en Harina de Maíz (*Zea mays* L.). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 26, 821-827.
- Viollaz, P.E. and C.O. Rovedo. 1999. Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, 40, 287-292.
- Yu, X., Martin, S.E. and S.J. Schimdt. 2008. Exploring the problem of mold growth and the efficacy of various mold inhibitor methods during moisture sorption isotherms measurements. *Journal of Food Science*, 73, E69-E81.