



Disminución de la actividad de agua de un alimento con alto contenido en humedad mediante la adición de solutos electrolitos

Apellidos, nombre	Pastor Navarro, Clara (clarapastor@upv.es) González Martínez, Chelo (cgonza@tal.upv.es)
Departamento	Tecnología de Alimentos
Centro	Universitat Politècnica de València



1 Resumen de las ideas clave

La actividad de agua (a_w) de un alimento define gran parte de su estabilidad física, química y microbiológica frente a procesos deteriorativos. Entre los factores que le afectan, la depresión o disminución de la actividad de agua mediante la adición de solutos es uno de los más importantes. La actividad de agua de alimentos con un alto contenido en humedad o humedad intermedia se puede predecir utilizando modelos (ecuaciones), que dependen del tipo de soluto que forma parte de la fase acuosa de los mismos. Estas ecuaciones de predicción también se pueden utilizar para poder calcular la cantidad de soluto a añadir a un producto formulado para alcanzar un valor de actividad de agua objetivo. En el presente trabajo, se calcula la cantidad de soluto electrolito a añadir a un producto formulado para disminuir su actividad de agua, a partir de su composición inicial, utilizando diferentes ecuaciones adecuadas a cada tipo de soluto presente en su fase líquida. Con ello, el alumno será capaz de elegir qué tipo de ecuación ha de aplicar en cada caso (para cada tipo de soluto), calcular la actividad de agua inicial y por último, calcular la cantidad de cloruro sódico (NaCl) a añadir para conseguir la actividad de agua objetivo. Con ello, se consigue no utilizar más cantidad de electrolito que lo estrictamente necesario minimizando, por ejemplo, el impacto en la calidad sensorial del alimento.

2 Introducción

El concepto de actividad del agua ha recibido mucha atención por parte de los tecnólogos de alimentos porque ejerce un papel fundamental en la estabilidad química y calidad de un alimento^[1]. Una a_w será considerada segura para un alimento si se proporcionan los datos adecuados que demuestren que el alimento a esa a_w o por debajo de ella no permite crecimiento de microorganismos. Se ha demostrado que la a_w es un factor clave para el crecimiento microbiano, producción de toxinas y resistencia al calor de los microorganismos. En general, el límite inferior de actividad del agua para el crecimiento microbiano es 0.90 para la mayoría de las bacterias, 0.87 para la mayoría de las levaduras y 0.80 para la mayoría de los hongos.

La actividad del agua en alimentos puede ser disminuida por diferentes tipos de interacciones del agua. Por ejemplo, se puede deprimir la a_w fomentando las interacciones del agua con los solutos disueltos. Estos solutos pueden ser no electrolíticos o moleculares (azúcares, alcoholes...) y solutos electrolíticos, si dan lugar a iones en disolución.

Los electrolitos se comportan de forma muy diferente a las disoluciones de no electrolitos tales como las disoluciones de azúcares, y son más efectivos a la hora de deprimir la a_w . Así, para estudiar el efecto de los electrolitos sobre la depresión de la actividad del agua hay que considerar el número y la carga de los iones positivos y negativos en que se ha disociado el electrolito una vez disuelto. Por ejemplo, por cada mol de NaCl añadido al agua, se genera un mol de Na^+ y otro de Cl^- , ambos capaces de interactuar con el agua.



3 Objetivo

El objetivo de este artículo docente consiste en que el alumno sea capaz de calcular la cantidad mínima de soluto electrolítico, en este caso cloruro sódico (sal común o sal de mesa), que debe añadirse a un alimento para disminuir su a_w inicial y aumentar así su estabilidad frente el crecimiento de microorganismos.

4 Desarrollo

Para calcular la cantidad mínima de sal es necesario saber cuál es la a_w inicial del alimento y cuál es el valor de la a_w objetivo ($a_w=0.899$) que se quiere conseguir para aumentar su estabilidad microbiana, sin excederse en la cantidad de sal añadida. Para ello, se va a realizar el siguiente ejercicio práctico.

4.1 Ejemplo práctico para calcular la cantidad mínima de sal a añadir

Se pretende disminuir la a_w inicial de una salsa tipo ketchup ya elaborado, cuya composición se muestra en la Tabla 1, mediante la adición de NaCl hasta conseguir un valor final de $a_w=0.899$.

Tabla 1. Composición inicial del ketchup.

Ketchup	x (g/100g)
Agua	74.6
Hidratos de carbono	19
De los cuales azúcares	17
glucosa	8.5
fructosa	8.5
Almidón modificado	2
Proteínas	1.4
Sal	5

Como se trata de un alimento con alto contenido en humedad y cuya fase líquida es una disolución multicomponente, para calcular la a_w inicial del producto a partir de la composición del mismo, se deberán seguir los siguientes pasos:



- 1) Calcular la a_w de los solutos moleculares a partir de la ecuación de Norrish generalizada.
- 2) Calcular la a_w de los solutos electrolitos (sales) a partir de la ecuación de Pitzer.
- 3) Calcular la actividad global del producto a partir de la ecuación de Ross.
- 4) Calcular la cantidad de sal (NaCl) a añadir

PASO 1: Calcular de la a_w de los solutos moleculares de la fase líquida del alimento

Para predecir la a_w de los solutos moleculares, se usa la ecuación de Norrish generalizada (ecuación 1), que predice el valor de actividad de agua de una disolución de no electrolitos.

$$\ln a_w = \ln x_w - \left[K_G \frac{1}{2} x_G + K_F \frac{1}{2} x_F \right]^2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde, K_n y x_n son los coeficientes binarios y las fracciones molares respectivamente para cada uno de los n componentes que forman la disolución de no electrolitos.

Para poder calcular el valor de actividad de agua se necesita conocer el peso molecular de cada componente y su constante $k^{[2]}$.

Tabla 2. Composición, peso molecular y contante k de la disolución de no electrolitos

Composición	x (g/100g)	Mr (g/mol)	k
Agua	74.6	18	-
Fructosa	8.5	180	2.25
Glucosa	8.5	180	2.25

Teniendo en cuenta los valores de la tabla 2, se pueden calcular los moles (n_i) y las fracciones molares (x_i) de cada componente tal y como se presentan en la tabla 3:

Tabla 3. Moles y fracciones molares para cada uno de los i componentes que forman la disolución de no electrolitos

Composición	n_i	x_i
Agua	4.144	0.978
Fructosa	0.047	0.011
Glucosa	0.047	0.011

$$n_t = 4.239$$



Por tanto, la actividad de agua de la disolución de no electrolitos será:

$$\ln a_w = \ln x_w - \left[K_G \frac{1}{2} x_G + K_F \frac{1}{2} x_F \right]^2 = \ln(0.978) - \left[(2.25)^{1/2} 0.011 + (2.25)^{1/2} 0.011 \right]^2$$
$$a_w = 0.977$$

PASO 2: Calcular de la a_w de los solutos electrolitos (sales) de la fase líquida del alimento.

Para predecir la a_w de los solutos iónicos, se usa la ecuación 2.

$$a_w = \exp(-0.018 m v \phi) \quad (\text{Ecuación 2})$$

siendo m la molalidad del soluto, v el número de especies iónicas por mol de soluto en disolución y ϕ el coeficiente osmótico.

Para poder calcular el valor de actividad de agua, se necesitan conocer los siguientes parámetros.

La molalidad de la sal ($M_{r_{NaCl}} = 58.5 \text{ g/mol}$), la cual se calcula de la siguiente forma:

$$m_{NaCl} = \frac{\text{moles de NaCl}}{\text{kg disolvente}} = \frac{5/58.5}{74.6/1000} = 1.15 \text{ moles/Kg agua}$$

El coeficiente osmótico se determina, por ejemplo, por Pitzer^[3] de acuerdo con la ecuación 3:

$$\phi = 1 - |Z_+ Z_-| F + m \frac{2v_+ v_-}{v_+ + v_-} B_{\pm} + m^2 \frac{2(v_+ v_-)^2}{v_+ + v_-} C_{\pm} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Para calcular el número de especies iónicas (v) hay que tener en cuenta que por cada mol de NaCl añadido al agua se genera un mol de Na⁺ y otro de Cl⁻, ambos capaces de interaccionar con el agua. Por tanto, el número de especies iónicas por mol de NaCl en disolución es 2:



Por otro lado, para calcular el coeficiente osmótico por Pitzer^[3] se necesita calcular los siguientes parámetros:



$|Z_+Z_-|$: Valor absoluto del producto de las cargas iónicas

$$|Z_+Z_-| = |1 \times 1| = 1$$

$$F = A_\phi \left[\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + bI^{\frac{1}{2}}} \right]$$

siendo A_ϕ = coeficiente de Debye-Hückel para la función osmótica que a 25°C toma el valor de 0.392 y b es un parámetro que vale 1.2 para todos los solutos ensayados.

I es la fuerza iónica de la disolución, que se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [m(1)^2 + m(-1)^2] = m = 1.15$$

Por tanto,

$$F = 0.392 \left[\frac{(1.15)^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.2 \times (1.15)^{\frac{1}{2}}} \right] = 0.184$$

B_\pm se calcula como:

$$B_\pm = \beta_\pm^{(0)} + \beta_\pm^{(1)} \exp\left(-\alpha I^{\frac{1}{2}}\right)$$

siendo $\beta_\pm^{(0)}$, $\beta_\pm^{(1)}$ y C_\pm parámetros característicos de cada electrolito y α vale 2 para todos los solutos ensayados. Según Pitzer y Mayorga^[4],

$$\beta_\pm^{(0)} = 0.0765$$

$$\beta_\pm^{(1)} = 0.2664$$

$$C_\pm = 0.00127$$

Por tanto,

$$B_\pm = 0.0765 + 0.2664 \exp\left(-2(1.15)^{\frac{1}{2}}\right) = 0.1077$$



Una vez determinados todos los parámetros, se puede calcular ϕ de la ecuación 3.

$$\phi = 1 - (1 \times 0.184) + 1.15 \frac{2(1 \times 1)}{1 + 1} 0.1077 + (1.15)^2 \frac{2(1 \times 1)^{\frac{3}{2}}}{1 + 1} 0.00127 = 0.942$$

Por tanto, la actividad de agua de la disolución de electrolitos se puede calcular a partir de la ecuación 2.

$$a_w = \exp(-0.018 \times 1.15 \times 2 \times 0.942) = 0.962$$

PASO 3: Calcular la a_w global del alimento

Finalmente, la actividad de agua de la salsa de ketchup se calculará teniendo en cuenta la ecuación de Ross^[5] (Ecuación 4).

$$a_w = (a_w)_1 (a_w)_2 \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Por tanto, la a_w inicial del ketchup tiene un valor de:

$$a_{wKetchup} = 0.977 \times 0.962 = 0.939$$

PASO 4: Calcular la cantidad de sal (NaCl) a añadir

Teniendo en cuenta que una a_w de 0.899 sería mejor para la conservación del producto, ¿Cuál será la cantidad total de sal que deberá añadir para conseguir esa depresión en la a_w ?

La actividad de agua correspondiente a los solutos moleculares, no cambia, sigue siendo la misma, ya que no se añaden de este tipo de solutos. Sin embargo, la a_w de los electrolitos sí que cambia y alcanzará el siguiente nuevo valor:

$$0.899 = 0.977 \times a_{w \text{ Solutos iónicos}}$$

$$a_{w \text{ Solutos iónicos}} = 0.920$$

Se busca, mediante iteraciones sucesivas qué valor de concentración de sal (expresada en términos de molalidad) da como resultado esa nueva a_w .

La concentración de sal encontrada es de:

$$m = 2.32 \text{ moles/Kg agua,}$$

que se corresponde con un coeficiente osmótico ϕ de 1.003.



Finalmente, el nuevo ketchup tendrá la siguiente cantidad de sal:

$$g_{NaCl} = m_{NaCl} Mr_{NaCl} k g_{agua} = 2.32 \times 0.0746 \times 58.5 = 10.125 \text{ g NaCl}$$

Como inicialmente el ketchup tenía 5 g de sal, se deberán añadir 5.125 g de sal a 100 g de producto para conseguir una a_w final de 0.899.

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se ha expuesto cómo determinar la actividad de agua de un alimento o disolución multicomponente y calcular la cantidad de sal a añadir para disminuir su actividad de agua en 0.064 unidades. Así, se consigue aumentar su estabilidad microbiológica, añadiendo únicamente la cantidad de sal justa y necesaria.

6 Bibliografía

- [1]Rockland, L.B., Stewart, G.F. (1981). Water activity: Influences on food quality. Academic Press, New York, 921.
- [2]Norrish, R.S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. International Journal of Food Science & Technology, 1(1): 25-39.
- [3]Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77(2):268-277.
- [4]Pitzer, K.S., Mayorga, G. (1973). Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. J. Phys. Chem. 77(19):2300-2308.
- [5]Ross, K. (1975). Estimation of water activity in intermediate moisture foods. Food Technology, 29(3), 26-34.