

Predicción del valor de actividad de agua de un alimento húmedo o de humedad intermedia

Apellidos, nombre	Talens Oliag, Pau (patalens@tal.upv.es)
Departamento	Tecnología de Alimentos
Centro	Universitat Politècnica de València

1 Resumen de las ideas clave

La actividad de agua es un parámetro estrechamente ligado a la humedad del alimento que da información sobre la disponibilidad de agua que tiene un producto. Este parámetro junto a la temperatura, el pH y el oxígeno tiene mucha influencia en la estabilidad de los productos alimenticios.

En este artículo vamos a presentar como podemos predecir el valor de actividad de agua de un alimento húmedo o de humedad intermedia, es decir aquellos alimentos que presenta un contenido en agua superior al 25-30% de la composición global del alimento.

2 Introducción

La actividad de agua es la cantidad de agua libre que hay en un alimento o lo que es lo mismo, la cantidad de agua disponible para reaccionar químicamente con otras sustancias y provocar el crecimiento microbiano. El resto de agua que permanece en el alimento es el agua ligada, que está combinada con otros elementos y no está disponible. Es importante aclarar que no es lo mismo hablar de contenido de agua o contenido de humedad que hablar de actividad del agua. El contenido de agua de un alimento, hace referencia a la cantidad total de agua que contiene, sin hacer referencia a qué fracción del agua está ligada a otras sustancias. Es probablemente el parámetro más importante en el campo de la conservación de alimentos ya que es un indicador del crecimiento microbiano de los alimentos y de la velocidad de deterioro, así como un indicador de propiedades físicas, tales como la textura, color, el sabor, la consistencia y el aroma.

Normalmente, la actividad de agua se expresa con las siglas a_w , en relación a su descripción en inglés, wáter activity, y puede definirse como el cociente entre la presión de vapor del agua en equilibrio con el alimento (P_w) y la presión de vapor del agua pura (P_w^0) a la misma temperatura. Otra forma de expresarse es como la humedad relativa de equilibrio en tanto por 1. Sus unidades de medida van de 0 a 1. El valor de actividad de agua de un alimento húmedo o humedad intermedia puede determinarse experimentalmente o calcularse utilizando distintas ecuaciones de predicción.

3 Objetivo

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos adquieran la capacidad de determinar la actividad de agua de un alimento húmedo o de humedad intermedia utilizando distintas ecuaciones de predicción.

4 Desarrollo

Para comenzar, en el punto 4.1 vamos a describir los pasos que debemos seguir para predecir el valor de actividad de agua de un alimento húmedo o de humedad intermedia.

En el punto 4.2 veremos un ejemplo real de cálculo.

4.1 Procedimiento de cálculo

Conocida la humedad del alimento y la concentración de los principales solutos depresores, es posible calcular con bastante precisión su actividad del agua utilizando la ecuación de Ross (Ecuación 1)^[1]. Dicha ecuación define que la a_w del alimento es el producto de la actividad del agua de cada componente calculada suponiendo que estos se comportan en forma independiente (pero considerando la concentración a la que se encuentran en el sistema).

$$a_w = (a_w)_1 (a_w)_2 (a_w)_3 \dots$$

Ecuación 1. Ecuación de Ross

Lo primero es identificar que componentes intervienen en la fase líquida (agua más los sólidos solubles en ella) y en la fase sólida (los solutos insolubles) del alimento.

Una vez tenemos identificados los solutos presentes en la fase líquida, debemos ver de qué clase son. Básicamente hay presentes solutos iónicos, solutos electrolíticos y solutos poliméricos. De todos ellos, únicamente los solutos iónicos y solutos electrolíticos son los que realmente contribuyen a deprimir el valor de actividad de agua del agua pura. Por tanto podemos simplificar nuestro alimento como un sistema formado por agua, solutos iónicos y solutos electrolíticos (en caso de encontrarse ambos tipos de solutos presentes en el alimento).

Aplicando la ecuación de Ross, anteriormente mencionada, podemos dividir el alimento en dos subsistemas, un subsistema formado por el agua más los solutos iónicos y otro subsistema formado por el agua más los solutos electrolíticos. El producto de los valores de actividad de agua de cada subsistema nos permite obtener el valor final de actividad de agua del alimento.

Para el caso de alimentos constituidos por agua y solutos iónicos, su actividad de agua puede determinarse usando las ecuaciones 2 y 3 propuestas por Norrish^[2]. La ecuación 2 se usa cuando sólo hay un tipo de soluto presente en el alimento y la ecuación 3 cuando hay varios solutos.

$$a_w = x_w \exp(-K \cdot x_s^2)$$

Ecuación 2. Ecuación de Norrish

$$\ln a_w = \ln x_w - \left[(K_1)^{1/2} x_1 + (K_2)^{1/2} x_2 + \dots + (K_n)^{1/2} x_n \right]^2$$

Ecuación 3. Ecuación de Norrish Generalizada

En estas ecuaciones, K y x son los coeficientes binarios y las fracciones molares de agua (x_w) o solutos (x_s) de los distintos componentes que forman el alimento. Los valores de K son específicos para cada tipo de solutos y existen tablas (Tabla 1) que permiten conocer este valor.

Tabla 1. Coeficientes binarios K de la ecuación generalizada de Norrish de algunas sustancias iónicas.

Sustancia	K	Sustancia	K	Sustancia	K	Sustancia	K
manitol	0.906	arabitol	1.41	xilitol	1.66	maltosa	4.54
propilenglicol	1.0	ribitol	1.49	ácido málico	1.82	ácido tartárico	4.68
glicerol	1.16	xilosa	1.54	glucosa	2.25	PEG-200	6.1
eritritol	1.34	sorbitol	1.65	fructosa	2.25	sacarosa	6.47
PEG-600	56	ácido cítrico	6.2	PEG-400	26.6	lactosa	10.2

Para el caso de alimentos constituidos por agua y solutos electrolíticos, su actividad de agua puede determinarse usando la ecuación 4.

$$a_w = \exp(-0.018m\nu\phi)$$

Ecuación 4. Ecuación para sistemas formados por agua más solutos electrolíticos

En esta ecuación m es la molalidad del soluto, ν el número de especies iónicas por mol de soluto en disolución y ϕ , el coeficiente osmótico, el cual puede determinarse de distintas formas. Bromley^[3] y Pitzer^[4], ambos en 1973, desarrollaron una expresión para su cálculo. La ecuación 5 muestra, a título de ejemplo, la expresión desarrollada por Pitzer.

$$\phi = 1 - |Z_+ Z_-| 0.392 \left| \frac{I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} \right| + m \frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu_+ + \nu_-} B_{\pm} + m^2 \frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu_+ + \nu_-} C_{\pm}$$

Ecuación 5. Determinación del coeficiente osmótico por Pitzer

Donde $|Z_+ Z_-|$ es el valor absoluto del producto de las cargas iónicas,

ν_+ y ν_- son el número de iones positivos y negativos en que se disocia la sal,

I es la fuerza iónica calculada como $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$

$B_{\pm} = \beta_{\pm}^{(o)} + \beta_{\pm}^{(1)} \exp(-2I^{1/2})$, donde $\beta_{\pm}^{(o)}$, $\beta_{\pm}^{(1)}$ y C_{\pm} son parámetros característicos de cada electrolito (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros de Pitzer de algunas sustancias electrolíticas.

Compuesto	$b_{\pm}(0)$	$b_{\pm}(1)$	C_{\pm}
HCl	0.1775	0.2945	0.00080
HBr	0.1960	0.3564	0.00827
HI	0.2362	0.392	0.0011
HClO4	0.1747	0.2931	0.00819
HNO3	0.1119	0.3206	0.0010
LiCl	0.1494	0.3074	0.00359
LiBr	0.1748	0.2547	0.0053
LiI	0.2104	0.373	-----
NaCl	0.0765	0.2664	0.00127
NaBr	0.0973	0.2791	0.00116
NaI	0.1195	0.3439	0.0018
NaOH	0.0864	0.253	0.0044

4.2 Ejemplo

Imaginar un alimento cuya composición en porcentaje en peso es: 39.4% de agua, 2.1% de sal, 51% de glicerol, 1% de propilenglicol y 6.5% de insolubles.

Para predecir su valor de actividad de agua, lo primero que deberemos hacer es identificar qué es la fase líquida y qué es la fase sólida del alimento.

Para este ejemplo la fase líquida es el sistema formado por agua, sal, glicerol y propilenglicol y la fase sólida son los insolubles.

Una vez tenemos identificadas ambas fases, en la fase líquida podemos observar que tenemos dos tipos de solutos, solutos iónicos (glicerol y propilenglicol) y solutos electrolíticos (sal). Podemos por tanto subdividir el sistema en dos subsistemas. In subsistema formado por el agua más el glicerol y el propilenglicol y otro sistema formado por el agua y la sal. Debemos determinar el valor de actividad de agua de cada subsistema, y posteriormente aplicando la ecuación de Ross (ecuación 1) determinar el valor de actividad de agua final del producto.

Para el subsistema formado por agua, glicerol y propilenglicol, llamado subsistema 1, haremos uso de la ecuación de Norrish generalizada (ecuación 3). En primer lugar deberemos calcular, el número de moles que tenemos de agua, glicerol y propilenglicol, y a partir de ahí sus fracciones molares. Haciendo uso de los valores de K para ambos solutos (Tabla 1) podemos calcular el valor de a_w para el primer subsistema. La tabla 3 resume los datos necesarios para dicho cálculo. Utilizando dichos datos y la ecuación 3 llegamos al resultado de que para el subsistema 1 la actividad de agua tiene un valor de 0.754.

Tabla 3. Datos necesarios para el cálculo de la a_w del subsistema 1

Soluto	Peso Molecular	Número moles	Fracción molar	K
Glicerina	92	0.554	0.201	1.16
Agua	18	2.188	0.794	-
Propilenglicol	76	0.014	0.005	1

Para el subsistema formado por agua y sal, haremos uso de la ecuación 4. Para dicho cálculo tenemos que tener en cuenta que la sal (cloruro sódico) se disocia en dos iones (uno positivo, Na^+ y otro negativo, Cl^-), ambos con una carga.

Para el cálculo de a_w debemos calcular la molalidad de cloruro sódico que tenemos en el alimento así como el valor del coeficiente osmótico, el cual podemos determinar a través de la ecuación de Pitzer (ecuación 5) y usando los valores presentados en la tabla 2 para el cloruro sódico.

Si reorganizamos la ecuación 5 para dejarla en función de la molalidad de sal presente, llegamos a la expresión siguiente, que nos permite calcular el coeficiente osmótico para la sal.

$$\phi = 1 - 0.392 \left| \frac{m^{1/2}}{1 + 1.2m^{1/2}} \right| + 0.0765m + 0.2664m \exp(-2m^{1/2}) + 0.00127m^2$$

La tabla 4 resume los datos necesarios para calcular la actividad de agua del subsistema 2. Utilizando dichos datos y la ecuación 4 llegamos al resultado de que para el subsistema 2 la actividad de agua tiene un valor de 0.971.

Tabla 4. Datos necesarios para el cálculo de la a_w del subsistema 2

Soluto	Peso Molecular	Número de moles	molalidad	Coefficiente osmótico
Agua	18	2.188	-	-
NaCl	58.5	0.035	0.888	0.932

Una vez tenemos los valores de actividad de agua de los dos subsistemas mediante la ecuación de Ross (Ecuación 1), podemos determinar la a_w del alimento.

$$a_w = (a_w)_1 (a_w)_2 = 0.754 \cdot 0.971 = 0.732$$

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han expuesto los fundamentos para predecir el valor de actividad de agua de un alimento húmedo o de humedad intermedia, conocida la humedad del alimento y la concentración de los principales solutos depresores. Se han descrito los pasos a seguir a la hora de efectuar dicha predicción y se ha ejemplificado para el caso de un alimento real

6 Bibliografía

- [1] Ross, K. (1975). Estimation of water activity in intermediate moisture foods. Food Technol. 29(3), 26.
- [2] Norrish, R.S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. J.Food.Technol. 1:25.
- [3] Bromley, L.A. (1973). Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. Amer. Chem. Soc. 60:309-320.
- [4] Pitzer, K.S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77: 268.