

Determinación de la isoterma de sorción de agua un alimento

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

1 Resumen de las ideas clave

La isoterma de sorción de agua relaciona, a una temperatura constante, el contenido de humedad de equilibrio con la actividad de agua en el producto, en un intervalo dado de humedad o actividad. Su conocimiento, tiene aplicaciones en el análisis y diseño de procesos alimentarios como el secado, mezclado o envasado, y además sirve para determinar las condiciones óptimas de almacenamiento, predicción de vida útil y selección del material de envasado adecuado. En este artículo vamos a presentar como podemos determinar la isoterma de sorción de agua de un alimento.

2 Introducción

El concepto más utilizado para relacionar el contenido de agua y las propiedades de un alimento es la actividad de agua (a_w). Podemos definirla como la fracción de contenido de agua de un producto que está libre y disponible para el crecimiento de microorganismos y para llevar a cabo diversas reacciones químicas en el alimento que afectan a su estabilidad. La a_w por tanto es una propiedad que comúnmente se emplea para correlacionar el contenido de agua con la calidad de un alimento [1]. Conocer la relación entre la a_w y el contenido de humedad en el equilibrio en un alimento es importante para predecir los cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas que ocurren durante su almacenamiento y transformación [2]. Esta relación se conoce como isoterma de sorción de agua, y hace referencia a procesos de adsorción (hidratación o rehidratación), de gran interés en el caso de estudios de almacenamientos de productos secos, o de desorción (deshidratación), de gran interés cuando se estudian procesos de secado [3].

La isoterma de sorción del agua (Figura 1) es una forma adecuada de analizar el grado de interacción del agua con el sustrato. Normalmente se puede dividir en tres intervalos en función de la a_w : agua fuertemente ligada correspondiente a una a_w de 0,2-0,3 ó inferior, agua moderadamente ligada ($a_w = 0,3-0,7$) y agua poco ligada correspondiente a una a_w de 0,7-0,8 y superior.

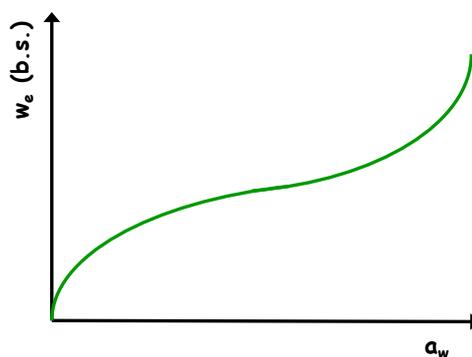


Figura 1. Ejemplo de Isoterma de sorción de agua de un alimento

El primer intervalo de la isoterma (a_w de 0,2-0,3 ó inferior), se corresponde con la humedad de monocapa (W_0), que representa el contenido de humedad donde se minimizan las reacciones bioquímicas o de mayor estabilidad y es la región de la isoterma donde los alimentos tienen el valor máximo de vida útil.

A partir de la isoterma de sorción se puede establecer los contenidos de humedad críticos en los alimentos y así predecir los cambios potenciales que pueden tener lugar durante su almacenamiento.

Se han desarrollado modelos matemáticos con dos o más parámetros y más de 200 ecuaciones para describir las isotermas de sorción de alimentos. Estos modelos se clasifican en teóricos, semiempíricos o empíricos [4]. Los dos modelos más utilizados en el campo alimentario son el modelo de BET y el modelo de GAB, aunque en ocasiones es interesante utilizar distintos modelos como los propuestos por Caurie o Henderson entre otros [4].

El modelo de BET (ecuación 1), desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller, relaciona la humedad en el equilibrio (w_e) con la actividad de agua (a_w) a través de 2 parámetros, w_0 y C , donde w_0 es la humedad del producto correspondiente a una capa monomolecular de agua adsorbida (en las mismas unidades que la humedad de equilibrio, (g agua/g sólido seco) y C es una constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

$$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)} \quad (1)$$

El modelo de BET tiene ciertas limitaciones ya que ajusta las isotermas dentro de un intervalo limitado de valores de a_w (de 0 a 0,55), sin embargo, el concepto del valor de monocapa de BET, se acepta como punto de referencia del contenido de humedad de mayor estabilidad para los alimentos secos [4].

Las limitaciones del modelo de BET a altos niveles de a_w , dio lugar el desarrollo de otros modelos, entre los que destaca el modelo de GAB (ecuación 2), propuesto por Guggenheim, Anderson y De Boer. Este modelo viene descrito por 3 parámetros, w_0 , humedad de la monocapa (g agua/g sólido seco), C , constante de Guggenheim, característica del producto, y relacionada con el calor de sorción de la monocapa y K , constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa.

$$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (2)$$

La ecuación de GAB representa adecuadamente los datos experimentales en un intervalo de a_w de 0 a 0.95 para la mayoría de los alimentos de interés práctico.

Ambos modelos, BET y GAB, están basadas en los mismos principios de la monocapa, sin embargo, el modelo de GAB. introduce un grado de libertad adicional (la constante K) que le otorga gran versatilidad, ya que en el modelo de B.E.T. asume que la adsorción física se localiza en las multicapas sin interacciones laterales. Con la incorporación del parámetro K , el modelo de GAB asume que las moléculas en multicapas, tienen interacciones con el adsorbente en valores energéticos similares a los que tienen las moléculas de la monocapa [5].

3 Objetivo

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos adquieran la capacidad de determinar la isoterma de sorción de un alimento, y que una vez tengan la isoterma, sean capaces de obtener y aplicar el modelo de BET y GAB a los datos experimentales.

4 Desarrollo

Para comenzar, en el punto 4.1 se van a exponer los pasos seguir para determinar la isoterma de sorción de un alimento.

En el punto 4.2 se explicará cómo se pueden obtener los parámetros del modelo de BET y de GAB cuando se dispone de la isoterma de sorción de agua del alimento.

Posteriormente, en el punto 4.3 se presentará un ejemplo real de cálculo y obtención de una isoterma de sorción para unos cereales, y como se pueden modelizar los datos obtenidos aplicando las ecuaciones de BET y GAB.

4.1 Obtención de la isoterma de sorción

Para construir la isoterma de sorción del agua de un alimento, las técnicas más empleadas son las gravimétricas, basadas en la determinación del contenido en humedad de la muestra después de que ésta ha alcanzado el equilibrio con un aire de humedad relativa conocida. Este procedimiento se puede desarrollar por métodos estáticos o dinámicos, siendo generalmente, los métodos estáticos los más sencillos de aplicar.

Consiste en colocar dentro de una cámara herméticamente cerrada una disolución saturada de una sal con a_w conocida (Figura 2). En el espacio libre que queda por encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura determinada, será exactamente la a_w de la sal a esa misma temperatura. Si en el interior de la cámara se coloca también la muestra (2-3 g), ésta irá ganando o perdiendo agua hasta quedar en equilibrio con el ambiente (peso constante). La a_w de la muestra en ese momento será la de la sal, puesto que al estar saturada absorbe las variaciones de humedad de manera que la humedad relativa ambiente permanece constante. El mismo procedimiento realizado con diferentes sales, de diferentes a_w , puede permitir obtener la isoterma completa del producto.

La humedad en el equilibrio (w_e) puede determinarse experimentalmente o calcularse conociendo la humedad inicial (x_{wi}) de la muestra, así como los pesos iniciales (P_i) y finales (P_f) que tendrá cada muestra en la cámara hermética (ecuación 3).

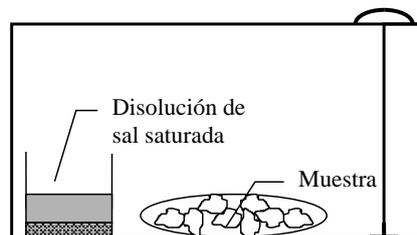


Figura 2. Ejemplo de colocación de la muestra y la sal saturada en un envase hermético.

$$w_e = \frac{P_i \cdot x_{wi} + (P_f - P_i)}{P_i(1 - x_{wi})} \quad (3)$$

4.2 Modelización de la isoterma de sorción

Una vez tenemos la isoterma de sorción del producto, para la obtención de los parámetros de BET, su ecuación (ecuación 1) puede linealizarse para obtener la ecuación 4. Representando el primer miembro de la ecuación 4, frente a a_w se obtiene una recta de cuyas pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular el valor de w_0 de la humedad correspondiente a la capa monomolecular de agua adsorbida y el valor de la constante C , característica del material.

$$a_w / [(1 - a_w) \cdot w_e] = [(C - 1) / C \cdot w_0] \cdot a_w + 1 / (C \cdot w_0) \quad (4)$$

En el caso de la ecuación de GAB (ecuación 2), esta puede reorganizarse de otra forma, resultando en un polinomio de segundo grado (ecuación 5), cuyo ajuste (representando el cociente de a_w/w_e frente a a_w) permite obtener el valor de los tres parámetros.

$$\frac{a_w}{w_e} = \frac{1}{w_0 \cdot C \cdot K} + \frac{C-2}{w_0 \cdot C} \cdot a_w + \frac{K(1-C)}{w_0 \cdot C} \cdot a_w^2 \quad (5)$$

4.3 Ejemplo práctico

Imaginar que queremos determinar la isoterma de sorción de agua de unos cereales de desayuno a una temperatura de 20°C. Para ello, almacenaremos una cantidad de cereales de peso conocido en una cámara hermética junto a distintas sales saturadas, las cuales generan diferentes humedades relativas. Para el ejemplo se ha trabajado con cloruro de litio (LiCl), acetato de potasio (CH₃COOK), cloruro de magnesio (MgCl₂), carbonato potásico (K₂CO₃), nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂), cloruro de cobre (CuCl₂), cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (KCl) [6]. La figura 3 muestra un ejemplo, indicando las distintas sales empleadas, y su valor de humedad relativa en el equilibrio cuando están saturadas y a una temperatura de 20 °C.

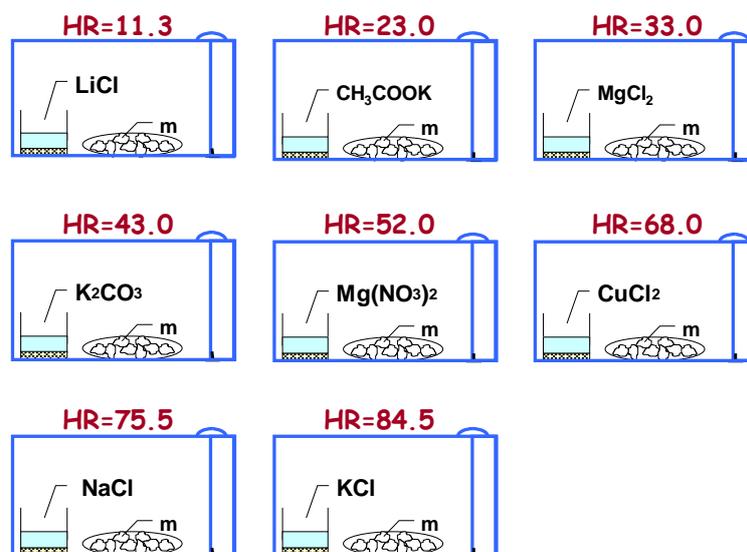


Figura 3. Sales y valores de humedad relativa en el equilibrio y a 20 °C empleadas para la obtención de la isoterma de sorción.

Si se determina la humedad inicial de la muestra de cereal introducida en los botes, y se va controla el peso inicial y peso final hasta que los cereales se quedan en equilibrio con la humedad relativa generada por cada una de las sales, puede establecerse la isoterma del producto. Bastará con aplicar la ecuación 3 a los datos experimentales y representar los valores de w_e obtenidos frente a los respectivos valores de a_w . La tabla 1 muestra los valores obtenidos para las distintas muestras de cereales almacenadas a las correspondientes humedades relativas en el equilibrio, y la figura 4 la isoterma de sorción del producto.

Tabla 1. Valores de peso inicial, peso final, humedad inicial en base húmeda y humedad de equilibrio en base seca para los distintos cereales almacenados a distintas a_w .

Sal	a_w	$P_{inicial}$	P_{final}	X_{wi}	W_e
LiCl	0,113	4,621	4,579	0,04	0,032
CH ₃ COOK	0,230	4,411	4,420	0,04	0,044
MgCl ₂	0,330	4,394	4,451	0,04	0,055
K ₂ CO ₃	0,430	3,959	4,074	0,04	0,072
Mg(NO ₃) ₂	0,520	4,969	5,225	0,04	0,095
CuCl ₂	0,680	4,623	5,085	0,04	0,146
NaCl	0,755	3,072	3,474	0,04	0,178
KCl	0,845	5,084	6,142	0,04	0,258

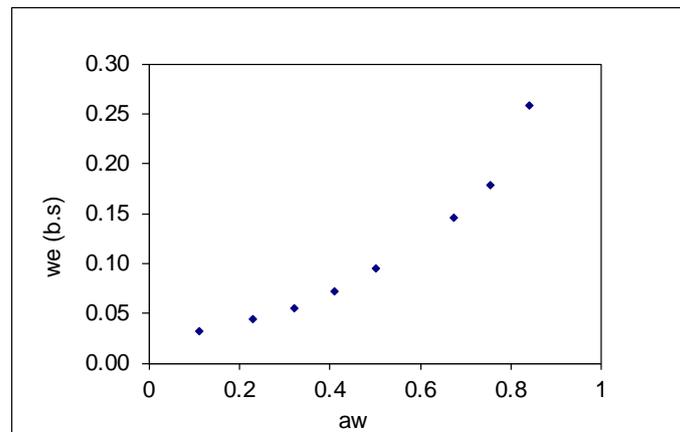


Figura 4. Isoterma de sorción de los cereales de desayuno almacenados a 20 °C.

A partir de la figura 4 y aplicando las ecuaciones linealizadas del modelo de BET (ecuación 4) y del modelo de GAB (ecuación 5), se pueden obtener los parámetros de ambos modelos. Las figuras 5a y 5b muestran el ajuste lineal y polinómico para el modelo de BET y de GAB, respectivamente. A partir de dichos ajustes se obtienen los parámetros de BET ($C = 7.574$ y $w_0 = 0.0514$ g/g) y los parámetros de GAB ($C = 8.563$, $K = 0.968$ y $w_0 = 0.051$ g/g). Podemos observar que el ajuste en el caso de BET es hasta un valor de a_w de 0.5, mientras que para GAB, ajusta en todo el intervalo de a_w .

Una vez tenemos los valores de los parámetros, podemos ir dando valores aleatorios de a_w y calcular w_e , o viceversa. De este modo podemos obtener la relación que hay entre ambas propiedades en todo el intervalo de a_w (Figura 6).

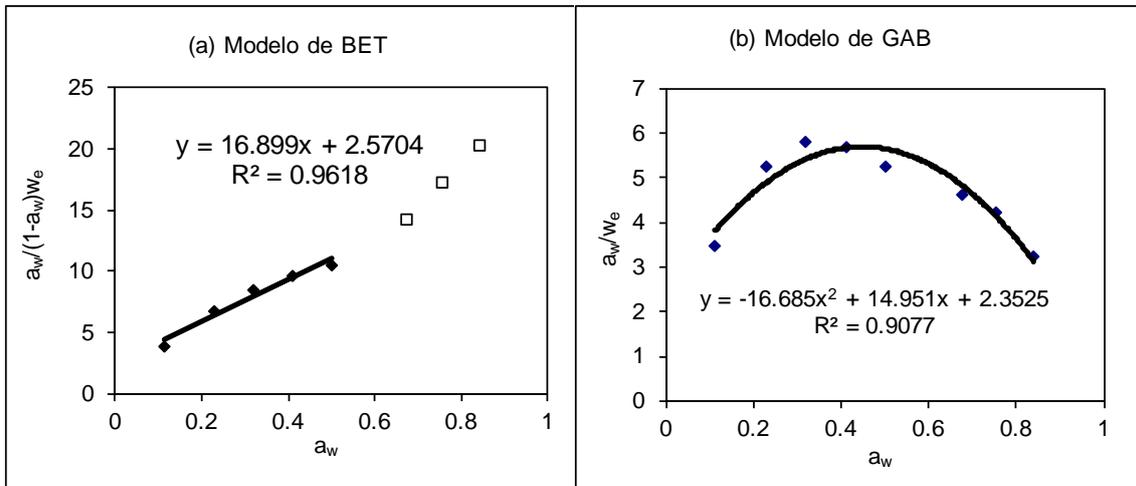


Figura 5. Ajuste lineal y polinómico de los datos al modelo de BET (a) y GAB (b), respectivamente.

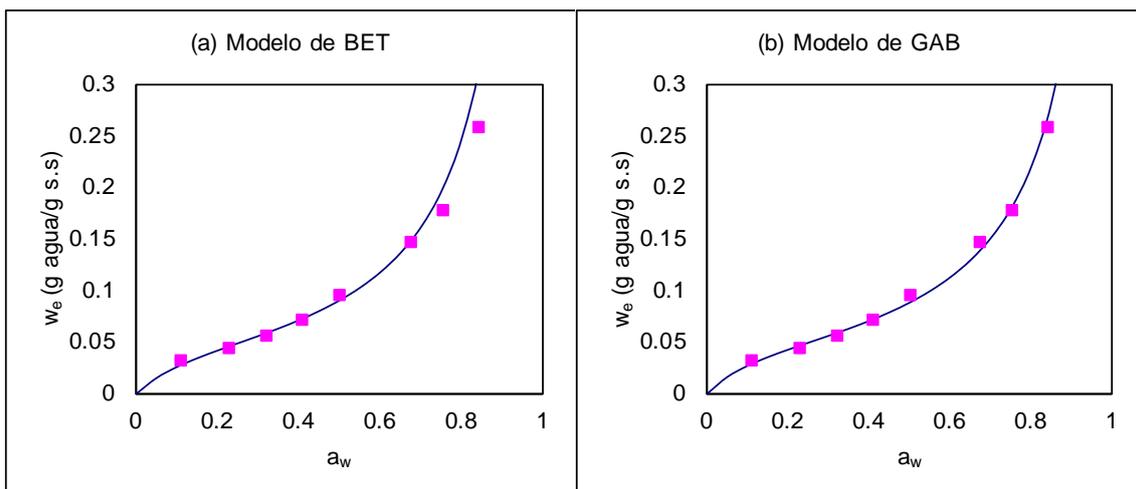


Figura 6. Aplicación del modelo de BET (a) y GAB (b) a los datos experimentales.

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han expuesto los fundamentos para la obtención de la isoterma de sorción de un alimento. Se han descrito los pasos a seguir para la obtención de la isoterma de sorción de agua para un alimento, como se pueden obtener los modelos de BET y GAB una vez obtenidos los puntos experimentales, ejemplificándose todo ello para el caso de un alimento real como son los cereales de desayuno.

6 Bibliografía

[1] Labuza, T. P. (1971) Properties of water and the keeping quality of foods. Memorias del III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Washington, D.C., EUA.

- [2] Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D. and Vallejo, N. (2008) Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering* 88, 514-521.
- [3] Barbosa - Cánovas, G., Juliano, P. (2007) Desorption phenomena in food dehydration processes. In *Water Activity in Foods*, 313-339, IFT Press, Blackwell Pu.
- [4] Labuza, T.P., Altunakar, B. (2007) Water prediction and moisture sorption isotherms. In *Water Activity in Foods*, 109-154, IFT Press, Blackwell Pu.
- [5] Ramírez-Miranda, M.; Cruz y Victoria, M.T.; Vizcarra-Mendoza, M.G.; Anaya-Sosa, I. (2014). Determinación de las isothermas de sorción y las propiedades termodinámicas de harina de maíz nixtamalizada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, 1, 165-178
- [6] Greenspan, L., 1977. Humidity fixed point of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A Physics and Chemistry* 81a (1), 89–96.