

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE AGUA EN LECHE DESCREMADA EN POLVO

WATER ADSORPTION AND DESORPTION ISOTHERMS ON NON FAT DRY MILK

Julio Gil¹, Silvana Muratona¹, Paola Yacanto¹, Edgar M. Soterías¹, Clidia Abaca¹, María G. Sustersic¹

(1) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales,
25 de Mayo 384, 5730 Villa Mercedes, San Luis - Argentina
(e-mail: maria.sustersic@gmail.com)

Recibido: 18/04/2012 - Evaluado: 28/06/2012 - Aceptado: 10/09/2012

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar las isotermas de adsorción y desorción de leche descremada en polvo a diferentes temperaturas. Se realizaron las experiencias a 15°C, 25°C y 40°C, en un amplio rango de humedades y actividades de agua propias de las condiciones habituales en que se desarrollan los procesos de secado, envasado y almacenamiento de la leche descremada en polvo. Los datos experimentales fueron correlacionados con dos modelos de ecuaciones referenciales: Modelo de GAB y Modelo de BET. Tanto para la adsorción como para la desorción se observó un mejor ajuste con el modelo de GAB. En particular, para la desorción, se pudo apreciar una buena correlación en las actividades de agua menores que 0,5 con el modelo de BET. Se observó un entrecruzamiento de las isotermas de adsorción a distintas temperaturas, lo cual influye en la relación entre el calor isostérico de adsorción en función del contenido de humedad.

ABSTRACT

The aim of this research was the determination of adsorption and desorption isotherms of non fat dry milk at different temperatures. Experiment's temperatures were 15°C, 25°C and 40°C. Wide ranges of humidity and water activity were imposed on the samples, to cover the conditions of drying, packing and storage of non fat dry milk. Experimental data were reproduced with GAB and BET equations. GAB model fitted better with the adsorption and desorption isotherms than BET model. The adjustment with BET model is adequate only for the water activities lower than 0,5. The adsorption isotherms at different temperatures presented a crossing point. This behavior changes the relation between the isosteric adsorption heat and the humidity contents.

Palabras clave: actividad de agua; isotermas de sorción; contenido de humedad; calor isostérico
Keywords: water activity; sorption isotherm; moisture content; isosteric heat

INTRODUCCIÓN

La actividad de agua (a_w) es una propiedad relacionada con las distintas reacciones degenerativas que se producen, en especial con el crecimiento microbiano, por lo que resulta de importancia para predecir la vida útil de los alimentos.

La relación entre el contenido total de humedad y la correspondiente actividad de agua en un intervalo de valores de ésta a una temperatura, se denomina isoterma de adsorción de humedad. Las isotermas de adsorción se utilizan en cuatro grandes áreas del procesado de alimentos: secado, mezcla, envasado y almacenamiento. (Jowitt *et al.*, 1981). Siendo mas ampliamente usadas en el estudio de la primera área mencionada (Fu *et al.*, 2012).

Se ha demostrado que la actividad del agua (a_w) depende de la temperatura en muchos productos. Por tal motivo, resulta de interés realizar las observaciones y comprobaciones a distintas temperaturas, dentro de los rangos habituales de fabricación, uso, transporte y almacenamiento del producto. Se realizaron los trabajos a las temperaturas de 15°C, 25°C y 40°C.

La adsorción ocurre inicialmente por formación de una monocapa de agua alrededor de los enlaces iónicos de la superficie del producto seguida de una adsorción en multicapas mediante enlaces débiles, captación de agua en los poros y espacios capilares, y por disolución de solutos. Finalmente, para muy altos contenidos de agua, hay un atrapamiento mecánico de la misma. Estas fases pueden solaparse y difieren entre los distintos tipos de alimentos, dependiendo de su composición y estructura (Troller & Christian, 1978). La obtención y modelado de las isotermas, es de suma importancia para el análisis de las condiciones óptimas de secado, la elección de materiales de envasado, condiciones de almacenamiento y para predecir la vida útil de un producto (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2007).

En forma experimental se pudo establecer la relación entre el contenido de humedad de la leche en polvo descremada con su actividad de agua (a_w). En función del fenómeno de hidratación mencionado se emplearon las ecuaciones de BET (Brunauer, Emmett y Teller), (Adamson & Gast, 1997) y de GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer) (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000), para comparar su comportamiento e interpretar los resultados. Estos modelos fueron seleccionados por ser ampliamente difundidos y aplicados en los distintos trabajos sobre el tema que aparecen en la literatura, teniendo en cuenta la adaptación que presentan para los distintos alimentos.

A partir de las isotermas de adsorción y desorción obtenidas a 15°C, 25°C y 40°C, se calculó el calor isostérico neto y el calor total de sorción de agua para ambos casos.

El calor isostérico de adsorción es de suma importancia en los fenómenos de adsorción y desorción, ya que resulta indicativo de la energía necesaria para vencer las fuerzas moleculares entre el agua y la superficie del alimento (desorción) y para que el agua se ligue a la superficie del sólido en el caso contrario (adsorción). En la práctica, el calor isostérico de adsorción es importante para el modelado de varios procesos de la industria alimenticia y el almacenamiento de alimentos. Se utiliza para estimar requerimientos de energía en la deshidratación ya que provee información importante sobre el estado del agua libre o ligada en las superficies de los componentes del alimento. El calor isostérico neto de adsorción se determinó con una ecuación derivada de la ecuación de Clausius Clapeyron, aplicada en alimentos:

$$q_{st} = -R \times \frac{d \ln a_w}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1)$$

$$q_{st} = Q_s - \Delta H_v \quad (2)$$

Donde:

q_{st} : calor isostérico neto de sorción a contenido de humedad constante

Q_s : Calor de sorción total

ΔH_v : Calor latente de vaporización

R: constante universal de los gases

T: temperatura absoluta

El efecto de la temperatura es muy importante debido a que los alimentos no son mezclas ideales y afecta la a_w a humedad constante. En el trabajo realizado se determina el calor isostérico de adsorción para diferentes contenidos de agua.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon muestras de leche en polvo descremada comerciales de primera marca (Leche descremada Swelty, Nestlé, Argentina, Tabla 1) trabajándose del siguiente modo:

Para la adsorción, se desecaron las muestras a 100°C durante 90 minutos (AOAC, 1997), y posteriormente se colocaron en una cabina a humedad relativa de saturación durante un lapso de tiempo variable, a efectos de obtener muestras con valores crecientes de humedad. A continuación las muestras se colocaron en un equipo Aqualab 3TE, para determinar su actividad de agua por la técnica del punto de rocío. El contenido de humedad se midió en forma gravimétrica.

Tabla 1: Composición aproximada de la leche en polvo descremada

Composición Aproximada	Unidad	Por 100 cm ³ (*)
Valor Energético	Kcal/KJ	36/151
Carbohidratos	g	5,2
Proteínas	g	3,5
Grasas totales	g	0
Sodio	mg	48
Vitamina A	µg	36
Vitamina D	µg	0,23
Calcio	mg	125
Fósforo	mg	100

(*) Producto listo para consumo.

Para la desorción, se reconstituyó el producto de origen, se fraccionó en muestras de 3 ml, se pesaron y se secaron en estufa a temperatura controlada de 90°C y tiempos variables, midiendo simultáneamente la actividad de agua de las mismas en el Aqualab, y, por diferencia de peso el contenido de humedad del producto.

Se utilizaron dos modelos para correlacionar los datos experimentales: Modelo de GAB (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000) y el Modelo de BET (Adamson & Gast, 1997) según las ecuaciones que se detallan a continuación:

Modelo de BET

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)} \quad (3)$$

Donde:

X: contenido de humedad, Kg agua/Kg masa seca

X_m : Contenido de humedad de monocapa
C: constante característica del material, relacionada con el calor de sorción.
 a_w : actividad de agua

Modelo de GAB

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot k \cdot a_w)} \quad (4)$$

Donde:

X: contenido de humedad, Kg agua/ Kg masa seca

X_m : Contenido de humedad de monocapa

C: constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa.

K: factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa.

a_w : actividad de agua

De cada uno de los modelos se evaluó el grado de ajuste a través de R^2 y de χ^2 . Este último está definido como la distancia entre el valor observado y el valor estimado de la variable endógena y se debe tratar que sea mínima para cada observación (AOAC, 1997).

El modelo matemático que mejor se ajuste a los datos obtenidos de forma experimental será aquel que posea un R^2 elevado (tendiente a 1) y un χ^2 (Chi - Cuadrado) mínimo y tendiente a 0.

El Test Chi - Cuadrado puede utilizarse para determinar la calidad del ajuste:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(\text{observada}_i - \text{teórica}_i)^2}{\text{teórica}_i} \quad (5)$$

Si $\chi^2 = 0$, las mediciones observadas y esperadas concuerdan exactamente, mientras que si $\chi^2 > 0$ habrá errores. A valores mayores de χ^2 , mayores serán las discrepancias entre los valores observados y los calculados. Cuanto más se aproxima a cero el valor de chi-cuadrado, más ajustadas están ambas distribuciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo a las experiencias realizadas, se comprobaron diferencias de comportamiento entre la adsorción y la desorción (Figs.1 a 8).

Las curvas de adsorción presentan un crecimiento muy lento hasta $a_w = 0,35$. Luego, aparece un marcado crecimiento de la pendiente de la curva entre 0,35 y 0,7 correspondiente a un contenido de humedad del 10%. (Figs. 1 a 3).

Este valor podría corresponder al agua ligada como monocapa. Sin embargo, el modelado con BET y GAB no dan cuenta de este fenómeno, ya que estos reproducen bien curvas con forma sigmoidea que nacen desde coordenadas nulas, es decir, si bien dan una buena predicción general, se adaptan mejor a isotermas de productos con baja proporción de sólidos solubles, que no es el caso de la leche en polvo por la presencia de lactosa. Por este motivo, la explicación podría buscarse, también, en algún cambio químico ó físico que experimentan los hidratos de carbono y/o proteínas que componen la muestra (posibilidad de cristalización de la lactosa). Esta manifestación en las curvas también apareció en otro trabajo con harina de maíz (Gálvez *et al.*, 2006).

Más adelante, se observa un crecimiento más rápido, correspondiente a la formación de multicapas y/o atrapamiento de agua dentro de las cadenas proteicas. Las isotermas de las tres temperaturas ensayadas, presenta un punto de entrecruzamiento para $a_w = 0,5$ (fig. 4). Por debajo de este valor, el contenido de humedad crece al aumentar la temperatura. Un efecto inverso aparece en la literatura para la leche entera (Lin *et al.*, 2005). La forma de las curvas se parecen a las observadas en otros trabajos (Shrestha *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2005) en los cuales se estudiaron leche en polvo entera y leche en polvo descremada.

Las formas de las curvas de adsorción y desorción son similares, pero se observa histéresis para actividades de agua superiores a 0,5, valor por encima del cual la actividad de agua es menor para la desorción (Fig. 9).

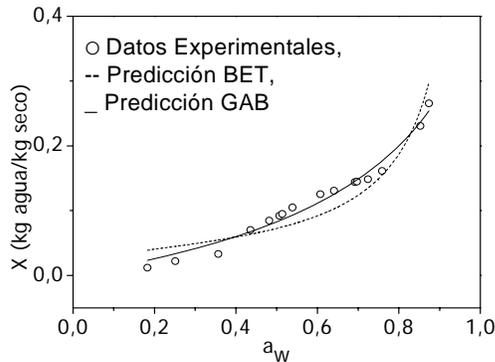


Fig. 1: Isoterma de Adsorción a 25°C.

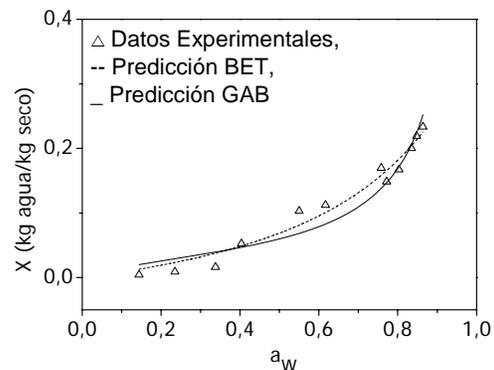


Fig. 2: Isoterma de Adsorción a 15°C.

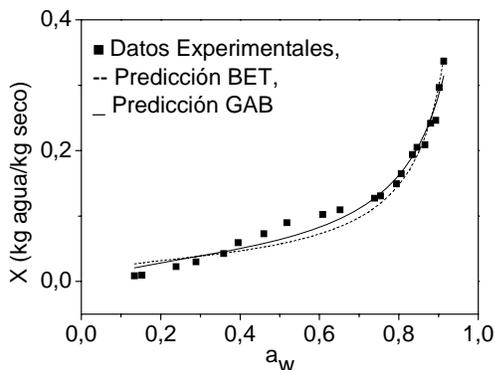


Fig. 3: Isotermas de Adsorción a 40°C.

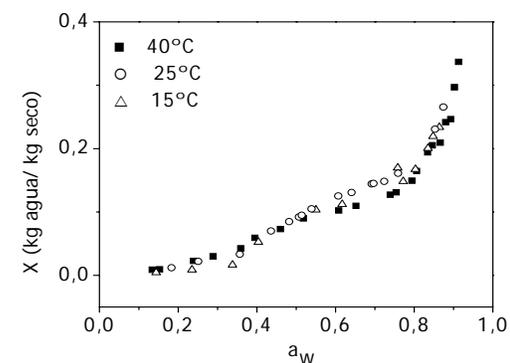


Fig. 4: Isotermas de Adsorción.

La Fig. 9 muestra dos isotermas obtenidas a 25°C: una de adsorción y una de desorción. Se observa una marcada histéresis para actividades de agua superiores a 0,5. Evidentemente, hay una gran diferencia entre los contenidos de humedad en la hidratación del polvo y la deshidratación de la leche reconstituida. En este caso, es mayor la cantidad de agua atrapada que no participa en la presión de vapor del agua del alimento. Esto puede deberse a la captación de agua en los espacios capilares, a la disolución de la lactosa y/o al atrapamiento mecánico en los intersticios de las moléculas de caseína, fenómenos que no logran completarse cuando se realiza una humidificación progresiva como en el caso de la isoterma de adsorción.

Modelado

Para la adsorción, si bien los dos modelos, a las distintas temperaturas, ajustan satisfactoriamente los datos, con un $R^2 > 0,85$, el que muestra mejor concordancia con los datos es el de GAB ($R^2 = 0,96-0,97$). Adicionalmente los χ^2

ajustados, son pequeños. En la desorción (Fig. 5 a 8), resulta que también el modelo GAB es el más apropiado para las distintas temperaturas ($R^2 \geq 0,89$), observándose en la Tabla 2 que el modelo de BET no ajusta los datos en su totalidad para 25°C y 40°C ($R^2 < 0,75$) y es inconsistente para la isoterma de desorción obtenida a 15°C.

Tabla 2: Valores de las constantes obtenidas para cada modelo de la isoterma de adsorción correspondiente

Isotermas de Adsorción			
	15°C	25°C	40°C
Modelo de GAB			
C	0,75166	1,29971	5,74693
K	0,74477	0,79523	0,96054
X_m	0,1397	0,10392	0,03961
R²	0,97366	0,96297	0,9789
χ²	2,42847E-4	1,66718E-4	1,93168E-4
Modelo BET			
X_m	0,03526	0,03782	0,02989
C	5,58353	23,93121	22,51714
R²	0,93119	0,88258	0,96551
χ²	4,75736E-4	5,28634E-4	3,1575E-4

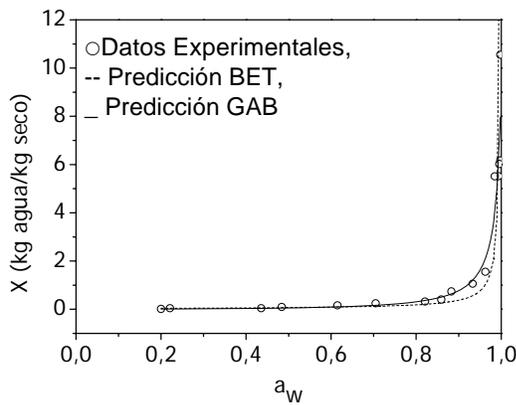


Fig. 5: Isothermas de Desorción a 25°C.

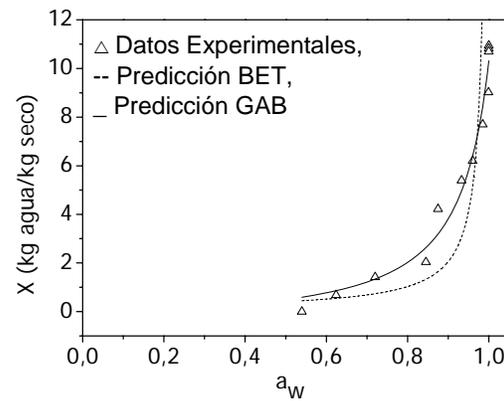


Fig. 6: Isothermas de Desorción a 15°C

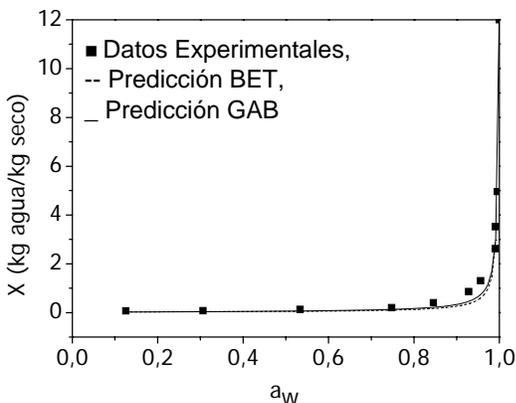


Fig. 7: Isothermas de Desorción a 40°C.

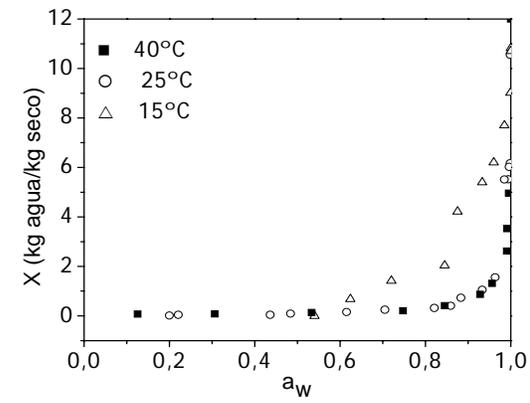


Fig. 8: Isothermas de Desorción.

Para el cálculo del calor isostérico se utilizó la ecuación de Clausius Clayperon. Se graficó $-\ln(a_w)$ frente a $1/T$ para valores fijos de humedad. Se realizó un ajuste lineal de las rectas y de la pendiente se obtuvo el calor isostérico neto de sorción (q_{st}) para cada valor de la humedad.

Si se grafica el calor de sorción obtenido, Q_{st} , para la adsorción (Fig. 10), con respecto al contenido de humedad, se encuentra que aumenta hasta un contenido de humedad próximo al 10 %, y luego disminuye. Precisamente en este valor de contenido de humedad es donde aparece el punto de entrecruzamiento de las isotermas a distintas temperaturas (Fig. 4). Para saber si este punto corresponde a la formación de una monocapa o bien a un cambio físico-químico en la lactosa, serán necesarios futuros estudios. Con respecto al calor de sorción para la desorción (Fig. 11), se observa la misma tendencia que la anterior, en el mismo rango de humedades.

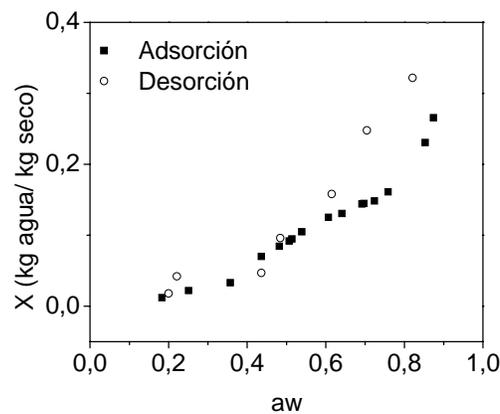


Fig. 9: Isotermas a 25°C.

Algunos estudios han reportado puntos de entrecruzamiento en función de la temperatura en actividades de agua por encima de 0.7 para productos con altos contenidos de azúcar (Bronlund & Paterson, 2004) como es el caso de frutas, las que se explican por un aumento en la solubilidad de azúcares motivadas por el aumento de temperatura (Soto & Candelas, 2007).

Tabla 3: Valores de las constantes obtenidas de cada modelo para las isotermas de desorción a las tres temperaturas.

Isotermas de Desorción			
	15°C	25°C	40°C
Modelo de GAB			
C	0,50153	0,23728	0,0348
K	0,9254	0,98669	9,87338
X_m	0,89302	0,12937	0,99722
R²	0,96891	0,89995	0,98626
χ²	0,52495	1,0568	0,1762
Modelo BET			
X_m	0,206	0,01845	0,02633
C	4,01087E15	4,49652E11	7,43776E15
R²	-532,6289(*)	0,73187	0,94435
χ²	5550,2626(**)	2,83211	0,16342

(*) Inconsistencia, valor negativo de R² extremadamente alto

(**) La prueba chi-cuadrado no encontró significado en la dependencia entre X_m y C para el modelo BET a 15°C.

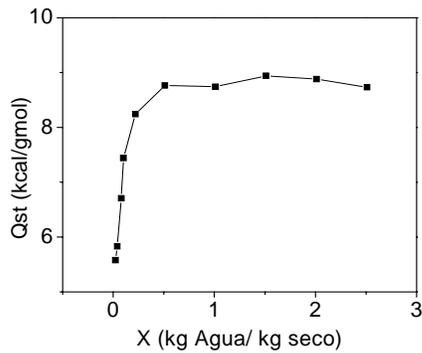


Fig. 10: Calor isostérico, obtenido con las isotermas de adsorción

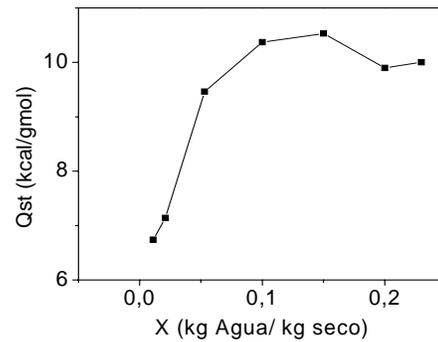


Fig. 11: Calor isostérico, obtenido con las isotermas de desorción

Por lo expuesto, se observa que los datos experimentales ajustan mejor con el modelo de GAB en comparación con el de BET para ambos casos.

El modelo de GAB es una extensión del modelo BET para multicapas. Este último considera que solamente participan dos calores de adsorción: el de la monocapa sobre el sólido, y el de la multicapa en la cual el agua condensa. Entonces, el calor de adsorción es igual al calor de vaporización del agua. El modelo GAB, en cambio, permite la variación del calor de adsorción en las distintas capas que participan de la multicapa y, por lo tanto, se ajusta más a la realidad.

Las isotermas de adsorción presentan un punto de entrecruzamiento para un contenido de humedad del 10%.

El calor isostérico de adsorción, graficado en función del contenido de humedad, X, crece hasta que X se hace próximo al 10%, permaneciendo, luego (Fig. 10 y Fig. 11), en un valor constante, tanto para la adsorción como para la desorción. Precisamente, cuando X vale 10 % es cuando las isotermas de adsorción y desorción se entrecruzan (Fig. 4 y Fig. 8).

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de este estudio, se puede concluir que el modelo GAB modela correctamente los resultados experimentales, no así el modelo BET, que no ajusta bien para actividades de agua mayores que 0,5.

Los valores de actividad de agua obtenidos dentro de los rangos de utilidad del producto, son seguros en cuanto al deterioro microbiano y al mantenimiento de su estabilidad química.

No debe desestimarse que la exposición del producto en sitios húmedos, pueden afectar la humedad del mismo, de modo que suba rápidamente la actividad de agua a valores que afecten las condiciones de seguridad requeridas.

La determinación de los calores isostéricos de adsorción muestra que el enlace entre los sólidos y el agua es más fuerte en el caso de la leche reconstituida que en el caso de la humidificación progresiva del producto en la cámara de saturación.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue subsidiado por la FICES y la UNSL. M.G. Sustersic es miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Agradecemos al profesor Sergio Ginner sus valiosas sugerencias en el desarrollo del trabajo y en la corrección del texto.

REFERENCIAS

1. Adamson, W. & Gast, A.P. (1997). Physical Chemistry of surfaces, Sixth Edition: John Wiley & Sons, Inc.
2. AOAC-Association of Official Analytical Chemists (1997). Official Method of Analysis. N° 934.06, Arlington, VA.
3. Barbosa-Cánovas, G.V. & Vega-Mercado, H. (2000). Deshidratación de Alimentos: Editorial Acribia S.A.
4. Barbosa-Cánovas, G.V., Fontana, A.J., Schmidt, S.J. & Labuza, T.P. (2007). Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications, Blackwell publishing Ltd.
5. Bronlund, J. & Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *Internacional Dairy Journal*, 14 (3), 247-254.
6. Fu, N., Woo, M.W., Selomulya, C., Chen, X.D., Patel, K., Schuck, P., *et al.* (2012). Drying kinetics of skim milk with 50 wt.% initial solids. *Journal of Food Engineering*, 109, 701-711.
7. Gálvez, A.V., Aravena, E.L. & Mondaca, R.L. (2006). Isotermas de Adsorción en Harina de Maíz. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 26 (4), 821-827.
8. Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.Th., Spiess, W. & Vos, G. (1981). Physical Properties of Foods: Applied Science Publishers, London, U.K.
9. Lin, S.X.Q., Chen, X.D. & Pearce, D.L. (2005). Desorption isotherm of milk powders at elevated temperatures and over a wide range of relative humidity. *Journal of Food Engineering*, 68, 257-264.
11. Shrestha, A.K., Howes, T., Adhikari, B.P. & Bhandari, B.R. (2007). Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *Food Science and Technology*, 40 (9), 1593-1600.
12. Soto, M.J.A. & Candelas, C.M.G. (2007). Isotermas de Sorción a Diferentes Temperaturas para el Higo Variedad Misión. IX Congreso de Ciencia de los Alimentos y V Foro de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Juárez del Estado de Durango. 594-598.
13. Troller, J.A. & Christian, J.H.B. (1978). Water Activity in Food: Academic Press. New York.

