

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE AGUA EN LECHE EN POLVO: II. LECHE ENTERA

WATER ADSORPTION AND DESORPTION ISOTHERMS ON MILK POWDER: II. WHOLE MILK

Edgar M. Soteras¹, Julio Gil¹, Paola Yacanto¹, Silvana Muratona¹, 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
(email: maria.sustersic@gmail.com)

Recibido: 13/08/2013 - Evaluado: 24/10/2013 - Aceptado: 16/12/2013

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar las isotermas de adsorción y desorción de agua sobre leche de vaca en polvo entera. Se realizaron las experiencias a 15, 25 y 40°C, en un rango de humedades y actividades de agua propias de las condiciones habituales en que se desarrollan los procesos de secado, envasado y almacenamiento. Se determinó el calor isostérico de adsorción estudiando la influencia de la temperatura sobre las curvas obtenidas. Los datos experimentales se correlacionaron con el modelo referencial de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB). Tanto para la adsorción como para la desorción se observó un buen ajuste del modelo. Las isotermas presentaron formas muy similares entre sí y se comprobó el fenómeno de histéresis al comparar las isotermas de adsorción con las de desorción.

ABSTRACT

The aim of this research was the determination of adsorption and desorption isotherms of cow whole milk powder. The experiments have been carried out at 15, 25 and 40 °C, in ranges of moisture and water activity characteristic of normal conditions in which the processes of drying, packaging and storage are developed. By studying the influence of the temperature on the experimental plots, the isosteric adsorption heat was determined. Experimental data were correlated to the referential model of Guggenheim, Anderson and Boer (GAB). For both, adsorption and desorption, a good model fit was observed. The isotherms showed very similar shapes between them and, by comparing adsorption and desorption isotherms, the phenomenon of hysteresis was confirmed.

Palabras clave: actividad de agua; isoterma; leche entera; calor isostérico
Keywords: water activity; isotherm; whole milk; isosteric heat

INTRODUCCIÓN

La leche en polvo forma parte de un importante grupo de alimentos deshidratados, donde la calidad durante el almacenamiento puede decaer por cambios generados por el crecimiento microbiano y con reacciones enzimáticas, no enzimáticas y oxidativas. En este tipo de productos, la lactosa está presente en estado amorfo, no cristalino y metaestable. En estas condiciones, la lactosa tiende a adsorber humedad. Esto resulta en una plastificación de la misma, lo que incrementa la movilidad molecular y se puede traducir en una transición al estado cristalino. Esta situación puede acelerar los cambios degenerativos (Jouppila & Roos, 1994).

La actividad de agua (a_w) es una propiedad relacionada con los distintos aspectos mencionados en el párrafo anterior. Al relacionar el contenido de humedad y la correspondiente actividad de agua a una temperatura, se obtiene la isoterma de adsorción de humedad. Las isotermas de adsorción se utilizan en cuatro grandes áreas del procesamiento de alimentos: secado, mezcla, envasado y almacenamiento (Jowitt *et al.*, 1981; Gálvez *et al.*, 2006; Djendoubi *et al.*, 2012) y su utilidad más extensa se relaciona con la primera área mencionada (Fu *et al.*, 2012).

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; Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000). 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).

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 las experiencias para obtener las isotermas de sorción a las temperaturas de 15°C, 25°C y 40°C.

El conocimiento de la dependencia de la temperatura sobre el fenómeno de sorción proporciona información valiosa acerca de los cambios relacionados con la energía del sistema. Generalmente la mayor adsorción se puede apreciar a bajas temperaturas. Un cambio en la temperatura puede modificar la disociación de agua. Los alimentos ricos en sólidos solubles exhiben efectos antagónicos debido a los cambios de temperatura a altos valores de a_w (>0.8), debido al aumento de su solubilidad en agua (Rao *et al.*, 2005).

El calor isostérico 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.

La aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron en las presiones de equilibrio isostéricas a diferentes temperaturas es un procedimiento ampliamente usado para el cálculo del calor isostérico neto de sorción:

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

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

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 en diferentes alimentos deshidratados muestra que el contenido de humedad de la monocapa disminuye con el aumento de la temperatura. Este comportamiento es generalmente atribuible a la reducción en el número de sitios activos debido a cambios químicos y físicos inducidos por la temperatura. El grado de disminución del contenido de agua, por lo tanto, dependerá de la naturaleza del alimento. La existencia de pasos irreversibles (histéresis) se manifiesta a través de diversos comportamientos durante los procesos de adsorción y desorción. El calor isostérico de desorción será usualmente mayor en magnitud que el de adsorción. La magnitud precisa de los calores de sorción no se puede determinar con certeza. El conocimiento de un límite superior para el calor de sorción isostérico permite la evaluación de los procesos de secado en un análisis del caso más desfavorable. Utilizando el calor isostérico de desorción en el diseño y evaluación de equipo de secado, se obtendrá el requerimiento de energía y el tiempo de secado más alto posible, lo que está a favor de un mayor rendimiento y menor gasto de energía (Rao *et al.*, 2005).

Junto a los fenómenos mencionados se considera de suma importancia para las reacciones degenerativas del alimento el fenómeno de histéresis debido a la irreversibilidad que se produce durante la adsorción y desorción comprobado para leche descremada por este grupo de trabajo (Gil *et al.*, 2013).

El objetivo de este trabajo fue determinar las isotermas de adsorción y desorción de leche entera en polvo, verificar la influencia de la temperatura sobre las curvas de adsorción y desorción obtenidas por la aplicación de un modelo de referencia, y establecer el calor isostérico de sorción a partir de los resultados experimentales y de la ecuación idealizada de Clausius-Clapeyron.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon muestras de leche entera en polvo (de vaca) de primera marca comercial (La Serenísima, Lote 009 12:41 23-010, según composición de Tabla 1) trabajándose del siguiente modo:

Tabla 1: Composición aproximada de la leche en polvo entera

Composición Aproximada	Unidad	Por 100 cm ³ (*)
Valor Energético	Kcal/KJ	64/267
Carbohidratos	G	4,9
Proteínas	G	3,4
Grasas totales	G	3,4
Sodio	mg	48
Vitamina A	µg	67
Vitamina D	µg	1
Calcio	mg	117

(*) Producto reconstituido listo para consumo, según dato de fabricante.

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 se midió a_w en un equipo Aqualab 3TE, Decagon, para determinar su actividad de agua por la técnica del punto de rocío. El contenido de humedad se midió en forma gravimétrica.

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 85 °C y tiempos variables, midiendo simultáneamente la actividad de agua de las mismas en el Aqualab 3TE, Decagon, y por diferencia de peso el contenido de humedad del producto.

Las experiencias en la obtención de las isothermas se realizaron por triplicado.

Mediante las determinaciones experimentales se establece la relación entre el contenido de humedad de la leche en polvo entera con su actividad de agua (a_w) en los fenómenos de adsorción y desorción, correlacionando su comportamiento con el modelo de GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer), (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000), para comparar su comportamiento e interpretar los resultados. Este modelo fue seleccionado por ser ampliamente difundido y aplicado en los distintos trabajos sobre el tema que aparecen en la literatura, teniendo en cuenta la adaptación que presentan para los distintos alimentos y además corroborados en experiencias anteriores para la leche descremada por el grupo de investigación (Gil *et al.*, 2013; Yacanto *et al.*, 2012).

Modelo de GAB

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

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

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.

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

Del modelo se obtuvieron los parámetros X_m , C y k y se evaluó el grado de ajuste a través del coeficiente de correlación R^2 y el valor chi-cuadrado χ^2 . Este último está definido como la distancia entre el valor observado (Y_i) y el valor estimado ($f(x_i; \theta)$) de la variable endógena (aquella que se va a predecir o calcular a través del modelo propuesto) elevada al cuadrado y se debe tratar que sea mínima para cada observación (AOAC, 1997). Se utilizó el software OriginPro8 (Nonlinear Curve Fit), en dicho programa el proceso de ajuste no lineal es iterativo y se completa cuando la diferencia entre la reducción de los valores de chi-cuadrado de dos iteraciones sucesivas es menor que un determinado valor de tolerancia (10^{-9}). Cuando el proceso se completa, se dice que el ajuste ha convergido. Como no se tiene la certeza de que el procedimiento iterativo ha llegado a un mínimo absoluto o relativo, se van dando diferentes valores de los parámetros iniciales y observa los resultados. Así si se recibe repetidamente el mismo resultado final, es poco probable que se haya encontrado un mínimo local sino el global.

Éste programa calcula,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \left[Y_i - f(x_i; \hat{\theta}) \right]^2 \quad (4)$$

donde $w_i = 1$.

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

Por otro lado R^2 , que puede tomar valores entre 0 y 1, da idea de la correlación entre las variables dependiente (X) e independiente (a_w), dicha correlación es mayor a medida que R^2 se aproxima a 1.

RESULTADOS Y DISCUSION

Mediante apreciación visual de las graficas (Figs. 1 a 8) se comprobaron diferencias de comportamiento entre la adsorción y la desorción. Como en trabajos anteriores (Gil *et al.*, 2013), tanto en la adsorción como en la desorción, se observa un crecimiento lento hasta actividades de agua de 0,6 - 0,7 y a partir de esa zona un marcado crecimiento de la pendiente. Este comportamiento correspondería a la etapa de agua ligada como monocapa y a la formación de multicapas correspondiente a la presencia de los componentes adsorbentes (como lactosa y proteínas). El crecimiento posterior con un aumento rápido de la pendiente mencionada se considera debido a que el agua esta como "agua libre", que no es influenciada por la presencia de lípidos, considerados como componente no adsorbente (Lin *et al.*, 2005). La forma de las curvas son comparables 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.

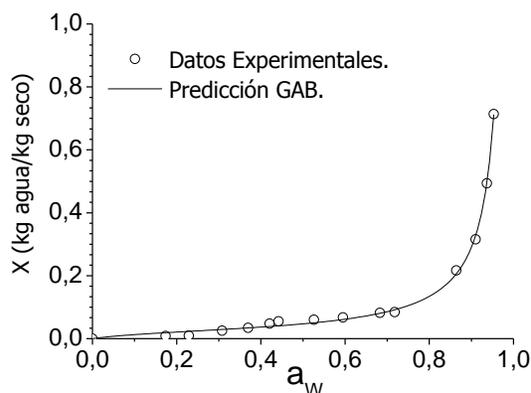


Fig. 1: Isoterma de Adsorción a 25°C.

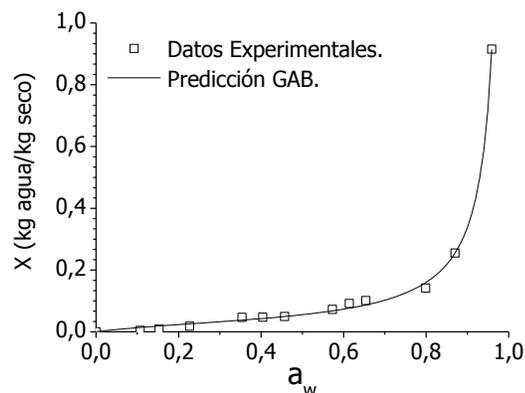


Fig. 2: Isoterma de Adsorción a 15°C.

Las isotermas de adsorción para las tres temperaturas ensayadas, presentaron un punto de entrecruzamiento para a_w entre 0,3 y 0,5 (Fig. 4). Para la desorción este fenómeno se observa entre a_w de 0,5 y 0,6 (Fig. 8), de manera similar a lo observado en el trabajo de Lin *et al.*, 2005 que muestra puntos de entrecruzamiento entre $a_w = 0,28$ y 0,40 para experiencias realizadas en leche entera en polvo a temperaturas de 52,6 a 89,5 °C. Con el incremento de la temperatura se produce un aumento de la solubilidad de la lactosa que se considera como el factor más importante responsable de este entrecruzamiento. Este fenómeno se ha reportado para distintos alimentos que contienen azúcar, caso del damasco reportado por Djendoubi *et al.* (2012).

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 explicaron por un aumento en la solubilidad de azúcares motivadas por el aumento de temperatura (Soto & Candelas, 2007).

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 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. Comportamiento similar se observó en trabajos anteriores (Gil *et al.*, 2013).

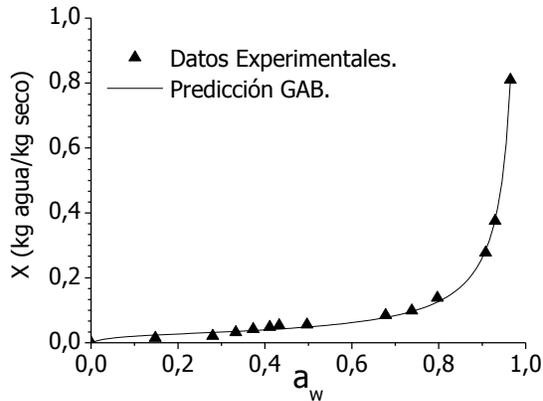


Fig. 3: Isothermas de Adsorción a 40°C.

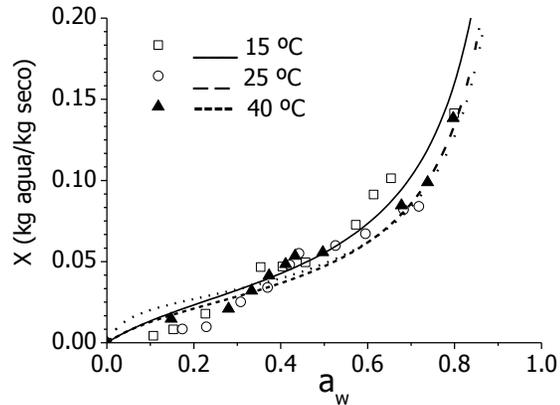


Fig. 4: Isothermas de Adsorción.

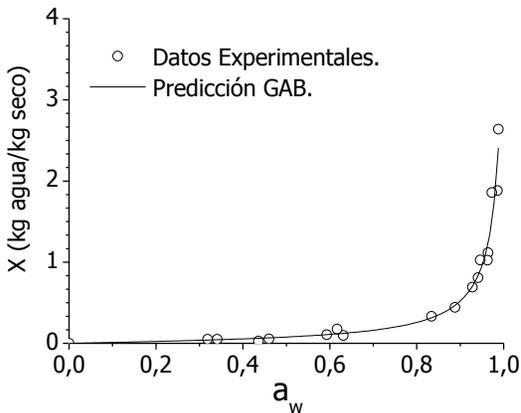


Fig. 5: Isothermas de Desorción a 25°C.

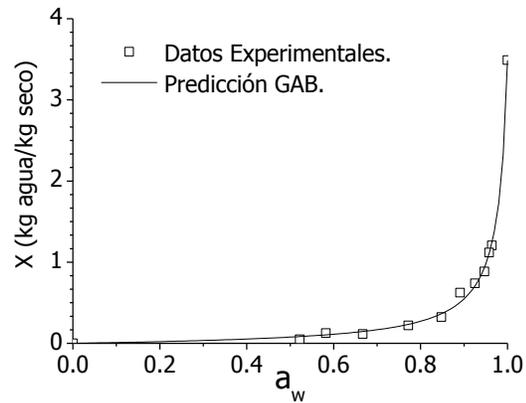


Fig. 6: Isothermas de Desorción a 15°C.

Modelado

Para la adsorción, el modelo GAB, a las distintas temperaturas, ajusta satisfactoriamente los datos, con un $R^2 > 0,99$. Adicionalmente los χ^2 , son pequeños. En la desorción (Fig. 5 a 8), también el modelo es apropiado para las distintas temperaturas ($R^2 \geq 0,95$), observándose en las Tablas 2 y 3 los valores de los distintos parámetros con su correspondiente error estándar y valores R^2 y χ^2 de ajustes.

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.

Tabla 2: Valores de las constantes obtenidas para el modelo GAB de las isotermas de adsorción correspondientes.

Isotermas de Adsorción						
15°C		25°C		40°C		
Modelo de GAB						
	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar
C	5,19682	2,71518	6,70517	3,77411	22,32523	25,31103
K	1,00564	0,00168	1,0102	0,00141	1,00377	8,44486E-4
X_E	0,03278	0,00175	0,02669	9,93722E-4	0,02537	7,07415E-4
R²	0,99811		0,99796		0,99855	
χ²	1,12876E-4		0,87893E-4		0,69289E-4	

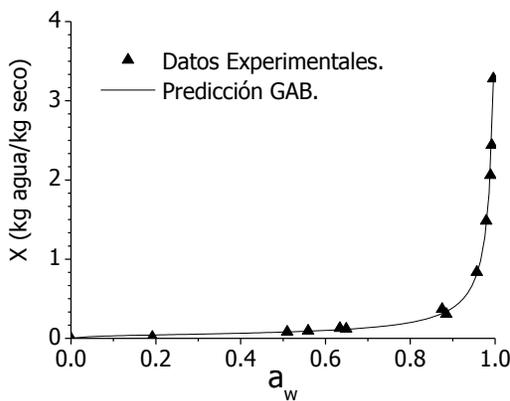


Fig. 7: Isotermas de Desorción a 40°C.

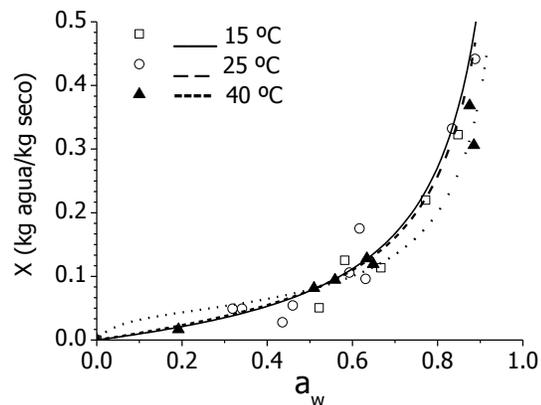


Fig. 8: Isotermas de Desorción.

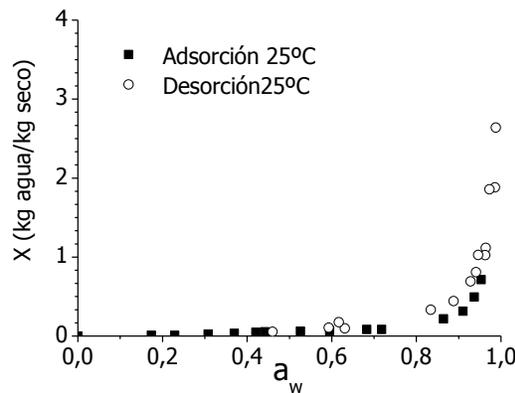


Fig. 9: Isotermas a 25°C.

Si se grafica el calor neto de sorción obtenido, q_{st} , para la adsorción (Fig. 10), con respecto al contenido de humedad, se observa el mayor valor de q_{st} para un contenido de humedad próximo al 5 %, con una posterior disminución. No se cuenta con determinaciones a valores inferiores de humedad por limitaciones en la precisión de la determinación experimental, por lo que no se pueden comparar los valores máximos del calor isostérico para ambos casos.

Tabla 3: Valores de las constantes obtenidas para el modelo GAB de las isotermas de desorción correspondientes.

Isotermas de Desorción						
15°C		25°C		40°C		
	Modelo de GAB					
	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar
C	1,27643	0,90717	1,73394	3,96731	19,31011	77,83848
K	0,97985	8,72942E-4	0,98616	0,00358	0,99101	2,74233E-4
X_m	0,07142	0,00458	0,06277	0,01077	0,04208	0,00118
R²	0,99721		0,95947		0,99856	
χ²	0,03397		0,02454		0,00173	

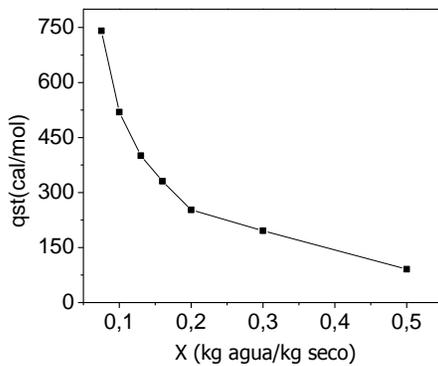


Fig. 10: Calor isostérico para adsorción.

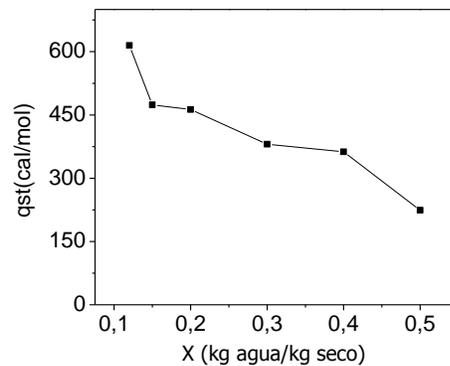


Fig. 11: Calor isostérico para desorción.

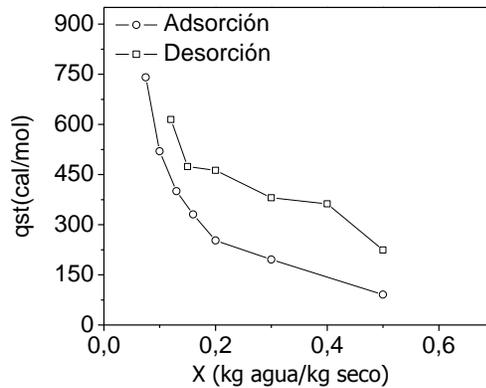


Fig. 12: Calor isostérico en función del contenido de humedad.

Con respecto al calor neto de sorción para la desorción (Fig. 11), se observa la misma tendencia que la anterior, en el mismo rango de humedades. La diferencia entre ambas curvas se puede apreciar en la Figura 12, la misma corresponde a los diferentes mecanismos puestos en juego para el movimiento del agua tanto en la adsorción como en la desorción.

El calor neto de sorción para bajos contenidos de humedad es mayor de lo que indica la teoría (Rao *et al.*, 2005) y también disminuye progresivamente, indicando el cambio gradual del agua ligada como monocapa al agua ligada débilmente formando multicapas, al agua no ligada al sólido (libre) y al agua de relleno de los capilares.

La gráfica de la Figura 12, muestra la declinación característica del calor neto de sorción (qst) con el aumento del contenido de humedad.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de este estudio, se puede concluir que el modelado con GAB se ajusta correctamente con los resultados experimentales.

Se pudo apreciar la presencia del fenómeno de histéresis, efecto de considerable importancia a tener en cuenta en el diseño de embalaje y condiciones de almacenamiento de la leche en polvo.

Las isotermas de sorción para las temperaturas de 15, 25 y 40 °C, presentaron punto de entrecruzamiento en distintos rangos de actividades de agua: adsorción 0,3 - 0,5 y desorción 0,5 - 0,6.

El calor de sorción disminuye rápidamente con el aumento del contenido de humedad de la muestra. El calor de desorción es mayor que el calor de adsorción en el rango de humedades graficadas; esto indica que la energía requerida en el proceso de desorción es mayor que en el proceso de adsorción.

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.

REFERENCIAS

1. AOAC-Association of Official Analytical Chemists (1997). Official Method of Analysis. Nº 934.06, Arlington, VA.
2. Barbosa-Cánovas, G.V., Fontana, A.J., Schmidt, S.J. & Labuza, T.P. (2007). Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications. Blackwell publishing Ltd.
3. Barbosa-Cánovas, G.V. & Vega-Mercado, H. (2000). Deshidratación de Alimentos. Editorial Acribia S.A.
4. Bronlund, J. & Paterson, T. (2004). Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *Internacional Dairy Journal*, 14 (3), 247-254.
5. Djendoubi, M.N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N. & Courtois, F. (2012). Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111, 403-411.
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. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 26 (4), 821-827.
8. Gil, J., Muratona, S., Yacanto, P., Soteras, E.M., Abaca, C. & Sustersic, M. (2013). Water Adsorption and Desorption Isotherms on non-Fat Dry Milk. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4 (1), 51-59.
9. Jouppila, K. & Roos, Y.H. (1994). Water Sorption and Time-Dependent Phenomena of Milk Powder. *Journal of Dairy Science*, 77 (7), 1798-1808.

10. 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.*
11. 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.
12. Rao, M.A., Datta, A.K. & Rizvi, S.H. (2005). *Engineering Properties of Foods, Third Edition. Published by CRC Press Taylor & Francis Group. pp. 239-326.*
13. 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.
14. 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.
15. Troller, J.A. & Christian, J.H.B. (1978). *Water Activity in Food: Academic Press. New York.*
16. Yacanto, P., Soteras, E., Gil, J., Muratona, S., Esquenoni, S., Abaca, C., *et al.* (2012). Isotermas de adsorción y desorción de agua en leche en polvo entera. (Influencia de la temperatura). XIX Congreso Argentino de Química. AQA oct. 2012. Mar del Plata, Argentina. (40) 1-4.