

DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN DE PASTAS LIBRES DE GLUTEN

Virginia Judit Larrosa^{1,2}, Gabriel Lorenzo^{1,3}, Noemí Elisabet Zaritzky^{1,3}, Alicia Califano¹

1. RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente y modelar las isotermas de sorción de humedad de pastas libre de gluten (LG) a diferentes temperaturas. El estudio de sorción se realizó sobre una pasta LG, tipo espagueti, utilizando una formulación previamente optimizada (6.6 % de proteína, 35.96 % de agua, 41.10 % de almidón de maíz, 10.27 % harina de maíz, 2.50 % de mezcla de gomas, 1.06 % de sal y 2.51 % de aceite). Se determinaron las isotermas de sorción de las pastas LG a 25 y 40 °C, utilizando la técnica gravimétrica por el método estático, para lo cual se usaron soluciones salinas saturadas de actividad de agua (a_w) conocida cubriendo un rango entre 0.20 y 0.92. Se utilizó un equipo AquaLab serie 3 (Decagon Devices Inc., USA). Las isotermas de sorción fueron descritas por los modelos GAB, Henderson y Oswin. El modelo de Oswin fue el que presentó un mejor ajuste a los datos experimentales. Los valores obtenidos correspondientes a la humedad de la monocapa fueron 0.086 g de agua/g de masa seca y 0.080 g de agua/g de masa seca a 25 °C y 40 °C, respectivamente. Se evidenció una disminución de la humedad de equilibrio cuando la temperatura de la isoterma aumentaba, a una a_w constante. El modelo de Oswin modificado por Cheng Chia y Morey (1989), permitió tener en cuenta el efecto de la temperatura en el equilibrio presentando un ajuste satisfactorio ($R^2=0.84$) de los datos experimentales. El mismo fue utilizado para predecir las humedades de equilibrio en distintas condiciones de secado de pasta libre de gluten.

CONTACTO: Virginia Judit Larrosa larrosa_v@hotmail.com

1. CIDCA, CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 116, La Plata (1900), Argentina.

2. Facultad de Bromatología, UNER.

3. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

2. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades de sorción de los alimentos se realiza a través de las isothermas de sorción de agua, que relacionan el contenido de humedad de equilibrio por unidad de masa en base seca frente a la actividad de agua (a_w) a una temperatura dada siendo una buena herramienta termodinámica para la predicción de las interacciones entre los componentes del alimento y el agua (Chirife y Buera, 1994). Además, son importantes para predecir los cambios en la estabilidad de los alimentos y en la elección adecuada del material de empaque (Zhang y col., 1996). A su vez la actividad de agua (a_w) es un parámetro que indica la disponibilidad de agua en un alimento para que existan reacciones químicas, bioquímicas (p.e. oxidación de lípidos, reacciones enzimáticas, reacción de Maillard) y desarrollo microbiano (Comaposada y col., 2000). Por esto a_w es un parámetro muy usado como indicador para predecir la vida útil de un alimento. Las isothermas se denominan de adsorción o desorción, dependiendo si se parte de una muestra húmeda o seca, así se pueden obtener dos curvas diferentes de un mismo producto. Cuando la pasta está en contacto con el aire a temperatura constante y humedad relativa, gana o pierde agua. Este fenómeno constituye la base para la determinación de las isothermas de sorción de humedad. Existen varias ecuaciones, empíricas y semiempíricas, que se han propuesto para correlacionar datos experimentales del contenido de humedad de equilibrio con la actividad de agua de un alimento, proporcionando resultados satisfactorios en ciertos rangos de actividad de agua, siendo muy útiles para la conservación de los productos alimenticios. Las curvas de sorción expresan los estados de equilibrio higroscópico de un determinado producto. Su determinación constituye una etapa indispensable para una mejor comprensión de los problemas vinculados a la modelización de los procesos de secado y permiten obtener información de la estabilidad del producto después de secado (Bilali y col., 2001). El objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente y modelar las isothermas de sorción de humedad de pastas libre de gluten a diferentes temperaturas y humedades relativas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

PREPARACIÓN DE LAS PASTAS LIBRES DE GLUTEN

El estudio de sorción se realizó sobre una pasta libre de gluten (LG), tipo espagueti, utilizando una formulación previamente optimizada (6.6% de proteína, 35.96%

de agua, 41.10 % de almidón de maíz, 10.27 % harina de maíz, 2.50 % de mezcla de gomas, 1.06 % de sal y 2.51 % de aceite).

OBTENCIÓN Y MODELADO DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las isotermas de sorción de las pastas LG se realizaron a dos temperaturas 25 °C y 40 °C, utilizando la técnica gravimétrica por el método estático, para lo cual se usaron soluciones salinas saturadas de actividad de agua cubriendo un rango de actividad de agua (a_w) entre 0.20 y 0.92. (Tabla 1).

Cada recipiente que contenía la muestra y la sal saturada fue cerrado herméticamente y colocado en una estufa de temperatura controlada. A los contenedores que contenían humedades relativas mayor a 55 % se les colocó Timol en un recipiente pequeño, para evitar el desarrollo microbiano, especialmente el enmohecimiento. Se controló el peso de las muestras cada 7 días, hasta llegar a peso constante (condición de equilibrio). El ensayo se realizó por duplicado para cada temperatura.

El contenido de humedad de equilibrio de las muestras se determinó, siguiendo el método 44-40 AACC (1984) y la actividad de agua de cada muestra y de las sales saturadas fue controlada usando un equipo AquaLab Series 3 (Pullman, Estados Unidos).

MODELADO DE LAS ISOTERMAS DE SORCIÓN

Los datos experimentales se modelaron matemáticamente, con los modelos más utilizados en el área de alimentos como son GAB, Oswin y Henderson (Chirife y Iglesias, 1978).

La eficacia del ajuste de los modelos presentados se evaluó por medio del coeficiente de correlación lineal (R^2), χ^2 (chi-cuadrado) y por el porcentaje de error medio relativo (%E).

$$E_{(\%)} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_e - X_p|}{X_e} \quad (1)$$

siendo X_e es el contenido de humedad experimental (g agua/ g masa seca); X_p es el contenido de humedad predicho a partir de cada modelo (g agua/g masa seca); y n es el número de observaciones.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los modelos disponibles en la literatura para describir la humedad de isoterma de sorción se pueden dividir en varias categorías: modelos cinéticos sobre la base de una monocapa (modelo MOD-BET), los modelos cinéticos sobre la base de una película de múltiples capas y condensada (modelo de GAB), semi-empírico (modelos Ferro-Fontan, Henderson y Halsey) y los modelos empíricos (modelos Oswin Smith) (Al-Muhtaseb y col. 2004).

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron con algunos de los modelos matemáticos de isotermas más utilizados en el área de alimentos como son GAB, Oswin, y Henderson (Ecuaciones 2, 3 y 4, respectivamente), que ya que han sido utilizados por varios autores para este tipo de alimentos (Andrieu y col., 1985; Lagoudaki y col., 1993; Inazu y col., 2001; De Temmerman y col., 2008).

GAB

$$X_w = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (2)$$

Oswin

$$X_w = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (3)$$

Henderson

$$X_w = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B} \quad (4)$$

donde

a_w : actividad de agua.

X_w : humedad de equilibrio (g de agua/g masa seca).

X_m : humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua (g de agua/g masa seca).

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

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

A y B (Oswin): son constantes del modelo y características para cada alimento.

A y B (Henderson): son parámetros característicos del producto.

Las isothermas obtenidas en este trabajo fueron isothermas de desorción ya que se partió de un alimento húmedo, es decir se produjo una reducción de humedad por parte del mismo. En las figuras 1a y 1b se presentan las curvas experimentales y modeladas a 25 °C y 40 °C, respectivamente, utilizando los modelos propuestos. Ambas figuras representan una forma característica de los alimentos (Iglesias y Chirife, 1982, 1984; Samaniego-Esguerra y col., 1991).

En la Tabla 2 se puede observar que el agua adsorbida a nivel de la monocapa (X_m) corresponde a 0.086 g de agua/g de masa seca y 0.080 g de agua/g de masa seca a 25 °C y 40 °C, respectivamente, para los fideos LG ensayados. Este valor podría explicarse porque la masa LG está compuesta mayormente por hidratos de carbono, los cuales poseen mayor capacidad de retención de agua en la región de bajas humedades relativas (Martinez Navarrete y col., 1998). A su vez, este valor correspondiente a humedad de la monocapa podría ser utilizado como una referencia para el contenido crítico de humedad, a fin de mantener la estabilidad del producto durante su almacenamiento a las temperaturas usadas para la experiencia, por ser mínimas las reacciones de deterioro (Labuza, 1968). Por otra parte, se muestra una leve disminución de X_m al incrementarse la temperatura, lo que puede deberse a la menor disponibilidad de los sitios activos (o enlaces de hidrógeno) en los polímeros de almidón para la unión con el agua (Iglesias y Chirife, 1976). El comportamiento de desorción fue descrito por los tres modelos propuestos (GAB, Henderson y Oswin), siendo el modelo de Oswin el que presentó un mejor ajuste a la medida experimental de las curvas de desorción de la pasta LG, tal como lo refirieron Andrieu y col. (1985) en pastas de trigo.

Con respecto a la temperatura se pudo observar que existió una marcada influencia de este parámetro en el contenido de humedad de equilibrio en casi todo el rango de la actividad de agua estudiada. Se evidencia que la humedad de equilibrio (X_w) disminuye cuando aumenta la temperatura a una actividad de agua (a_w) constante. Fijando una a_w , la humedad de equilibrio fue menor con el aumento de la temperatura, es decir las muestras a 25 °C absorbieron más agua que las muestras a 40 °C lo que indicaría un carácter menos higroscópico de las pastas almacenadas a mayor. Según Lagoudaki y col. (1993) este fenómeno puede ser atribuido a que las moléculas de agua a bajas temperaturas tienen una menor energía cinética, la cual no es suficiente para superar la correspondiente energía de adsorción.

CONTENIDO DE HUMEDAD DE EQUILIBRIO (X_w)

El conocimiento de las propiedades de desorción de los alimentos es de gran importancia en el modelado de la deshidratación de los alimentos. Para tener en cuenta la influencia de la temperatura en el equilibrio higroscópico se empleó el modelo de Oswin modificado por Chen y Morey (1989), que tiene en cuenta la influencia de la temperatura sobre la sorción de vapor de agua por los alimentos. El modelo de Oswin modificado (Ecuación 5) puede expresarse considerando el efecto de la temperatura de la siguiente manera:

$$X_w = (A + B * T) * \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^c \quad (5)$$

donde A, B y C son los parámetros del modelo y T es la temperatura (°C).

Mediante el uso de la Ecuación 5, se realizó el modelado de las humedades de equilibrio (X_w) de las isotermas en función de la actividad de agua y la temperatura, como se muestra en la Figura 2 obteniéndose los valores de los parámetros del modelo A: 0.156 B: -0.003, y C: 0.474 ($R^2=0.84$). Utilizando dichos parámetros regresionados, se pueden predecir humedades de equilibrio (X_w) en distintas condiciones de secado en pasta libres de gluten. Debe recordarse que los valores la humedad relativa (HR) del proceso de secado se convierten a valores de a_w teniendo en cuenta que HR es la relación adimensional de la presión real de vapor del aire a la presión de vapor de saturación ($a_w = HR/100$).

5. CONCLUSIONES

El comportamiento de sorción fue descrito por los modelos GAB, Henderson y Oswin, siendo este último el que presentó un mejor ajuste a los datos experimentales. Los valores correspondientes a la humedad de la monocapa fueron 0.086 g de agua/g de masa seca y 0.080 g de agua/g de masa seca a 25 °C y 40 °C, respectivamente. Se evidenció una disminución de la humedad de equilibrio cuando la temperatura de la isoterma aumentaba, a una a_w constante. El modelo de Oswin modificado por Cheng Chia y Morey (1989), permitió tener en cuenta el efecto de la temperatura en el equilibrio presentando un ajuste satisfactorio ($R^2=0.84$) de los datos experimentales y puede ser utilizado para predecir las humedades de equilibrio en distintas condiciones de secado de pasta libre de gluten.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) y la Universidad Nacional de La Plata (UNLP). También agradecen la colaboración de Ovobrand S.A., Brandsen.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC (American Association of Cereal Chemists). Approved Methods of the AACC, Tenth ed. St Paul, MN, USA. 2000.
- AL-MUHTASEB A, MCMINN W, MAGEE T. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 2004; 61:297-307.
- ANDRIEU J., STAMATOPOULOS A., ZAFIROPOULOS M. Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *Journal of Food Technology*. 1985; 20: 651-657.
- BILALI L., KOUHILA M., BENCHANA M., MOKHLISSE A., BELGHIT A. Experimental study and modelling of isotherms of sorption of humid natural phosphate. *Energy Conversion and Management*. 2001; 42:467-481.
- CHENG CHIA C., MOREY R. Comparison of Four EMC/ERH Equations. *Transactions of the ASAE*. 1989; 32: 983-990.
- CHIRIFE J., BUERA M.P. Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated semi-moist food systems. *Journal of Food Science*. 1994; 59: 921-927.
- CHIRIFE J., IGLESIAS H. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1- a review. *International Journal of Food Science & Technology*. 1978; 13: 159-174.
- COMPOSADA J.; GOU P.; ARNAU J. The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*. 2000; 55(3): 291-295.
- DE TEMMERMAN J., VERBOVEN P., DELCOUR J.A. NICOLAÏ B., H. RAMON Drying model for cylindrical pasta shapes using desorption isotherms. *Journal of Food Engineering*. 2008; 86: 414-421.
- IGLESIAS H.A., CHIRIFE J. BET monolayer values in dehydrated foods and food components. *Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie*. 1976; 9:107-113.
- IGLESIAS H.M., CHIRIFE J. *Handbook of food isotherm*. New York: Academic Press. 1984.
- IGLESIAS H.M., CHIRIFE J. *Handbook of food Isotherms: Water Sorption Parametres for Food Componentes*. New York: Academic Press, New York. 1982.

- INAZU T., Iwasaki K., Furuta T. Effect of Temperature and Relative Humidity on Drying Kinetics of Fresh Japanese Noodle (Udon). *Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie*. 2002; 35:649–655.
- LABUZA T.P. Sorption phenomena in foods. *Food Technology*. 1968; 22(3): 15-24.
- LAGOUDAKI M., Demertzis PG, Kontominas MG. Moisture adsorption behaviour of pasta products. *Lebensmittel, Wissenschaft und Technologie*. 1993; 26: 512-516.
- MARTÍNEZ Navarrete N., Grau A., Chiralt A., FITO P. Termodinámica y cinética de sistemas alimentos entorno. Departamento de tecnología de alimentos escuela técnica superior de ingenieros agrónomos. Universidad politécnica de valencia. 1998.
- SAMANIEGO-ESGUERRA C.M., Boag I.F., Roberston G.L. Comparison of regression methods for fitting the GAB model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. *Journal of Food Engineering*. 1991; 13:113–115.
- XUE-WU Z., Xin L., De-Xiang G., Wei Z., Ren-L W., PEN L. Desorption Isotherms of Some Vegetables. *Journal Science Food Agriculture*. 1996; 70(3): 303-306.

7. TABLAS Y FIGURAS

TABLA 1. Soluciones salinas saturadas y sus respectivas actividades de agua a 25 °C y 40 °C (Andrieu y col., 1985; Labuza y col., 1985)

SAL	ACTIVIDAD DE AGUA (A_w)	
	25 °C	40 °C
Acetato de potasio	0.226	0.206
Cloruro de magnesio	0.332	0.313
Carbonato de potasio	0.438	0.433
Bromuro de sodio	0.573	0.614
Ioduro de sodio	0.689	0.661
Cloruro de sodio	0.753	0.734
Sulfato de amonio	0.802	0.806
Cloruro de potasio	0.843	0.820
Nitrato de potasio	0.923	0.879

TABLA 2. Constantes obtenidas de los Modelos GAB, Oswin y Henderson

MODELOS	CONSTANTES	TEMPERATURAS	
		25 °C	40 °C
GAB	X_m (g agua/g masa seca)	0.086 ± 0.001	0.080 ± 0.002
	C	5.7 ± 2.6	5.8 ± 1.0
	K	0.86 ± 0.01	0.78 ± 0.08
	R^2	0.95	0.96
	χ^2	0.00073	0.00015
	E%	12.6 ± 0.08	6.66 ± 0.03
HENDERSON	A	6.5 ± 1.1	14.86 ± 2.8
	B	1.02 ± 1.01	1.34 ± 0.11
	R^2	0.86	0.94
	χ^2	0.00173	0.00021
	E%	20.6 ± 0.1	8.58 ± 0.07
OSWIN	A	0.13 ± 0.01	0.102 ± 0.004
	B	0.43 ± 0.04	0.43 ± 0.03
	R^2	0.92	0.95
	χ^2	0.00104	0.00015
	E%	9.96 ± 0.06	7.43 ± 0.04

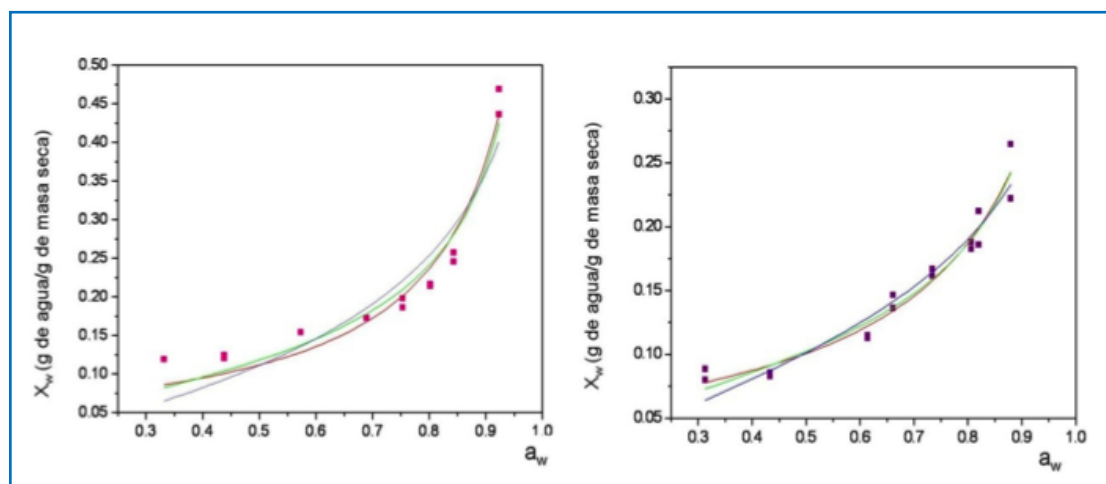


FIGURA 1. Isotherma de desorción para fideos libres de gluten a) 25 °C y b) 40 °C modeladas con los modelos de — GAB, — Henderson y — Oswin; ■ 25°C y ■ 40 °C datos experimentales

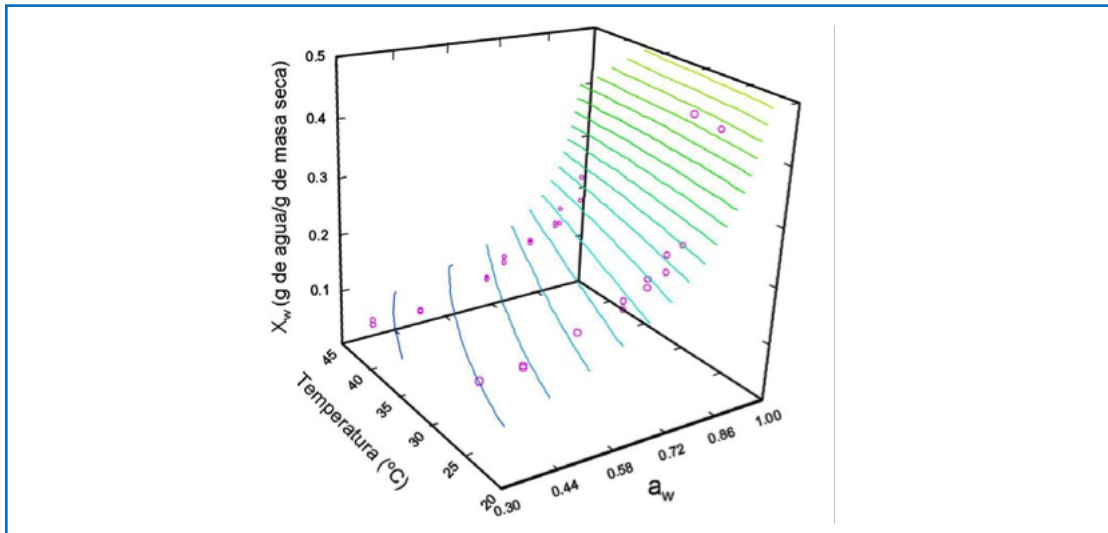


FIGURA 2. Modelado de las humedades de equilibrio X_w (g agua/g masa seca) en función de la actividad de agua y la temperatura