

# CLASE 9.

## Actividad de agua en alimentos e isoterma de sorción

26/05/2025 – Mariana Rodríguez – [marianarod@fing.edu.uy](mailto:marianarod@fing.edu.uy)

# Agenda

- Contenido de humedad
- Actividad de agua
- Factores que afectan la actividad de agua
- Predicción de la  $a_w$
- Concepto de isoterma de sorción de agua
- Tipos de isotermas de sorción
- Factores que afectan las isotermas de sorción
- Histéresis
- Modelado de isotermas de sorción de agua

# Contenido de humedad

- Masa de agua contenida en la muestra de alimento dividida entre la masa total de la muestra de alimento, expresada en %.

$$\text{Humedad (b.h.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{total}}} \times 100$$

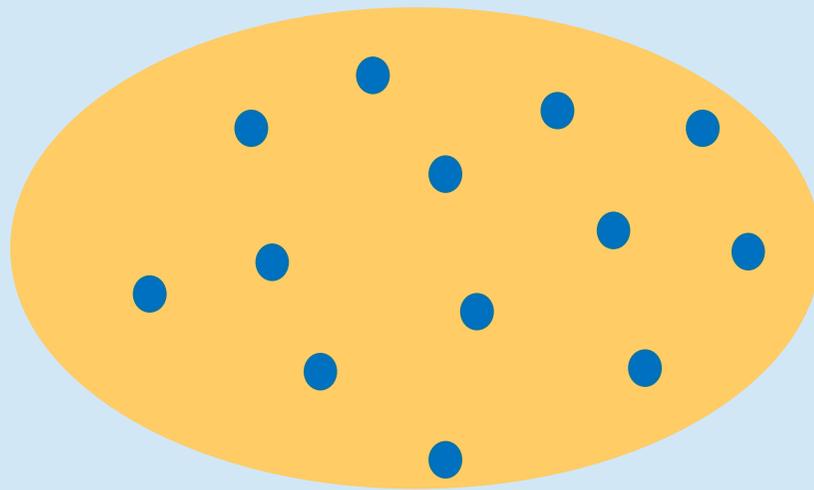


- Masa de agua contenida en la muestra de alimento dividida entre la masa total de la muestra de alimento, expresada en %.

$$\text{Humedad (b.s.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{materia seca}}} \times 100$$



# Contenido de humedad



● Agua = 20 g

■ Materia seca = 80 g

Muestra alimento = 100 g

$$\text{Humedad (b. h.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{total}}} \times 100 = \frac{20}{100} \times 100 = 20\%$$

$$\text{Humedad (b. s.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{materia seca}}} \times 100 = \frac{20}{80} \times 100 = 25\%$$

# Contenido de humedad

**Table 1.6.** Conversion of moisture content on dry basis and wet basis

dry basis (db)	wet basis (wb)
$x_{W,db} = \frac{m_W}{m_{dm}}$	$x_{W,wb} = \frac{m_W}{m_{total}}$
$x_{W,db} = \frac{m_W}{m_{total} - m_W}$	$x_{W,wb} = \frac{m_W}{m_{dm} + m_W}$
division by $m_W$ yields	
$x_{W,db} = \frac{1}{\frac{1}{x_{W,wb}} - 1}$	$x_{W,wb} = \frac{1}{\frac{1}{x_{W,db}} + 1}$
possibilities to present the result	
$x_W$ (db)	$x_W$ (wb)
$x_W$ on dry basis	$x_W$ on wet basis
$x_W$ in g H <sub>2</sub> O/g dry matter	$x_W$ in g H <sub>2</sub> O/g

Figura et al. (2007)

# Contenido de humedad

## EJEMPLO

Una muestra de copos de maíz tiene una humedad (b.s.) de 21,2%. Expresar el contenido de humedad en base húmeda.

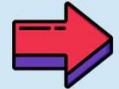
$$\text{Humedad (b. s.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{materia seca}}} \times 100 = 21,2 \text{ g}/100\text{g} = \frac{21,2}{100}$$

$$\text{Humedad (b. h.)} = \frac{\text{Masa}_{\text{agua}}}{\text{Masa}_{\text{materia seca}} + \text{Masa}_{\text{agua}}} \times 100 = \frac{21,2}{100 + 21,2} = 17,5 \text{ g}/100\text{g}$$



En general, cuando hablamos de fenómenos de sorción nos referimos a contenido de humedad en base seca.

# Criterios de equilibrio



EQUILIBRIO TÉRMICO: igualdad de temperaturas.



EQUILIBRIO MECÁNICO: igualdad de presiones.



EQUILIBRIO FISICOQUÍMICO: igualdad de potencial químico ( $\mu$ ).

$\mu$  determina si una sustancia experimentará una reacción química o se difundirá de una parte a otra del sistema.

Si la fase líquida (L) y vapor (V) están en equilibrio:  $\mu_i^L = \mu_i^V$



# Actividad de agua

- La mayoría de los alimentos son sistemas multifase, en los que el agua es un componente muy importante.
- El descriptor termodinámico más frecuentemente utilizado para el agua es la actividad de agua ( $a_w$ ).
- Actividad termodinámica: la relación entre la fugacidad de una sustancia ( $f$ ) y su fugacidad en un estado de conveniencia elegido como estado de referencia ( $f^0$ ), a una temperatura dada.

$$a = \left( \frac{f}{f^0} \right)_T$$

Fugacidad ( $f$ ): tendencia de un componente de escaparse de una solución.

$f$  se puede remplazar por  $p$  si el vapor se comporta como un gas ideal.



Actividad de agua es la relación entre la fugacidad del agua en un sistema ( $f_w$ ) y la fugacidad del agua líquida pura a la misma temperatura ( $f_w^0$ ).

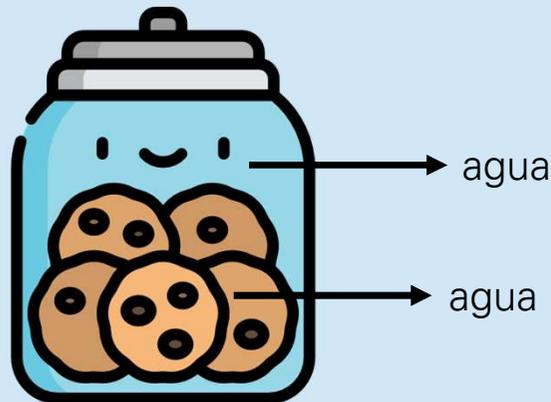
$$a_w = \left( \frac{f_w}{f_w^0} \right)_T$$

Estado de referencia:  
agua líquida pura



# Actividad de agua

- Alimento en recipiente hermético.
- Todos los componentes están en equilibrio.
- Temperatura constante.



$$\mu_w^{alimento} = \mu_w^{vapor}$$



$$a_w = \left( \frac{f_w}{f_w^0} \right)_T$$

$f \approx$  presión parcial de equilibrio ( $P$ )

PARA SISTEMAS EN EQUILIBRIO

$$a_w = \left( \frac{P_w}{P_w^0} \right)_T$$

# Actividad de agua

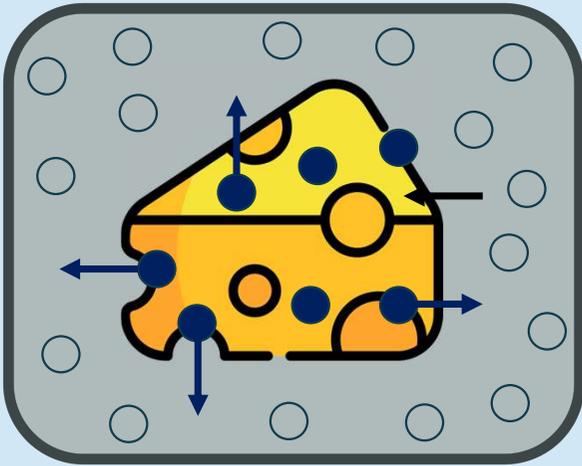
$$a_w = \left( \frac{P_w}{P_w^0} \right)_T$$

Actividad de agua: relación entre la presión parcial de vapor de agua en un sistema ( $P_w$ ) y la presión parcial de vapor de agua pura ( $P_w^0$ ), a la misma temperatura.

$$a_w = \frac{HR}{100}$$

También se puede expresar como la humedad relativa del aire circundante, a la misma temperatura.

# Actividad de agua



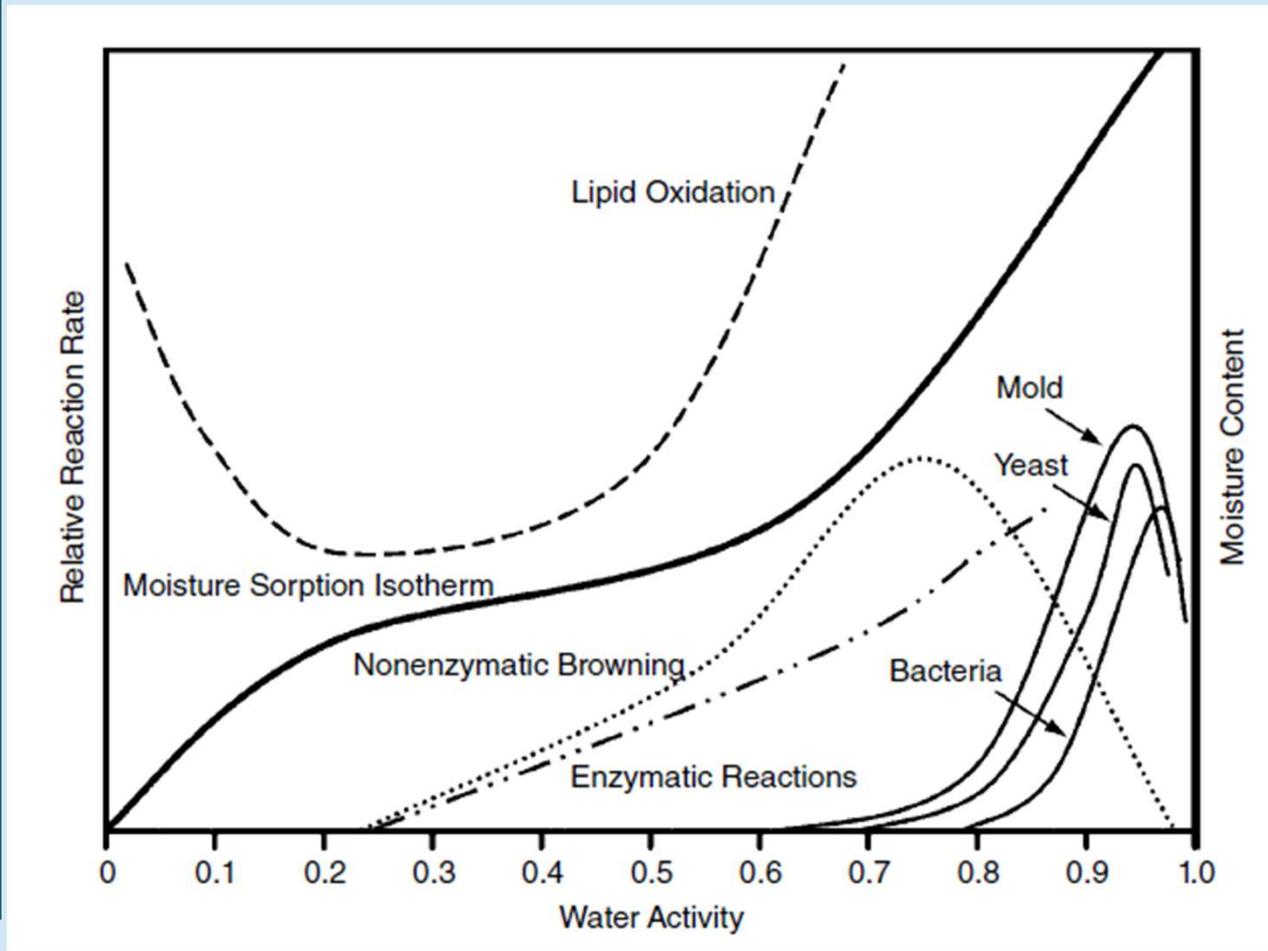
$a_w$  alimento  $>$   $a_w$  aire

- El intercambio dinámico de las moléculas de agua entre el alimento y su entorno de  $a_w$ , resultará en una disminución neta del agua en el alimento hasta igualar su  $\mu_w$  o  $a_w$ .
- Cuando se alcance el equilibrio termodinámico: = número de moléculas de  $H_2O$  entrando y saliendo del alimento.
- $a_w$  puede determinarse midiendo la presión parcial del agua en equilibrio con el alimento.

# $a_w$ y estabilidad de alimentos

- Rol del  $H_2O$  en estabilidad de alimentos: dado por el potencial del  $H_2O$  para contribuir a reacciones físicas, químicas y biológicas de deterioro.
- $a_w$ : mide el estado del agua en los alimentos.
- Uno de los métodos principales de preservación de alimentos se basa en la reducción de la  $a_w$ .

# Rol de $a_w$ en la estabilidad de alimentos



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

## PARDEAMIENTO NO ENZIMÁTICO

- $a_w < 0,2-0,3$ : no ocurre.
- $0,6 < a_w < 0,8$ : vel. máxima.
- $a_w > 0,8$ : desciende.

## OXIDACIÓN LIPÍDICA

- $a_w = 0,2-0,35$ : vel. mínima.
- $a_w < 0,2$ : aumenta.
- $a_w > 0,35$ : aumenta.

## CRECIMIENTO MICROBIANO

- Hongos y levaduras pueden crecer a  $a_w$  mas bajas que las bacterias.

# Factores que afectan $a_w$

- Interacciones con solutos disueltos.
- Fuerzas capilares.
- Formación de puentes de hidrógeno en puntos hidrofílicos del material soluble e insoluble.
- Otras fuerzas de dispersión de largo alcance en soluciones, suspensiones o geles.

# Factores que afectan $a_w$

## Disminución de $a_w$ por interacción con solutos disueltos

- En una solución ideal: 

$$a_w = X_w \quad \text{LEY DE RAOULT}$$

Donde:  $X_w$  es la fracción molar del agua

$$X_w = \frac{n_{agua}}{n_{agua} + n_{soluto}}$$

- En soluciones no ideales:

$$a_w = \gamma_w X_w$$

Donde:  $\gamma_w$  es el coeficiente que corrige desviación de idealidad



Interacciones entre soluto y solvente son iguales a las interacciones entre las moléculas de soluto entre sí y entre las moléculas de solvente entre sí.

# Disminución de $a_w$ por interacción con solutos disueltos

*Tabla 3.1. Coeficiente osmótico, actividad del agua y coeficientes de actividad de distintas disoluciones de sacarosa a 25 °C.*

molalidad	$\phi$	$a_w$	$x_w$	$\gamma$
0.1	1.008	0.9982	0.9982	1.000
0.5	1.041	0.9907	0.9911	0.9996
1.0	1.088	0.9806	0.9823	0.9983
1.4	1.129	0.9719	0.9754	0.9964
2.0	1.189	0.9581	0.9652	0.9926
2.5	1.240	0.9457	0.9569	0.9883
3.0	1.288	0.9328	0.9488	0.9831
3.5	1.334	0.9193	0.9407	0.9773
4.0	1.375	0.9057	0.9328	0.9709
4.5	1.414	0.8917	0.9251	0.9639
5.0	1.450	0.8776	0.9144	0.9566
5.5	1.482	0.8634	0.9099	0.9489
6.0	1.511	0.8493	0.9025	0.9410

A concentraciones diluidas, la solución de sacarosa se aproxima a la idealidad ( $\gamma=1$ ).

Martínez Navarrete et al. (1999).

# Disminución de $a_w$ por interacción con solutos disueltos

EJEMPLO – Predicción de disminución de  $a_w$  usando Ley de Raoult

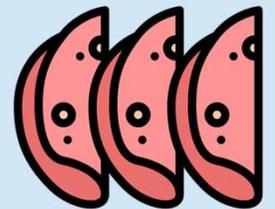
Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h).

Teóricamente, 20 g de glicerol se disuelven en 50 g de agua (PM= 18 g/mol).

Asumiendo idealidad:  $\gamma=1$

$$a_w = \gamma_w X_w = 1 \left( \frac{\frac{50}{18}}{\frac{50}{18} + \frac{20}{92,1}} \right) = 0,927$$

Este cálculo asume que el glicerol no interactúa con los componentes del alimento.



# Disminución de $a_w$ por interacción con solutos disueltos

EJEMPLO – Predicción de disminución de  $a_w$  usando Ley de Raoult

Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h.).

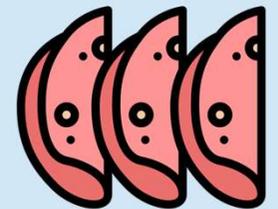
Table 7.2 Moisture sorption data for glycerol (g water/100g glycerol).

$a_w$	m (Adsorption)	m (Desorption)
0.10	5	5
0.20	10	10
0.30	12	12
0.40	18	18
0.50	27	27
0.60	41	27
0.70	64	41
0.80	108	108
0.90	215	215
0.95	625	625

Source: Adapted from Bell and Labuza (2000).

Barbosa-Cánovas et al. (2020)

En el caso particular de las sales, como se pueden disociar en algún grado al disolverse y entonces aumenta el n° de unidades cinéticas y la  $a_w$  desciende más.



$$a_w = 0,915$$

$$a_w = \gamma_w X_w \rightarrow \gamma_w = \frac{a_w}{X_w} = \frac{0,915}{0,927} = 0,987$$

$\gamma < 1$ : desviación de la idealidad.

# Factores que afectan $a_w$

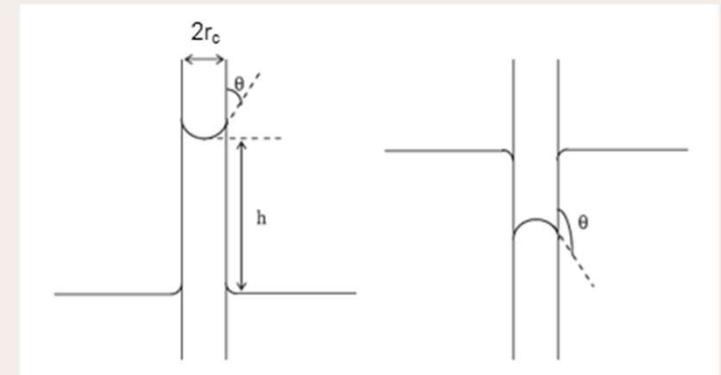
## Fuerzas capilares

- En alimentos porosos, la condensación capilar puede jugar un papel en la depresión de la actividad del agua.
- En teoría de la condensación capilar: volumen de agua retenida se considera como el necesario para llenar los poros o capilares del material.
- Presión de vapor del agua dentro del capilar  $<$  presión de vapor de agua no capilar, porque el menisco acuoso siempre es cóncavo deprimida, respecto al agua no capilar, debido a que el menisco acuoso es siempre cóncavo ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ; "líquido que moja").

### Ecuación de Laplace en capilares

- Al sumergir un capilar verticalmente en un líquido, el líquido va subir o bajar por el capilar, dependiendo del ángulo de contacto del líquido con la pared.

$\theta < 90^\circ$ : asciende  
 $\theta > 90^\circ$ : desciende



Sahin & Samnu (2006).

# Factores que afectan $a_w$

## Fuerzas capilares

- La  $a_w$  resultante de la acción capilar puede relacionarse con el tamaño de poro de los capilares por la ecuación de Kelvin:

$$a_w = e^{\frac{-\Delta P}{-2\gamma (\cos \theta)\bar{V}} \frac{1}{rRT}}$$

Donde:  $\gamma$  = tensión superficial

$\bar{V}$  = volumen molar del líquido (cm<sup>3</sup>/mol)

$\theta$  = ángulo de contacto

$r$  = radio del capilar

$R$  = constante de los gases = 8,314.10<sup>7</sup> ergs/molK

$T$  = temperatura absoluta (K)

$\Delta P$  = presión de succión

En alimentos:

Mayoría de los poros: 10 – 300  $\mu\text{m}$

$\gamma_{\text{agua pura}} = 0,723 \text{ N/m}$

Si el agua moja completamente:  $\theta = 0, \cos \theta = 1$

$$a_w = 0,989 - 0,999$$

Muy baja  
reducción por  
capilaridad

# Factores que afectan $a_w$

## Interacción con puntos activos

- Interacciones superficiales (fenómenos de adsorción en la interfase sólido-líquido) agua-componentes de alimentos juega un papel importante en la disminución de la  $a_w$ , a bajos contenidos de humedad.
- Las moléculas de  $H_2O$  están unidas a varios grupos químicos de la interfase por puentes de hidrogeno, uniones hidrofóbicas, iónicas, etc. y otras fuerzas.
- Estas uniones resultan en una importante reducción de la presión de vapor del agua.
- A bajos contenidos de humedad, (ej. humedad de monocapa):  $a_w$  se reduce tanto que no es posible el crecimiento microbiano ni el desarrollo de la mayoría de las reacciones químicas deteriorativas.

# Predicción de la $a_w$

- En soluciones ideales

Durante la mezcla no se presentan cambios de volumen, intercambios de calor ni cambios en la entropía en exceso

$$a_w = \frac{P_w}{P_w^0} = X_w = \frac{n_{agua}}{n_{agua} + n_{soluto}}$$

$$a_w = \gamma X_w \quad \gamma = 1$$

## LEY DE RAOULT

Soluciones acuosas diluidas se aproximan a este comportamiento.

# Predicción de la $a_w$

- En soluciones no ideales

## ECUACIÓN DE NORRISH

- 1 soluto:  $\ln(a_w) = \ln(X_w) + K_s(X_s)^2$

Donde:  $X_w$  es la fracción molar del agua en sistema.

$X_s$  es la fracción molar del soluto en el sistema.

$K_s$  es una constante de cada soluto.

- Varios solutos:  $\ln(a_w) = \ln(X_w) + \left( K_{s1}^{1/2} X_{s1} + K_{s2}^{1/2} X_{s2} + K_{s3}^{1/2} X_{s3} \dots \right)^2$

# Predicción de la $a_w$

## CONSTANTES DE NORRISH

Table 7.4 Norrish constants  $K$  for some compounds.

Compound	$K$	References
PEG <sup>a</sup> 600	-56	Chirife and Ferro-Fontan (1980a)
PEG <sup>a</sup> 400	-26.6 ± 0.8	Chirife and Ferro-Fontan (1980a)
Lactose	-10.2	Miracco et al. (1981)
DE 42	-5.31	Norrish (1966)
Tartaric acid	-4.68 ± 0.5	Chirife and Ferro-Fontan (1980b)
Alanine	-2.52 ± 0.37	Chirife et al. (1980)
Mannose	-2.28 ± 0.22	Leiras et al. (1990)
Glucose	-2.25 ± 0.02	Chirife et al. (1980)
	-2.11 ± 0.11	Chirife et al. (1982)
Galactose	-2.24 ± 0.07	Leiras et al. (1990)
Fructose	-2.15 ± 0.08	Chirife et al. (1982)
Malic acid	-1.82 ± 0.13	Chirife and Ferro-Fontan (1980b)
Glycerol	-1.16 ± 0.01	Chirife et al. (1980)
Propylene glycol	-1.00	Chirife et al. (1980)
Mannitol	-1.91 ± 0.27	Chirife et al. (1980)
Glycine	+0.87 ± 0.11	Chirife et al. (1980)
Lactic acid	+1.59 ± 0.20	Chirife and Ferro-Fontan (1980b)

Source: Adapted from Bell and Labuza (2000).

<sup>a</sup>Polyethylene glycol.

Barbosa-Cánovas et al. (2020)

# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE NORRISH

- EJEMPLO: Predecir la reducción de  $a_w$  de 20 g de una solución 20:50 glicerol:agua.

$$\ln(a_w) = \ln(X_w) + K_s X_s^2$$

$$n_s = \frac{20 \text{ g}}{92,1 \text{ g/mol}} = 0,217 \text{ moles}$$

$$n_w = \frac{50 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}} = 2,776 \text{ moles}$$

$$X_w = \frac{2,776}{0,217 + 2,776} = 0,927$$

$$X_s = 1 - 0,927 = 0,073$$

$$\ln(a_w) = \ln(X_w) + K_s X_s^2 = \ln(0,927) - 1,16(0,073)^2 = -0,076 - 0,00618 = -0,082$$

$$a_w = e^{-0,082} = 0,92$$

# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE GROVER

- Enfoque empírico.
- Se basa en una expresión polinomial desarrollada para ingredientes de confitería.
- Asigna un factor de conversión de equivalencia de sacarosa para la reducción de la  $a_w$  a cada ingrediente del producto.

$$a_w = 1,04 - 0,1E_s^0 + 0,0045(E_s^0)^2$$

$$E_s^0 = \sum \frac{E_i}{m_i}$$

No aplica a sistemas de muy baja humedad.

Donde:  $E_i$  es la constante de Grover para el ingrediente  $i$ .

$m_i$  son lo g de agua/g de ingrediente  $i$ .

# Predicción de la $a_w$

## CONSTANTES DE GROVER

Table 7.7 Grover constants  $E_i$  for some compounds.

Compound	$E_i$
Water and fat	0.0
Ethanol	0.8
Starch (DE < 50)	0.8
Gums	0.8
Starch	0.8
Lactose	1.0
Sucrose	1.0
Glucose, fructose	1.3
Protein	1.3
Egg white	1.4
Sorbitol	2.0
Acids	2.5
Glycerol	4.0

Source: Adapted from Grover (1947).

# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE GROVER

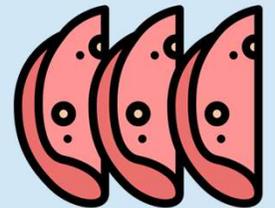
EJEMPLO – Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h.). Composición: 25 g proteína, 1 g carbohidratos (almidón) y 34 g grasa.

Componente	g	$m_i$	$E_i$	$E_i/m_i$
Agua	50	-	0,0	-
Proteína	25	2	1,3	0,65
Almidón	1	50	0,8	0,016
Grasa	24	2,08	0,0	-

$$E_s^0 = \sum \frac{E_i}{m_i} = 0,666$$

$a_w$  inicial

$$a_w = 1,04 - 0,1E_s^0 + 0,0045(E_s^0)^2 = 1,04 - 0,1 \times 0,666 + 0,0045 \times 0,666^2 = 0,98$$



# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE GROVER

EJEMPLO – Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h.). Composición: 25 g proteína, 1 g carbohidratos (almidón) y 34 g grasa.

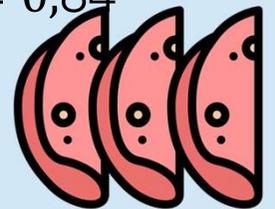
Componente	g	$m_i$	$E_i$	$E_i/m_i$
Agua	50	-	0,0	-
Proteína	25	2	1,3	0,65
Almidón	1	50	0,8	0,016
Grasa	24	2,08	0,0	-
Glicerol	20	2,5	4,0	1,6

$$E_s^0 = \sum \frac{E_i}{m_i} = 0,666 + 1,6 = 2,266$$

$a_w$  reducida

$$a_w = 1,04 - 0,1E_s^0 + 0,0045(E_s^0)^2 = 1,04 - 0,1 \times 2,266 + 0,0045 \times 2,266^2 = 0,84$$

Reducción mucho mayor que la predicha por otros modelos, cuestiona validez de ecuación de Grover



# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE MONEY & BORN

- Enfoque empírico.
- Usa sacarosa como humectante básico.
- Usada para calcular  $a_w$  de confites de azúcar, mermeladas, fondant, dulces.

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,27N}$$

Donde: N son los moles de azúcar /100g de agua.

# Predicción de la $a_w$

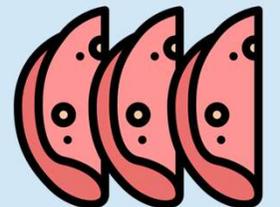
## ECUACIÓN DE MONEY & BORN

EJEMPLO – Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h.).

$$a_w = \frac{1}{1 + 0,27 \left( \frac{40}{92,1} \right)} = 0,90$$

Mayor que la  $a_w$  calculada por Grover (0,84) pero menor que la calculada por la Ley de Raoult (0,927) y la Ecuación de Norrish  
**CALCULAR!**

En general, mientras se consideren las limitaciones de los modelos, las ecuaciones basadas en conceptos físico-químicos son mejores que los modelos empíricos.



# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE ROOS

- Válida para soluciones multicomponente en rangos de  $a_w$  intermedios y altos.
- Asume que cada soluto se comporta de forma independiente y se disuelve en toda el agua del sistema, donde la interacción soluto-soluto se cancela en la mezcla en promedio.
- Ecuación más aplicada para predecir  $a_w$ .

$$a_w = a_{w,1} \times a_{w,2} \times a_{w,3} \dots$$

# Predicción de la $a_w$

## ECUACIÓN DE ROOS

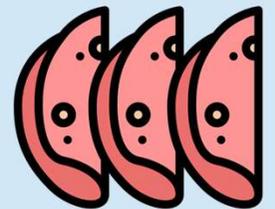
EJEMPLO – Se agregan 20 g de glicerol (PM= 92,1 g/mol) a 100 g de una emulsión cárnica con 50% de humedad (b.h.).

$$a_{w, inicial} = 0,98$$

$$a_w = a_{w, inicial} \times a_{w, glicerol} = 0,98 \times 0,918 = 0,90$$

Este valor es < al de la ley de Raoult y las ecuaciones de Norrish, pero > al de ecuación de Grover.

Ecuación de Ross: más adecuada para comparar valores calculados con valores reales de  $a_w$  medidos.



# Isotermas de sorción

# Agua libre y agua ligada

- En el contenido total de agua de un alimento, no todas las moléculas están interaccionando con la misma intensidad con los sustratos sólidos.
  - Una parte de las moléculas está muy fuertemente retenida, difícil de eliminar durante secado y de determinar al medir contenido de agua.
- Concepto agua libre y ligada: sentido relativo porque su significado varía según la propiedad física del alimento afectada por este contenido y la técnica de determinación.
- Propiedades del agua ligada:
  - No congelabilidad
  - No disponibilidad como disolvente
  - Mucho menor presión de vapor que el agua pura a la misma temperatura
  - Mayor calor de adsorción en el sustrato interactivo
  - Largos tiempos de relajación en la respuesta espectral a la RMN.
  - Diferente respuesta a la radiación electromagnética infrarroja y dieléctrica.
- Contenido de agua ligada determinado usando diferentes criterios puede variar para el mismo alimento.

El término "agua ligada" puede cubrir un amplio espectro de grados de unión.

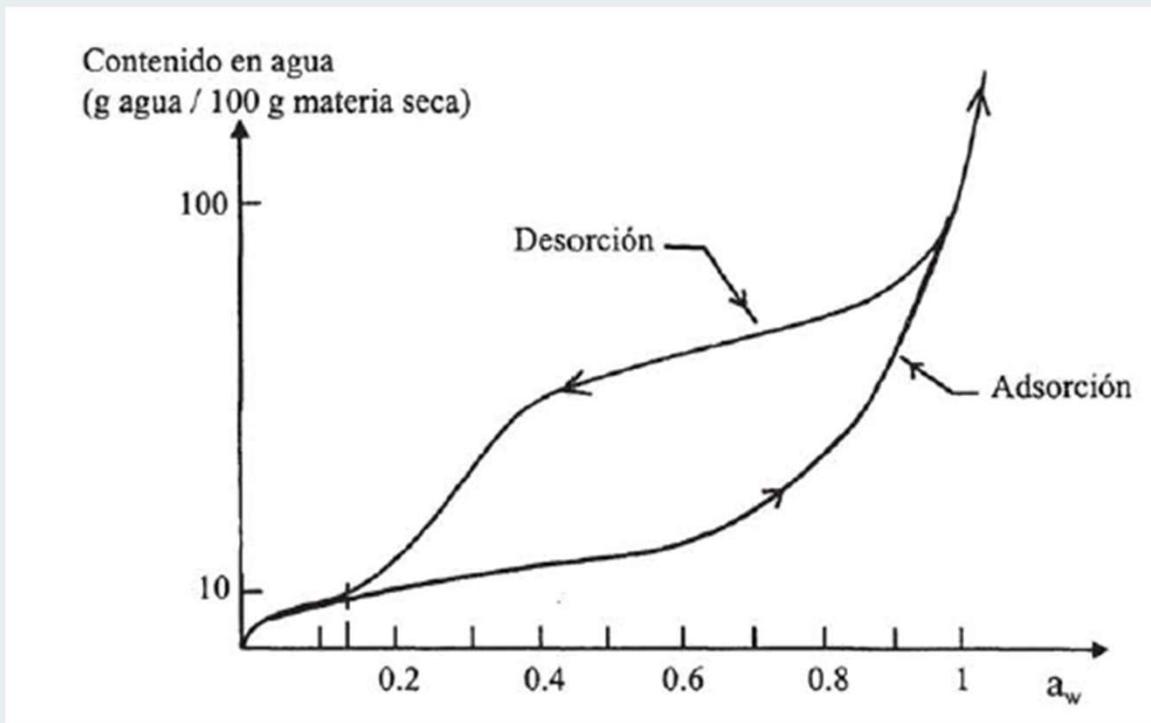
Puede utilizarse para hablar de agua fuertemente ligada como la humedad de la monocapa hasta agua muy poco ligada como la retenida en geles macromoleculares.

# Humedad de equilibrio

- Concepto de humedad de equilibrio con un determinado nivel de  $a_w$ : refiere a la cantidad de agua del producto correspondiente con ese valor de  $a_w$ , considerando al alimento en equilibrio.

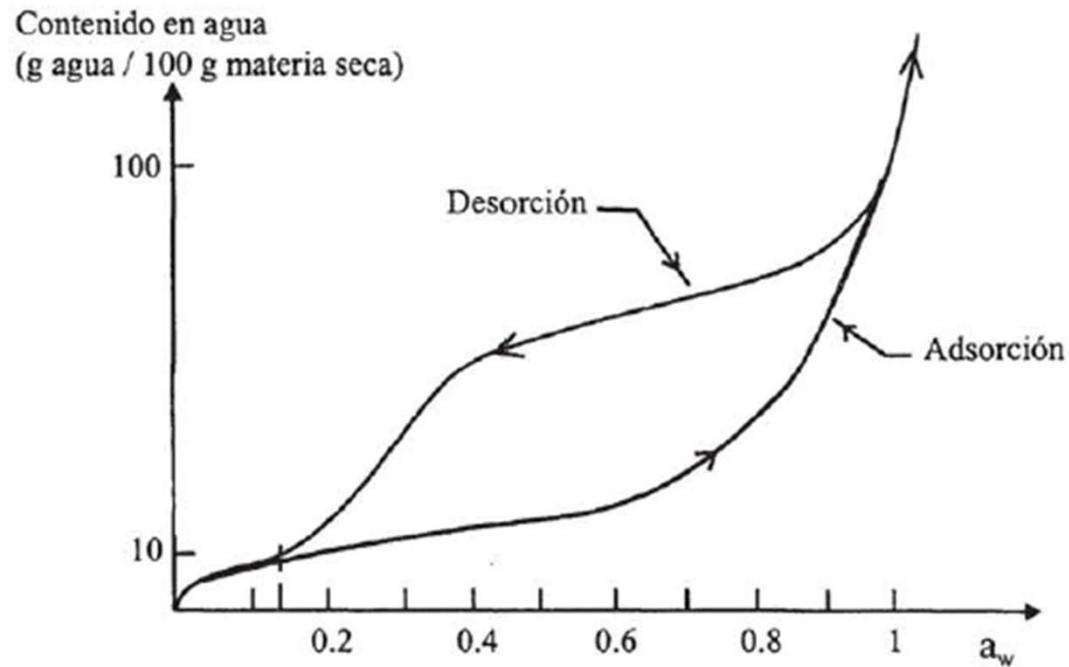
# Isoterma de sorción de agua

- Relaciona, a una temperatura constante, el contenido en humedad de equilibrio (kg agua/kg materia seca) con la  $a_w$  en el producto, en un intervalo dado de humedad o  $a_w$ .
- En equilibrio:  $a_w$  de un producto es igual a la HR del aire que lo rodea, a una T determinada.



La  $a_w$  se puede expresar como la HR de equilibrio.

# Isoterma de sorción de agua



Martínez Navarrete et al. (1999)

- $a_w < 0,2-0,3$ : agua fuertemente ligada.
- $a_w = 0,3-0,7$ : agua moderadamente ligada.
- $a_w > 0,7-0,8$ : agua poco ligada.

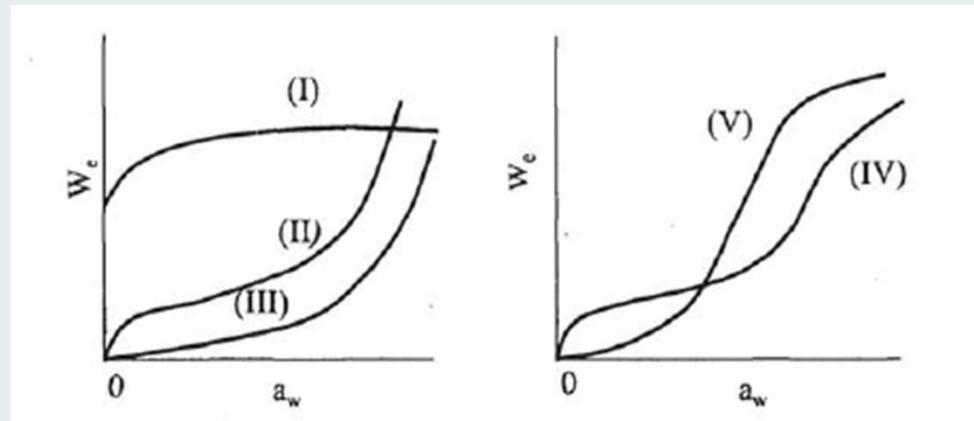
# Isotermas de sorción de agua

- La sorción de vapor de agua por los alimentos depende de:
  - Composición química.
  - Estado físico-químico de los ingredientes
  - Estructura física.
- La isoterma de sorción de humedad permite:
  - Predecir qué reacciones disminuirán la estabilidad a una humedad determinada
  - Seleccionar ingredientes para modificar  $a_w$  y aumentar estabilidad.
  - Predecir ganancia o pérdida de humedad en un envase con permeabilidad a la humedad conocida.

# Isotermas de sorción de agua

- La mayoría de los alimentos presentan isotermas no lineales y de forma sigmoidea, pero varía con la composición química y el estado fisicoquímico de los componentes.

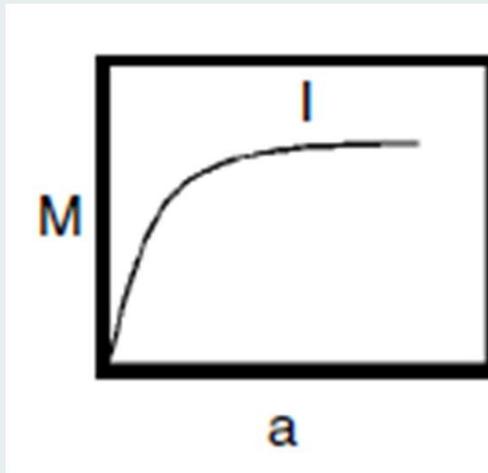
## FORMAS MÁS COMUNES DE ISOTERMAS EN ALIMENTOS



Martínez Navarrete et al. (1999).

# Isotermas de sorción de agua

## ISOTERMA TIPO I

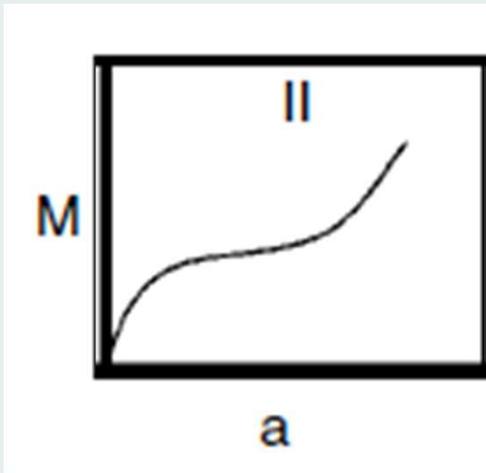


Barbosa- Cánovas et al. (2020).

- Típica de los agentes antiaglomerantes (*anticaking*), que pueden retener grandes cantidades de agua a bajas  $a_w$ .
- Absorción de agua mediante quimiosorción en sitios específicos.
- Una vez ocupados los sitios de unión, el contenido de humedad aumenta poco con la HR porque los poros están completamente llenos y no hay hinchamiento ni solutos que puedan disolverse.
- Ej.: aluminosilicato de sodio, silicato de calcio y bicarbonato de sodio.
- No es habitual en alimentos.

# Isotermas de sorción de agua

## ISOTERMA TIPO II

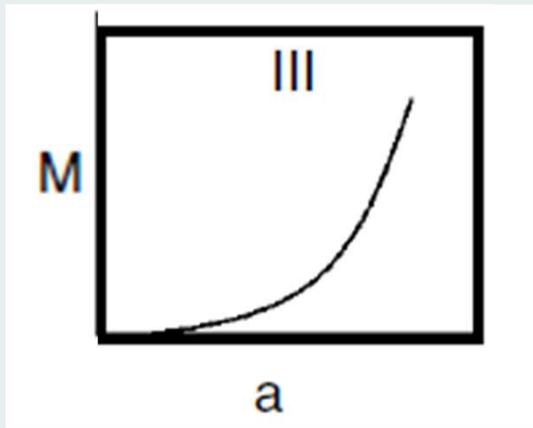


Barbosa- Cánovas et al. (2020).

- Curva sigmoidea típica.
- Frecuente en alimentos no porosos
- Representa a la mayoría de los alimentos procesados con  $a_w < 0,95$ .
- La forma es resultado de los efectos aditivos de: Ley de Raoult, efectos capilares e interacciones superficiales del agua.
- Presenta 3 regiones bien definidas:
  1. Acumulación de multicapas y llenado de poros.
  2. Hinchamiento.
  3. Llenado de poros grandes y disolución del soluto.

# Isotermas de sorción de agua

## ISOTERMA TIPO III

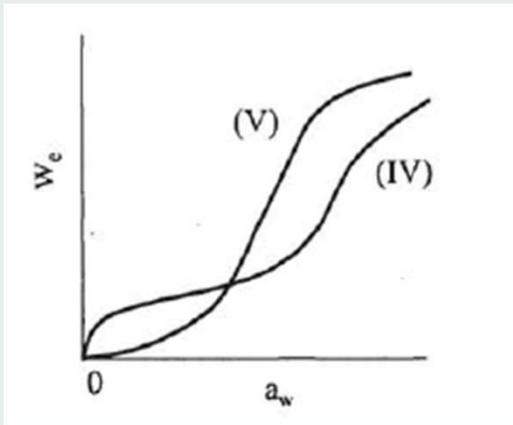


Barbosa- Cánovas et al. (2020).

- Se obtiene en alimentos no porosos, pero es menos frecuente que la tipo II.
- Típica de alimentos como azúcar y sal.

# Isotermas de sorción de agua

## ISOTERMAS TIPO IV y V



Martínez Navarrete et al. (1999).

- Corresponden a isotermas de productos porosos.
- La meseta de las curvas se asocia a saturación capilar.

# Fenómeno de histéresis

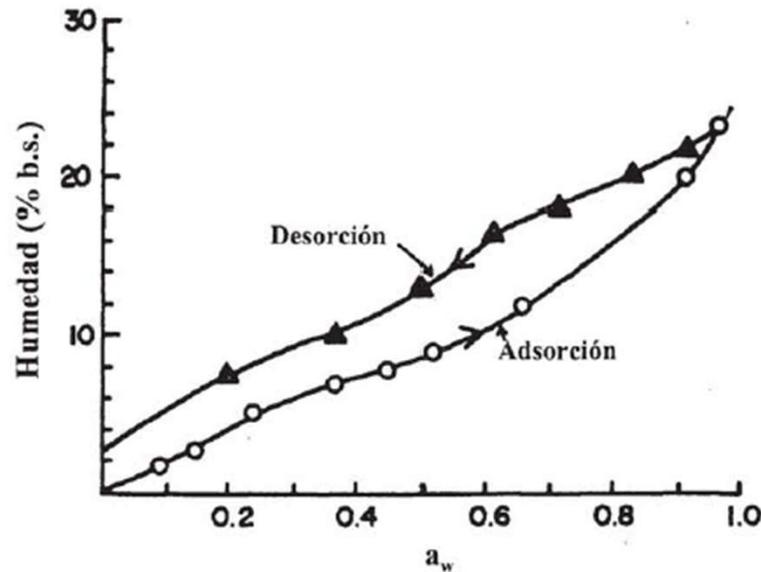
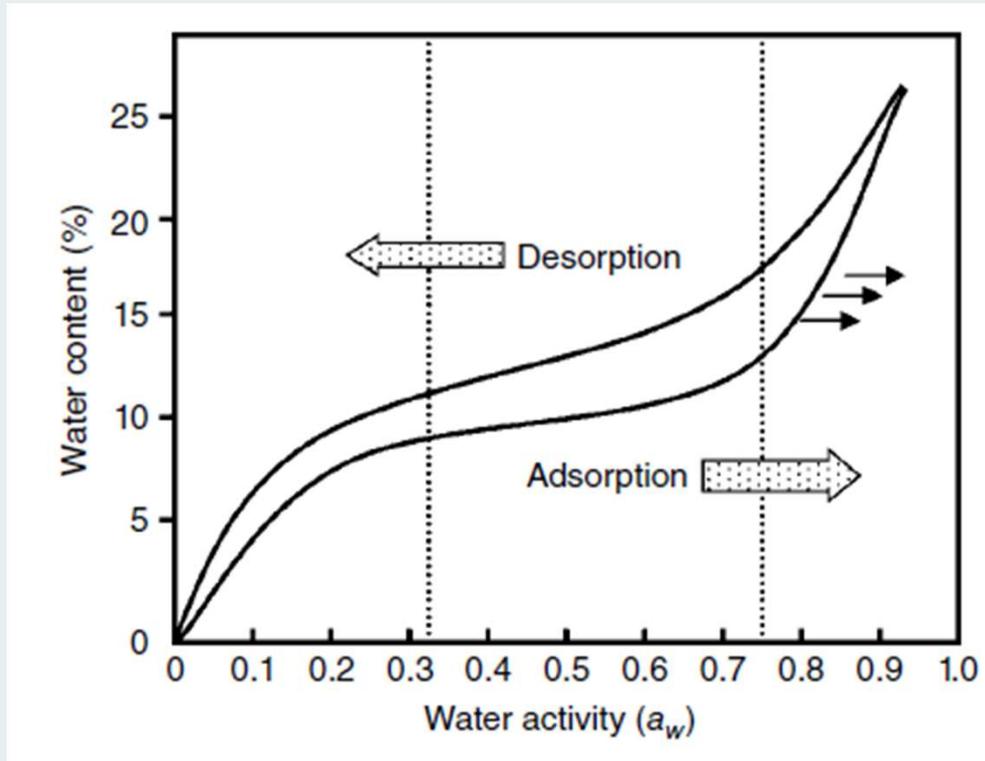


Fig. 7.10. Histéresis para la sorción del vapor de agua en arroz criocentrado a 4.4 °C (Leung, 1986).

Martínez Navarrete et al. (1999).

- Isotherma de sorción va por arriba que la de desorción siempre: retiene más agua en el ciclo de desorción que en el de absorción.
- Extensión y tipo de histéresis varía mucho entre alimentos deshidratados:
  - En manzana secada al aire: histéresis en región de baja  $a_w$  (monocapa).
  - En carne de cerdo liofilizada: a  $a_w$  entre 0,85 y 0.
  - En arroz: a  $a_w$  entre 0,9 y 0.
- En general: lóbulo de histéresis disminuye al aumentar temperatura.

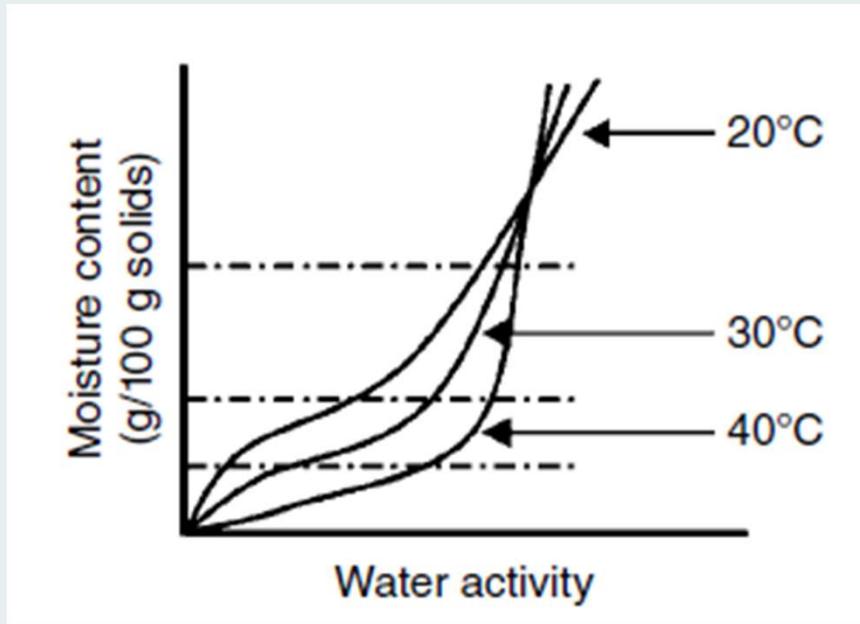
# Fenómeno de histéresis



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

- Si se desea un producto húmedo con baja  $a_w$ , una histéresis de desorción alta sería beneficiosa (es decir, habría más agua con la misma  $a_w$ ).
- Sin embargo, con la misma  $a_w$ , el mayor contenido de humedad (desorción) también resulta en una mayor velocidad de algunas reacciones químicas, lo que reduce la vida útil.

# Isotermas de sorción: efecto de la temperatura



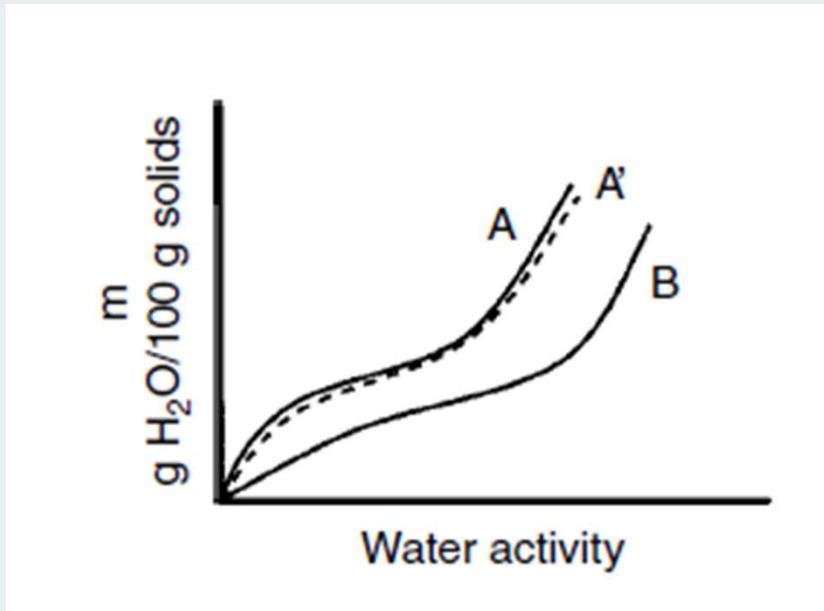
Barbosa-Cánovas et al. (2020).

- Temperatura afecta movilidad de moléculas de agua y el equilibrio dinámico entre el vapor y las fases adsorbidas.
- Siempre mantener constante temperatura y especificarla al describir una isoterma.
- $A > T$ : aumenta  $a_w$  para un contenido de humedad dado.
- En general este efecto es más mayor a  $a_w$  bajas e intermedias.

# Isotermas de sorción: efecto de la presión

- La presión ejerce un efecto menor que la temperatura sobre las isotermas.
- En la mayoría de los casos este efecto es despreciable.
- Excepciones: procesos de alta presión, ej. extrusión.

# Isotermas de sorción: efecto de la composición



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

- **Grasas:** no contribuyen de manera significativa a la adsorción de humedad porque son hidrofóbicas.

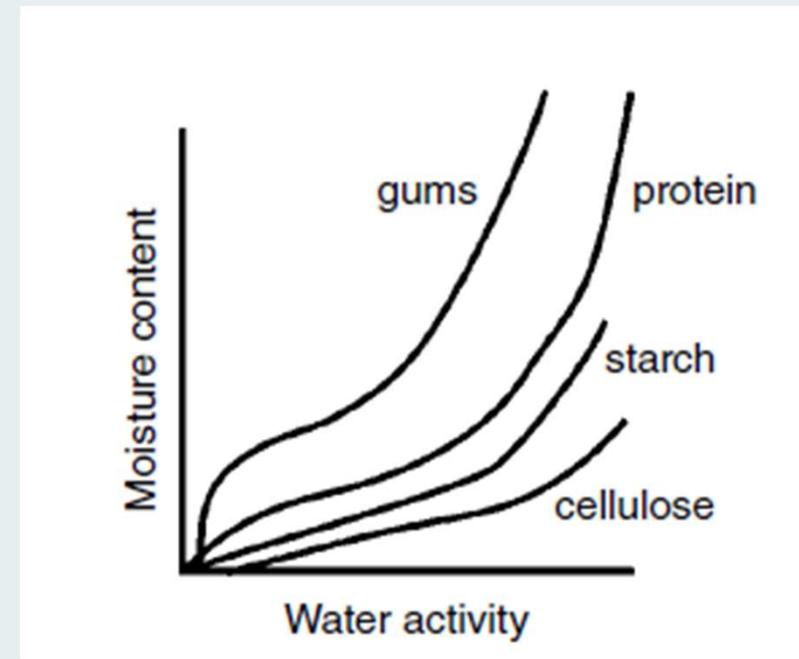
A: sistema sin grasa (ej. leche descremada en polvo).

B: sistema con 20% grasa.

A': isoterma B recalculada en base a sólidos no grasos.

# Isotermas de sorción: efecto de la composición

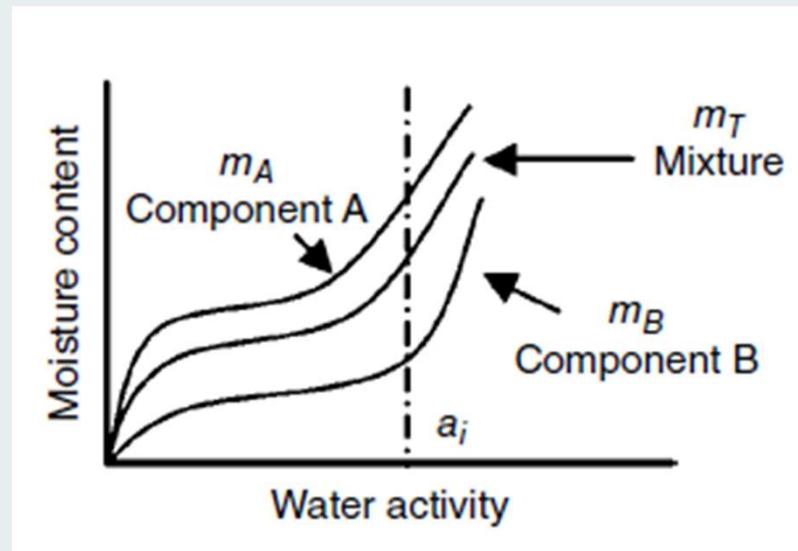
- **Proteínas:** generalmente representadas por isotermas tipo II, por su naturaleza fácilmente plastificante, que resulta un gran disponibilidad de todos los grupos polares.
- El calentamiento a altas temperaturas generalmente resulta en aumento de adsorción.
- **Carbohidratos (ej. almidón y gomas):** tienen más enlaces de hidrógeno por monómero que las proteínas, pero su plastificación no es fácil por su estructura de enlaces internos.
- Almidón: requiere altas T y H para que la gelatinización abra la estructura a la adsorción.
- Celulosa: solo se observa adsorción superficial.
- Gomas: tienen más enlaces de hidrógeno y más cadenas abiertas, lo que resulta en mayor capacidad de retención de agua.



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

# Isotermas de sorción: mezclas de componentes alimentarios

- Las isotermas de sorción individuales pueden utilizarse para estimar la  $a_w$  de equilibrio en sistemas alimentarios multicomponentes.
- Se asume que los ingredientes no interactúan entre sí en un sistema cerrado.
- La regla aditiva de las mezclas se aplica cuando las isotermas de promedio ponderal se utilizan para calcular la sorción de humedad de un sistema alimentario multicomponente con base en el peso seco de cada componente.



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- Basados en una sorción monocapa o multicapa y una película condensada.
- Las constantes de los modelos cinéticos son las propiedades físicas de un material.
- La determinación de un modelo cinético requiere el establecimiento del mecanismo de sorción adecuado y la verificación de la magnitud de los parámetros del modelo mediante una prueba física independiente.
- En la mayoría de los alimentos secos, existe un contenido de humedad por debajo del cual la pérdida de calidad es insignificante ( $a_w \sim 0,2-0,3$ ).



Valor de monocapa ( $m_0$ )

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- A partir de esta  $a_w$ , el contenido de agua adsorbida se vuelve significativo y altera las características generales del alimento, ya que las especies químicas pueden disolverse.
- Un aumento gradual de la  $a_w$  aumenta la movilidad y la reactividad dentro del sistema.
- En general:  $a_w > 0,3$  cantidad de agua absorbida en superficies y capilares es suficiente para disolución de especies químicas, que se movilizan y reaccionan.
- A  $a_w$  :  $>$  velocidad de reacción, por  $>$  solubilidad y movilidad.
- A  $a_w$  más altas: las especies químicas se disuelven completamente y la velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta la  $a_w$ , ya que el agua diluye las especies reaccionantes.
- Los estudios de vida útil y las determinaciones de la velocidad de reacción se basan en la región lineal entre este punto máximo y el valor de la monocapa.

# Modelos de predicción de las isoterma de sorción

**Table 7.10** Typical monolayer values.

Food	$m_0$ (g water/100 g solids)
Kidney beans	4.2
Cocoa	3.9
Ground and roasted coffee	3.5
Chicken	5.2
Egg	6.8
Fish meal	3.5
Gelatin	8.7
Meat	5.0
NFDM	5.7
Potato	6.0
RTE cereals	5.2
Whole milk powder	2.2

*Source:* Adapted from Bell and Labuza (2000).

Barbosa-Cánovas et al. (2020).

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- **MODELO DE LANGMUIR**

- Describe la dependencia de la cobertura superficial de un gas adsorbido con la presión del gas sobre la superficie a una temperatura fija.
- Es uno de los modelos cinéticos más simples.
- Bastante preciso en el rango:  $a_w = 0 - 0,3$ .
- Modelo de adsorción física basado en capas unimoleculares con sitios de adsorción idénticos e independientes.

$$a_w \left( \frac{1}{m_w} - \frac{1}{m_0} \right) = \frac{1}{C m_0}$$

Donde:  $m_w$  es el contenido de humedad del producto (g/100g sólidos)  
 $C$  es una constante (adimensional)  
 $m_0$  es el contenido de humedad en la monocapa.

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- **MODELO DE BET (Brunauer-Emmet-Teller)**

- Es una de las mejores formas de determinar contenido de humedad en la monocapa para alimentos.
- Se obtienen 2 constantes: contenido de humedad en monocapa ( $m_0$ ) y constante de energía ( $C$ ).
- Es aplicable a:  $a_w = 0 - 0,55$ .

$$m_w = \frac{m_0 C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$$

Donde:  $m_w$  es el contenido de humedad del producto (g/100g sólidos)

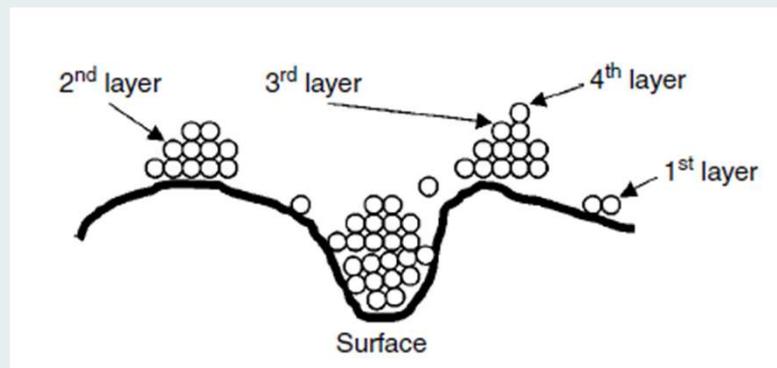
$C$  es una constante (adimensional)

$m_0$  es el contenido de humedad en la monocapa.

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- **MODELO GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)**
  - Versión mejorada del modelo BET para adsorción multicapa.
  - Con 3 parámetros logra representar adecuadamente datos experimentales en el rango:  $a_w = 0 - 0,95$ .



Barbosa-Cánovas et al. (2020).

# Modelos de predicción de las isotermas de sorción

## MODELOS TEÓRICOS (CINÉTICOS)

- **MODELO GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer)**

$$m_w = \frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$$

K varía entre 0,7 y 1.  
C varía entre 1 y 20.

Donde:  $m_w$  es el contenido de humedad del producto (g/100g sólidos)  
 $m_0$  es el contenido de humedad en la monocapa  
 $C$  y  $K$  son constantes (adimensionales) de adsorción relacionadas con las energías de interacción entre la primera y demás moléculas adsorbidas en los sitios de sorción individual.

# Modelos de predicción de las isoterma de sorción

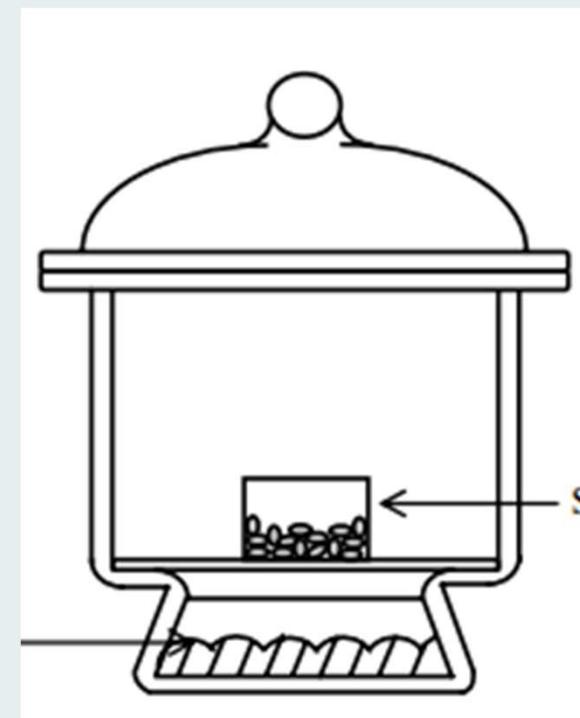
## MODELOS EMPÍRICOS

- Modelo de Smith  $m_w = A + B \ln(1 - a_w)$  Aplicable a trigo para  $a_w = 0,5-0,95$  y a maní para  $a_w > 0,3$ .
- Modelo de Oswin  $m_w = A \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^2$  Buen ajuste para alimentos almidonados, carnes y vegetales.
- Modelo de Henderson  $\ln[\ln(1 - a)] = \ln C + b \ln m$
- Modelo de Iglesias-Chirife  $\ln \left[ m_w + (m_w^2 + m_{0,5w})^{1/2} \right] = Aa_w + B$  Aplicable a frutas y otros alimentos con alto contenido de azúcar.

# Construcción de isotermas de sorción

Salts	Water Activity						
	5°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	50°C
Potassium hydroxide	0.143	0.123	0.093	0.082	0.074	0.063	0.057
Sodium hydroxide	—	—	0.089	0.082	0.076	0.063	0.049
Lithium chloride	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.112	0.111
Potassium acetate	—	0.234	0.231	0.225	0.216	—	—
Magnesium chloride	0.336	0.335	0.331	0.328	0.324	0.316	0.305
Sodium iodide	0.424	0.418	0.397	0.382	0.362	0.329	0.292
Potassium carbonate	0.431	0.431	0.432	0.432	0.432	—	—
Magnesium nitrate	0.589	0.574	0.544	0.529	0.514	0.484	0.454
Potassium iodide	0.733	0.721	0.699	0.689	0.679	0.661	0.645
Sodium nitrate	0.786	0.757	0.725	0.709	0.691	0.661	0.645
Sodium chloride	0.757	0.757	0.755	0.753	0.751	0.747	0.744
Ammonium chloride	—	0.806	0.792	0.786	0.779	—	—
Potassium bromide	0.851	0.838	0.817	0.809	0.803	0.794	0.790
Ammonium sulfate	0.824	0.821	0.813	0.810	0.806	0.799	0.792
Potassium chloride	0.877	0.868	0.851	0.843	0.836	0.823	0.812
Potassium nitrate	0.963	0.960	0.946	0.936	0.923	0.891	0.848
Potassium sulfate	0.985	0.982	0.976	0.973	0.970	0.964	0.958

<sup>a</sup>From Greenspan (1977).



# Referencias

- Barbosa-Cánovas, G.; Fontana Jr, A.J.; Schmidt, S.J.; Labuza, T.P. (2020). Water activity in foods: Fundamentals and applications. 2da edición. Wiley Blackwell, Chicago.
- Martínez Navarrete, N.; Andrés Grau, A.M.; Chiralt Boix, A.; Maupoey, P.F. (1999). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Instituto Politécnico Nacional, México D.F.
- Sahin, S.; Sumnu, S.G. (2006). Capítulo 5: Water activity and sorption properties of foods. En: Physical properties of foods. Springer, New York, pp. 193-228.