

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA LECHE EN POLVO SOBRE LA ACTIVIDAD DE AGUA APLICANDO EL MODELO DE GAB

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF MILK POWDER ON WATER ACTIVITY APPLYING THE GAB MODEL

Julio Gil¹, Paola Yacanto¹, Silvana Muratona¹, Clidia R. Abaca¹, Sylvia M. Esquenoni¹

(1) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias,
Ruta Prov. N° 55 (Ex. 148) Extremo Norte, (5730) V. Mercedes, San Luis - Argentina
(e-mail: juliogil1952@gmail.com)

Recibido: 30/11/2015 - Evaluado: 22/12/2015 - Aceptado: 18/01/2016

RESUMEN

El presente trabajo, mediante el estudio de las isothermas de sorción a 25°C, analiza la influencia sobre la actividad de agua (a_w), de las diferentes composiciones de leche en polvo entera, descremada y reducida en lactosa. Justamente la incorporación de esta última a trabajos anteriores permite ampliar el comportamiento diferencial de los distintos componentes. El trabajo permite establecer la relación entre el contenido de humedad de las leches en polvo estudiadas, con su actividad de agua (a_w). Los resultados experimentales son evaluados con el modelo referencial de GAB, observando que el trazado de las isothermas y los parámetros del modelo se ajustan satisfactoriamente a los valores obtenidos. Se observa la clara influencia de la presencia de los monosacáridos (glucosa y galactosa) en la leche reducida en lactosa, que disminuyen la actividad a valores mayores a 0.4, debido a la mayor solubilidad de estos. El contenido graso en la leche entera, al no ser adsorbente se manifiesta en valores mayores para la actividad de agua.

ABSTRACT

The use of sorption isotherms at 25°C, for analyze the influence of water activity (a_w) of the different compositions of whole milk, skim and low in lactose powder, was study. Precisely the latter incorporating previous work can extend the differential behavior of the various components. The work can establish the relationship between the moisture content of the milk powders studied, with its water activity (a_w). The experimental results are evaluated with reference model GAB, noting that the layout of the isotherms and the model parameters were successfully adjusted to the values obtained. The clear influence of the presence of monosaccharides (glucose and galactose) in the reduced-lactose milk, which reduce the water activity a_w from greater value of 0.4 due to the higher solubility of these, is observed. The fat content in whole milk, not being adsorbent is manifested in higher values for water activity.

Palabras clave: isothermas, adsorción, desorción, leche en polvo
Keywords: isotherm, adsorption, desorption, milk powder

INTRODUCCIÓN

La actividad de agua (a_w) es un parámetro indicativo de la mayor o menor disponibilidad de agua de un alimento para las distintas reacciones que se producen, por lo que resulta de importancia para el análisis de las condiciones de procesamiento y predicción de la vida útil de los alimentos (Barbosa-Cánovas *et al.*, 2007).

El modelado de las isotermas de sorción resulta una herramienta eficaz para su empleo en cuatro grandes áreas del procesamiento de alimentos: secado, mezcla, envasado y almacenamiento (Gálvez *et al.*, 2006; Djendoubi *et al.*, 2012) y su utilidad más extensa se relaciona con la primer 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 (Rao *et al.*, 2005).

La curva de desorción es de importancia en el proceso de secado de los alimentos, ya que nos indica la relación entre la actividad del agua y el contenido de humedad en los mismos. Esto está en función del grado de interacción de los solutos con el agua, lo que es un reflejo de la facilidad de ésta para escapar del alimento. La desorción equivale al proceso de deshidratación y refleja la forma cómo pierde el agua, siendo indicativa de la fuerza motriz de transferencia de masa en el secado. Se aprecia que para un contenido de humedad constante la a_w es menor durante la desorción que en la adsorción o que para una a_w determinada, la humedad es mayor en el secado que en la hidratación. Estos procesos mencionados no son reversibles por un camino común, fenómeno conocido como histéresis (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000; Barbosa-Cánovas *et al.*, 2007)

En la leche en polvo, 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 (Lin *et al.*, 2005).

El proceso de adsorción-desorción mencionado se analiza seleccionando la ecuación de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000), para estudiar su comportamiento e interpretar los resultados.

El objeto del trabajo es efectuar en forma experimental la comparación entre los trazados de las isotermas de adsorción-desorción de agua a 25°C de leche en polvo en sus presentaciones comerciales de descremada, entera y reducida en lactosa, modelización y ajuste con el modelo GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer).

MATERIALES Y METODOS

Se emplean muestras de leche en polvo descremada comercial de primera marca (Leche descremada Svelty, Nestlé, Argentina) y muestras de leche entera en polvo entera y leche en polvo reducida en lactosa instantánea de primera marca comercial (La Serenísima, Argentina), según composición de Tabla 1.

Para la adsorción, se desecan las muestras a 100°C durante 90 minutos (AOAC, 1997), y posteriormente se colocan 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 colocan en un equipo Aqualab 3TE, para determinar su actividad de agua por la técnica del punto de rocío. El contenido de humedad se mide en forma gravimétrica.

Para la desorción, se reconstituye el producto de origen, se fracciona en muestras de 3 ml, se pesan y se secan 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.

Mediante las determinaciones experimentales se establece la relación entre el contenido de humedad de la muestra con su actividad de agua (a_w) en los fenómenos de adsorción y desorción, correlacionando su comportamiento con el modelo de GAB (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000), para comparar su comportamiento e interpretar los resultados, según experiencias ya realizadas por los autores (Yacanto *et al.*, 2012; Gil *et al.*, 2013; Yacanto *et al.*, 2014).

Tabla 1: Composición aproximada de la leche en polvo

Composición Aproximada Por 100 cm ³	Unidad	Descremada(*)	Entera(*)	Recucida en lactosa(*)
Valor Energético	Kcal/KJ	36/151	64/267	64/267
Carbohidratos	g	5,2	4,9	5 (**)
Proteínas	g	3,5	3,4	3,4
Grasas totales	g	0	3,4	3,4
Sodio	mg	48	48	48
Vitamina A	µg	36	67	67
Vitamina D	µg	0,23	1	1
Calcio	mg	125	117	117
Fósforo	mg	100	-	-

(*) Producto reconstituido listo para consumo, según información del fabricante, Leche descremada "Svelty, Nestlé", Leche entera y reducida en lactosa "La Serenísima".

(**) Del total de Carbohidratos: Lactosa 1g, Glucosa 2g, Galactosa 2g.

Las experiencias en la obtención de las isotermas se realizan por triplicado, empleando para correlacionar los datos experimentales el Modelo de GAB (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 2000) según la ecuación 1, que se detalla a continuación:

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

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

En la Tabla 2 se registran los valores de los parámetros X_m , C y k del modelo de GAB y se evalúa 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 según la ecuación 2,

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

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 DISCUSIÓN

De acuerdo a las experiencias realizadas, se comprueban diferencias en el trazado de las curvas y de comportamiento entre la adsorción y la desorción, en los tres tipos de leche en polvo estudiados (Fig. 1-2).

Para la adsorción (Fig. 1), a partir de $a_w = 0,25$ se observa un incremento de los valores de humedad adsorbido con un incremento de la pendiente de las mismas que empiezan a diferenciarse notoriamente. Este valor podría corresponder al agua ligada como monocapa. 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 se observa en otro trabajo de adsorción en cereales para desayuno (Prieto *et al.*, 2012). Más adelante, se observa un crecimiento más rápido, correspondiente a la formación de multicapas y/o atrapamiento de agua dentro de las cadenas proteicas.

En la desorción (Fig. 2) el fenómeno se aprecia a partir de $a_w=0,5-0,6$ observándose entrecruzamiento en las curvas debido a la influencia en esa zona de los diferentes componentes de cada muestra, en donde el agua empieza a conformarse en multicapas y el proceso de pérdida de agua libre se produce más rápidamente, para después producir la liberación en forma más lenta.

En la leche reducida en lactosa la presencia de los monosacáridos glucosa y galactosa, que son considerablemente más solubles que la lactosa, se supone que son los responsables de reducir significativamente la actividad de agua para igual contenido de humedad. En la leche entera, la presencia de la fracción grasa no soluble se supone sería la responsable de un aumento de la disponibilidad de agua y en consecuencia de la a_w .

El modelado también acompaña la observación de este fenómeno, en correspondencia con los valores de contenido de agua en la monocapa (X_m) (Tabla 2), de mayor significancia en la leche reducida en lactosa, especialmente durante la adsorción. Las gráficas acompañan los valores observados en la zona de crecimiento exponencial, en correspondencia con la formación de multicapas y/o atrapamiento de agua dentro de las cadenas proteicas.

La forma de las curvas guardan similitud a las observadas en otros trabajos (Lin *et al.*, 2005; Shrestha *et al.*, 2007) en los cuales se estudiaron leche en polvo entera y leche en polvo descremada con lactosa hidrolizada.

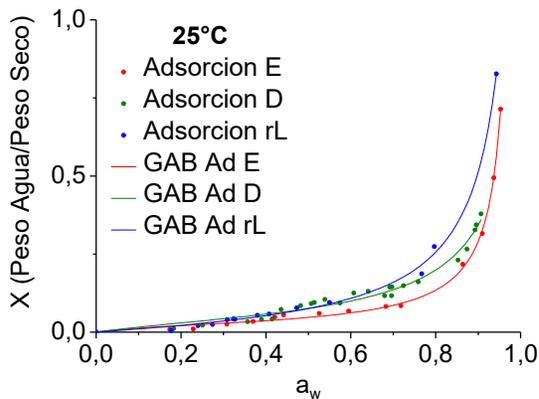


Fig. 1: Adsorción Leche Descremada-Entera- Reducida en Lactosa 25°C

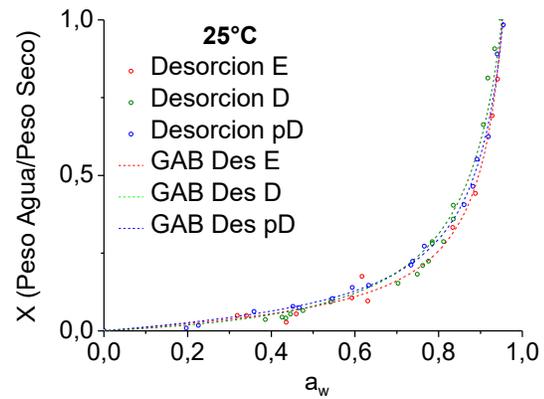


Fig. 2: Desorción Leche Descremada-Entera- Reducida en Lactosa 25°C

Tabla 2: Valores de las constantes de GAB y coeficientes de ajuste

		Modelo GAB $X = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot k \cdot a_w)}$							
LECHE	ISOTERMA	C		k		X _m		Coeficientes de Ajuste	
		Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar	Valor	Error Estándar	χ ²	R ²
Descremada	ADSORCIÓN	3,69032	2,32443	0,95143	0,01924	0,05155	0,00745	2,62782E-4	0,97519
	DESORCIÓN	0,7015	0,66718	0,95264	0,00959	0,10738	0,02933	0,01352	0,96245
Entera	ADSORCIÓN	6,70521	3,77414	1,0102	0,00141	0,02669	9,937E-4	8,78935E-5	0,99796
	DESORCIÓN	1,73397	3,9674	0,98616	0,00358	0,06277	0,01077	0,02454	0,95947
Reducida en lactosa	ADSORCIÓN	1,5108	0,46547	0,98125	0,0065	0,06507	0,00671	1,60252E-4	0,99655
	DESORCIÓN	1,55193	0,61336	0,96924	0,00617	0,07861	0,00736	5,55194E-4	0,99385

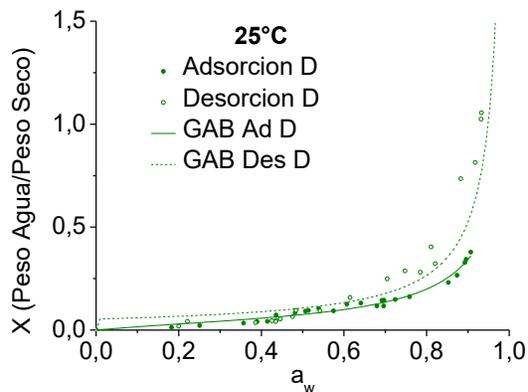


Fig. 3: Adsorción-Desorción Leche Descremada

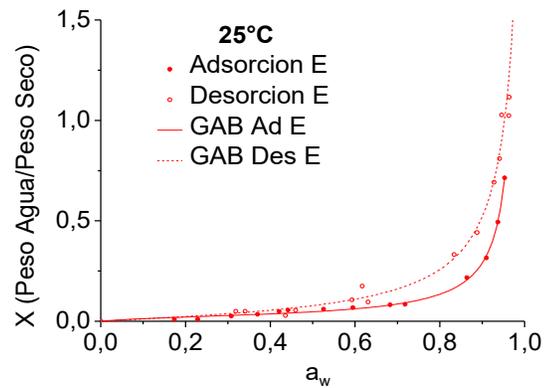


Fig. 4: Adsorción-Desorción Leche Entera

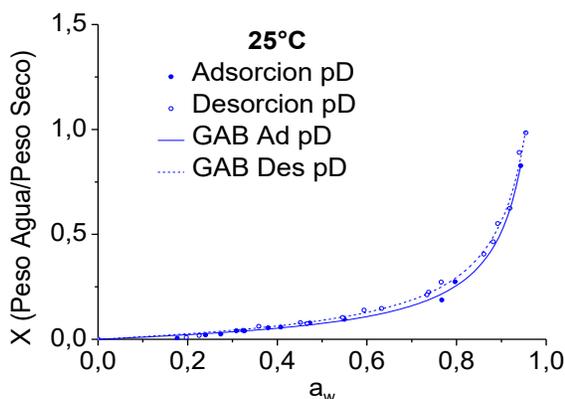


Fig. 5: Adsorción-Desorción Leche Reducida en Lactosa

De las gráficas (Fig. 3-4-5), se puede apreciar la histéresis característica de los procesos de adsorción y desorción, con mayor manifestación en la leche descremada y entera, mientras que para la reducida en lactosa, por la presencia de los monosacáridos en reemplazo de la lactosa, el fenómeno se atenúa considerablemente y no es apreciable en forma significativa, presentando las curvas un trazado muy similar.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de este estudio, se puede concluir que la Ecuación de GAB modela correctamente los resultados experimentales, en los procesos de adsorción-desorción en los tipos de leche en polvo estudiados.

Se observa en todos los casos un buen ajuste del modelo. Las isotermas presentan formas muy similares entre sí, mostrando la clara influencia de la presencia de los monosacáridos glucosa y galactosa, como se observa en la Tabla 1, en sustitución de la lactosa, que, al ser significativamente de mayor solubilidad, hacen que la actividad de agua, resulte menor en la leche reducida en lactosa a partir de $a_w=0,4$ aproximadamente. Para a_w menores, no ocurre lo mismo, probablemente porque el agua que se adsorbe a nivel de monocapa sobre la superficie de la caseína, lo hace en menor cantidad sobre la lactosa por causa de la menor concentración de esta. La presencia de materia grasa en la leche entera en polvo, manifiesta a partir del mismo valor de $a_w=0,4$ un crecimiento rápido de la actividad de agua con el contenido de humedad en comparación con las otras dos muestras estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de San Luis, a la que pertenecen los autores y sus respectivas Direcciones de Investigación, por el apoyo en la presente investigación.

REFERENCIAS

1. AOAC-Association of Official Analytical Chemists (1997). Official Method of Analysis. N° 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. 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.
5. 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.
6. Gálvez, A.V., Aravena, E.L. & Mondaca, R.L. (2006). Isotermas de Adsorción en harina de maíz. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 26(4), 821-827.
7. 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.
8. 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.
9. Prieto, J., Prieto F., Roman, A., Otazo, E., Mendéz M. (2012). Correlación de modelos matemáticos de adsorción de humedad en cereales para desayuno. *ACI*: vol. 3 (1), pp. 137-150.
10. Rao, M.A., Datta, A.K. & Risvi, S.H. (2005). *Engineering Properties of Foods*, Third Edition. Published by CRC Press Taylor & Francis Group. pp. 239-326.
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. 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.
13. Yacanto, P., Gil, J., Muratona, S., Abaca, C. & Sustersic, M. (2014). *Estudio comparativo de las isotermas de sorción de agua en leche en polvo entera y reducida en lactosa*. 30º Congreso Argentino de Química. AQA oct. 2014. Buenos Aires, Argentina. Capítulo 11-050 (Ciencia y Tecnología de Alimentos), Revista de la Sociedad Química Argentina.

