

PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE AGUA DE BEBIDAS EN POLVO A BASE DE YERBA MATE (*Ilex Paraguariensis*) Y CASSIS (*Ribes Nigrum*)

Juliana Marcela Orjuela-Palacio^{1,3} (julianaorjuela11@gmail.com); **Maria Clara Zamora**^{2,3} y **Maria Cecilia Lanari**^{1,3}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) Fac. de Ciencias Exactas Universidad Nacional de La Plata, La Plata. Argentina.

²Fac. de Ciencias Agrarias, Pontificia Universidad Católica Argentina, Ciudad de Buenos Aires Argentina,

³Consejo Nacional de investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Ciudad de Buenos Aires, Argentina

La obtención de bebidas en polvo a partir de cassis e infusiones de yerba mate por liofilización, permite ampliar su consumo y aplicabilidad. Sin embargo la elevada higroscopicidad de estos productos a altas temperaturas y humedades relativas dificulta su comercialización. Las propiedades de sorción son de gran importancia para predecir la estabilidad fisicoquímica, estimar la vida útil y la aceptabilidad de productos deshidratados. En este trabajo se compararon las isotermas de adsorción a 10°C, 20°C y 40°C para un rango de actividad acuosa (a_w) entre 0.11 y 0.54 de una bebida en polvo a base de yerba mate y cassis con maltodextrina DE₁₀ como coadyuvante de la liofilización mediante el método gravimétrico estático. Las isotermas obtenidas presentaron una forma sigmoideal característica del tipo II. Se observó un aumento de la humedad de equilibrio (W_e) con el incremento de a_w a temperatura constante, mientras que para una a_w , dada el incremento de la temperatura disminuyó W_e , mostrando un descenso en la higroscopicidad del polvo. Los datos experimentales se modelaron usando ecuaciones de 2 (Oswin, Halsey y BET) y 3 parámetros (GAB). El ajuste de cada modelo fue bueno (porcentaje de error medio relativo (%E) <6). El modelo que mejor ajustó fue Halsey (2.30 %E (10°C), 3.59% (20°C) y 2.93% (40°C)) seguido de Oswin (2.77, 2.40 y 4.01%) y GAB (3.91, 4.71 y 2.68 %E), en base a esta ecuación se encontró que los valores de humedad de la monocapa (W_m) disminuyeron con el aumento de la temperatura (0.063, 0.061 y 0.050 kg de agua/kg m.s para 10, 20 y 40°C respectivamente). La ecuación de BET presentó un ajuste menor con E% mayor para todos los casos. Los polvos almacenados a $a_w < 0.33$ se mantuvieron fluidos a las tres temperaturas mientras que para $a_w = 0.423$ y 40°C se observó el colapso de la muestra.

Palabras clave: isotermas, liofilizado, GAB, BET, Oswin, Halsey

INTRODUCCIÓN

La yerba mate (YM; *Ilex paraguariensis* St. Hilaire) y el cassis (BC, *Ribes nigrum*) poseen un alto contenido de polifenoles con excelentes propiedades antioxidantes. La obtención de productos en polvo por liofilización permite aumentar la vida útil de los alimentos y conservar mejor las propiedades como el color, sabor, aroma, textura, actividad biológica, además de tener una mayor capacidad de rehidratación (Hammami y Rene, 1997; Mosquera, L.H. y col., 2012). El uso de esta técnica para obtener bebidas en polvo a partir de cassis e infusiones de yerba mate, permitiría llevar sus ventajas nutricionales a un mayor número de consumidores. Sin embargo, la elevada higroscopicidad de estos productos a altas temperaturas y humedades relativas dificulta su comercialización. Para resolver este problema es necesario determinar las propiedades de sorción de los mismos ya que esta información permitiría predecir su estabilidad fisicoquímica así como estimar su vida útil y aceptabilidad.

En el presente trabajo se determinaron experimentalmente las isotermas de sorción de humedad de una bebida en polvo a base de yerba mate (*I. paraguariensis*, St. Hil) y cassis (*Ribes nigrum* cv. Silvergieter) para 3 temperaturas (10, 20 y 40°C) y se modelaron con diferentes ecuaciones de 2 (Oswin, Halsey y BET) y 3 parámetros (*Guggenheim, Anderson and Boer*; GAB).

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de muestras: La infusión de yerba mate (YM) se preparó por extracción de 60 g de yerba mate comercial (*I. paraguariensis*, St. Hil; La Unión Suave, Argentina) en 1 L de agua (100°C por 15 min.). El sobrenadante fue decantado durante 15 min a 25°C, filtrado y almacenado a 4°C. El Cassis orgánico (BC; *Ribes nigrum* cv. *Silvergieter*) fue provisto por Chacras Cuyen, (El Bolsón, Chubut, Argentina) cosechado en enero 2012 y almacenado a -20°C. La fruta fue descongelada y procesada en una despulpadora industrial (filtro de poro: 2 mm).

La combinación de YM y BC (3:1) se mezcló con Maltodextrina DE₁₀ (15% p/v) y luego se liofilizó a temperatura ambiente en un liofilizador FIC L1-1-E300-CRT (Buenos Aires, Argentina) con placa de congelación a -35°C y vacío < 100 µm. Al polvo obtenido se adiciono 5% de azúcar grado alimenticio y 0.05% de edulcorante comercial (Hileret: Ciclamato 5700mg/100g; Sacarina 2000 mg/100g, Dextrosa) y se homogenizó para obtener la mezcla final.

Actividad acuosa y Humedad: La actividad acuosa (a_w) fue determinada a 25°C en un equipo AquaLab serie 3 (Decagon Device, Pullman, Washington, USA), previamente calibrado con las soluciones salinas saturadas en el rango de interés. La humedad se determinó por secado en estufa San jor serie SL DB (Buenos Aires, Argentina) a 105±1°C hasta alcanzar peso constante. Todas las determinaciones se hicieron por triplicado.

Isotermas de sorción: Las isotermas de sorción se determinaron con el método gravimétrico estático a 10, 20 y 40°C (Rahman y Sablani, (2008); Demarchi y col., (2013)). Muestras de la bebida en polvo (1.5 g) se almacenaron en recipientes herméticos que contenían soluciones saturadas de las siguientes sales para proporcionar diferentes valores de humedad relativa: *LiCl* (11.3%); *CH₃COOK* (23.4%); *MgCl₂* (33%); *K₂CO₃* (43.2%) y *Mg(NO₃)₂* (54.4%). Los pesos de las muestras se midieron cada tres días hasta alcanzar un valor constante ($\leq \pm 0.003$ g), donde se asume que se ha alcanzado el equilibrio (Lomauro y col., 1985; Demarchi, S.M y col., 2013). Cada punto de la isoterma se hizo por triplicado.

Ajuste de modelos y comparación estadística: Los datos experimentales se modelaron usando ecuaciones de 2 (Oswin, Halsey y BET) y 3 parámetros (GAB), donde W_c es la humedad de equilibrio, W_m la humedad en la monocapa y C, K, A y B son constantes de los distintos modelos (Tabla 1).

El ajuste de las ecuaciones se realizó mediante regresiones no lineales con el software OriginPro v 8.0 (2009). El grado de ajuste de cada modelo se evaluó usando el porcentaje de error medio relativo (%E) el cual expresa la diferencia entre el modelo calculado y los datos experimentales (Ec. 1):

$$\%E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|M_i - M_{pi}|}{M_i} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde n es el número de datos experimentales, M_i el valor experimental, M_{pi} el valor predicho. Un %E menor al 10% es considerado como un buen ajuste del modelo (Lomauro y col., 1984):

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El porcentaje de humedad inicial de la bebida en polvo liofilizada fue 3.54% y la $a_w = 0.089$. Los valores experimentales para el contenido de humedad de equilibrio (W_c ; kg agua/kg materia seca (m.s)) para las 3 temperaturas, se presentan en la Tabla 2.

Se observó que a temperatura constante la humedad de equilibrio (W_c) aumentaba con el incremento de a_w (Tabla 2); este comportamiento es similar al informado para polvos de mora (*Rubus spp.*; Ferrari y col., 2012), Açai (*Euterpe oleraceae Mart.*; Tonon y col., 2009) y frutilla (*Fragaria ananassa var. Camarosa*; Mosquera y col., 2011). Para una a_w dada, W_c disminuyó con el incremento de la temperatura indicando un descenso en la higroscopicidad del polvo (Tabla 2); Vega Gálvez y col., (2006) detectaron un comportamiento similar en harina de maíz, y lo atribuyeron a una menor disponibilidad de los sitios activos para la unión con el agua.

La Figura 1 muestra los resultados experimentales y predichos de las isotermas de adsorción donde puede observarse su forma sigmoideal característica del tipo II. Los valores de los parámetros obtenidos para los diferentes modelos, incluyendo el valor de r^2 y %E están en la Tabla 3. El modelo de GAB es uno de los más usados en alimentos. La humedad en la monocapa (W_m) representa la cantidad de agua fuertemente absorbida por sitios específicos en la superficie del polvo y puede ser considerada como un parámetro óptimo para asegurar la estabilidad del alimento (Mosquera y col., 2011; Ferrari y col., 2012).

Los valores de W_m obtenidos mediante la ecuación de GAB disminuyeron con el aumento de la temperatura (Tabla 3). Este efecto puede atribuirse a la disminución de la energía cinética de las moléculas de agua que limita la capacidad higroscópica del producto (Vega Gálvez y col., 2006). Los resultados obtenidos son similares a los reportados para polvos de Frutilla a 20°C (0.075 kg agua/kg m.s; Mosquera y col., 2011), y de Mora a 25°C (0.071 kg agua/kg m.s; Ferrari y col., 2012) con MD como coadyuvante. Si bien el modelo de BET predijo valores de W_m menores que el de GAB, el comportamiento W_m/T fue similar (Tabla 3).

El análisis matemático de la ecuación de GAB realizado por Lewicki (1997), indica que para que el modelo describa adecuadamente un comportamiento sigmoideal los rangos de validez de las constantes K y C deben ser: $0.24 < K_{GAB} < 1.00$ y $5.6 < C_{GAB} < \infty$, para asegurar que los valores de W_m calculados y reales no difieran más del 15.5%. A efectos del modelado se fijó $C_{GAB}=100$ (Demarchi y col., 2014) dentro de los rangos sugeridos por Lewicki (1997).

El modelo mostró un buen ajuste a los valores experimentales; K_{GAB} fue cercano a 1 como el de otros polvos de frutas que contenían MD demostrando que las propiedades de multicapa son similares a las del agua líquida (Pérez-Alonso y col., 2006; Mosquera y col., 2011; Ferrari y col., 2012).

Si bien, todos los modelos presentaron un buen ajuste (%E < 10%), el que mejor ajustó para la isoterma de 10°C fue Halsey con %E= 2.30; Oswin para 20°C con 2.40% y GAB para 40°C con 2.68%. La ecuación de BET presentó un ajuste más bajo para las 3 temperaturas (Tabla 3). Los polvos almacenados a $a_w \leq 0.33$ se mantuvieron fluidos en las tres temperaturas mientras que para muestras con $a_w > 0.33$ y temperaturas de almacenamiento de 20 y 40°C se observó el colapso de los mismos por apelmazamiento, siendo más pronunciado a 40°C (Fig. 2). Por lo tanto, las condiciones óptimas para prevenir el colapso de la bebida en polvo son: humedad relativa inferior a 43% y temperaturas por debajo de 40°C, preferiblemente entre 10 y 20°C.

CONCLUSIÓN

Los 4 modelos analizados (GAB, BET, Oswin y Halsey) predijeron correctamente el comportamiento sigmoideal de las isotermas de sorción de humedad de la bebida en polvo a base de yerba mate y cassis. Considerando %E < 10%, Halsey mostró el mejor ajuste para la isoterma de 10°C, Oswin para 20°C y GAB para 40°C, mientras que BET presento el más bajo en todos los casos. A temperatura constante, se observó un aumento de la humedad de equilibrio (W_c) con el incremento de a_w mientras que para una actividad acuosa dada, el incremento de la temperatura redujo W_c , indicando un descenso en la higroscopicidad del polvo. Para evitar el colapso del polvo por apelmazamiento las condiciones óptimas de almacenamiento son: %HR < 43% en un rango de temperaturas de 10 a 20°C.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., y Magee, T.R.A. 2004. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61, 297-307.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists). (1998). *Official methods of analysis* (16th ed.). Gaithersburg, USA: AOAC International
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A., De Michelis, A. y Giner S.A. 2013. Sorption characteristics of rosehip, Apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. *Lebensmittel–Wissenschaft und Technologie*, 52, 21-26.
- Demarchi, S.M., Quintero Ruiz, N.A. y Giner S.A. 2014. Sorptional behaviour of rosehip leather formulations added with sucrose or polydextrose. *Biosystems Engineering*. 118, 83-94.
- Ferrari, C.C., Pimentel Marconi Germer, S., Dutra Alvin, I., Zaratini Vissotto F. y De Aguirre, J.M. 2012. Influence of carrier agents on the physicochemical properties of blackberry powder produced by spray drying. *International Journal of Food Science & Technology*. 47 (6), 1237-1245.
- Lewicki, P.P. 1997. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. *International Journal of Food Science and Technology*. 32, 553-557.
- Lomauro, C.J, Bakshi, A.S. y Labuza, T.P. 1984. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, Vegetable and Meat products. *Lebensmittel–Wissenschaft und Technologie*, 18 (2), 111–117.
- Mosquera, L.H., Moraga, G. y Martínez-Navarrete, N. 2012. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47, 201-206.

- Tonon, R.V., Baroni, A.F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D. y Hubinger M.D. 2009. Water sorption and glass transition temperature of spray dried acai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 994, 215-221.
- Vega Gálvez, Antonio; Lara Aravena, Elena y Lemus Moncada, Roberto. 2006. Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). *Cienc. Tecnol. Aliment.*, 26 (4), 821-827.

TABLAS Y FIGURAS

Tabla1. Ecuaciones de las isotermas utilizadas para el modelado de los datos experimentales

Modelo	Ecuación
BET	$W_c = \frac{W_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]}$
OSWIN	$W_c = A \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^B$
HALSEY	$W_c = \left[\frac{A}{\ln(1/a_w)} \right]^{\frac{1}{B}}$
GAB	$W_c = \frac{W_m K C a_w}{(1 - K a_w)[1 - K a_w + C K a_w]}$

Tabla 2. Valores de equilibrio del contenido de agua para la bebida en polvo (YM/BC/15%MD; base seca) a 10, 20 y 40°C.

a_w	$W_c (10^\circ\text{C})^*$	$W_c (20^\circ\text{C})^*$	$W_c (40^\circ\text{C})^*$
0.113	0.0582±0.0004 ^c	0.052±0.0006 ^b	0.044±0.0005 ^a
0.246	0.071±0.0005 ^b	0.070±0.0010 ^b	0.050±0.0020 ^a
0.33	0.089±0.0007 ^c	0.079±0.0008 ^b	0.059±0.0001 ^a
0.432	0.102±0.0005 ^b	0.097±0.0087 ^b	0.071±0.0016 ^a
0.544	0.119±0.0029 ^c	0.106±0.0003 ^b	0.078±0.0008 ^a

*Expresado como el promedio ± desviación estándar de las determinaciones por triplicado. (^{a,b,c}) diferentes letras en la misma fila indican diferencias significativas (p<0.05).

Tabla 3. Parámetros calculados para los diferentes modelos de las isotermas de sorción de la bebida en polvo.

C	Constante	10°C	20 °C	40 °C
GAB	W_m	0.063 (0.0033)*	0.061 (0.0059)	0.050 (0.0031)
	K	0.946 (0.0293)	0.914 (0.0526)	0.857 (0.033)
	C	100 (0.000)	100 (0.000)	100 (0.000)
	R²	0.973	0.920	0.964
	E%	3.914	4.711	2.675
BET	W_m	0.057 (0.00101)	0.052 (0.00157)	0.038 (8.089x10 ⁻⁴)
	C	104.52 (72.032)	101.21 (114.593)	2.02x10 ²⁴ (1.904x10 ³⁶)
	R²	0.965	0.900	0.926
	E%	3.461	5.538	4.264
OSWIN	A	0.111	0.102 (0.00162)	0.074 (0.00105)
	B	0.336	0.325 (0.0196)	0.285 (0.01665)
	R²	0.987	0.959	0.959
	E%	2.771	2.396	4.013
HALSEY	A	0.014 (0.0018)	0.010 (0.00321)	0.003(8.978x10 ⁻⁴)
	B	1.778 (0.0565)	1.846 (0.1273)	2.073(0.10164)
	R²	0.987	0.943	0.969
	E%	2.303	3.589	2.929

*Los valores en paréntesis son la desviación estándar correspondiente al parámetro.

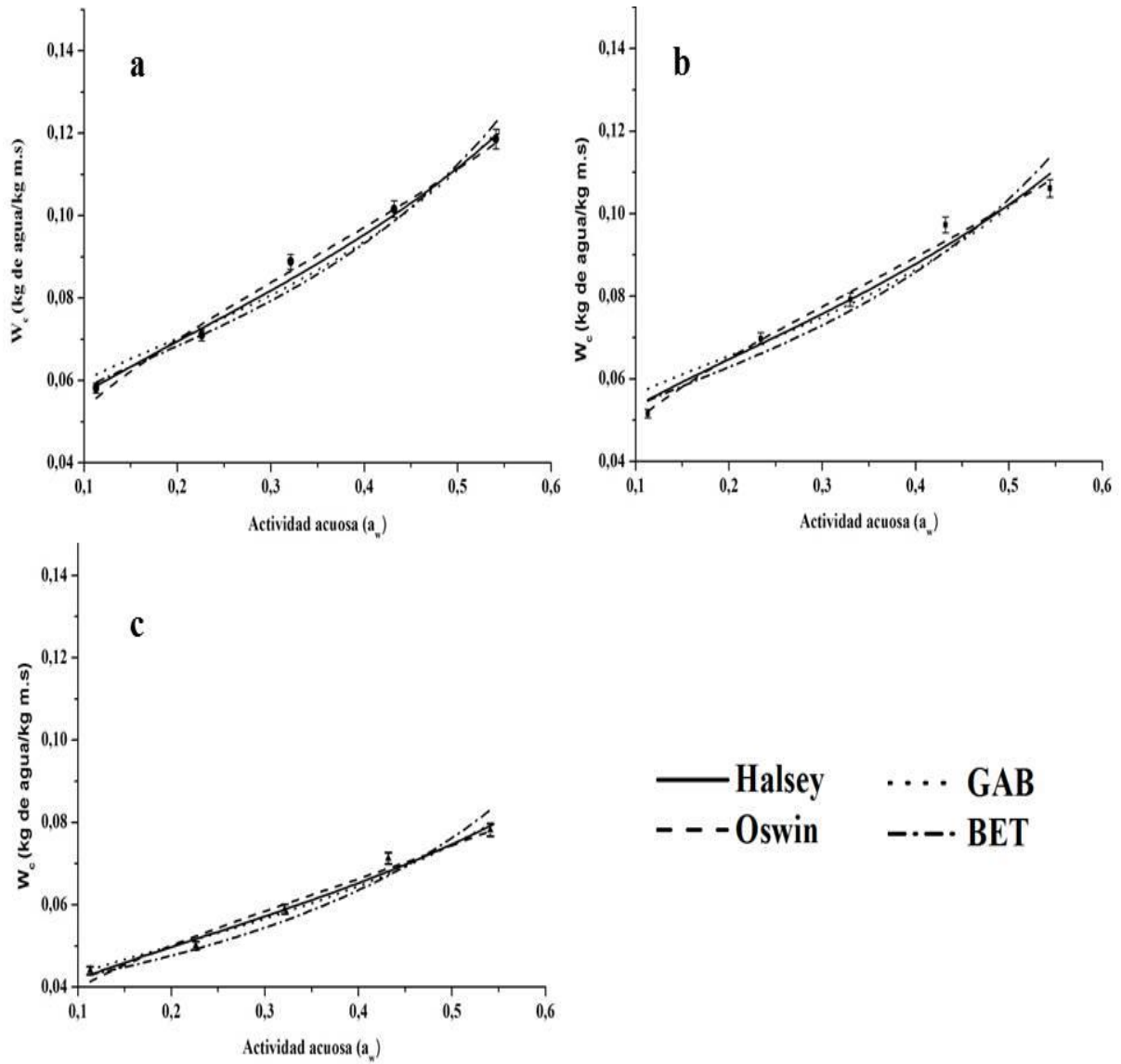


Figura 1. Modelos ajustados a la isoterma de sorción de humedad experimental de la bebida en polvo a. (●) 10°C; b. (■) 20°C y c. (▲) 40°C.



Figura 2. Bebida en polvo. A. Inicial; B. 40°C y $a_w = 0.423$; C. 40°C y $a_w = 0.54$.