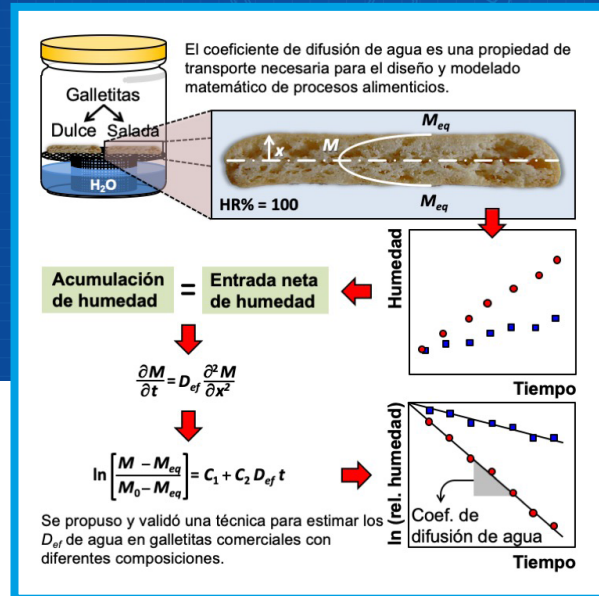


Estimación de coeficientes efectivos de difusión de agua en galletitas comerciales

Bárbara E. Meza¹, María Paula González^{1,2}, Juan Manuel Peralta^{1,2}

1. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, Universidad Nacional del Litoral-CONICET
2. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral

Contacto: bmeza@intec.unl.edu.ar



RESUMEN

En este trabajo, se propuso un procedimiento experimental sencillo adaptado de la literatura para estimar los coeficientes efectivos de difusión de agua en galletitas comerciales partir de ensayos de absorción de humedad en condiciones controladas. Las galletitas fueron seleccionadas como posibles sustratos alimenticios en un proceso de recubrimiento. Las mismas se colocaron en soportes de plástico dentro de frascos de vidrio sellados conteniendo agua pura en su interior (100% de humedad relativa) a 25°C. Luego, se retiraron de los frascos cada 1 h durante 6 h. Se determinaron las humedades de las muestras en base seca a cada tiempo por triplicado. Se usó un modelo matemático simplificado derivado de la segunda ley de difusión de Fick para la estimación de los coeficientes. Los valores de humedades experimentales obtenidos fueron satisfactorios. Además, los coeficientes estimados se encontraron en el rango de los publicados en la bibliografía para productos similares.

ABSTRACT

In this work, a simple experimental procedure adapted from the literature was proposed to estimate the water effective diffusion coefficients of commercial biscuits using moisture absorption tests under controlled conditions. The biscuits were selected as possible substrates in a food coating process. The biscuits were placed over plastic supports inside sealed glass jars containing pure water inside (100% relative humidity) at 25°C. They were removed from the flasks every 1 h during 6 h. The moisture of samples was determined on a dry basis at each time by triplicate. A simplified mathematical model derived from Fick's second diffusion law was used to estimate the effective diffusion coefficients. The experimental moisture values obtained were satisfactory. In addition, the estimated values of effective diffusion coefficients were in the range of those published in the literature for similar bakery products.

Palabras clave: sustratos alimenticios, recubrimientos, difusión de humedad.

INTRODUCCIÓN

El coeficiente efectivo de difusión (o difusividad) de una determinada especie (agua, solutos, etc.) es una propiedad de transporte importante y necesaria para el correcto diseño, el modelado matemático y la simulación de la transferencia de materia en diferentes procesos de la industria de alimentos [1]. En el caso específico de un proceso de recubrimiento, esta propiedad es necesaria para describir y predecir la transferencia de humedad que pueda ocurrir entre la cobertura, el sustrato alimenticio y/o el ambiente. La importancia de poder controlar la transferencia de agua dentro de los sustratos alimenticios, como por ejemplo en galletitas recubiertas con films comestibles, se basa en que una distribución de humedad no homogénea podría generar grietas o defectos en la integridad estructural tanto en la cobertura como en el sustrato, que afecten la apariencia, la calidad y la vida útil del producto final [2],[4].

Está establecido que los valores de coeficientes de difusión efectivos no pueden obtenerse de manera directa en forma experimental y su estimación debe realizarse por medio de la utilización de modelos matemáticos y optimizando el procedimiento de ajuste a los datos experimentales. Estos coeficientes pueden depender de la composición del material, del contenido de humedad y de la temperatura [5], [6]. Desafortunadamente, son escasos los valores publicados de difusividad efectiva para alimentos procesados con una composición específica [1]. En la literatura existen diversos procedimientos orientados a estimar el coeficiente efectivo de difusión de agua en alimentos panificados, como galletitas [2,4]. No obstante, se ha indicado que los valores obtenidos pueden variar dependiendo del procedimiento seleccionado, de la complejidad para obtener los datos experimentales y de la velocidad de sorción de agua que tiene lugar en el material [1, 7].

Por este motivo, el objetivo de este trabajo fue proponer y validar un procedimiento sencillo adaptado de la literatura para estimar los coeficientes efectivos de difusión de agua en galletitas comerciales con diferente composición (dulces y saladas) a partir de ensayos experimentales de adsorción de vapor de agua en función del tiempo en condiciones controladas de temperatura y humedad relativa ambiente. Las galletitas fueron seleccionadas teniendo en cuenta su potencial uso como sustratos alimenticios en un proceso de recubrimiento de alimentos. Este trabajo significa un aporte novedoso en relación con la temática y forma parte de un estudio más amplio, destinado a obtener propiedades de transporte necesarias para poder modelar matemáticamente los fenómenos de transferencia de momento, materia y ener-

gía que ocurren durante las etapas de formación y consolidación de recubrimientos comestibles sobre sustratos alimenticios.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Se utilizaron dos variedades de galletitas elaboradas a base de harina de trigo adquiridas en locales comerciales: galletitas dulces (Okebon Leche Clásicas, Alicorp Argentina SCA, Buenos Aires) y galletitas saladas (Fajitas Clásicas, Tía Maruca Argentina SA, Buenos Aires). La composición de macro componentes de cada variedad se encuentra detallada en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de macro componentes de galletitas comerciales utilizadas en este estudio.

Variedad	Carbohidratos [% p/p] ¹	Grasas [% p/p] ¹	Proteínas [% p/p] ¹	Humedad [% p/p] ²
Dulce	72,0	12,0	7,4	2,4 ± 0,4
Salada	59,0	22,0	10,0	3,5 ± 0,2

¹Datos aportados por el fabricante.

²Valores promedio y desvíos estándares de tres determinaciones experimentales.

Se seleccionaron por inspección visual 50 galletitas de cada variedad, teniendo en cuenta que presentaran integridad estructural y uniformidad en sus superficies. Las mismas se cortaron con un cúter con el objetivo de obtener una geometría rectangular, donde se cumpla que la magnitud de la longitud sea mucho mayor que la del espesor (relación espesor: longitud < 0,2). Los espesores fueron medidos (diez réplicas) con un calibre digital ESP1-001PLA (Schwyz, Suiza) y se encuentran detallados en la Tabla 2.

Tabla 2: Espesores y densidades (expresadas como masa de sólido seco por volumen de sólido húmedo) de galletitas comerciales utilizadas en este estudio.

Variedad	Espesor [mm] ¹	Densidad [kg m ⁻³] ^{1,2}
Dulce	4,8 ± 0, 2a	415 ± 18 ^b
Salada	5,3 ± 0, 3a	246 ± 7 ^a

¹Valores promedio y desvíos estándares de diez determinaciones experimentales.

²Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas (P<0,05).

Para completar la caracterización de las muestras, se obtuvieron las densidades de las galletitas expresadas en masa de sólido seco por volumen de sólido húmedo. Las mismas fueron determinadas por método gravimétrico (diez réplicas). El volumen fue calculado midiendo las dimensiones externas de las galletitas (largo, ancho y espesor), asumiendo que su forma permaneció constante. La masa de sólido seco fue determinada a partir del valor de humedad inicial, determinado como se detalla más adelante. Los valores calculados se encuentran en la Tabla 2.

Ensayos de adsorción de humedad

Las muestras se acondicionaron en una estufa eléctrica digital con convección natural Dalvo TDC60 (Tecno Dalvo SRL, Santa Fe, Argentina) a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 6 h para equilibrar su humedad inicial. Luego, las mismas se colocaron por triplicado dentro de frascos de vidrio (altura 12 cm y diámetro 6,5 cm) sobre un soporte de plástico horizontal de 6 cm de altura. Los frascos se rotularon (un frasco por cada tiempo) y se sellaron. Debido a que cada frasco contenía agua pura en su interior, la humedad relativa ambiente (HR) dentro de cada frasco fue equivalente a 100%, o actividad de agua (a_w) igual a 1, a una temperatura controlada de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Las galletitas que se encontraban dentro de cada frasco se retiraron del mismo cada 1 h durante 6 h y, por último, a las posteriores 24 h. De acuerdo con ensayos preliminares, esta última muestra se consideró para la determinación de la humedad de equilibrio. Las galletitas húmedas obtenidas fueron colocadas en recipientes con cierre hermético (altura 5 cm y diámetro 3 cm) que se almacenaron a $7 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 16 h para su posterior análisis.

Determinación del contenido de humedad

Se determinaron las humedades de las galletitas por triplicado a tiempo inicial y a cada tiempo de experimentación. Para ello, una alícuota de cada muestra húmeda (~2 g) fue colocada en recipientes vacíos con pesos conocidos y se secaron utilizando una estufa eléctrica digital con convección natural Yamato ADP310C (Yamato Scientific America Inc., California, USA) a $70 \pm 1^\circ\text{C}$ y condiciones de vacío (0,01 atm de presión) durante 6 h. Las muestras se pesaron con una balanza analítica Mettler AE163 (Mettler Instrument Corp., New Jersey, USA) con una precisión de 0,0001 g. El cálculo de la humedad se realizó con la siguiente ecuación:

$$M = \frac{m - m_s}{m_s - m_r} \quad (1)$$

donde M es la humedad en base seca [kg kg^{-1}], m es la masa de la muestra húmeda [kg], m_s es la

masa de la muestra seca [kg] y m_r es la masa del recipiente vacío utilizado como contenedor [kg].

Estimación de los coeficientes efectivos de difusión de agua

Para la estimación del coeficiente efectivo de difusión, se utilizaron los datos experimentales obtenidos mediante los ensayos de adsorción de humedad en función del tiempo. Se supuso que el mecanismo controlante durante la adsorción es la difusión molecular, existiendo solamente dos especies: el soluto (agua) que difunde en otra especie que conforma el sistema (galletita). Este fenómeno de transferencia puede representarse matemáticamente por la ecuación diferencial que describe el movimiento de la humedad en el interior de la galletita, expresado por la segunda ley de Fick [8].

Para el desarrollo, se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones:

1. La galletita es considerada un material isotrópico (las propiedades son iguales en todas las direcciones y no dependen del tiempo) y homogéneo (existe solamente una fase).
2. A tiempo inicial, la temperatura y la distribución de humedad en toda la galletita es uniforme.
3. La variación en la presión durante los experimentos es despreciable.
4. Las dimensiones de la galletita permanecen constantes, despreciándose el posible aumento del espesor por hinchamiento debido a la adsorción de agua.
5. La galletita es asumida como un sistema en dos dimensiones, que puede describirse por coordenadas cartesianas como una placa plana infinita de espesor constante, debido a que se cumple que el largo $>$ espesor.
6. La transferencia de masa es simétrica y uniforme, ocurriendo unidireccionalmente a través del espesor en ambas superficies de la galletita a cualquier tiempo mayor a 0.
7. El coeficiente efectivo de difusión es independiente de la concentración de agua en las condiciones estudiadas.

Además, se supuso que el contenido de humedad de la superficie de la galletita corresponde a la humedad de equilibrio con el medio circundante a la temperatura analizada. Es decir, que la resistencia a la transferencia de agua en la capa circundante a la galletita es despreciable en comparación a su contraparte interna. De esta manera, el proceso de transferencia presenta valores del número de Biot másico muy grandes ($Bi = k_c L / D_{ef} > 10^3$). Esta suposición puede verificarse teniendo en cuenta que los espesores de las galletitas (L) estudiadas encuentran en el orden de 10^{-3} m, que

en productos alimenticios se ha observado que el coeficiente de transferencia superficial de masa (k_c) es del orden de 10^{-2} m s^{-1} [3] y que D_{ef} es del orden de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [4]. Entonces, en este caso se cumple que $Bi = \alpha(10^5)$.

Análisis estadístico

Los valores de las humedades a cada tiempo y de las densidades fueron analizados aplicando ANOVA. Cuando el efecto de los factores fue significativo ($P < 0,05$), se aplicó el test de Tukey para la comparación de medias con un 95% de nivel de confianza. Además, se calcularon los coeficientes de variación de los valores de humedad. La capacidad de ajuste de la Ec. (8) fue evaluada calculando los coeficientes de determinación (R^2). Los cálculos se realizaron utilizando el software libre LibreOffice Calc 6.4.7.2 (The Document Foundation, Berlin, Alemania) y el programa estadístico Minitab 13.20 (Minitab LLC., State College, EE. UU.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cinética de adsorción de humedad

Los valores de humedad en base seca de cada galletita en función del tiempo a 25°C y una HR del 100% se encuentran graficadas en la Figura 1. La selección de esta temperatura se basó en que la misma se corresponde con la temperatura típica de condiciones de almacenamiento de esta clase de productos. Además, la HR elegida se ubica como condición extrema para la adsorción de humedad por parte de un alimento seco, teniendo en cuenta que las coberturas fluidas que podrían formarse y consolidarse sobre estos sustratos alimenticios poseen, en general, altas actividades de agua al comienzo del proceso ($> 0,9$) [9].

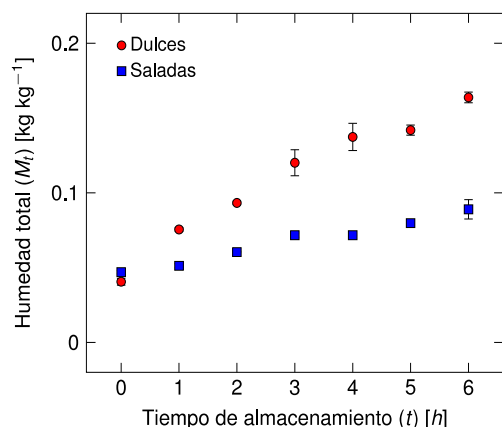


Figura 1: Cinética de adsorción de vapor de agua a 25°C de galletitas comerciales expuestas a una humedad relativa ambiente de 100% ($a_w = 1$). Los símbolos y las barras son los valores experimentales (promedio de tres determinaciones) y a los desvíos estándares, respectivamente.

La humedad de equilibrio obtenida fue de $0,294 \pm 0,005 \text{ kg kg}^{-1}$ y $0,228 \pm 0,022 \text{ kg kg}^{-1}$ para las galletitas dulces y saladas, respectivamente. Los errores experimentales, expresados como desvíos estándares, estuvieron en el rango de $0,001 \text{ kg kg}^{-1}$ a $0,022 \text{ kg kg}^{-1}$; mientras que los coeficientes de variación calculados fueron $< 9,71\%$. De esta manera, se consideró que los datos experimentales de humedades obtenidos con la técnica de adsorción de vapor de agua propuesta en este trabajo fueron satisfactorios. Además, las humedades en base seca fueron estadísticamente mayores para las galletitas dulces en comparación con las saladas ($P < 0,05$) (Figura 1). Este comportamiento puede deberse a la composición de las muestras, ya que la variedad dulce presenta menor contenido de grasa y mayor contenido de carbohidratos, a expensas del contenido de azúcar que le otorga el sabor dulce a las mismas (Tabla 1).

En general, las galletitas son matrices porosas e higroscópicas que pueden adsorber humedad fácilmente durante su almacenamiento [10]. Los ingredientes que se encuentran presentes en sus diferentes estados (azúcares, lípidos, proteínas) compiten de manera diferente por el agua, lo que influye en su movilidad dentro de la estructura de la galletita [10]. Por ejemplo, el azúcar es un compuesto altamente higroscópico que favorece la retención de agua cuando forma parte de la estructura de alimentos panificados [11]. Por el contrario, la grasa es hidrofóbica y actúa como lubricante, compitiendo con la fase acuosa e inhibiendo la formación de la estructura de la red de gluten en la masa a base de harina [11]. Esto explicaría la mayor facilidad que poseen las galletitas dulces para adsorber humedad del medio ambiente en comparación con las galletitas saladas.

Coefficientes efectivos de difusión de agua

Al considerar las suposiciones planteadas anteriormente para el movimiento de la humedad en el interior de la galletita (Sección Materiales y Métodos), el sistema en estudio puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} \quad (2)$$

con las siguientes condiciones de contorno:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad M = M_0 \quad (3)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad M = M_{eq} \quad (4)$$

$$t > 0, \quad x = L, \quad \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

donde M_0 y M_{eq} son los contenidos de humedad en base seca iniciales y de equilibrio, respectivamente [kg kg^{-1}]. Además, t es el tiempo [s], x es la posición en la placa a un determinado tiempo [m] y D_{ef} es el coeficiente efectivo de difusión de agua [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]. La longitud característica L [m] corresponde a la mitad espesor total de la galletita, debido a que la transferencia de materia tiene lugar en ambas caras del material.

Para la difusión en condiciones no estacionarias, la solución analítica de la segunda ley de Fick (ecuación 2) puede aproximarse mediante una sumatoria infinita de términos:

$$\frac{M_t - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{\pi^2(2n-1)^2}{4} Fo} \quad (6)$$

donde M_t es el contenido de humedad total que difunde a través de la placa a tiempo t [kg kg^{-1}] y Fo es el número de Fourier másico ($D_{ef} t / L^2$).

Al considerar que en este caso se satisface que $Fo > 0,3$, se espera que el segundo término y los sucesivos pueden despreciarse, siendo el primer término representativo de los cambios en el sistema. De esta forma, la solución aproximada a la ecuación de Fick está expresada de la siguiente manera [8]:

$$\frac{M_t - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{ef} t}{L^2}\right) \quad (7)$$

aplicando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{M_t - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}}\right) \approx \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_{ef} t}{L^2} \approx A + Bt \quad (8)$$

donde $A = \ln(8/\pi^2)$ y $B = -\pi^2 D_{ef} / (4L^2)$. De esta forma, graficando los datos experimentales en forma de $\ln[(M_t - M_{eq}) / (M_0 - M_{eq})]$ en función de t , el coeficiente D_{ef} se puede estimar ajustando la ecuación (8) a través de la siguiente expresión:

$$D_{ef} \approx -\frac{4}{\pi^2} L^2 B \quad (9)$$

La metodología planteada anteriormente y utilizada para la estimación de los coeficientes efectivos de difusión de agua se encuentra representada en la Figura 2. En ambas regresiones lineales, se obtuvieron valores de $R^2 > 0,97$, considerándolos muy buenos.

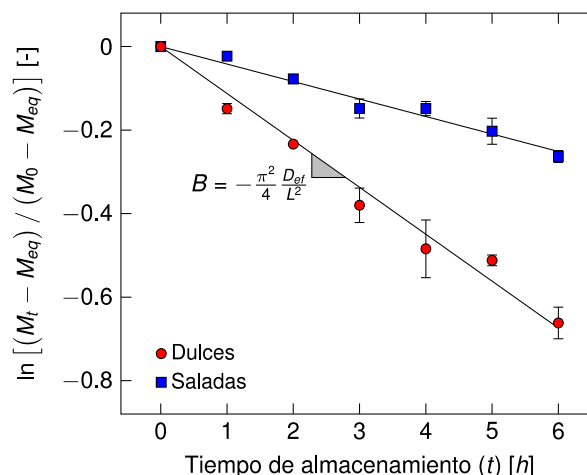


Figura 2: Metodología utilizada para estimar los coeficientes efectivos de difusión de agua a 25°C de galletitas comerciales expuestas a una humedad relativa ambiente de 100% ($a_w = 1$). Los símbolos son los valores calculados y las líneas corresponden al modelo matemático ajustado (ecuación 8).

Los coeficientes de difusión efectivos a 25°C, estimados a partir de la ecuación (9), fueron $6,80 (\pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $3,49 (\pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para las galletitas dulces y saladas, respectivamente. Ambos valores se encuentran en el rango de los publicados en la bibliografía para productos panificados con similares características a temperatura ambiente [3, 4]. Se observó que variaron en función del tipo de galletita, siendo el valor de D_{ef} para la variedad dulce mayor (~ 2 veces) que para la salada. Este comportamiento podría explicarse debido a la composición de las muestras. Como se justificó anteriormente, las galletitas dulces presentan mayor contenido de carbohidratos (a expensas del azúcar agregado para otorgar el sabor dulce) y menor contenido de grasa que las galletitas saladas. Esta condición favorecería la difusión de agua desde el medio ambiente hacia el interior de las galletitas, debido a su naturaleza más higroscópica [10, 11]. Además, la densidad determinada para las galletitas dulces fue mayor a las saladas (Tabla 2), indicando que la relación de masa seca de las muestras sobre el volumen ocupado es mayor. Estos valores de densidad fueron similares a los publicados para galletitas dulces elaboradas

a base de harina de trigo similares a las utilizadas en este estudio [2]. Esto podría sugerir la presencia de mayor superficie disponible para la difusión de humedad en las galletitas dulces, evidenciándose con un mayor valor estimado de D_{ef} .

CONCLUSIONES

Se pudo adaptar y validar una técnica simple para la estimación de los D_{ef} de un producto panificado, como son las galletitas comerciales, consideradas como posibles sustratos alimenticios. Esta propiedad de transporte es necesaria para realizar el posterior modelado matemático de la transferencia de materia que pueda ocurrir durante un proceso de recubrimiento de alimentos entre la cobertura, el sustrato y/o el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las siguientes instituciones públicas argentinas que financiaron parcialmente este trabajo: el CONICET [Proyecto PIP 2021 GI 11220200100440CO], la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe) [Proyecto CAI+D 2020-50620190100005LI] y la Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación (Agencia I+D+i) [proyecto PICT 2019-209]. Este trabajo fue llevado a cabo como parte de la Práctica Extracurricular en Investigación de María Paula González (Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral) [Código PE18CA-I01_ID 365].

REFERENCIAS

- [1] Fabbri, A.; Cevoli, C.; Troncoso, R. (2014). Moisture diffusivity coefficient estimation in solid food by inversion of a numerical model. *Food Research International*, 56, 63-67.
- [2] Hao, F.; Lu, L.; Wang, J. (2017). Finite element analysis of moisture migration of multicomponent foods during storage. *Food Process Engineering*, 40(1), e12319.
- [3] Guillard, V.; Broyart, B.; Guilbert, S.; Bonazzi, C.; Gontard N. (2004). Moisture diffusivity and transfer modelling in dry biscuit. *Journal of Food Engineering*, 64, 81-87.
- [4] Saleem, Q.; Wildman, R. D.; Huntley, J. M.; Whitworth, M. B. (2005). Material properties of semi-sweet biscuits for finite element modelling of biscuit cracking. *Journal of Food Engineering*, 68, 19-32.
- [5] Tong, C. H.; Lund, D. B. (1990). Effective moisture diffusivity in porous materials as a function of temperature and moisture content. *Biotechnology Progress*, 6, 67-75.
- [6] Demirkol, E.; Erdoğan, F.; Palazoğlu, T. K. (2006).

Analysis of mass transfer parameters (changes in mass flux, diffusion coefficient and mass transfer coefficient) during baking of cookies. *Journal of Food Engineering*, 72, 364-371.

- [7] Delgado, J. M. P. Q. (2006). Measurement of diffusion coefficients in building materials using the initial rate of sorption. *Defect and Diffusion Forum*, 258-260, 85-90.
- [8] Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. 2^{da} edición. Oxford University Press Inc, Whilstshire, Reino Unido.
- [9] Guillard, V.; Royart, B.; Bonazzi, C.; Guilbert, S.; Gontard, N. (2003). Evolution of moisture distribution during storage in a composite food modelling and simulation. *Journal of Food Science*, 68(3), 958-966.
- [10] Romani, S.; Rocculi, P.; Tappi S.; Dalla Rosa, M. (2016). Moisture adsorption behaviour of biscuit during storage investigated by using a new Dynamic Dewpoint method. *Food Chemistry*, 195, 97-103.
- [11] Indrani, D.; Rao, G. V. (2008). Functions of ingredients in the baking of sweet goods. En S. G. Sumnu y S. Sahin (Eds.), *Food Engineering Aspects of Baking Sweet Goods* (31-47). CRC Press, Boca Raton, USA.