



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ingeniería Química

Determinación del comportamiento higroscópico y estabilidad de galletas funcionales mediante isotermas de sorción: análisis termodinámico y modelado matemático con Python (Modelo BET y GAB)

PROYECTO FINAL

“Temas selectos de procesos químicos - análisis de datos con Python”

Presenta:

M. en C. Duviel Bermúdez Pérez
Ing. Yolanda Donis González

Profesores:

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez
M. en C. Abigail Marín López

Ciudad de México, diciembre 2025

1. Introducción

En México, el consumo de productos horneados representa un componente fundamental de la dieta de la población, posicionando al país en el octavo lugar a nivel mundial en la industria de panificación. Dentro de esta categoría, las galletas constituyen uno de los productos de mayor consumo debido a su accesibilidad económica, prolongada vida útil y amplia aceptabilidad sensorial. No obstante, las formulaciones convencionales de estos productos se caracterizan por su elevado contenido de grasas saturadas y azúcares refinados, contribuyendo significativamente a la prevalencia de enfermedades crónico-degenerativas como obesidad, síndrome metabólico y diabetes mellitus tipo 2. En respuesta a esta problemática, el desarrollo de galletas funcionales mediante la sustitución parcial o total de ingredientes convencionales representa una estrategia promisoria para mejorar el perfil nutricional de estos productos sin comprometer sus características tecnológicas y sensoriales. Es importante destacar que la absorción de agua constituye un fenómeno crítico que determina la calidad, estabilidad y vida útil de productos alimenticios secos como las galletas. La cantidad de agua presente y su actividad acuosa afectan directamente la durabilidad del producto, modifican su textura, influyen en el crecimiento microbiano e impactan las reacciones químicas que ocurren en la matriz alimentaria teniendo como consecuencia cambios en el sabor y la apariencia de las galletas. El caracterizar higroscópicamente a través de isotermas de sorción permite a la comunidad científica cuantificar la relación entre el contenido de humedad del alimento y la humedad relativa del ambiente en condiciones de equilibrio, arrojando datos fundamentales que nos facilitan o nos permiten diseñar empaques, determinar condiciones óptimas de almacenamiento y predecir la vida útil del producto.

2. Planteamiento del problema

Las galletas funcionales, desarrolladas como alternativa nutricional mejorada mediante la modificación de su formulación convencional, presentan características fisicoquímicas particulares derivadas de la incorporación de ingredientes alternativos (emulgel O/W estabilizado con mezcla proteína de chícharo – inulina de achicoria). Estas modificaciones en la matriz alimentaria pueden alterar significativamente su comportamiento higroscópico, afectando la interacción agua-alimento y su estabilidad durante el almacenamiento. La capacidad de estos productos para ganar o perder humedad en función de las condiciones ambientales determina aspectos críticos como textura, vida útil, susceptibilidad al deterioro microbiano y calidad sensorial. Sin embargo, existe una carencia de información cuantitativa sobre el comportamiento de sorción de humedad en estas formulaciones funcionales cuando son expuestas a diferentes condiciones de humedad relativa. Por lo que se tiene la necesidad de caracterizar experimentalmente el comportamiento higroscópico de galletas funcionales mediante la determinación de isotermas de sorción. Tratando de darle solución a la problemática de cómo se comporta la sorción de humedad en estas galletas funcionales bajo diferentes niveles de humedad relativa ambiental, y más específicamente, en determinar qué parámetros termodinámicos y de estabilidad pueden ser extraídos mediante el ajuste matemático de los datos experimentales a los modelos BET y GAB. La implementación de herramientas computacionales en especial Python para el modelado matemático permitirá no solo ajustar los modelos teóricos a los datos experimentales, sino también la evaluación estadística de su capacidad predictiva y la generación de información aplicable para la optimización del empaque y las condiciones de almacenamiento.

3. Objetivo general

Evaluar el comportamiento higroscópico de galletas funcionales mediante isotermas de sorción ajustadas a los modelos GAB y BET, determinando parámetros termodinámicos relevantes para la estabilidad del alimento.

4. Objetivos específicos

- Procesar los datos experimentales de masa y actividad de agua (aw).
- Construir isotermas de sorción para cada tipo de galleta funcional.
- Ajustar los datos experimentales utilizando los modelos BET y GAB mediante regresión no lineal.
- Comparar parámetros entre sales y entre la galleta control y otras formulaciones.
- Interpretar el significado físico – alimentario de los parámetros obtenidos.

5. Análisis de datos

5.1 Preparación de datos

Para construir la isoterma de sorción del agua en las galletas, las técnicas más empleadas son las gravimétricas, basadas en la determinación del contenido en humedad de la muestra después de que ésta ha alcanzado el equilibrio con un aire de humedad relativa conocida. Este procedimiento se puede desarrollar por métodos estáticos o dinámicos, siendo generalmente, los métodos estáticos los más sencillos de aplicar. Este método consiste en colocar dentro de una cámara herméticamente cerrada ver Anexo 1, una disolución saturada de una sal con una actividad de agua (**aw**) conocida. En el espacio libre que queda por encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, será exactamente la **aw** de la sal. Si en el interior de la cámara se coloca también la muestra de galleta, ésta irá ganando o perdiendo agua hasta quedar en equilibrio con el ambiente en otras palabras llegar a un peso constante. La **aw** de la muestra en ese momento será la de la sal, puesto que al estar saturada absorbe las variaciones de humedad de manera que la humedad relativa ambiente permanece constante. El mismo procedimiento realizado con diferentes sales, de diferentes **aw**, puede permitir obtener la isoterma completa del producto.

Por otra parte, la humedad en el equilibrio (**we**) puede determinarse experimentalmente o calcularse conociendo la humedad inicial (**xwi**) de la muestra, así como los pesos iniciales (**Pi**) y finales (**Pf**) que tendrá cada muestra en la cámara hermética (ecuación 1).

$$w_e = \frac{P_i * x_{wi} + (P_f - P_i)}{P_i(1 - x_{wi})} \quad (1)$$

Luego de conocer la teoría se llevó a la práctica por lo que para obtener la isoterma de sorción de agua en las galletas funcionales a una temperatura de 20°C. Se almacenó una galleta de peso conocido en un desecador junto con distintas sales saturadas las cuales como es lógico generan diferentes humedades relativas, dichas sales fueron: cloruro de potasio (KCl), cloruro de sodio (NaCl), nitrato de magnesio ($MgNO_3$)₂, carbonato de potasio (K₂CO₃), cloruro de cobre (CuCl), cloruro de litio (LiCl), sulfato de sodio (Na₂SO₄), y acetato de potasio (CH₃COOK). Posterior

se determinó la humedad inicial de la muestra de galleta introducida en los desecadores, y se va controlando el peso inicial y peso final de la galleta por un periodo de tiempo de 30 días hasta que queda en equilibrio con la humedad relativa generada por cada una de las sales (Tabla 1).

Tabla 1. Valores experimentales de actividad de agua (aw) vs peso de la galleta tomados a una temperatura de 20 °C y un tiempo de 30 días para las diferentes sales.

Fecha	Peso (g)	aw (LiCl)	Peso (g)	aw (Na ₂ SO ₄)	Peso (g)	aw (CH ₃ COOK)	Peso (g)	aw (Mg(NO ₃) ₂)	Peso (g)	aw (CuCl)	Peso (g)	aw (K ₂ CO ₃)	Peso (g)	aw (NaCl)	Peso (g)	aw (KCl)
29/09/2024	3.7	0.14	3.3	0.243	3.53	0.423	3	0.479	3.11	0.652	3.53	0.658	3.29	0.689	3.97	0.731
30/09/2024	3.71	0.124	3.31	0.241	3.53	0.416	3.04	0.475	3.18	0.651	3.62	0.656	3.34	0.683	4.01	0.717
01/10/2024	3.71	0.124	3.31	0.241	3.55	0.416	3.07	0.472	3.2	0.65	3.62	0.656	3.35	0.68	4.01	0.717
02/10/2024	3.72	0.12	3.32	0.24	3.56	0.417	3.06	0.475	3.23	0.65	3.65	0.654	3.35	0.68	4.03	0.715
03/10/2024	3.71	0.12	3.32	0.24	3.57	0.417	3.07	0.47	3.23	0.649	3.65	0.655	3.36	0.679	4.03	0.715
04/10/2024	3.72	0.11	3.32	0.242	3.57	0.416	3.07	0.47	3.25	0.647	3.68	0.653	3.4	0.77	4.03	0.716
05/10/2024	3.72	0.12	3.31	0.245	3.56	0.415	3.06	0.475	3.26	0.647	3.68	0.653	3.42	0.76	4.05	0.714
06/10/2024	3.72	0.12	3.32	0.24	3.57	0.417	3.07	0.472	3.26	0.649	3.7	0.65	3.41	0.77	4.08	0.713
07/10/2024	3.73	0.125	3.33	0.235	3.59	0.418	3.08	0.46	3.28	0.645	3.75	0.647	3.44	0.75	4.09	0.713
08/10/2024	3.73	0.125	3.33	0.235	3.59	0.418	3.08	0.46	3.28	0.645	3.75	0.647	3.45	0.74	4.1	0.712
09/10/2024	3.73	0.12	3.33	0.24	3.58	0.417	3.09	0.455	3.3	0.644	3.75	0.646	3.45	0.75	4.1	0.712
10/10/2024	3.74	0.11	3.32	0.241	3.59	0.415	3.08	0.465	3.3	0.644	3.76	0.646	3.49	0.735	4.1	0.713
11/10/2024	3.73	0.11	3.34	0.23	3.6	0.413	3.1	0.451	3.3	0.645	3.79	0.645	3.49	0.735	4.14	0.711
12/10/2024	3.73	0.115	3.34	0.23	3.6	0.415	3.1	0.451	3.32	0.645	3.79	0.645	3.5	0.73	4.15	0.711
13/10/2024	3.74	0.114	3.33	0.231	3.6	0.413	3.1	0.449	3.35	0.643	3.8	0.64	3.5	0.73	4.15	0.712
14/10/2024	3.74	0.114	3.33	0.231	3.61	0.413	3.14	0.449	3.35	0.643	3.8	0.64	3.54	0.68	4.17	0.711
15/10/2024	3.74	0.115	3.34	0.235	3.61	0.412	3.14	0.449	3.35	0.644	3.82	0.643	3.53	0.72	4.17	0.711
16/10/2024	3.73	0.125	3.34	0.235	3.62	0.41	3.14	0.445	3.35	0.643	3.84	0.642	3.54	0.68	4.19	0.71
17/10/2024	3.74	0.112	3.34	0.23	3.63	0.41	3.14	0.449	3.37	0.64	3.83	0.643	3.55	0.68	4.19	0.71
18/10/2024	3.75	0.12	3.35	0.231	3.65	0.415	3.14	0.445	3.38	0.645	3.84	0.642	3.56	0.677	4.23	0.708
19/10/2024	3.74	0.115	3.35	0.231	3.65	0.41	3.15	0.444	3.37	0.64	3.85	0.642	3.55	0.68	4.23	0.708
20/10/2024	3.76	0.11	3.36	0.235	3.65	0.41	3.15	0.442	3.38	0.648	3.86	0.64	3.6	0.67	4.28	0.707
21/10/2024	3.75	0.12	3.36	0.23	3.66	0.408	3.16	0.44	3.4	0.642	3.86	0.64	3.6	0.67	4.3	0.707
22/10/2024	3.75	0.12	3.36	0.23	3.67	0.408	3.17	0.435	3.39	0.635	3.87	0.638	3.61	0.675	4.36	0.708
23/10/2024	3.76	0.12	3.37	0.225	3.66	0.406	3.16	0.44	3.4	0.64	3.89	0.635	3.65	0.66	4.37	0.703
24/10/2024	3.75	0.12	3.37	0.225	3.67	0.405	3.17	0.437	3.4	0.64	3.89	0.635	3.65	0.66	4.4	0.703
25/10/2024	3.76	0.111	3.38	0.224	3.68	0.404	3.18	0.436	3.41	0.639	3.9	0.633	3.67	0.659	4.48	0.7
26/10/2024	3.76	0.111	3.38	0.224	3.68	0.404	3.18	0.436	3.41	0.639	3.9	0.633	3.67	0.659	4.48	0.7
27/10/2024	3.76	0.111	3.38	0.224	3.68	0.404	3.18	0.436	3.41	0.639	3.9	0.633	3.67	0.659	4.48	0.7
28/10/2024	3.76	0.111	3.38	0.224	3.68	0.404	3.18	0.436	3.41	0.639	3.9	0.633	3.67	0.659	4.48	0.7
29/10/2024	3.76	0.111	3.38	0.224	3.68	0.404	3.18	0.436	3.41	0.639	3.9	0.633	3.67	0.659	4.48	0.7

Luego de tener estos datos experimentales tanto para la galleta control como para la galleta con 75 % de sustitución, podemos usar la ecuación 1 y así determinar los valores de ***we*** frente a los respectivos valores de ***aw*** estos resultados se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores de peso inicial, peso final, humedad inicial en base húmeda y humedad de equilibrio en base seca para las galletas control y 75% almacenada a distintas aw.

Galletas control T= 20 °C					
Sal	aw	P _{initial}	P _{final}	xWi (g H ₂ O/g galleta)	We (g H ₂ O/g SS)
LiCl	0.14	3.7	3.76	0.015	0.032
Na ₂ SO ₄	0.243	3.3	3.38	0.015	0.040
CH ₃ COOK	0.423	3.53	3.68	0.015	0.058
Mg(NO ₃) ₂	0.479	3	3.18	0.015	0.076
CuCl	0.652	3.11	3.41	0.015	0.113
K ₂ CO ₃	0.658	3.53	3.9	0.015	0.122
NaCl	0.689	3.29	3.67	0.015	0.132
KCl	0.731	3.97	4.48	0.015	0.146
Galletas 75% T= 20 °C					
Sal	aw	P _{initial}	P _{final}	xWi (g H ₂ O/g galleta)	We (g H ₂ O/g SS)
LiCl	0.113	4.53	4.57	0.006	0.014
Na ₂ SO ₄	0.265	3.73	3.92	0.006	0.057
CH ₃ COOK	0.445	3.52	3.75	0.006	0.071
Mg(NO ₃) ₂	0.485	3.95	4.25	0.006	0.082
CuCl	0.685	3.73	4.18	0.006	0.127
K ₂ CO ₃	0.682	3.95	4.52	0.006	0.151
NaCl	0.678	4.27	4.79	0.006	0.128
KCl	0.766	4.33	5.18	0.006	0.203

5.2 Estadística descriptiva básica

Para determinar el promedio, la desviación estándar, varianza, el rango y el coeficiente de variación sobre la actividad de agua o sobre la humedad en equilibrio implementando el Python, tuvimos que tratar los datos y subirlos al GitHub los

cuales se encuentran en el siguiente enlace
https://raw.githubusercontent.com/YolandaDonis/Temas-Selectos-IQ/refs/heads/main/Datos%20Proyecto%20Yolanda_Duviel.csv. Los códigos correspondientes a la galleta control se observan en el Anexo 2.

Para el caso de la galleta de 75 % de sustitución se siguió el mismo procedimiento y códigos, por tanto, en la Tabla 3 mostramos los resultados obtenidos y en Anexo 3 los códigos.

Tabla 3. Resultados de la estadística descriptiva básica para las distintas formulaciones de galletas.

Variables	Galleta control	Galleta 75 %
Promedio aw	0.498	0.514
Promedio We	0.089	0.104
Desviación estándar aw	0.226	0.232
Desviación estándar We	0.043	0.059
Varianza aw	0.051	0.053
Varianza We	0.0019	0.0035
Rango aw	0.617	0.653
Rango We	0.113	0.189
Coeficiente de variación aw	45.38	45.02
Coeficiente de variación We	48.95	57.39

Posterior a haber determinado todas las variables correspondientes a la estadística descriptiva. Bastará con aplicar la ecuación 1, a los datos experimentales y representar los valores de **we** obtenidos frente a los respectivos valores de **aw**. También utilizamos el Python para representar en la Figura 1, la isoterma de sorción de la galleta control y la galleta funcional con un 75 % de sustitución de mantequilla por emulgel los códigos utilizados para graficar se observan en el Anexo 4.

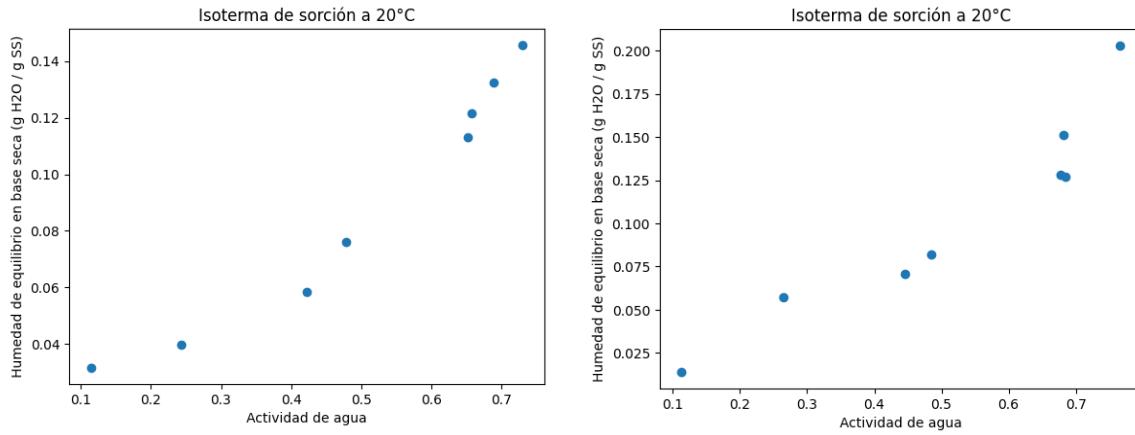


Figura 1. Isotherma de sorción de las distintas galletas almacenadas a 20 °C a) galleta control b) galleta 75%.

5.3 Ajuste de datos modelo BET y GAB

A partir de la isoterma de sorción se puede establecer los contenidos de humedad críticos en los alimentos y así predecir los cambios potenciales que pueden tener lugar durante su almacenamiento. El modelo de BET (ecuación 2), desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller, relaciona la humedad en el equilibrio (w_e) con la actividad de agua (a_w) a través de 2 parámetros, w_0 y C , donde w_0 es la humedad del producto correspondiente a una capa mono molecular de agua adsorbida (en las mismas unidades que la humedad de equilibrio, (g agua/g sólido seco) y C es una constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

$$W_e = \frac{w_0 * C * a_w}{(1-a_w)*(1+(C-1)*a_w)} \quad (2)$$

El modelo de BET tiene ciertas limitaciones ya que ajusta las isothermas dentro de un intervalo limitado de valores de a_w (de 0 a 0,55), sin embargo, el concepto del valor de monocapa de BET, se acepta como punto de referencia del contenido de humedad de mayor estabilidad para los alimentos secos. Las limitaciones del modelo de BET a altos niveles de a_w , dio lugar el desarrollo de otros modelos, entre los que destaca el modelo de GAB (ecuación 3), propuesto por Guggenheim, Anderson y De Boer. Este modelo viene descrito por 3 parámetros, w_0 , humedad de la monocapa (g agua/g sólido seco), C , constante de Guggenheim, característica del producto, y relacionada con el calor de sorción de la monocapa y K , constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa.

$$W_e = \frac{W_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1-K \cdot a_w)(1+(C-1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (3)$$

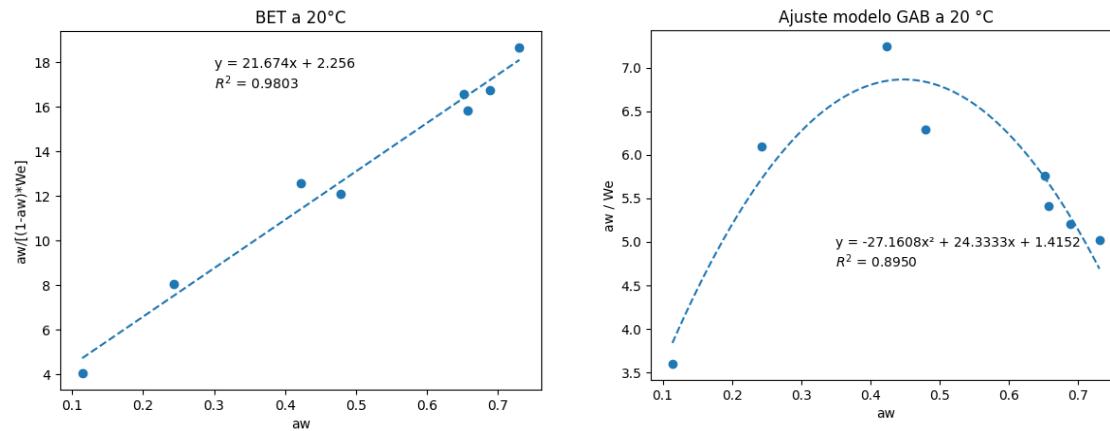
Una vez tenemos la isoterma de sorción del producto (Figura 1), para la obtención de los parámetros de BET, su ecuación (ecuación 2) puede linealizarse para obtener la ecuación 4. Representando el primer miembro de la ecuación 4, frente a aw se obtiene una recta de cuyas pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular el valor de $w0$ de la humedad correspondiente a la capa mono molecular de agua adsorbida y el valor de la constante **C**, característica del material.

$$\frac{a_w}{((1-a_w)*W_e)} = \frac{(C-1)}{(W_0 \cdot C)} \cdot a_w + \frac{1}{(W_0 \cdot C)} \quad (4)$$

En el caso de la ecuación de GAB (ecuación 3), esta puede reorganizarse de otra forma, resultando en un polinomio de segundo grado (ecuación 5),, cuyo ajuste (representando el cociente de aw/we frente a aw) permite obtener el valor de los tres parámetros.

$$\frac{a_w}{W_e} = \frac{1}{W_0 \cdot C \cdot K} + \frac{C-2}{W_0 \cdot C} \cdot a_w + \frac{K \cdot (1-C)}{W_0 \cdot C} \cdot a_w^2 \quad (5)$$

Luego de tener presente lo antes dicho procedemos a programar en Python (ver Anexo 4) para obtener los ajustes tanto con el modelo BET y GAB y sus parámetros, Figura 2. De este modo podemos obtener la relación que hay entre ambas propiedades en todo el intervalo de aw (Figura 3).



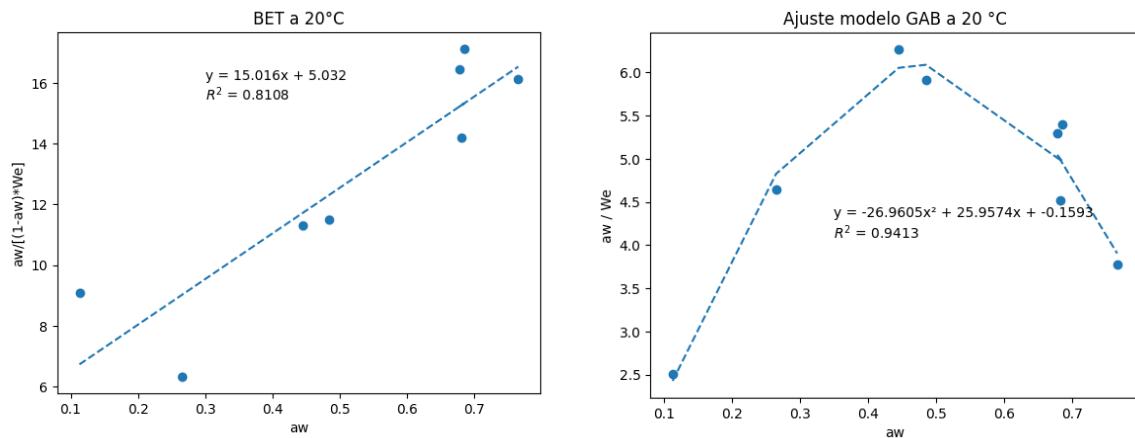


Figura 2. Ajuste lineal y polinómico de los datos al modelo BET (a) y GAB (b). Superior galleta control, inferior galleta 75 %.

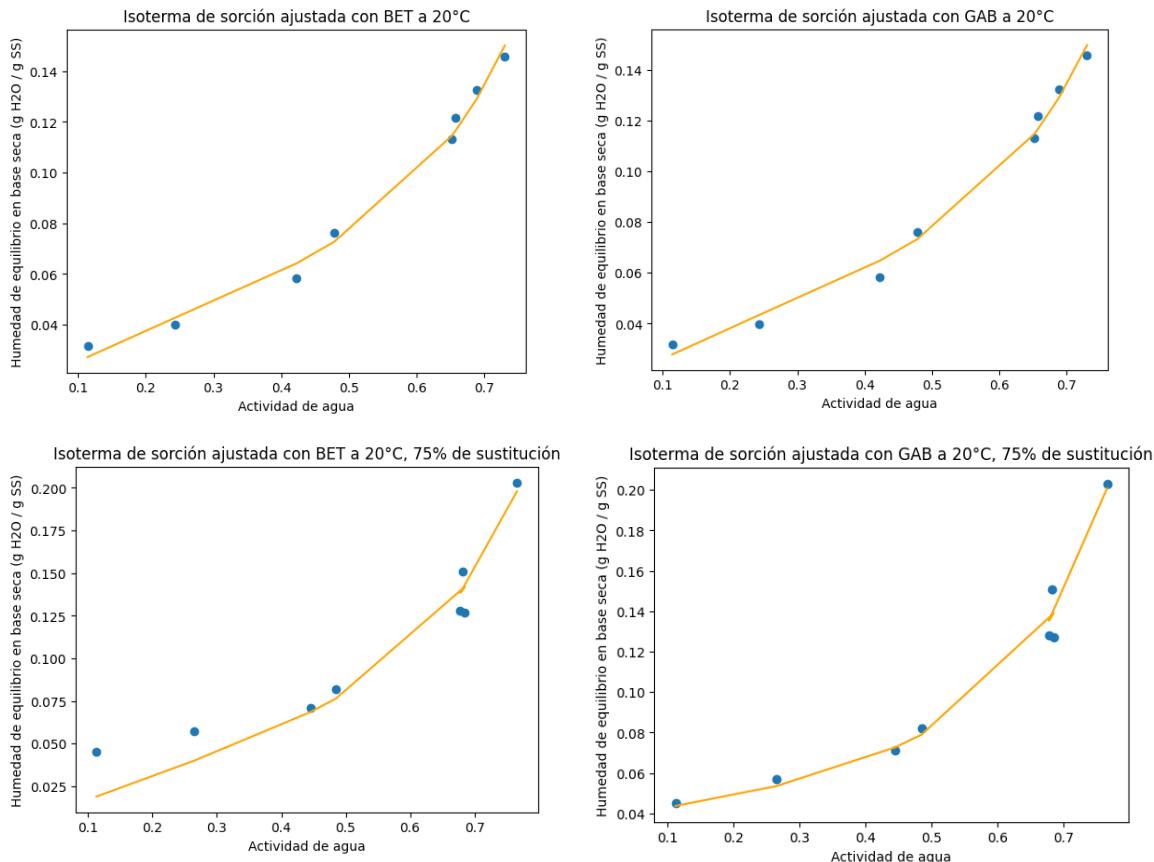


Figura 3. Aplicación del modelo BET (a) y GAB (b) a los datos experimentales. Superior galleta control, inferior galleta 75 %.

A partir de dichos ajustes se obtienen los parámetros de BET (Tabla 4) y los parámetros de GAB para cada galleta (Tabla 5). El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo

promedio fue menor del 5% a 20 °C. Es de interés particular el valor de la monocapa (W_0) que indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en sitios específicos, y es considerada como el valor óptimo para que un alimento sea más estable. La constante C para el modelo de GAB aumenta al aumentar el grado de sustitución de mantequilla. Para el modelo de BET dicha constante disminuye a medida que aumentaba la sustitución de emulgel por mantequilla. Se considera que, cuanto mayor sea el valor de C , la interacción entre el adsorbato y el adsorbente se incrementa, lo que generalmente sucede al disminuir la temperatura, por ser un proceso exotérmico. Iglesias & Chirife (1982). El valor de K supone que las moléculas de agua en las mult capas tienen interacción con el adsorbente en el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua líquida. Cuando ($K = 1$), las mult capas del adsorbente tienen propiedades del agua en estado líquido. Un valor bajo de K indica un estado estructurado mucho menor que el del adsorbato en las capas contiguas a la monocapa, también llamadas capas de GAB (Timmermann et al., 2001). Los valores de K para el modelo GAB se encontraron entre (0.92 - 0.94).

Tabla 4: Valores de los parámetros del modelo BET para las galletas

Muestra	Parámetros	20 °C
G-control	C	10.20
	W_0	0.041
G-75%	C	6.03
	W_0	0.047

Tabla 5: Valores de los parámetros del modelo GAB para las distintas galletas.

Muestra	Parámetros	20 °C
G-Control	C	4.50
	W_0	0.057
G-75%	K	0.89
	C	5.60
	W_0	0.051
	K	0.99

Luego de tener los valores de los parámetros (C , K y W_0), correspondiente al modelo GAB y usando las ecuaciones (6 y 7) se puede determinar los valores de los calores de adsorción de agua de la monocapa (H_m) y multicapa (H_n) (kJ mol⁻¹), Tabla 6.

$$C = C_0 \cdot e^{\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right)} \quad (6)$$

$$K = K_0 \cdot e^{\left(\frac{\lambda_T - H_n}{RT}\right)} \quad (7)$$

Cabe señalar que a medida que aumenta la temperatura tanto (H_m) como (H_n) disminuye, esto se puede atribuir a un aumento de la energía cinética de las moléculas, interacciones moleculares más débiles y el desplazamiento del equilibrio de adsorción hacia la fase gaseosa (Viganó et al. 2012).

Tabla 6: Valores de los calores adsorción de agua para la monocapa (H_m) y multicapa (H_n) para las diferentes galletas.

Muestra	Temperatura (°C)	(H_m) (kJ/mol)	(H_n) (kJ/mol)
G-control	20	11.35	46.77
G-75%	20	6.44	45.56

En la Tabla 7, se muestra los valores obtenidos del área superficial de adsorción S_A , (m^2/g , b.s), para cada galleta utilizando la ecuación (8), también a través de la ecuación (9 y 10), se determinaron los valores tanto del poro crítico como el tamaño del poro de adsorción.

$$S_A = W_0 \left(\frac{1}{MW} \right) N_0 A_m \quad (8)$$

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(a_w)} \quad (9)$$

$$r_p = r_c + t \quad (10)$$

$$t = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln(a_w)} \right)^{1/3} \quad (11)$$

Se observa que a medida que aumenta la sustitución de emulgel por mantequilla en las galletas el área superficial de adsorción disminuye lo que conlleva a que se encuentre un aumento en el tamaño del poro crítico y el tamaño del poro efectivo. Esto se debe a la menor densidad de sitios de adsorción y a la modificación de la estructura porosa del material (Al-Muhtaseb et al., 2010). Resultados similares se encontraron en galletas de Achira (Collazos-Escobar et al., 2023).

Tabla 7: Área superficial de adsorción, tamaño crítico del poro y tamaño del poro efectivo de adsorción para cada galleta a diferentes formulaciones de emulgel.

Muestras	S_A $(m^2/g, b.s)$	r_c (nm)	r_p (nm)
<i>G-control</i>	354.38 ± 67.7	7.33 ± 4.90	8.05 ± 5.10
<i>G- 75%</i>	274.36 ± 99.2	7.65 ± 5.62	8.38 ± 5.84

En estos datos no se encontraron diferencias significativas entre tratamientos ($p<0.05$).

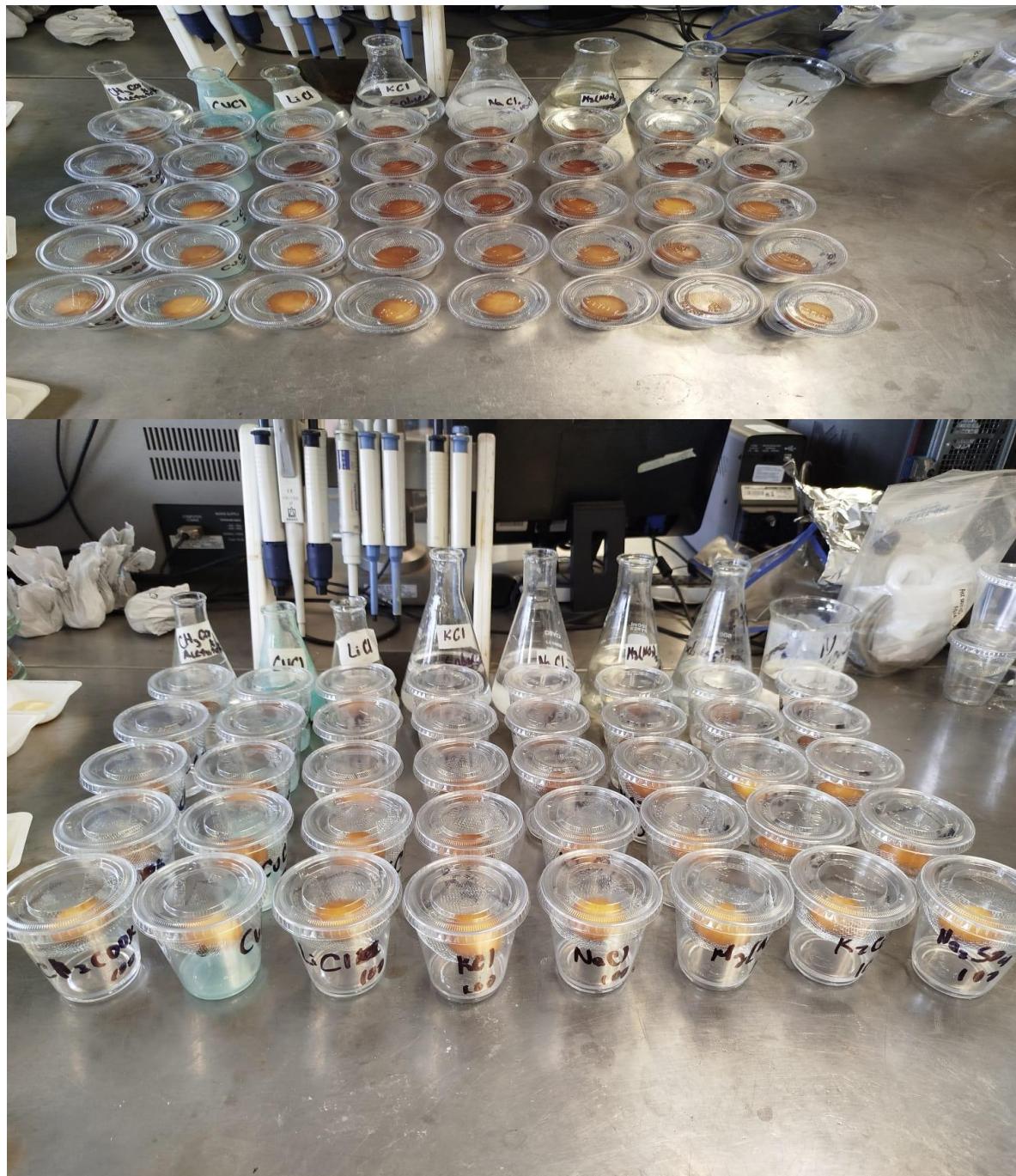
6. Conclusiones

El presente estudio permitió caracterizar el comportamiento higroscópico de galletas funcionales mediante isotermas de sorción a 20°C, aplicando los modelos BET y GAB para cuantificar parámetros termodinámicos relevantes. El modelo de GAB demostró superioridad sobre el modelo BET para describir el comportamiento de sorción en todo el intervalo estudiado, con desviaciones relativas menores al 5%, confirmando las limitaciones conocidas de BET ($aw < 0.55$). Los valores de humedad de monocapa (W_0) fueron 0.057 g H₂O/g SS (galleta control) y 0.051 g H₂O/g SS (galleta 75%), representando los contenidos óptimos de humedad para maximizar la estabilidad durante el almacenamiento. La sustitución de mantequilla por emulgel O/W estabilizado con proteína de chícharo e inulina de achicoria generó modificaciones significativas en los parámetros termodinámicos. La constante C del modelo GAB incrementó de 4.50 a 5.60, indicando mayor interacción adsorbato-matriz en la galleta funcional. Contrariamente, la constante C de BET disminuyó de 10.20 a 6.03, sugiriendo cambios energéticos en la región de baja actividad de agua. Los valores de K (0.89 y 0.99) cercanos a la unidad confirman que las multicapas presentan propiedades similares al agua líquida.

Por otra parte, el análisis termodinámico reveló calores de adsorción de monocapa (H_m) de 11.35 kJ/mol y 6.44 kJ/mol para galletas control y 75% respectivamente, mientras que los calores de multicapa (H_n) fueron 46.77 kJ/mol y 45.56 kJ/mol. La disminución en H_m sugiere menor energía requerida para formar la monocapa en la galleta funcional, posiblemente por grupos hidroxilo adicionales de la inulina.

7. Anexos

ANEXO 1.



ANEXO 2.

```
[ ] import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit
from sklearn.metrics import mean_squared_error
```

```
[ ] ruta="https://raw.githubusercontent.com/YolandaDonis/Temas-Selectos-IQ/main/Datos%20Proyecto%20Yolanda_Duviel.csv"
```

```
[ ] df=pd.read_csv(ruta)
df.head()
```

	Fecha	Peso(g)	^{aw} (LiCl)	Peso(g).1	^{aw} (Na ₂ SO ₄)	Peso(g).2	^{aw} (CH ₃ COOK)	Peso(g).3	^{aw} (Mg(NO ₃) ₂)	Peso(g).4	^{aw} (CuCl)	Peso(g).5	^{aw} (K ₂ CO ₃)	Peso(g).6	^{aw} (NaCl)	Peso(g).7	^{aw} (KCl)
0	2024-09-29	3.70	0.114	3.30	0.243	3.53	0.423	3.00	0.479	3.11	0.652	3.53	0.658	3.29	0.689	3.97	0.731
1	2024-09-30	3.71	0.124	3.31	0.241	3.53	0.416	3.04	0.475	3.18	0.651	3.62	0.656	3.34	0.683	4.01	0.717
2	2024-10-01	3.71	0.124	3.31	0.241	3.55	0.416	3.07	0.472	3.20	0.650	3.62	0.656	3.35	0.680	4.01	0.717
3	2024-10-02	3.72	0.120	3.32	0.240	3.56	0.417	3.06	0.475	3.23	0.650	3.65	0.654	3.35	0.680	4.03	0.715
4	2024-10-03	3.71	0.120	3.32	0.240	3.57	0.417	3.07	0.470	3.23	0.649	3.65	0.655	3.36	0.679	4.03	0.715

```
[ ] df[["Fecha"]]=pd.to_datetime(df[["Fecha"]])
df=df.set_index("Fecha")
df.head()
```

	Peso(g)	^{aw} (LiCl)	Peso(g).1	^{aw} (Na ₂ SO ₄)	Peso(g).2	^{aw} (CH ₃ COOK)	Peso(g).3	^{aw} (Mg(NO ₃) ₂)	Peso(g).4	^{aw} (CuCl)	Peso(g).5	^{aw} (K ₂ CO ₃)	Peso(g).6	^{aw} (NaCl)	Peso(g).7	^{aw} (KCl)
Fecha																
2024-09-29	3.70	0.114	3.30	0.243	3.53	0.423	3.00	0.479	3.11	0.652	3.53	0.658	3.29	0.689	3.97	0.731
2024-09-30	3.71	0.124	3.31	0.241	3.53	0.416	3.04	0.475	3.18	0.651	3.62	0.656	3.34	0.683	4.01	0.717
2024-10-01	3.71	0.124	3.31	0.241	3.55	0.416	3.07	0.472	3.20	0.650	3.62	0.656	3.35	0.680	4.01	0.717
2024-10-02	3.72	0.120	3.32	0.240	3.56	0.417	3.06	0.475	3.23	0.650	3.65	0.654	3.35	0.680	4.03	0.715
2024-10-03	3.71	0.120	3.32	0.240	3.57	0.417	3.07	0.470	3.23	0.649	3.65	0.655	3.36	0.679	4.03	0.715

```
[ ] Xwi= 0.015

sales = {'LiCl': { 'aw': 'aw (LiCl)', 'peso': 'Peso(g)'}, 
         'Na2SO42SO4)', 'peso': 'Peso(g).1'}, 
         'CH3COOK': { 'aw': 'aw (CH3COOK)', 'peso': 'Peso(g).2'}, 
         'Mg(NO3)23)2)', 'peso': 'Peso(g).3'}, 
         'CuCl': { 'aw': 'aw (CuCl)', 'peso': 'Peso(g).4'}, 
         'K2CO32CO3)', 'peso': 'Peso(g).5'}, 
         'NaCl': { 'aw': 'aw (NaCl)', 'peso': 'Peso(g).6'}, 
         'KCl': { 'aw': 'aw (KCl)', 'peso': 'Peso(g).7'}, }
```

```
[ ] filas = []

for sal, cols in sales.items():
    aw = df.iloc[0][cols['aw']]      # aw primera fecha
    Pi = df.iloc[0][cols['peso']]    # peso inicial
    Pf = df.iloc[-1][cols['peso']]   # peso final

    We = ((Pi * Xwi) + (Pf - Pi)) / (Pi * (1 - Xwi)) #fórmula para la humedad

    filas.append({
        'Sal': sal,
        'aw': aw,
        'P_inicial': Pi,
        'P_final': Pf,
        'Xwi (g H2O/g galleta)': Xwi,
        'We (g H2O/g SS)': We})           #definiendo cada fila
```

```
[ ] tabla_2=pd.DataFrame(filas)
tabla_2
```

	Sal	aw	P_inicial	P_final	Xwi (g H ₂ O/g galleta)	We (g H ₂ O/g SS)
0	LiCl	0.114	3.70	3.76	0.015	0.031692
1	Na ₂ SO ₄	0.243	3.30	3.38	0.015	0.039840
2	CH ₃ COOK	0.423	3.53	3.68	0.015	0.058368
3	Mg(NO ₃) ₂	0.479	3.00	3.18	0.015	0.076142
4	CuCl	0.652	3.11	3.41	0.015	0.113160
5	K ₂ CO ₃	0.658	3.53	3.90	0.015	0.121640
6	NaCl	0.689	3.29	3.67	0.015	0.132489
7	KCl	0.731	3.97	4.48	0.015	0.145648

```
[8] [33] [10] [34] [12] [32] [14] [35]
✓ 0 s    promedio_aw = tabla_2.filter(like='aw').values.mean() #promedio de la actividad de agua
          print(promedio_aw)
✓ 0 s    promedio_We = tabla_2.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.mean() #promedio de We
          print(promedio_We)
✓ 0 s    desv_aw = tabla_2.filter(like='aw').values.std(ddof=1) #desviación estandar de la actividad de agua
          print(desv_aw)
✓ 0 s    desv_We = tabla_2.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.std(ddof=1) #desviación estandar de We
          print(desv_We)
✓ 0 s    varianza_aw = tabla_2.filter(like='aw').values.var(ddof=1) #varianza de la actividad del agua
          print(varianza_aw)
✓ 0 s    varianza_We = tabla_2.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.var(ddof=1) #varianza de We
          print(varianza_We)
✓ 0 s    aw = tabla_2.filter(like='aw') #rango de la actividad de agua
          rango_aw = aw.values.max() - aw.values.min()
          print(rango_aw)
✓ 1 s    We = tabla_2.filter(like='We (g H2O/g SS)') #rango de We
          rango_We = We.values.max() - We.values.min()
          print(rango_We)
```

```
[36] ✓ 0 s
    cv_aw = (tabla_2['aw'].std(ddof=1) / tabla_2['aw'].mean()) * 100 #coeficiente de variacion de la actividad del agua
    print(cv_aw)
    ...
    ... 45.38911536245075

[37] ✓ 0 s
    cv_We = (tabla_2['We (g H2O/g SS)'].std(ddof=1) / tabla_2['We (g H2O/g SS)'].mean()) * 100 #coeficiente de variacion de We
    print(cv_We)
    ...
    ... 48.95084672920771
```

ANEXO 3

```
[152] ✓ 0 s
    ruta="https://raw.githubusercontent.com/YolandaDonis/Temas-Selectos-IQ/main/Datos%20Proyecto%20Yolanda_Duviel_2.csv"

[153] ✓ 1 s
    df=pd.read_csv(ruta)
    df
    ...
    Sal      aw  P_inicial  P_final  Xwi (g H2O/g galleta)  We (g H2O/g SS)
    0   LiCl  0.113       4.53     4.57                 0.06        0.014
    1  Na2SO4  0.265       3.73     3.92                 0.06        0.057
    2 CH3COOK  0.445       3.52     3.75                 0.06        0.071
    3 Mg(NO3)2  0.485       3.95     4.25                 0.06        0.082
    4   CuCl  0.685       3.73     4.18                 0.06        0.127
    5  K2CO3  0.682       3.95     4.52                 0.06        0.151
    6   NaCl  0.678       4.27     4.79                 0.06        0.128
    7     KCl  0.766       4.33     5.18                 0.06        0.203
```



```
[154] ✓ 3 s
    df=df.set_index("Sal")
    df
    ...
    aw  P_inicial  P_final  Xwi (g H2O/g galleta)  We (g H2O/g SS)
    Sal
    LiCl  0.113       4.53     4.57                 0.06        0.014
    Na2SO4  0.265       3.73     3.92                 0.06        0.057
    CH3COOK  0.445       3.52     3.75                 0.06        0.071
    Mg(NO3)2  0.485       3.95     4.25                 0.06        0.082
    CuCl  0.685       3.73     4.18                 0.06        0.127
    K2CO3  0.682       3.95     4.52                 0.06        0.151
    NaCl  0.678       4.27     4.79                 0.06        0.128
    KCl  0.766       4.33     5.18                 0.06        0.203
```

```

[155]   ✓ 0 s
    promedio_aw = df.filter(like='aw').values.mean() #promedio de la actividad de agua
    print(promedio_aw)
    0.514875

[156]   ✓ 0 s
    promedio_We = df.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.mean() #promedio de We
    print(promedio_We)
    0.104125

[157]   ✓ 0 s
    ➡️ dev_aw = df.filter(like='aw').values.std(ddof=1) #desviación estandar de la actividad de agua
    print(dev_aw)
    ... 0.23184442905904445

[158]   ✓ 0 s
    dev_We = df.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.std(ddof=1) #desviación estandar de We
    print(dev_We)
    0.05975769526058668

[159]   ✓ 0 s
    ➡️ varianza_aw = df.filter(like='aw').values.var(ddof=1) #varianza de la actividad del agua
    print(varianza_aw)
    ... 0.0537518392857143

[160]   ✓ 0 s
    varianza_We = df.filter(like='We (g H2O/g SS)').values.var(ddof=1) #varianza de We
    print(varianza_We)
    0.003570982142857143

[161]   ✓ 0 s
    aw = df.filter(like='aw') #rango de la actividad de agua
    rango_aw = aw.values.max() - aw.values.min()
    print(rango_aw)
    0.653

[162]   ✓ 0 s
    We = df.filter(like='We (g H2O/g SS)') #rango de We
    rango_We = We.values.max() - We.values.min()
    print(rango_We)
    0.189

[163]   ✓ 0 s
    cv_aw = (df['aw'].std(ddof=1) / df['aw'].mean()) * 100 #coeficiente de variacion de la actividad del agua
    print(cv_aw)
    45.029265172914684

[164]   ✓ 0 s
    cv_We = (df['We (g H2O/g SS)'].std(ddof=1) / df['We (g H2O/g SS)'].mean()) * 100 #coeficiente de variacion de We
    print(cv_We)
    57.390343587598245

```

ANEXO 4

```
[39]    ✓ 1s
plt.figure()
plt.scatter(tabla_2['aw'],tabla_2["We (g H2O/g SS)"])
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción a 20°C, Galleta control')
plt.show()
```

```
[177]    ✓ 4 s
plt.figure()
plt.scatter(df['aw'],df["We (g H2O/g SS)"])
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción a 20°C, Galleta 75% de sustitución')
plt.show()
```

```
[40]    ✓ 1s
#comprobando el ajuste del modelo de BET respecto a los datos experimentales

plt.figure()
plt.scatter(tabla_2['aw'],tabla_2["We (g H2O/g SS)"])
plt.plot(tabla_We_BET['aw'],tabla_We_BET["We_BET"], color="orange")
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción ajustada con BET a 20°C, Galleta Control')

plt.show()
```

```
[179]    ✓ 3 s
#comprobando el ajuste del modelo de BET respecto a los datos experimentales

plt.figure()
plt.scatter(df['aw'],df["We (g H2O/g SS)"])
plt.plot(tabla_We_BET['aw'],tabla_We_BET["We_BET"], color="orange")
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción ajustada con BET a 20°C, 75% de sustitución')
plt.show()
```

```
[42]    ✓ 0 s
#comprobando el ajuste del modelo de GAB respecto a los datos experimentales

plt.figure()
plt.scatter(tabla_2['aw'],tabla_2["We (g H2O/g SS)"])
plt.plot(tabla_We_GAB['aw'],tabla_We_GAB["We_GAB"], color="orange")
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción ajustada con GAB a 20°C, Galleta Control')
plt.show()
```

[180] ✓ 3 s

```
▶ #comprobando el ajuste del modelo de GAB respecto a los datos experimentales

plt.figure()
plt.scatter(df['aw'],df["We (g H2O/g SS)"])
plt.plot(tabla_We_GAB['aw'],tabla_We_GAB["We_GAB"], color="orange")
plt.xlabel('Actividad de agua')
plt.ylabel('Humedad de equilibrio en base seca (g H2O / g SS)')
plt.title('Isoterma de sorción ajustada con GAB a 20°C, 75% de sustitución')
plt.show()
```

8. Bibliografía

Al-Muhtaseb A.H., Hararah M.A, Megahey E.K, McMinn W.A.M, Magee T.R.A(2010) Moisture adsorption isotherms of microwave-baked Madeira cake LWT - Food Science and Technology, 43 (7) (2010), pp. 1042-1049, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.003>

Collazos-Escobar Gentil A, Gutiérrez Guzmán Nelson, A. Váquiro Herrera Henry Bona José , Cárcel Juan, García-Pérez José V. (2023) Model-based investigation of water adsorption in Achira (*Canna edulis* K.) biscuits. LWT Volume 189 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115472>

Iglesias H.A. y Chirife J. (1982). *Handbook of Food Isotherms*. Academic Press. Nueva York, EUA.

Timmermann E.O., Chirife J., Iglesias H.A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal Food Engineering* 48:19-31.

Viganó, J., Azuara, E., Telis, V.R.N., Beristain, C.I., Jiménez, M., Telis-Romero, J., 2012. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochim. Acta* 528, 63–71.