

46TCA. ESTUDIO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CEBADA CERVECERA (*HORDEUM DISTICHUM* L.).

SOLOGUBIK, C. A. ^(1,2); GELY M. C. ⁽²⁾; CAMPAÑONE L. ⁽³⁾; PAGANO A. M. ⁽²⁾

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

²Facultad de Ingeniería, Departamento de Ing. Química (TECSE), UNCPBA, Avda. del Valle 5737 B7400JWI Olavarría, Buenos Aires, Argentina. TE: 02284-451055

³Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) (UNLP-CCT-CONICET), La Plata, Buenos Aires, Argentina. TE: 0221-4254853

E-mail: csologubik@gmail.com – cgely@fio.unicen.edu.ar

Resumen: Se determinaron las isotermas de adsorción de semillas de cebada cervecera (var. *Scarlett*) empleando el método gravimétrico estático a diferentes temperaturas (20, 30, 40 y 50°C) utilizando soluciones de sales saturadas (LiCl, MgCl₂.6H₂O, K₂CO₃, NaBr, NaNO₂, KI, NaNO₃, NaCl, (NH₄)₂SO₄) para proporcionar una actividad de agua para cada temperatura comprendida entre 0.11 y 0.813. Se verificó la presencia de ciclos de histéresis entre las isotermas de adsorción / desorción. Según la clasificación de ciclos de histéresis IUPAC, los ciclos de cebada son del tipo H3. Se utilizaron las ecuaciones modificadas de Henderson, (MHE), Chung-Pfost (MCPE), Halsey (MHaE) y de Oswin (MOE), para evaluar su capacidad de ajustar los datos experimentales de EMC/ERH. La comparación se hizo teniendo en cuenta el error estándar de la estimación (SE), y el coeficiente de determinación (R²) siendo la ecuación modificada de Oswin la más apropiada para modelar las isotermas de adsorción de cebada cervecera var. *Scarlett*.

1. Introducción

La cebada (*Hordeum vulgare* L.) es el cuarto cereal producido en el mundo luego del maíz, el trigo y el arroz. Argentina produce aproximadamente 2.9 millones de toneladas de cebada anualmente, representando el 2.10 % de la producción mundial.

Inmediatamente después de la cosecha, se procede a realizar el secado de los granos con el fin de alcanzar un contenido de humedad que permita un almacenamiento seguro que evite la pérdida de calidad de los granos de cebada debido al ataque de insectos, la descomposición microbiana y química. A continuación, se almacenan por un período considerable de tiempo en un ambiente de bio-degradación controlada, lo que se lleva a cabo mediante el control del contenido de humedad y temperatura (Sun, 1999).

Para cualquier material higroscópico, el contenido de humedad de equilibrio (EMC) se puede definir como el contenido de humedad del material en equilibrio con un ambiente particular (Temperatura y humedad relativa). El conocimiento de la humedad de equilibrio de los productos agrícolas a diferentes temperaturas permite conocer los avances de los procesos de secado (desorción) y de las condiciones de almacenamiento (adsorción) para ese producto (Pixton & Wartburton, 1977).

Las isotermas de sorción de humedad se pueden obtener para los procesos de adsorción o desorción. En el primer caso, la muestra capta agua desde una atmósfera con una humedad relativa elevada y en el segundo caso, la muestra libera agua a una atmósfera con una humedad relativa reducida. El fenómeno de histéresis se produce cuando el contenido de humedad de equilibrio a una actividad de agua dada no es el mismo en ambos procesos.

La curva típica de histéresis muestra valores de EMC de desorción más elevados a igual *a_w* (actividad acuosa) que las obtenidas para la adsorción entre los puntos de cierre de cada

uno de los extremos del ciclo (Bell & Labuza, 2000). Los ciclos de histéresis se clasifican en cuatro tipos, H1-H4, teniendo en cuenta la clasificación IUPAC (Sing et al., 1985).

La evaluación del comportamiento de sorción de humedad de los granos de cebada es importante para interpretar correctamente los mecanismos que contribuyen a la cinética de las operaciones de humedecimiento y secado, así como para la selección de las condiciones de almacenamiento adecuado. Sin embargo, la información sobre la sorción de agua de cebada es escasa y se limita a determinadas temperaturas (Chen & Morey, 1989; Sun & Woods, 1994; Basunia & Abe, 2005).

2. Objetivos

A. cuantificar el contenido de humedad de equilibrio de adsorción de agua de los granos de cebada (var. Scarlett), utilizando el método estático gravimétrico en el rango de temperatura de 20 a 50 °C,

B. verificar la capacidad de los diferentes modelos EMC/ERH para ajustar los datos experimentales, y

C. analizar la presencia de ciclos de histéresis para los valores experimentales.

3. Metodología

3.1 Materiales

El material utilizado para los experimentos fue cebada cervecera var. *Scarlett* cosechada en 2010 en la región central de la Provincia de Buenos Aires (Argentina) con un contenido de humedad inicial (M_i) de 13.6 % b.s. (base seca) sin ningún tipo de tratamiento previo de secado.

El contenido de humedad de los granos se determinó por el método de secado en estufa, con una muestra de 10 g a 130 ° C durante 20 horas (ASAE, 1986). Todas las determinaciones se realizaron por duplicado.

Para la realización de las isotermas de adsorción, las muestras se debieron acondicionar antes de cada experimento a fin de asegurar la construcción de curvas de adsorción de humedad para todo el rango de actividad acuosa. Las muestras de cebada se secaron a un contenido de humedad de aproximadamente 4.0 % b.s. El secado se llevó a cabo en una estufa a 35°C durante una semana y las muestras secadas se almacenaron en bolsas plásticas dobles herméticas en un refrigerador durante 10 días. Este procedimiento permite lograr un contenido de humedad uniforme en cada una de las muestras (Basunia & Abe, 2005).

En todos los casos, la cantidad necesaria de cada muestra fue retirada de la refrigeración un día antes de llevarse a cabo el experimento, para permitir que la muestra alcance el equilibrio térmico con el medio ambiente (Basunia & Abe, 2005; Sun & Woods, 1994).

3.2. Determinación experimental de las isotermas de adsorción.

Con el fin de obtener el contenido de humedad de equilibrio a temperatura constante se utilizó el método estático gravimétrico. Se emplearon soluciones salinas saturadas para garantizar una presión de vapor constante dentro de los desecadores con las muestras (Greenspan, 1977).

Las soluciones salinas saturadas contenidas en los desecadores de vidrio se colocaron en estufa a temperaturas controladas de 20, 30, 40 y 50°C. Para cada temperatura se utilizaron de cinco a ocho soluciones salinas diferentes (Tabla 1) para proporcionar un rango de humedades relativas entre 11 y 81,3 %. Las muestras de cebada se colocaron en cestas

perforadas suspendidas dentro de los mencionados desecadores. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Las muestras fueron pesadas periódicamente hasta que la diferencia entre dos mediciones consecutivas fue inferior a 0,01 g (Mazza & Jayas, 1991). En este punto, el contenido de humedad equilibrio se determinó por el método ASAE (ASAE, 1986). Cada set experimental fue repetido en dos oportunidades, registrando el promedio de sus valores y la correspondiente desviación estándar.

3.3 Ecuaciones matemáticas para predecir las isotermas de adsorción

Las ecuaciones modificadas de Henderson (MHE) (Thompson et al., 1968), Chung-Pfost (MCPE) (Pfost et al., 1976), Halsey (MHaE) (Iglesias & Chirife, 1976) y de Oswin (MOE) (Oswin, 1946) son comúnmente utilizadas para el ajuste de datos de EMC/ ERH de granos y semillas (Chen, 1988). Las ecuaciones de MHE y MCPE fueron utilizadas por Zuritz, Singh, Moini & Henderson (1979). Estas cuatro ecuaciones (MHE, MCPE, MHaE y MOE) están incluidos en el estándar ASAE (ASAE, 1997), siendo evaluadas también para ajustar datos de distintos granos y semillas como cebada (Chen & Morey, 1989). Los estudios anteriores indican que estas cuatro ecuaciones podrían tener buena capacidad para representar datos de EMC/ERH de cebada. Por lo tanto las siguientes ecuaciones fueron elegidas para este estudio.

Ecuación modificada de Henderson (MHE):

$$M_e = \left[\frac{\ln(1-aw)}{-A(T+B)} \right]^{1/C} \quad (1)$$

Ecuación modificada de Chung-Pfost (MCPE):

$$M_e = \frac{\ln(A)}{C} - \frac{1}{C} \ln[-(T+B)\ln(aw)] \quad (2)$$

Ecuación modificada de Halsey (MHaE):

$$M_e = \left[\frac{-\exp(A+BT)}{\ln(aw)} \right]^{1/C} \quad (3)$$

Ecuación modificada de Oswin (MOE):

$$M_e = (A+BT) \left[\frac{(1-aw)}{aw} \right]^{-1/C} \quad (4)$$

Tabla 1. Condiciones experimentales

T(°C)	RH (dec)	Soluciones de sales saturadas
20	0.1131	LiCl
	0.3360	MgCl ₂ ·6H ₂ O
	0.4316	K ₂ CO ₃
	0.6990	NaBr
	0.7547	NaCl
	0.8134	(NH ₄) ₂ SO ₄
30	0.1128	LiCl
	0.3280	MgCl ₂ ·6H ₂ O
	0.4317	K ₂ CO ₃
	0.6330	NaNO ₂
	0.6789	KI
	0.7314	NaNO ₃
	0.7509	NaCl
	0.8063	(NH ₄) ₂ SO ₄
40	0.1121	LiCl
	0.3210	MgCl ₂ ·6H ₂ O
	0.5317	NaBr
	0.6141	NaNO ₂
	0.6609	KI
	0.7100	NaNO ₃
	0.7468	NaCl
	0.7991	(NH ₄) ₂ SO ₄
50	0.1110	LiCl
	0.3140	MgCl ₂ ·6H ₂ O
	0.5093	NaNO ₂
	0.6449	KI
	0.6904	NaNO ₃

El ajuste de los datos experimentales con los diferentes modelos y los coeficientes de determinación fueron obtenidos utilizando el software estadístico Systat (Wilkinson, 1990).

El error estándar de la estimación (SE) se definió según la ecuación,

$$SE = \sqrt{\frac{\sum(Y - Y')^2}{df}} \quad (5)$$

donde Y : valor medido; Y' : valor predicho por el modelo, df : grados de libertad de la regresión del modelo. Se cuantificó la bondad del ajuste de los modelos considerando los valores de residuos obtenidos por diferencia entre los valores medidos (Y) y predichos (Y'). Residuos cercanos a cero indican un ajuste adecuado del modelo (Chen & Morey, 1989).

4. Resultados

4.1 Análisis de los datos de EMC-ERH

En la figura 1 se presentan las isothermas experimentales de adsorción de cebada para temperaturas entre 20°C y 50°C. En la figura 2 se presentan las isothermas de desorción obtenidas por Gely y Pagano (2011) para la misma variedad de cebada junto con el ajuste obtenido utilizando la isoterma de Oswin. Las barras de error indican la desviación estándar entre los duplicados que en todos los casos fue inferior al 3.3 %.

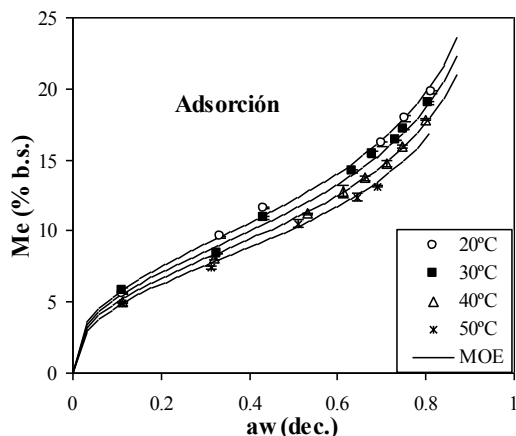


Figura 1. Datos experimentales (puntos) de isotermas de adsorción en el rango de 20 a 50°C. Líneas corresponden al modelo de MOE (Ec. 5).

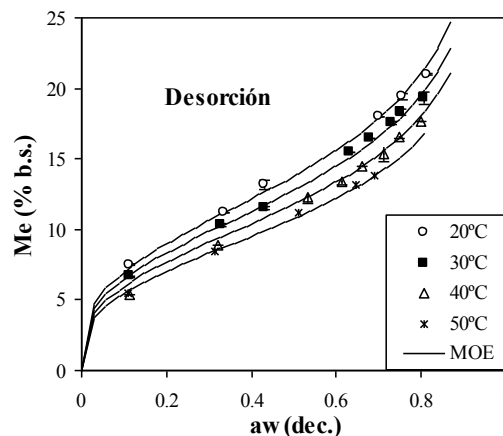


Figura 2. Datos experimentales (puntos) de isotermas de desorción en el rango de 20 a 50°C y curvas predichas por la ecuación del modelo MOE (Ec. 5) (Gely y Pagano, 2011)

En las Figs. 1 y 2 (adsorción y desorción, respectivamente) se observa que el contenido de humedad de equilibrio aumenta cuando la humedad relativa (o aw) se incrementa desde humedades comprendidas entre 5.5-7.45 % b.s. y 4.9-5.6 % b.s., respectivamente, para diferentes temperaturas cuando la actividad de agua es de 0.111 y asumen forma de curvas que pueden encuadrarse dentro del Tipo II de acuerdo a la clasificación de Brunauer (Brunauer et al., 1940). Además las gráficas muestran que el contenido de humedad de equilibrio de desorción, a una actividad de agua y temperatura específica, es mayor que el correspondiente a la adsorción. Este hecho refleja la presencia del fenómeno de histéresis.

La Fig. 3 muestra el efecto de histéresis típico de cebada a 30 y 50°C (en las temperaturas intermedias se obtuvo el mismo comportamiento). Los ciclos de histéresis cebada se pueden clasificar como tipo H3 de acuerdo con la clasificación IUPAC (Sing et al., 1985). Encontrándose diferencias significativas ($p < 0.01$) entre las isotermas de desorción y adsorción en las cuatro temperaturas empleadas para realizar este estudio (20, 30, 40 y 50°C) en el rango de aw de 0.11-0.81.

4.2. Ajuste y selección de ecuaciones para el secado y almacenamiento de cebada.

En la Tabla 2 se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales con los diferentes modelos matemáticos y los correspondientes criterios estadísticos (R^2 y SE).

En la Tabla 2 se observa que todas las ecuaciones produjeron un buen ajuste de los resultados experimentales, siendo el modelo MOE el que exhibió el mayor coeficiente de determinación y el menor error de estimación para predecir las isotermas de de adsorción.

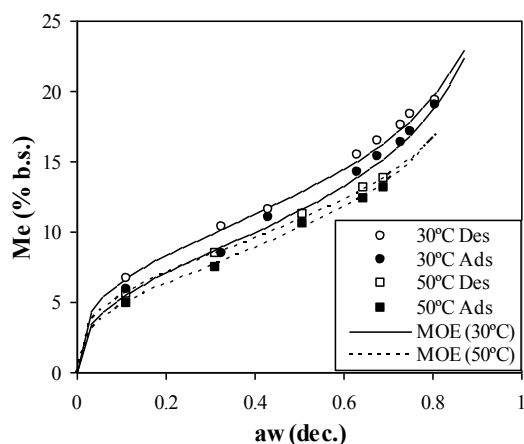


Figura 3. Ciclos de histéresis de isothermas de cebada

Tabla 2. Parámetros estimados y criterios estadísticos para los modelos de MHE, MCPE, MHaE y MOE de isothermas de adsorción.

Modelo	Parámetros de los Modelos ^a			R^2	SE
	A	B	C		
MHE	6.2×10^{-5} (4.6×10^{-21})	58.725 (7.250)	1.955 (0.029)	0.987	0.483
MCPE	392.476 (30.997)	40.374 (5.870)	0.177 (0.003)	0.99	0.455
MHaE	4.916 (0.146)	-0.011 (0.0014)	2.067 (0.046)	0.983	0.589
MOE	13.497 (0.149)	-0.067 (0.004)	2.849 (0.037)	0.995	0.322

5. Conclusiones

Se determinaron las isothermas de adsorción de granos de cebada a temperaturas entre 20y 50°C, utilizando el método estático gravimétrico. EMC de cebada disminuye con el incremento de la temperatura, a igual aw. Las ecuaciones modificadas de Henderson (MHE), Chung-Pfost (MCPE), Halsey (MHaE) y de Oswin (MOE) son adecuadas para describir los datos experimentales de las isothermas de adsorción de agua de los granos de cebada cervecera *var. Scarlett*, pero el MOE es el que reporta los mejores parámetros estadísticos. Comparando los valores experimentales de EMC de adsorción con datos publicados de EMC de desorción para la misma variedad de cebada se observó la presencia de ciclos de histéresis.

6. Bibliografía

- ASAE (1997). ASAE D245.5. Moisture relationship of plant-based agricultural products. ASAE Standards (44th ed.). Michigan, USA: St. Joseph.
- ASAE (1986). ASAE 352.1. Moisture Measurement-Grains and Seeds, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, Michigan, USA.
- Basunia M.A. & Abe T. (2005). Adsorption isotherms of barley at low and high temperaturas, Journal of Food Engineering, 66, 129–136.
- Bell L.N. & Labuza T.P. (2000). Moisture sorption. In: Practical aspects of isotherm Chem. 57, 603–619.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Troller, E. (1940). On the Theory of Van der Waals adsorption of gases. Transactions of the American Society of Agricultural Engineering, 41, 1755-1760.
- Chen C. C. (1988). A study of equilibrium relative humidity for yellow dent corn kernels. Ph.D. thesis, University of Minnesta, St. Paul.
- Chen C.C. & Morey R.V. (1989). Comparison of four EMC/ERH equations. Transactions of the ASAE, 32, 983–990.

Gely M.C. & Pagano A.M. (2011). Moisture Desorption Isotherms and Isothermic Heat of Sorption Characteristics of Malting Barley (*Hordeum Distichum* L.). Latin American Applied Research. Trabajo en prensa, Accepted: September 24, 2011.

Greenspan L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of Research of the National Bureau of Standards a Physics and Chemistry, 81A(1), 89-96.

Iglesias H.A. & Chirife J. (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. J. Food Technol. 11, 109-116.

Mazza G. & Jayas D.S. (1991). Equilibrium moisture characteristics of sunflower seeds, hulls and kernels. Transactions of the ASAE, 34, 534-538.

Oswin C.R. (1946). The kinetics of package life. III. Isotherm. Journal of Chemical Industry, London, 65, 419-421.

Pfost H.B., Maurer S.G., Chung D.S. & Milliken G.A. (1976). Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains. ASAE paper no. 76-3520, St. Joseph, Michigan, USA.

Pixton S.W. & Wartburton S. (1977). The Moisture Content Equilibrium Relative Humidity Relationship and Oil Composition of Rapeseed. J. Stored Prod. Res., 13: 77-81.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierrotti R. A., Rouquerol J. y Siemienieswka T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure Applied Chemical, 57, 603609.

Sun D.W. & Woods J.L. (1994). Low temperatures moisture transfer characteristics of barley: thin-layer models and equilibrium isotherms. Journal of Agricultural Engineering Research, 59, 273-283.

Sun D.W. (1999). Comparison and Selection of EMC/ERH Isotherm equations for Drying and Storage of Grain and Oilseed. Agricultural Engineering International: CIGR Journal, 1999. Disponible en: www.journals.sfu.ca

Thompson T.L., Peart R.M. & Foster G.H. (1968). Mathematical simulation of corn drying a new model. Transactions of the ASAE, 24(3), 582-586.

Wilkinson L. (1990). SYSTAT: The System for Statistics. SYSTAT, Inc., Evanston, IL.

Zuritz C.Z., Singh R.P., Moini S.M. & Henderson S.M. (1979). Desorption isotherms of rough rice from 10°C to 40°C. Transactions of the ASAE, 22(2), 433-44.