

MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN EN CAPA FINA DE BAGAZO CERVECERO: ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIVIDAD EFECTIVOS E ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA

Ranalli Natalia³; Orjuela-Palacio Juliana²; Zaritzky Noemí^{1,2*}; Santos M. Victoria³

¹ Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Univ. Nacional de La Plata

² Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de los Alimentos – Universidad Nacional de la Plata Facultad de Ciencias Exactas (CIC, CONICET, UNLP), La Plata 47 y 116 /n. CP1900.

³ Instituto Andino Patagónico de Tecnologías Biológicas y Geoambientales (CONICET, Univ. Nacional del Comahue), Av. de Los Pioneros 2350, Bariloche, *zaritzkynoemi@gmail.com

Introducción

El subproducto más abundante de la industria cervecera es el bagazo de cerveza (BSG por sus siglas en inglés “Brewers’ spent grain”) representando el 85% del total de los residuos generados. En 2020 se produjeron 36.4 millones de toneladas de BSG en el mundo, y por cada litro de cerveza se generan aprox. 211g de BSG. Este material es principalmente rico en fibra (la cual constituye aproximadamente la mitad de la composición de BSG, proveniente de la hemicelulosa y celulosa), proteína, lignina y bioactivos. El contenido de humedad y presencia de azúcares fermentables en el bagazo cervecero húmedo (70-85% b.h.) son factores importantes que generan una rápida descomposición debido a la proliferación de microorganismos. Es por ello que para lograr la estabilidad del producto es necesario estudiar el proceso de secado en capa fina de BSG, lo cual aportaría información importante a la industria cervecera o pymes alimenticias que estén interesadas en utilizar harina de BSG como ingrediente innovador y funcional. Conocer las cinéticas de secado a distintas temperaturas, determinar los coeficientes de difusividad de vapor de agua y energía de activación del proceso, junto con las isotermas de sorción de agua resulta importante como aporte al conocimiento en el área de ingeniería de alimentos para su futura implementación en la industria. Asimismo, en bibliografía científica existe limitada información acerca del proceso de secado de BSG por encima de 70°C. Los objetivos del presente trabajo son: i) realizar experimentos de laboratorio para determinar las cinéticas de secado de BSG en capa fina a cuatro temperaturas (rango = 75 - 120°C); ii) modelar matemáticamente el proceso de secado descrito mediante la ley de Fick obteniendo la solución analítica para placa plana, determinar el % de contracción del BSG en función del tiempo durante el secado, obtener los coeficientes de difusión efectiva del agua (D_{eff}) a cada temperatura y energía de activación del proceso; iii) modelar el proceso aplicando diferentes modelos semi-teóricos para capa fina, determinando mediante parámetros estadísticos el modelo que mejor ajusta con los datos experimentales ; iv) determinar las isotermas de sorción del BSG a tres temperaturas y modelar las curvas.

Parte experimental

Se utilizó bagazo de cerveza (BSG) artesanal proporcionado por un productor local de la ciudad de S.C. de Bariloche - Rio Negro proveniente de cervecería Blest, estilo Red Barley Wine. El bagazo de cerveza recibido ingresó con un contenido de humedad inicial de 76.46 % (base húmeda (b.h., desviación estándar d.s. =0.21) previo a cualquier tratamiento. Para el secado del BSG, el mismo fue colocado en recipientes de aluminio cuadrados de 9 x 9 cm estrechamente en contacto evitando espacios entre bandejas, las cuales se llenaron de manera uniforme cubriendo toda la base de cada bandeja y hasta formar una capa fina de 1 cm para una condición de secado a 120°C y 0.75 cm de altura para una temperatura de 75, 90, y 105 °C. Se registró la masa de bagazo dispuesto en cada bandeja; esta masa corresponde al valor inicial que utilizamos para el seguimiento del secado (por pérdida de agua). Las bandejas se colocaron una junto a la otra teniendo 9 y 12 bandejas por cada

parrilla, respectivamente, dentro de una estufa con convección forzada con control de temperatura (Figura 1). La velocidad del aire dentro de la estufa fue de 3.2 m/s (d.s.: 0.5), la misma se midió utilizando un anemómetro digital con paleta (Lutrón, LM 8000, USA). El contenido de humedad del BSG fue determinado mediante el método gravimétrico en diferentes intervalos de tiempo, tomando como tiempo inicial el momento en que se ingresaron las bandejas a la estufa, hasta un tiempo final donde el peso fue constante en dos registros consecutivos. Luego se calculó el contenido de humedad en base seca (kg agua/kg materia seca) para cada tiempo a partir de los pesos de muestra obtenidos usando valores de humedad inicial y final (López y col., 2000).

Coefficiente de difusividad efectivo de vapor de agua

Para estudiar el proceso de secado de bagazo en estufa es necesario conocer la cinética de deshidratación en una lámina fina de producto. En general el secado de alimentos presenta dos períodos característicos; a) zona de velocidad constante de secado donde existe una continua difusión de agua desde el seno de la matriz hacia la superficie donde ocurre la evaporación, y b) zona de velocidad de secado decreciente (López y col., 2000). Varios subproductos de la agricultura presentan cinéticas de secado con etapa de velocidad decreciente dominante del proceso global (López y col., 2000) y en el caso de bagazo cervecero se han reportado valores de coeficientes de difusividad efectiva a partir de modelado de cinéticas teniendo en cuenta esta única etapa de velocidad decreciente (Arranz y col, 2018). La ecuación analítica que describe el secado en lámina con condiciones de contorno de temperatura prescrita, suponiendo un coeficiente de difusión efectiva constante durante el proceso es la siguiente (Crank, 1975):

$$Mr = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff}}{4L^2} t\right) \quad (1)$$

Donde L es el espesor de la lámina de producto, dado que la evaporación ocurre solo a través la superficie superior expuesta a las condiciones de humedad y temperatura del aire en la estufa de secado (la superficie inferior no presenta transferencia de materia ya que está apoyada sobre la bandeja), D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo (m^2/s), M es el contenido de humedad base seca (kg agua/ kg materia seca) a un tiempo t, y los subíndices 0 y e corresponden a condición inicial y en el equilibrio, respectivamente. Para tiempos largos de secado (zona decreciente) solo el primer término de la serie se considera como la solución analítica; por lo tanto para $Mr < 0.6$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln(Mr) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \quad (2)$$

A partir de la cinética de secado de bagazo se realizó una regresión lineal en software Origin Pro 9 de $\ln(Mr)$ vs. t (para valores de $Mr < 0.6$) obteniéndose el valor de D_{eff} a cada temperatura de secado. Se consideró que la relación entre el coeficiente de difusión efectivo del agua y la temperatura cumple con la función de Arrhenius (Da Silva y col. 2015; Dianda y col. 2015; Saxena y Dash 2015):

$$D_{eff} = D_0 e^{-\left(\frac{E_a}{R(T+273.15)}\right)} \quad (3)$$

donde D_0 es el factor pre-exponencial, R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K), T es la temperatura en grados centígrados, y E_a es la energía de activación (KJ/mol), que se define como la energía mínima por encima de la cual se lleva a cabo la difusión del vapor agua en la matriz.

Se determinó el porcentaje de contracción del BSG en función del tiempo durante el secado para una temperatura de 120 °C, siendo ésta la condición con mayor reducción de espesor esperable. Para ello, se utilizaron placas de Petri de vidrio graduadas con BSG húmedo y un espesor inicial de 10 mm, sometiendo la muestra a las mismas condiciones de secado que

las aplicadas en la cinética del proceso a 120 °C. Se registró el espesor de BSG cada 40 minutos, por duplicado.

Modelado matemático de las cinéticas de secado

Se seleccionaron los modelos descritos en la Tabla 1 para secado en capa fina ampliamente utilizados en alimentos. Estos modelos son especialmente útiles para el diseño de equipos y procesos en ingeniería de alimentos (Brooker y col., 1992). Sin embargo, su limitación radica en que solo pueden aplicarse en las condiciones de secado previamente testeadas experimentalmente.

Tabla 1. Modelos semi-teóricos aplicados a las cinéticas de secado de BSG en capa fina.

Modelo	Ecuación	Modelo	Ecuación
1-Lewis	$M_r = e^{-kt}$	6- Aprox. de difusión	$M_r = a e^{-kt} + (1 - a)e^{-kbt}$
2-Modified Page	$M_r = e^{-(kt)^n}$	7-Page Modificado Ec. II	$M_r = e^{-c\left(\frac{t}{L^2}\right)^n}$
3-Wang y Smith	$M_r = 1 + at + bt^n$	8-Midilli	$M_r = a e^{-kt^n} + b t$
4-Henderson y Pabis	$M_r = a e^{-kt}$	9-Page	$M_r = e^{-kt^n}$
5- Logarithmic	$M_r = a e^{-kt} + c$	10-Verma	$M_r = a \cdot e^{-kt} + (1 - a) \cdot e^{-gt}$

Isotermas de sorción de agua a distintas temperaturas

Las isotermas de sorción de agua del bagazo de cerveza se determinaron por el método estático gravimétrico a 10, 20 y 40 °C (Rahman & Sablani, 2008). Se aplicó un rango de humedad relativa (HR) entre 11.3 y 97 % usando soluciones salinas saturadas [LiCl 11.3 %, CH₃COOK 23.4%, MgCl₂ 33%, K₂CO₃ 43.2%, Mg(NO₃)₂ 54.4%, NaCl 76%, KCl 82%, K₂SO₄ 96%]. Se registró el peso hasta alcanzar un valor constante. Cada punto de la isoterma se hizo por triplicado. El modelado matemático de la relación entre el contenido de humedad de equilibrio (W_{eq}) y a_w (actividad acuosa) se predijo mediante la ecuación de GAB (Guggenheim-Yerson-de Boer).

$$W_{eq} = \frac{W_m \cdot K \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot [1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w]} \quad (4)$$

donde W_m es la humedad de monocapa del material que corresponde a la situación en que los puntos de sorción primarios están saturados por moléculas de agua, C es la constante de Guggenheim, característica del material y relacionada al calor de sorción de la monocapa, K es el factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa. Los parámetros se estimaron mediante regresión no lineal de los datos experimentales con el programa Origin Pro v 8.0 (OriginLab Corp., Northampton, MA USA).

Análisis Estadístico

Las regresiones de los modelos semi-teóricos se realizaron en software MATLAB R2007b utilizando el *curve fitting toolbox*, calculando los siguientes parámetros de ajuste para cada cinética de secado: el error cuadrático medio (RMSE), suma de los errores al cuadrado (SSE), Chi cuadrado (X^2), eficiencia del modelo (EF) y coeficiente de determinación (R^2). A continuación, se muestran los parámetros estadísticos y sus ecuaciones:

$$SSE = \sum_{i=1}^N (Mr_{exp,i} - Mr_{pre,i})^2, \quad X^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Mr_{exp,i} - Mr_{pre,i})^2}{N-n}, \quad EF = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Mr_{exp,i} - Mr_{pre,i})^2}{\sum_{i=1}^N (Mr_{exp,i} - Mr_{promedio,exp})^2},$$

$$RMSE = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (Mr_{exp,i} - Mr_{pre,i})^2}{N} \right)^{1/2}$$

Resultados y Discusión

Cinéticas de secado y coeficiente de difusividad efectivo de vapor de agua en BSG

En la Figura 1 se muestran cinéticas de secado de BSG en capa fina a cuatro temperaturas.

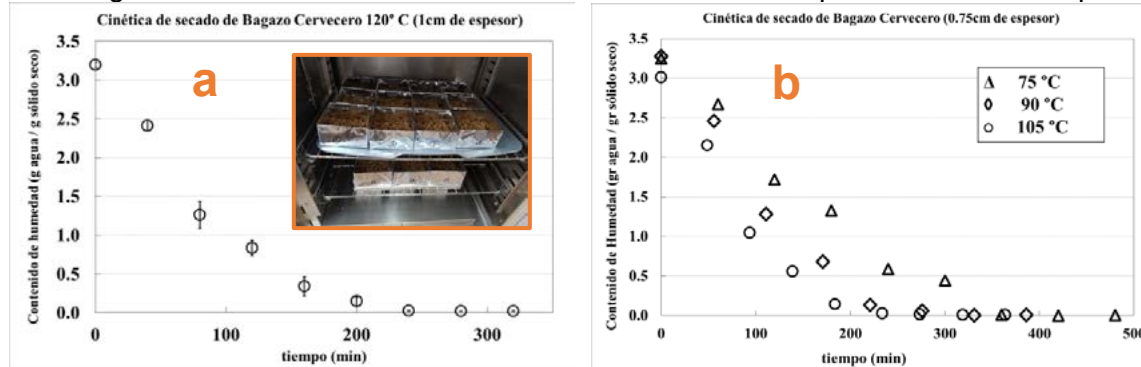


Figura 1. Cinética de secado de BSG a una temperatura de a) 120 °C con un espesor de 1 cm, y b) 75, 90 y 105°C, con un espesor de 0.75 cm. Los símbolos representan valores promedio. Insertada en la figura se puede observar la disposición de las bandejas cuadradas con BSG dentro de la estufa con convección forzada.

En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos para D_{eff} a cada temperatura. Puede observarse que los valores de D_{eff} se encuentran dentro del rango de valores publicados en literatura (D_{eff} reportados entre 10^{-10} y 10^{-8} m²/s) para alimentos deshidratados en capa fina con convección forzada (Erbay y Icier, 2010).

Tabla 2. Coeficientes de difusión efectiva del vapor de agua en BSG. Los valores entre paréntesis corresponden al error estándar (SE).

Temperatura (°C)	D_{eff} (m ² /s)
120	8.71×10^{-09} (8.98×10^{-10})
105	7.09×10^{-09} (4.94×10^{-10})
90	4.50×10^{-09} (6.72×10^{-10})
75	2.11×10^{-09} (2.50×10^{-10})

El estudio de contracción del BSG en función del tiempo durante el secado para una temperatura de 120°C con espesor inicial de 1 cm resultó en un porcentaje de contracción del 20%, valor que se mantuvo constante a partir de los 200 minutos (espesor final 0.8 cm registrado durante 24 horas de secado). Este cambio en el espesor de la capa fina durante el secado de BSG provocó un cambio en el D_{eff} del 22.4%. La energía de activación del proceso difusional de secado se obtuvo a partir de la ecuación (3) resultando un valor de $E_a = 36.02$ KJ/mol, siendo este resultado próximo al reportado por Arranz y col. (2018) comprendido entre 23.38 a 33.73 kJ/mol para BSG secado a temperaturas inferiores a 75 °C y a distintas velocidades del aire de secado. Asimismo, el valor de E_a del proceso se encuentra dentro del rango de valores publicado para alimentos deshidratados en capa fina que se encuentra entre 21.6 y 39.03 kJ/mol (Onwunde y col. 2016).

Modelado matemático de las cinéticas de secado

Para cada temperatura de secado se ajustaron los 10 modelos anteriormente descritos (Tabla 1), cuyos parámetros se muestran en la Tabla 3.

Se calcularon los parámetros estadísticos de cada modelo para cada temperatura y el promedio general considerando todas las temperaturas. En concordancia con los autores

Faal y col. (2015), el modelo que mejor ajustó fue el LOGARITHM (SSE=0.0213; RMSE=0.0411; $\chi^2=0.001$; EF=0.9949; $R^2=0.9735$).

Isotermas de sorción de agua a distintas temperaturas

Para estudiar las condiciones de almacenamiento del bagazo de cerveza deshidratado, se determinaron las isotermas de sorción de agua en un rango de $a_w=0.11$ a 0.96 a 10 , 20 y 40 °C.

Tabla 3. Parámetros obtenidos a partir de modelos semi-teóricos de las cinéticas de secado en capa fina de BSG a distintas temperaturas.

Modelo	75 °C	90 °C	105 °C	120 °C
Lewis	$k=0.005264$	$k=0.008935$	$k=0.01118$	$k=0.01123$
Page	$k=0.0009899$ $n=1.325$	$k=0.0004603$ $n=1.606$	$k=0.000727$ $n=1.589$	$k=0.002094$ $n=1.362$
Modified Page	$k=0.005394$ $n=1.325$	$k=0.008358$ $n=1.606$	$k=0.1058$ $n=1.589$	$k=0.01078$ $n=1.362$
Wang and Smith	$a=-0.004024$ $b=3.83 \times 10^{-6}$	$a=-0.006407$ $b=1.017 \times 10^{-5}$	$a=-0.008105$ $b=1.632 \times 10^{-5}$	$a=-0.00818$ $b=1.699 \times 10^{-5}$
Henderson and Pabis	$a=1.218$ $k=0.006606$	$a=1.57$ $k=0.01294$	$a=1.622$ $k=0.01662$	$a=1.354$ $k=0.01472$
Logaritmico	$a=1.272$ $c=-0.1242$ $k=0.005125$	$a=1.477$ $c=-0.05535$ $k=0.01076$	$a=1.515$ $c=-0.05365$ $k=0.01391$	$a=1.31$ $c=-0.04649$ $k=0.01264$
Aprox. Of Diffusion	$a=2.52$ $b=0.9304$ $k=0.004724$	$a=270.7$ $b=1.004$ $k=0.01944$	$a=2.336$ $b=0.9957$ $k=0.01112$	$a=-1.634$ $b=1.081$ $k=0.009137$
Modified Page Eq. II	$L=-7.903$ $c=0.2375$ $n=1.321$	$L=1.745$ $c=0.00275$ $n=1.606$	$L=1.766$ $c=0.004433$ $n=1.589$	$L=1.742$ $c=0.009494$ $n=1.362$
Midilli	$K=0.3925$ $a=0.9221$ $b=-0.002724$ $n=-9.031$	$K=-1.594 \times 10^{-7}$ $a=0.746$ $b=-0.002627$ $n=-4.25$	$K=-2.166 \times 10^{-7}$ $a=0.7772$ $b=-0.003691$ $n=-4.25$	$K=-6.592 \times 10^{-7}$ $a=0.7583$ $b=-0.003492$ $n=-4.25$
Verma	$a=1.218$ $g=0.363$ $k=0.006606$	$a=1.57$ $g=10.36$ $k=0.01294$	$a=1.622$ $g=10.36$ $k=0.01662$	$a=1.354$ $g=10.36$ $k=0.01472$

Los resultados experimentales de los contenidos de agua de equilibrio (W_{eq}) en función de la a_w , el ajuste de los datos con la ecuación de GAB (Ec. 4) por regresión no lineal a las 3 temperaturas y los parámetros del modelo se presentan en la Figura 2.

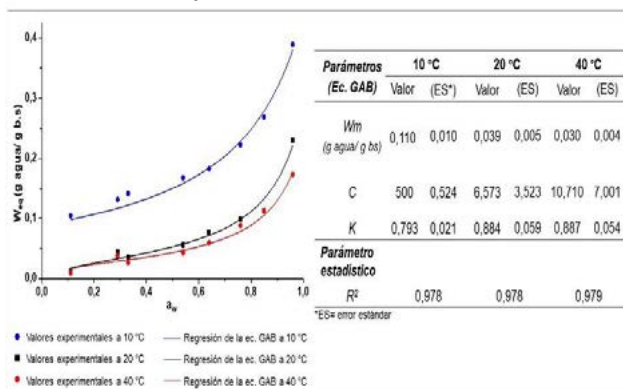


Figura 2. Isotermas de sorción a 10 , 20 y 40 °C (rango de $a_w=0.11-0.96$), regresiones y parámetros obtenidos de la ecuación GAB.

Para un mismo valor de a_w el valor de W_{eq} disminuyó a mayor temperatura, este comportamiento puede relacionarse con el aumento de la energía cinética y mayor estado de excitación de las moléculas de agua, reduciendo las fuerzas de atracción con los sitios de adsorción de la matriz sólida, (Al-Muhtaseb y col., 2002). Las 3 isotermas presentan similar forma de curva convexa tipo III y evidencian mayor adsorción a $a_w > 0,7$ (región III, mayor deterioro microbiológico y enzimático), comportamiento característico de matrices con alto contenido de almidón o azúcares.

El modelo de GAB presentó un buen ajuste a los datos experimentales, del mismo se obtuvo los valores de W_m para las 3 temperaturas; el valor de W_m decrece al aumentar la temperatura de almacenamiento, siendo menos significativa la variación entre 20 y 40°C. Los valores de W_m fueron ≤ 0.114 g agua / g b.s y se encuentran en la región I ($a_w < 0.3$, no disponible para el desarrollo microbiano y/o de reacciones enzimáticas) de la isoterma; W_m es considerado como el valor límite de estabilidad del producto debido a que en ese valor de humedad las velocidades de reacción de deterioro son despreciables (Sanches y col. 2023).

Conclusiones

Se obtuvieron experimentalmente las cinéticas de secado de BSG en capa fina a cuatro temperaturas (rango 75-120 °C) utilizando una estufa con convección forzada. Se aplicó un modelo difusional a partir de la segunda ley de Fick para una geometría de placa plana infinita. La solución analítica de esta ecuación permitió calcular el coeficiente de difusión de vapor de agua durante el proceso de secado, encontrándose los valores de D_{eff} en el rango esperado para este tipo de producto. Mediante la aplicación del modelo de Arrhenius, el valor de la energía de activación del proceso difusional fue 36.02 KJ/mol). La contracción del material BSG secado a 120 °C fue del 20% generando un cambio en el valor de D_{eff} del 22.4 %, lo cual demuestra que asumir un espesor constante no influye significativamente en el valor de D_{eff} , calculado. El modelo semi-teórico que mejor se ajusta a la cinética de secado en capa fina para todas las temperaturas ensayadas fue el modelo Logarítmico. Las condiciones de estabilidad del producto deshidratado se analizaron mediante las isotermas de sorción a 10, 20 y 40°C; el modelo de GAB presentó un buen ajuste a los datos experimentales y se obtuvieron los valores de W_m (≤ 0.114 g agua / g b.s) en el rango de la región I ($a_w < 0.3$). Analizar el proceso de secado de BSG es relevante dado que es un subproducto de bajo costo y gran volumen, cuyo destino actual es para alimento animal y como abono o compostaje. Sin embargo, en zonas urbanas genera contaminación ambiental porque su distribución y logística dificulta su utilización y se dispone en vertederos o basureros a cielo abierto. Los resultados de este trabajo aportan conocimientos en cuanto a condiciones de proceso y parámetros de secado y estabilización, los cuales son importantes para el diseño de equipos en ingeniería de alimentos.

Bibliografía

- A.H. Al-Muhtaseb, W.A.M. McMinn, T.R.A. Magee. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Food Bioprod. Process.*, 80 (2002), pp. 118-128,
- Arranz, J. I., Miranda, M. T., Sepúlveda, F. J., Montero, I., & Rojas, C. V. (2018). Analysis of drying of brewers' spent grain. In *Proceedings* (Vol. 2, No. 23, p. 1467). MDPI.
- Brooker, D. B., Bakker-Arkema, F. W., & Hall, C. W. (1992). Drying and storage of grains and oilseeds. Springer Science & Business Media.
- Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. 2nd edition. Oxford university press.
- da Silva, W. P., Rodrigues, A. F., e Silva, C. M. D., de Castro, D. S., & Gomes, J. P. (2015). Comparison between continuous and intermittent drying of whole bananas using empirical and diffusion models to describe the processes. *Journal of Food Engineering*, 166, 230-236.
- Dianda, B., Ousmane, M., Kam, S., & Ky, T. (2015). Experimental study of the kinetics and shrinkage of tomato slices in convective drying. *African Journal of Food Science*, 9(5), 262-271.
- Erbay, Z., & Icier, F. (2010). A review of thin layer drying of foods: theory, modeling, and experimental results. *Critical reviews in food science and nutrition*, 50(5), 441-464.
- Faal, S., Tavakoli, T., & Ghobadian, B. (2015). Mathematical modelling of thin layer hot air drying of apricot with combined heat and power dryer. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 2950-2957.
- Lopez, A., Iguaz, A., Esnoz, A., & Virseda, P. (2000). Thin-layer drying behaviour of vegetable wastes from wholesale market. *Drying technology*, 18(4-5), 995-1006.
- Sanches, M. A. R., Augusto, P. E. D., Polachini, T. C., & Telis-Romero, J. (2023). Water sorption properties of brewer's spent grain: A study aimed at its stabilization for further conversion into value-added products. *Biomass and Bioenergy*, 170, 106718.

- Rahman MS, Sablani SS. (2008). Water activity measurement methods of foods. In: Rahman MS, Editors. Food properties handbook. 2nd ed.. CRC Press. Boca Raton, USA: p.9-30.
- Saxena, J., & Dash, K. K. (2015). Drying kinetics and moisture diffusivity study of ripe Jackfruit. *International Food Research Journal*, 22(1), 414.