

ISOTERMAS DE SORCIÓN DE TRES ETAPAS (T.S.S.) Y LOS MODELOS DE SORCIÓN RESTRINGIDA BET Y GAB EN CEREALES ANDINOS KIWICHA (*AMARANTHUS CAUDATUS*), QUINUA (*CHENOPODIUM QUINOA WILLD*) Y MAIZ (*ZEA MAYS L.*)

María Mercedes Carrasco-Colque

Universidad Nacional de San Antonio
Abad del Cusco, Facultad de Ingeniería de
Procesos, E. P. Ingeniería Agroindustrial,
Sicuani, Cusco, Perú
Orcid 0000-0002-2286-1990

Uber Quispe-Valenzuela

Universidad Nacional de San Antonio
Abad del Cusco, Facultad de Ingeniería de
Procesos, E. P. Ingeniería Agroindustrial,
Sicuani, Cusco, Perú
Orcid 0000-0001-6021-3129

Juan Callañaupa-Quispe

Universidad Nacional de San Antonio
Abad del Cusco, Facultad de Ingeniería de
Procesos, E. P. Ingeniería Agroindustrial,
Sicuani, Cusco, Perú
Orcid 0000-0001-5134-3933

All content in this magazine is licensed under a Creative Commons Attribution License. Attribution-Non-Commercial-Non-Derivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0).



Bernardo Jorge-Rojas

Universidad Nacional de San Antonio
Abad del Cusco, Facultad de Ingeniería de
Procesos, E. P. Ingeniería Agroindustrial,
Sicuani, Cusco, Perú
Orcid 0000-0003-3120-4818

Valerio Urbano Eleazar Roque-Illanez

Universidad Nacional de San Antonio
Abad del Cusco, Facultad de Ingeniería de
Procesos, E. P. Ingeniería Agroindustrial,
Sicuani, Cusco, Perú
Orcid 0000-0002-7331-8242

Resumen: El objetivo principal del presente trabajo fue comparar la isoterma *t.s.s.* (three sorption stages) con los modelos restringidos *BET* y *GAB* en cereales andinos: Kiwicha de la variedad Oscar Blanco (*Amaranthus caudatus*), Quinoa de la variedad Blanco de Junín (*Chenopodium quinoa Willd*) y Maíz morado (*Zea mays L.*) a las temperaturas de 18°C, 25°C y 30°C para el rango de a_w de 0.10 a 0.91. La comparación de estas tres isotermas se realizó tomando en cuenta el coeficiente de regresión R^2 , el error medio absoluto *MEA* y el error estándar estimado de humedad *SEE*, en función de los cuales se observó que el modelo *t.s.s.* se ajusta de mejor manera que el modelo *GAB* para los tres cereales andinos, debido a su linealidad en el rango de 0.0 a 0.98 de a_w . Por otra parte se analizó las constantes termodinámicas de los modelos propuestos, encontrándose que los parámetros C y X_m difieren mínimamente y presentan valores similares en los modelos *GAB* y *t.s.s.* Asimismo, se evaluó el calor isostérico de sorción q_{st} observándose que el maíz morado requiere más energía de 2.5150 - 0.0439 kJ/g, para humedades del grano de 8% a 15.5% en *b.s.*, para la kiwicha 0.8016 - 0.0503 kJ/g para humedades de 1.5% a 6% en *b.s.* y para la quinoa de 2.3544 - 0.0779 kJ/g para humedades de 1% a 6.5%; esta es la energía necesaria para adsorber las moléculas de agua hacia la monocapa las cuales se enlazan a los sitios activos para eliminar el agua a nivel de la monocapa X_m .

Palabras-Clave: *Isotermas de sorción, cereales andinos, energía de activación*

INTRODUCCIÓN

La conservación y preservación de los cereales andinos en esta zona reciben poca atención en cuanto se refiere a la transferencia tecnológica, esto hace prever que es necesario estudiar algunos parámetros que puedan mejorar la calidad de los productos y mitigar las pérdidas económicas por efecto de las circunstancias externas como la humedad y la temperatura. Los cereales andinos como la kiwicha, quinua y maíz morado, presentan un alto contenido de proteínas, azúcares, lípidos asimilables (no dañinos) y componentes bioactivos, por ello se podría considerar alimentos completos. Por otro lado, hace presa de muchos microorganismos como mohos y levaduras, que se desarrollan a ciertas actividades de agua y está ligada a las condiciones de almacenamiento, también es importante tener en cuenta los cambios de temperatura entre una y otra época del año, o entre el día y la noche. El objetivo de este estudio es comparar la isoterma t.s.s. con los modelos restringidos BET y GAB en cereales andinos Kiwicha de la variedad Oscar Blanco (*Amaranthus caudatus*), Quinua de la variedad Blanco de Junin (*Chenopodium quinoa* Willd) y Maíz morado (*Zea mays* L.), considerando los parámetros fisicoquímicos (a_w , %HRE) y el calor isostérico de sorción. Los métodos y materiales que requiere la investigación, son la disponibilidad de la materia prima, las metodologías a seguir tales como: construcción de isotermas de sorción, elección del método de estimación de las isotermas y determinación de humedad de equilibrio.

MARCO TEÓRICO

KIWICHA

Los cereales andinos como la Kiwicha (*Amaranthus caudatus*) es un cultivo con diferentes nombres en Perú: amaranto; Kiwicha en el Cusco; achita en Ayacucho; coyo en Cajamarca; camaya en Arequipa y achis en Ancash. Esta planta pertenece a la familia de la amarantácea, se caracteriza por ser una planta anual que alcanza una altura de 0,70 a 2,5 m. posee un alto tallo ramificado que termina en una inflorescencia larga y diferentes colores, estas inflorescencias contienen pequeños granos de gran valor alimenticio (Bravo, 2007). El valor nutritivo de los granos supera con creces al trigo con su alto contenido de proteínas (12.9%) y de aminoácidos esenciales de gran calidad como la lisina, metionina y treonina.

QUINUA

La quinua (*Chenopodium quinoa*) es uno de los cultivos más difundidos en los países del área andina como Bolivia, Ecuador y Perú, tiene una característica botánica de un tallo erguido; según el tipo de ramificaciones puede presentarse con un tallo principal y varias ramas laterales y cortas. La coloración de las hojas va variando de color verde a verde oscuro, y se van transformando en amarillas, rojas o púrpura según su estado de maduración. Las variedades más comunes son la blanca real (de alto valor nutricional), roja, blanca común, amarilla gris y negra. (Biblioteca de campo, 2002).

MAÍZ MORADO

El maíz morado es una variedad única en el mundo. En el Perú tiene la mayor variedad de maíces del mundo con 36 ecotipos. Esta planta crece en la costa y sierra entre 1,200 y 4,000 msnm, en suelos húmedos y con buen

drenaje, rindiendo entre 3 y 5 toneladas por hectárea.



Imagen: www.gob.pe; Wikipedia

ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las isotermas de sorción describen la presencia y el estado del agua en un material que son descritos por el contenido de agua en equilibrio y la actividad de agua de un alimento. Los fenómenos importantes en el procesamiento de alimentos están relacionados más a la actividad de agua que al contenido de agua (Heldman y Lund 2007). Existen diferentes tipos de isotermas de sorción como se presenta en la figura (01) en función del recubrimiento del adsorbente (capa monomolecular o multimolecular de adsorbato) dependiendo de la presencia de poros o capilares, mostrando todas ellas un cierto grado de histéresis, en este momento la fase fluida posee una concentración de soluto C , mientras que en la fase sólida la cantidad de soluto por unidad de masa de adsorbente es m , (Hermida, 2000).

ACTIVIDAD DE AGUA

La actividad de agua (a_w) es un parámetro que indica la disponibilidad de agua en un alimento para que existan reacciones químicas, bioquímicas (por ejemplo, oxidación de lípidos, reacciones enzimáticas, reacción de Maillard) y desarrollo microbiano (Fennema, 2000). Por esto la actividad de agua es un parámetro bastante usado como indicador para predecir la vida útil de un alimento. El concepto de a_w fue introducido en 1975 por el microbiólogo Scott y hoy en día se considera junto con la temperatura uno de los parámetros más importantes que influyen

en las reacciones de deterioro de los alimentos (Casp y Abril 2003).

$$a_w = \frac{P_m}{P^v} = HRE = \frac{P_a}{P^v} \quad (\text{Ec. 1})$$

MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL AJUSTE DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los modelos matemáticos para la isoterma de adsorción se presentan como una ecuación modelo empírica o teórica (Shafiur, 2003). Fennema *et al.* (1975), graficando la presión parcial de vapor (P_A) en equilibrio con la concentración de sólidos de una sustancia (C_A), a una temperatura (T) constante, representada en una función.

$$P_A = f(C_A), \quad T = \text{Constante} \quad (\text{Ec. 2})$$

Existen varias ecuaciones empíricas y semi-empíricas, que han sido propuestos, para correlacionar el contenido de humedad de equilibrio con la actividad de agua de un alimento. El modelo *BET* (2.3), es ampliamente usada para estimar la humedad de la monocapa adsorbida en la superficie del alimento, esta ecuación presenta un ajuste satisfactorio para valores de a_w que se encuentren entre 0,05 y 0,45 (Badui, 1995). Presentando una ecuación de tipo sigmoidal (Fennema, 2000), sin embargo, la ecuación de *GAB* (Guggenheim-Anderson-de Boer) (2.4), es de amplio uso en alimentos (Shafiur, 2003) y es recomendada por el proyecto Europeo COST 90, que trata sobre propiedades físicas en alimentos (Saravacos *et al.*, 1986), y muestra un amplio uso hasta valores de a_w 0,94, esta ecuación está basada en la teoría de adsorción de *BET* (Brunauer - Emmet - Teller), la cual da una explicación física a los parámetros involucrados en ella. (Heldman y Lund, 2007). Por otro lado, la isoterma *GAB*, contiene una tercera constante k , que mide la diferencia de potencial químico estándar entre las moléculas de esta segunda etapa

y aquellas del estado líquido puro. Si k es menor a la unidad, se estimará una sorción menor a la predicha por BET. (Zug, 2002a). Así, la isoterma de GAB y BET, presentan el parámetro de la monocapa X_m , que se define como la actividad del agua crítica (Shafiur, 2003). Cáceres (2002), observó que el parámetro X_m (monocapa) en el modelo GAB, presenta una dependencia lineal decreciente ($R^2=0.9973$) para la uva deshidratada, para las isotermas a diferentes temperaturas.

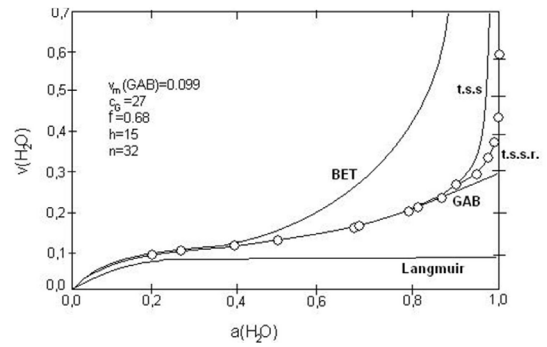


Figura 01: Ejemplo experimental comparativos para distintos modelos de sorción. Sistema Agua-almidón de trigo. (Zug, 2002)

Nombre de Modelo dependiente de la temperatura	Modelo
BET	$x_e = \frac{x_m c_{BET} a_w}{[(1-a_w)(1+(c_{BET}-1)a_w)]} \quad (2.3)$
GAB	$x_e = \frac{x_m c_{GAB} k_{GAB} a_w}{[(1-k_{GAB} a_w)(1-k_{GAB} a_w + c_{GAB} k_{GAB} a_w)]} \quad (2.4)$
t.s.s	$x_e = \frac{x_m c H k a_w H'}{[(1-k a_w)(1+c H k a_w - k a_w)]} \quad (2.5)$ $H = 1 + \left(\frac{1-k}{k}\right) \frac{(k a_w)^h}{(1-a_w)}$ $H' = 1 + \left(\frac{H-1}{H}\right) \left[\frac{1-k a_w}{1-a_w}\right] [h + (1-h)a_w]$

Tabla 1. Modelos matemáticos para ajuste de isotermas de adsorción, con dependencia e independencia de la temperatura

Donde:

C_{BET} , k_{GAB} , k , c , h =Constantes de las ecuaciones

X_e =Humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g masa seca)

X_m =Humedad de la monocapa molecular (g de agua/g masa seca).

La isoterma de tres etapas t.s.s. es aplicable para muchas isotermas experimentales en todo el rango de actividad de sorbato, como se aprecia en la figura (01), donde se comparan los distintos modelos vistos en un ejemplo experimental, donde presentan datos en todo el rango de presiones de vapor

relativas, (humedades en el caso de agua) del sorbato (almidón de trigo).

La fundamentación teórica de la isoterma t.s.s., fue deducida Timmermann (1989) a través de la mecánica estadística. Es sabido que estos modelos pueden ser descritos por un planteo cinético, como lo utilizaron originalmente Langmuir; Brunauer - Emmet - Teller - BET; Guggenheim-Anderson- de Boer GAB, como por formulaciones termodinámico-estadísticas. Recientemente Timmermann (2002), presentó una derivación directa de base puramente termodinámica. La confirmación estadística de la aproximación cinética muestra la consistencia de estos modelos. Las isotermas de sorción describen estados de equilibrio, por lo cual la aproximación cinética, planteando primariamente mecanismos cinéticos para los procesos de sorción y de desorción, se debe limitar luego a considerar estados de equilibrio (caracterizados por la igualdad de las velocidades de sorción y de desorción.). Por su parte, los métodos estadísticos tratan directamente estados de equilibrio, evitando la consulta sobre cuál es el mecanismo cinético a utilizar, ya que este dato es irrelevante para las condiciones de equilibrio. Por lo tanto, cualquier refinamiento de estos modelos resultará más sencillo con una formulación estadística.

Genéricamente los modelos de sorción de tipo multicapa que se considerarán están resumidos en la figura (02), la figura presenta

el modelo para la isoterma de Langmuir, de BET, de GAB y de *t.s.s*, así como los modelos restringidos correspondientes, caracterizados por la letra adicional r en la sigla general.

Las bases generales del planteo estadístico a utilizar son las siguientes:

- Se considera un sistema de sorción consistente en N moléculas de sorbato ligadas a un arreglo de B sitios de sorción.
- Los sitios son equivalentes, distinguibles e independientes y su arreglo espacial es inmaterial.
- En cada sitio un número de s moléculas pueden ser ligadas (sorbidas) en una pila vertical sin interacción entre las moléculas sorbidas en sitios diferentes.
- La posición (capa) de las moléculas en la pila es distinguible y el estado termodinámico (potencial químico) de la molécula sorbida está regulada por una fase gaseosa externo a una temperatura dada constante T y a una presión variable.

la segunda capa hasta la capa n-esima) (estados GAB);

- La tercera etapa de sorción (la capa n+1 y superiores) (estados BET).

CALOR ISOSTERICO

El calor isostérico de sorción, remueve la humedad asociada a un material higroscópico, cuando la “energía es mayor que la utilizada para vaporizar igual cantidad de agua libre, en las mismas condiciones de presión y temperatura”, (Wang y Brennan 1991). Esta energía adicional, en virtud de las fuerzas de enlace entre el agua y la superficie de la substancia adsorbente, se denomina calor isostérico de sorción y este parámetro determina la cantidad mínima de calor requerido para remover una cantidad de agua de un producto. El calor isostérico neto de adsorción (q_{st}) se define como el calor total de adsorción de agua del alimento (ΔH) menos el calor de vaporización de agua pura (ΔH_V), a una determinada temperatura, y puede ser determinado por medio de la ecuación de Clausius-Clayperon (Heldman y Lund, 2007). De acuerdo a Iglesias y Chirife (1982), teóricamente, el calor isostérico de sorción es idéntico al calor latente de vaporización del agua libre, y generalmente es considerado como un indicador de contenido de agua libre en el producto. El conocimiento del calor isostérico en función de la humedad de equilibrio, es esencial en los estudios de secado y almacenamiento de productos agrícolas, y sirve para estimar las necesidades energéticas del proceso de secado, y así mismo para predecir el estado del agua en el producto (Brennan, 2008) y está dado por la ecuación de Clausius- Clayperon.

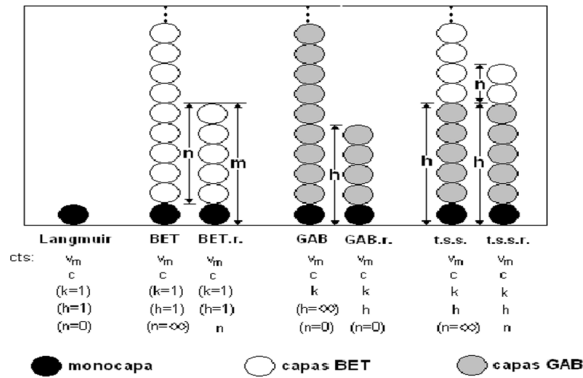


Figura 02. Esquema comparativo de las isotermas de sorción que surgen del modelo de sorción de multicapas

Fuente: Langmuir-Brunauer. (Zug., 2002a)

El modelo de sorción de tres etapas considera:

- La primera etapa de sorción (primera o monocapa) (estado Langmuir);
- La segunda etapa de sorción (desde

$$Q_{st} = -R \frac{d \ln a_w}{d(1/T)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

a_w = actividad de agua, decimal; T = temperatura absoluta, K;

q_{st} = calor isostérico neto de sorción, kJ/kg; y

R = constante universal de los gases, 8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹, siendo para el vapor de agua 0,4619 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Integrando la ecuación y asumiendo que el calor isostérico del líquido de sorción es independiente de la temperatura, se tiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \Big|_x = \frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde: a_{w1} y a_{w2} son las actividades de agua a las temperaturas T₁ y T₂ (K), respectivamente al contenido de humedad.

Experimentalmente, para evaluar y obtener el valor de q_{st} , las isotermas de adsorción se deben evaluar a diferentes temperaturas, graficando ln a_w vs. 1/T, a sus respectivas humedades, siendo la pendiente q_{st}/R (Heldman y Lund, 2007).

La evaluación del exceso del calor de sorción Q_{st}, (Resende *et al.* 2006). está dada por:

$$Q_{st} = q_{st} \cdot \lambda \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde el calor latente de vaporización del agua libre (λ) en kJ/kg.

Para Tsami *et al.* (1990b), el conocimiento de la dependencia del calor de sorción del agua en función del contenido de humedad es esencial en el estudio de varios procesos alimentarios. A fin de conocer el estado del agua en los productos alimenticios, plantea una relación exponencial empírica entre el calor de sorción y el contenido de humedad de los alimentos deshidratados y frutas seca, que tiene la siguiente forma:

$$q_{st} = q_0 \exp(-X_e / X_0) \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde:

q_{st} = es el calor isostérico de sorción neto, cuando el contenido de humedad es constante.

X_e = es la humedad de equilibrio (g de agua/g muestra seca (m. s.)), q_0 es el calor isostérico de adsorción (kJ/mol) de la primera molécula de agua en el alimento y se define cuando $X_e \rightarrow 0 \Rightarrow q_{st} \rightarrow q_0$, y X_0 es el contenido de humedad característico para cada producto.

La calidad de ajuste de los modelos matemáticos, según el coeficiente de correlación (R^2), es uno de los primeros criterios para seleccionar la ecuación que describe mejor a las curvas de sorción (Lamharrar *et al.*, 2007) y la media del error absoluto (*mea*) se puede ver como una medición para ver cuánto falla en promedio un modelo al hacer la estimación de la variable de respuesta, (Gutiérrez y de la Vara 2004), (Tóth 2001), la magnitud de *mea*, se evalúa usando la ecuación siguiente:

$$\%mea = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Me_{i,exp} - Me_{i,pre}}{Me_{i,exp}} \right| \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$Me_{i,exp}$ = Contenido de humedad de equilibrio experimental observado

$Me_{i,pre}$ = Contenido de humedad predeterminada en las observaciones.

N = número de observaciones experimentales

Por otra parte, la calidad de ajuste de las isotermas de sorción debido a los parámetros de los modelos es evaluado por el estadístico SEE (Standard Error of Estimate of moisture) que es el error estándar estimado de los valores de humedad, y se calcula de acuerdo a la ecuación (8) (Lamharrar *et al.*, 2007).

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Me_{i,exp} - Me_{i,pre})^2}{N - n}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

$Me_{i,exp}$ = Contenido de humedad de equilibrio experimental observado

$Me_{i,pre}$ = Contenido de humedad predeterminada en las observaciones.

N = número de observaciones experimentales

n = número de constantes en el modelo

Los cereales están más tiempo en los procesos de almacenamiento y transporte que en la transformación o procesado. En comunidades que solo obtienen una cosecha al año, los granos pueden almacenarse hasta unos seis meses, durante dicho periodo y con posterioridad, hasta la próxima cosecha, hay que proteger a los granos de una pérdida total o parcial (Dendy y Dobraszczyk, 2001). Una vez secos, los granos deben almacenarse, si es posible, en recipientes o silos aislados térmicamente, (Cheptel y Cheptel, 2000).

MATERIA PRIMA

Se considera, granos de semillas de kiwicha, quinua y maíz morado libre de mohos y levaduras, adquiridos de la Facultad de Agronomía (Centro de Investigación de cultivos andinos) de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

ELECCIÓN DEL MÉTODO DE ESTIMACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para el ajuste de las isotermas, se probaron métodos de estimación, las cuales se basan en la diferencia mínima de cuadrados, para ello se probaron 4 métodos, entre ellos el Gradiente Conjugado, Quasi-Newton, Hooke-Jeeves and Quasi-Newton y Rosenbrock and Quasi-Newton, estos modelos consideran los siguientes criterios:

- Valor más bajo de la diferencia de los mínimos cuadrados.
- Valor más alto del coeficiente de determinación R^2 .

Los métodos se evaluaron con un nivel de significancia del 5%, a través del software estadístico Statistic versión 8.0 (StatSoft Inc., 2008) y Solver (Microsoft Office Excel, 2007).

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD DE EQUILIBRIO (X_e)

De acuerdo al método estático gravimétrico o método de control continuo de cambios de peso, descrito por Labuza (1984), los granos que han sido sometidos a la humedad relativa de las soluciones a la temperatura de operación, son pesados continuamente cada tres días, hasta que llega al equilibrio, en el décimo día presenta variación en los pesajes sucesivos, debido a la adsorción o desorción de humedad de los granos de maíz, quinua y kiwicha.

La humedad de equilibrio (X_e) es calculada por la diferencia entre la masa de la muestra que presenta equilibrio y la masa seca, de acuerdo a la ecuación (8), utilizada por Soleimani *et al.* (2006). (ec.9)

$$X_e = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \quad (\text{Ec. 9})$$

Dónde:

X_e = humedad de equilibrio en b. s., m_{eq} = masa de la muestra en el equilibrio, g., m_s = masa de la muestra seca, g.

Así mismo se determinó la humedad de los granos de maíz, quinua y kiwicha de acuerdo al método AOAC 934.06 (AOAC, 1998).

EVALUACION DE LA MONOCAPA

La monocapa X_m , se determina, una vez ajustada las isotermas *t.s.s.*, BET y GAB, para las temperaturas de 18°C, 25°C y 30°C, a través de la prueba de los mínimos cuadrados utilizando el paquete estadístico Statistic 8.0 (StatSoft Inc., 2008)

DETERMINACIÓN DEL CALOR ISOSTÉRICO q_{st}

Las isothermas de adsorción se evaluaron a 18°C, 25°C y 30°C. Experimentalmente para evaluar y obtener el valor de q_{st} , Se graficó $\ln a_w$ vs. $1/T$, a sus respectivas humedades, siendo la pendiente $-q_{st}/R$ (Heldman y Lund, 2007).

Los valores del calor isostérico (q_{st}), para cada contenido de humedad de equilibrio, fueron obtenidos a través de la ecuación (6). Así mismo los valores de a_w y humedad de equilibrio fueron obtenidos a partir de la isoterma que presenta mejor ajuste a los datos experimentales, para el intervalo comprendido entre 0.05 a 0.25 de X_e . Por otro lado, los datos de q_{st} referidos a X_e correspondientes, se ajustaron a la ecuación (9), utilizando el software grafico Statistic 8.0 (StatSoft Inc., 1995).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

CAPACIDAD DE SORCION DE LOS CEREALES ANDINOS A 18°C, 25°C Y 30°C

Se determino experimentalmente para todos los cereales, similar reportado para la quinua a 18°C.

Soluciones saturadas	a_w	X_e
LiCl	0.1189	0.0789
KC ₂ H ₃ O ₂	0.2537	0.0947
MgCl ₂	0.3336	0.1043
Mg(NO ₃) ₂	0.5515	0.1400
KI	0.7039	0.1484
NaCl	0.7759	0.1762
KCl	0.8803	0.2001
BaCl ₂	0.9086	0.2520

Tabla 03: Valores de a_w y X_e a 18°C, para la evaluación de los métodos de estimación de las isothermas.

Los métodos fueron evaluados a través de los paquetes estadísticos Statistica 8.0 y Solver,

en ambos casos las iteraciones se realizan por defecto calculado de los programas, los resultados se muestran en la tabla (04).

De acuerdo a la tabla (04), los valores de X_m , K_{GAB} , las diferencias mínimas de cuadrados y los coeficientes de determinación R^2 son aproximadamente iguales cuando son evaluados por los métodos Quasi-Newton y Rosenbrock y Quasi-Newton. Asimismo, se puede observar, que el menor valor de la diferencia mínima de cuadrados la presentan los métodos de estimación Quasi-Newton y Rosenbrock y Quasi-Newton, así mismo estos métodos de estimación muestran valores del coeficiente de determinación (R^2) igual a 96.669% que es mayor en comparación al método de Gradiente conjugado. Según Scenna (1999) y Gutiérrez y de la Vara (2004), el mejor método iterativo para la evaluación de un modelo matemático, está determinado: primero, por la menor diferencia mínima de cuadrados, y segundo, cuanto más alto sea el valor de R^2 .

El valor de C_{GAB} , evaluado por el método del gradiente conjugado es mucho menor en comparación con los otros métodos, este hecho puede deberse a la elevada sensibilidad del método al escalado de la función objetivo, lo cual provoca fuertes oscilaciones en la convergencia de la función o modelo (Tarifa, 2000), es por ello que la diferencia mínima de cuadrados evaluados con el Gradiente conjugado, es mayor en comparación a los otros métodos.

Heldman y Lund (2007) y Vega *et al.* (2006), muestran valores de C_{GAB} entre 9.8 a 30 para el rango de temperatura de 5°C a 45°C, para el maíz, sin embargo, no indican el método de evaluación de la isoterma de GAB. De acuerdo al valor de R^2 y a la diferencia mínima de cuadrados, los métodos de estimación que mejor ajustaron la isoterma de GAB son el de Quasi-Newton y Rosenbrock y Quasi-Newton.

% HR	Día 0 ^a		Día 4 ^b		Día 7 ^b		Día 10 ^b		Día 12 ^b		Día 14 ^b	
	% (b.s)	% variación	% (b.s)	% variación	% (b.s)	% variación	% (b.s)	% variación	% (b.s)	% variación	% (b.s)	% variación
11.89	7.4700	---	2.1908	-5.28	2.1544	-5.32	2.5579	-4.91	2.5153	-4.95	2.4910	-4.98
25.37	7.4700	---	5.3402	-2.13	5.3454	-2.12	5.2931	-2.18	5.2373	-2.23	5.2295	-2.24
33.36	7.4700	---	6.3265	-1.14	6.3133	-1.16	6.2771	-1.19	6.2641	-1.21	6.2573	-1.21
55.15	7.4700	---	7.8780	0.41	7.8815	0.41	7.8079	0.34	7.8076	0.34	7.8076	0.34
70.39	7.4700	---	10.0602	2.59	10.2068	2.74	10.0746	2.60	9.1607	1.69	9.1610	1.69
77.59	7.4700	---	11.3425	3.87	11.3237	3.85	11.1908	3.72	11.3280	3.86	11.3334	3.86
88.03	7.4700	---	15.1387	7.67	15.1281	7.66	14.9368	7.47	15.1775	7.71	15.1775	7.71
90.86	7.4700	---	23.4141	15.94	23.5797	16.11	23.2906	15.82	23.3235	15.85	23.3235	15.85

Tabla 02: Desarrollo de la capacidad de sorción de humedad del grano de quinua – Blanco de Junín, hasta alcanzar el contenido de humedad de equilibrio X_e a la temperatura de 18°C.

a: Contenido de humedad inicial en la muestra de maíz morado.

b: Pérdida o ganancia de peso en función al contenido inicial de humedad, hasta alcanzar la humedad de equilibrio

Método de estimación	Parámetros de la isoterma GAB			Diferencia mínima de cuadrados	R ² (%)	Software
	X_m	C_{GAB}	K_{GAB}			
Gradiente Conjugado	0.07895	184.0660	0.7429	0.00113279	96.272	Solver
Quasi-Newton	0.07614	292.36	0.7415	0.00099665	96.669	Statistica V5
Hooke-Jeeves y Quasi-Newton	0.07636	7.4E+14	0.7555	0.00104538	96.669	Statistica V5
Rosenbrock y Quasi-Newton	0.07640	4745860	0.7552	0.00104537	96.669	Statistica V5

Tabla 04: Evaluación de los métodos de estimación a través de la isoterma de GAB a 18°C

*Los ajustes se realizaron a nivel de significancia del 5%

Para la estimación de los diferentes modelos matemáticos de las isotermas de sorción, se utilizó el método Quasi-Newton, debido a que, en el análisis de evaluación de los métodos de estimación, presentó mejores valores de R^2 y la menor diferencia mínima de cuadrados.

DETERMINACION DE ISOTERMAS DE SORCION

A partir de los resultados obtenidos de X_e en la tabla (03), se graficaron las curvas de adsorción para los cereales andinos a las temperaturas de estudio, estas se muestran en la figura (03).

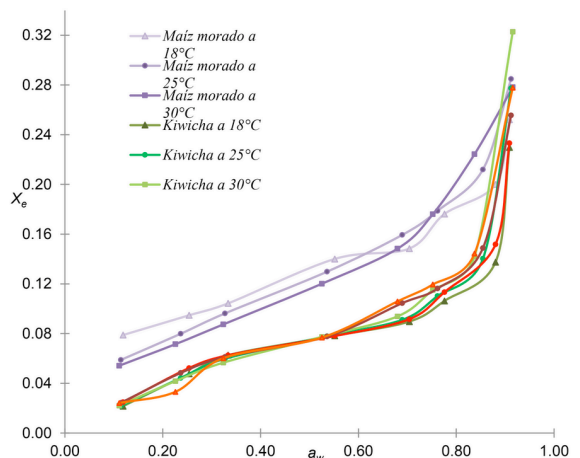


Figura 03: Isotermas de sorción de los cereales andinos, para valores de X_e experimentales.

En la figura (03), se puede percibir que existe un entrecruzamiento de las isotermas por encima de la a_w de 0.7 para el maíz morado y de 0.5 para la quinua y la kiwicha, por debajo

de esta a_w la humedad tiene dependencia directa con la temperatura, es decir disminuye con el incremento de la temperatura, lo cual es un comportamiento usual en los cereales y frutas secas (Heldman y Lund, 2007). Esto se debe al hecho de que los cereales andinos estudiados presentan un alto contenido de glúcidos y/o azúcares en su composición 76.4% para el maíz morado, 64.28 para la quinua y 64.55 para la kiwicha (Labuza 1984), los azúcares a este punto presentan su máxima solubilidad, y esta aumenta con la temperatura. Iglesias y Chirife, (1982), muestran resultados para isothermas de adsorción de semillas de maíz a 22°C y 50°C, las cuales presentan una tendencia al entrecruzamiento, para una H.R.E por encima del 80%. Por otro lado, Gabas (1998), explica esta intersección de las isothermas, no sólo por la cantidad de azúcar presente, sino también a la proporción de cada tipo de azúcar en el alimento. Shafiur (2003), manifiesta que el entrecruzamiento se debe a que en algunos alimentos una parte del soluto (sales y/o azúcar), está ligada a un polímero (almidón y proteína) y la otra parte es cristalina o amorfa. La manifestación del entrecruzamiento de las isothermas a una a_w superior a 0.65, es que el contenido de X_e , aumenta con la temperatura un hecho inverso hasta antes de la a_w indicada. El comportamiento de las isothermas para la quinua y la kiwicha a 18°C y 30°C, para el intervalo de a_w de 0.10 a 0.50 es similar en cuanto a la tendencia para adsorber humedad.

De acuerdo a la figura (03), se considera que la actividad de agua del maíz morado para su almacenamiento debe ser menor a 0.70 o HRE del 70%, en el rango de temperatura de 18°C a 30°C.

El valor encontrado de a_w 0.55 para la quinua y kiwicha y 0,7 para el maíz morado a partir de las isothermas, se encuentra por debajo de los valores reportados para el normal desarrollo de mohos y levaduras, sin

embargo, no asegura la ausencia de mohos xerófilos, levaduras osmófilas, así como de bacterias halófilas, aunque este último no se ha encontrado en granos de cereales (Shafiur, 2003), debido a que el desarrollo de estos está por debajo de 0.7 de a_w .

EVALUACIÓN Y AJUSTE DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El análisis de los parámetros de los modelos matemáticos estudiados, indica que el modelo de sorción de tres etapas *t.s.s.* se ajusta de mejor manera a los datos experimentales, debido a que presenta altos valores del coeficiente de determinación (R^2), %MEA y %SEE bajos en comparación con los modelos de las isothermas de *GAB* y *BET*, cuando se evalúan a 18°C y 30°C para los cereales andinos en estudio. Asimismo, se ha realizado el análisis de los residuales, que es la diferencia entre los valores observados (experimentales) y predichos por un modelo matemático, se observó que las isothermas de *GAB* y *t.s.s.* muestran una distribución aleatoria de los residuales, para las temperaturas de 18°C, 25°C y 30°C, según Gutiérrez y de la Vara (2004) cuanto más aleatoria la dispersión de los residuales, el modelo justifica mejor el comportamiento de los datos.

De acuerdo a Soleimani *et al.* (2006), consideran que tiene mejor ajuste aquel modelo que tiene *mea* menor al 10%, así mismo al que presente mejor dispersión aleatoria de los residuales. (Resende *et al.*, 2006), es decir que un modelo matemático se ajusta para todos los datos de un experimento y no sigue ningún patrón que conlleve a un error sistemático (Gutiérrez y de la Vara, 2004).

Las figuras (1), (2) y (3) muestran las curvas de las isothermas de *BET*, *GAB* y *t.s.s.*, mientras que la figura muestra las curvas de la isoterma de *t.s.s.* para los tres cereales a 18°C, 25°C y

30°C. Sin embargo, Lara *et al.* (2010), muestra que la isoterma de Iglesias – Chirife, se ajusta adecuadamente a datos experimentales de la sorción de la quinua, Andrade *et al.* (2011), al comparar 08 modelos matemáticos de isotermas, concluye que la isoterma de GAB se desvía a valores de $a_w > 0.93$, Timmermann *et al.* (2000) concluyen que la isoterma de GAB describe un buen comportamiento para el rango $0.05 \leq a_w \leq 0.8$.

El rango de aplicabilidad de la isoterma *t.s.s* se extiende hasta al menos $a_w 0.95$ (Zug, 2002b). El tratamiento estadístico de la sorción multicapas de BET se extiende incluyendo tres etapas distintas de sorción: monocapa fuertemente sorbida; las siguientes h-1 capas más débilmente sorbidas y las restantes capas hasta el infinito de características de líquido puro. La nueva isoterma de tres etapas de sorción enmarca la clásica ecuación de 2 parámetros de BET de igual forma que la de 3 parámetros de GAB. (Timmermann, 1989).

Durante el primer nivel de adsorción (monocapa) de agua, a baja a_w , el agua forma una monocapa que se fija sobre grupos polares de alta energía de enlace (del tipo -CO, -COO- y -NH₃+) de los constituyentes hidrofílicos (almidones, proteínas y pentosas) de los cereales, mediante atracciones electrostáticas, enlaces dipolares y enlaces de hidrógenos (Prieto *et al.*, 2006), dependiendo de la presencia de poros o capilares en la superficie del adsorbente (Hermida, 2000). Este hecho se manifiesta en la región A, como se muestra en la figura (4), en la que se encuentra agua fuertemente ligada, seguidamente se encuentra una pila de capas de moléculas de agua sorbida, que está regulada por una fase gaseosa externa a una temperatura dada y una presión variable, (Zug, 2002b)

El parámetro C , (C_{GAB} , C_{BET} , $C_{t.s.s}$), denominado, la constante energética, es un parámetro relacionado con la diferencia de energía de las moléculas de sorbato de la

primera capa (monocapa) y las otras capas restantes (comportamiento líquido). Prieto *et al.* (2006), menciona que C_{GAB} es una constante, k una constante correctiva que describe las propiedades de adsorción de agua más allá de la monocapa.

Según Zug (2002b), señala que, cuando $C_{GAB} \gg 1$, la adsorción en la primera capa está fuertemente favorecida con relación a las capas más altas, por lo que la primera capa casi se llena completamente antes que comience en las capas superiores. Esta constante es función de las interacciones entre los sitios activos del alimento y las moléculas de agua de la atmosfera (Correia *et al.*, 2003).

Los valores de C en el moldeo BET, GAB y *t.s.s.*, se puede deber a la topografía de la superficie del grano de maíz morado, ya que el número de centros activos puede ser mayor, con lo que las ligaciones de enlaces de hidrógeno a grupos polares del tipo (-CO, -COO⁻ y -NH₃⁺) será mayor. (Correia *et al.*, 2003).

Así mismo el parámetro k , presente en el modelo GAB y *t.s.s.*, conocida como la tercera constante, mide la diferencia de potencial químico estándar entre las moléculas de la segunda etapa y aquellas del estado líquido puro. Si k es menor a la unidad, se estimará una adsorción menor a la predicha por BET (Zug, 2002a), este hecho se puede comprobar ya que X_m de BET es menor que X_m de GAB y este a su vez con *t.s.s* para todos los casos. Por otra parte, la cuarta constante h del modelo *t.s.s.* es indicativa del número de capas comprometidas por la segunda etapa de sorción, y está relacionado directamente con el potencial químico de las moléculas sorbidas hacia la fase gaseosa externa, Zug (2002b), indica que h es positiva, siempre que $k < 1$, Timmermann (1989), reporta rangos de h de 15 – 20 para la relación g agua/100 g de biopolímeros, siendo que el rango de la isoterma *t.s.s* se extiende hasta al menos a_w

T °C	Cereal	BET					Residuos*	GAB					Residuos	<i>t.s.s.</i>							Residuos	
		$X_{0.95}$	C_{BET}	%MEA	%SEE	R^2		$X_{0.95}$	C_{GAB}	K_{GAB}	%MEA	%SEE		R^2	$X_{0.95}$	$C_{t.s.s.}$	$K_{t.s.s.}$	h	%MEA	%SEE		R^2
18	Maiz morado	0.028	5870.7	42.493	0.065	0.291	T	0.076	292.37	0.742	7.912	0.014	0.982	L T	0.117	15.90	0.477	7.201	6.065	0.013	0.985	A
	Quinua Blanco de Junin	0.022	28930.0	23.496	0.025	0.935	T	0.033	314.95	0.932	14.183	0.019	0.968	L T	0.115	29.88	0.095	2.728	6.307	0.010	0.994	A
	Kiwicha Oscar Blanco	0.021	24825.0	25.433	0.027	0.924	LT	0.031	213.78	0.935	17.426	0.023	0.9514	L T	0.111	34.89	0.081	2.618	9.533	0.014	0.987	LT
25	Maiz morado	0.030	167162	35.38	0.056	0.721	T	0.070	42.08	0.817	4.257	0.011	0.999	A	0.097	15.35	0.630	9.299	1.617	0.003	1.000	A
	Quinua Blanco de Junin	0.028	57458.2	22.37	0.022	0.935	T	0.033	98.73	0.950	11.265	0.016	0.968	L T	0.170	33.59	0.047	2.405	3.736	0.005	0.996	A
	Kiwicha Oscar Blanco	0.024	140730	20.94	0.020	0.951	T	0.028	91193.	0.983	20.940	0.020	0.9514	L T	0.134	433.3	0.005	1.742	6.089	0.008	0.987	A
30	Maiz morado	0.029	11320.6	36.925	0.058	0.721	T	0.069	24.73	0.824	1.825	0.003	0.999	A	0.069	24.73	0.824	82.63	1.825	0.004	0.999	A
	Quinua Blanco de Junin	0.025	3984.6	18.008	0.021	0.971	T	0.034	35.23	0.958	12.405	0.015	0.987	L T	0.274	18.96	0.039	2.375	7.271	0.006	0.998	A
	Kiwicha Oscar Blanco	0.027	775.7	17.715	0.016	0.988	T	0.028	175.21	0.995	17.715	0.017	0.988	A	0.122	13.10	0.163	2.976	3.528	0.005	0.999	A

Tabla 05: Parámetros de los modelos de las isotermas de sorción, y valores de los estadígrafos de evaluación.

*Los ajustes fueron testados a un nivel de significancia del 5%

**T=tendencioso, LT=ligeramente tendencioso, A=aleatorio

= 0.95. Por otro lado, la cuarta constante h del modelo *t.s.s.* es indicativa del número de capas comprometidas por la segunda etapa de sorción, y está relacionado directamente con el potencial químico de las moléculas sorbidas hacia la fase gaseosa externa, Zug (2002b), indica que h es positiva, siempre que $k < 1$, Timmermann (1989), reporta rangos de h de 15.

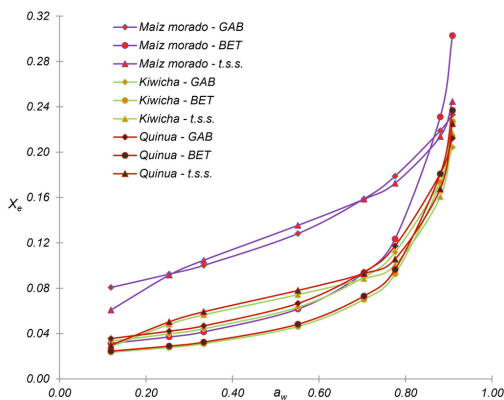


Figura 04: Isotermas de sorción ajustadas a través de los modelos GAB, BET y *t.s.s.* a 18°C.

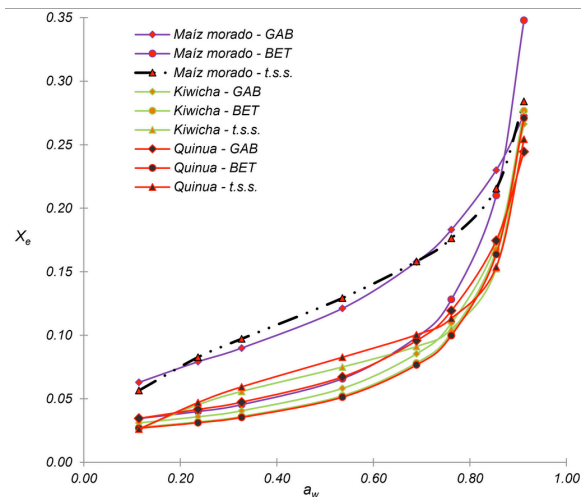


Figura 05: Isotermas de sorción ajustadas a través de los modelos GAB, BET y *t.s.s.* a 25°C

EVALUACIÓN DEL CALOR ISOSTÉRICO DE SORCIÓN

Se determinó el calor isostérico de sorción q_{st} para las cereales andinos, se consideraron los valores de X_e especificados en la tabla (03) a las temperaturas de evaluación, el criterio que se consideró para los valores de X_e radica en el entrecruzamiento de las isotermas a las temperaturas de estudio para cada variedad, tal como se observa en la figura (5), para el maíz morado se encuentra a X_e 0.155, para la kiwicha X_e a 0.06 y para la quinua X_e a 0.065, a partir de los valores establecidos para X_e se calculó a_w con el modelo *t.s.s.*

A partir de la ecuación (06), se calculó el valor de q_{st} , cuyos valores se muestran en la tabla (06).

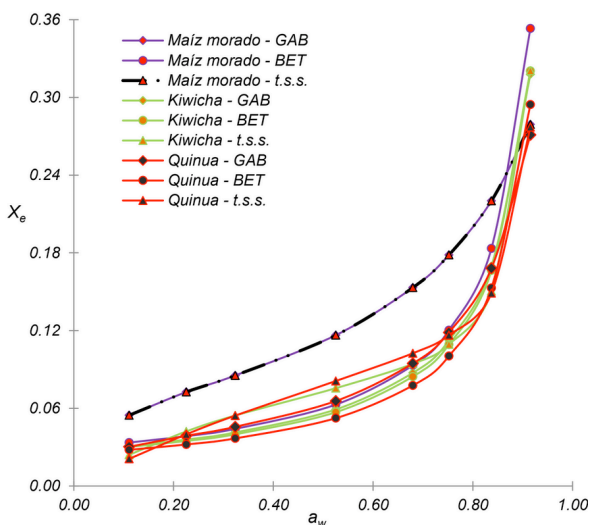


Figura 06: Isotermas de sorción ajustadas a través de los modelos GAB, BET y *t.s.s.* a 30°C

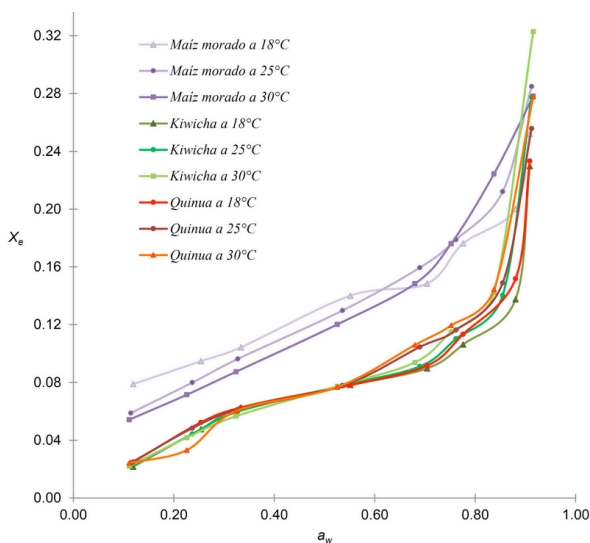


Figura 07: Isotermas de sorción graficadas a través del modelo *t.s.s.*

Segun la figura (07), se aprecia la forma sigmoïdal de la isoterma, Tóth (2001) y Shafiur (2003). Por otro lado, la isoterma *t.s.s.* se ajusta adecuadamente a los fenómenos de sorción para valores de hasta $a_w = 0.95$.

Maíz Morado		Kiwicha Oscar Blanco		Quinua - Blanco de Junín	
X_e	q_{st} (kJ/g)	X_e	q_{st} (kJ/g)	X_e	q_{st} (kJ/g)
0.080	2.5150	0.015	0.8016	0.010	2.3544
0.090	1.4661	0.025	0.4333	0.020	1.2668
0.100	0.8546	0.045	0.1266	0.030	0.6816
0.120	0.2904	0.055	0.0684	0.050	0.1973
0.140	0.0987	0.060	0.0503	0.065	0.0779
0.150	0.0575	---	---	---	---
0.155	0.0439	---	---	---	---
R^2	74.83	R^2	76.90	R^2	79.65

Tabla 06: Valores de calores isoterico de sorción para cereales andinos

En la tabla (06), se aprecia que, se requiere aproximadamente la misma cantidad de energía para alcanzar humedades diferentes para el maíz y la kiwicha, es decir 0.155 g de agua/g m.s y 0.060 g de agua/g m.s respectivamente, este hecho puede ser por la topografía de la superficie de estos granos, además que para alcanzar una humedad de 0.065 g de agua/g m.s en el grano de quinua se requiere una energía en forma de calor de 0.0779 kJ/g, que es mayor que la kiwicha, este

hecho puede ser causado por la composición de la kiwicha.

Según la figuras siguientes, se puede concluir que a medida incrementa la humedad de equilibrio, el valor de q_{st} disminuye para todos los casos, hasta valores 0.0439 kJ/g, 0.0503 kJ/g y 0.0779 kJ/g para el maíz morado, kiwicha y quinua respectivamente, este hecho es usual en los alimentos (Labuza, 1984 y Heldman y Lund, 2007).

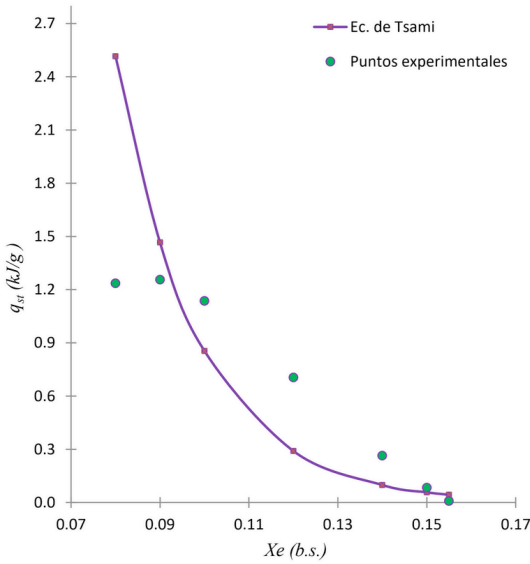


Figura 08: Influencia de la humedad de equilibrio en el calor de adsorción q_{st} para el maíz morado.

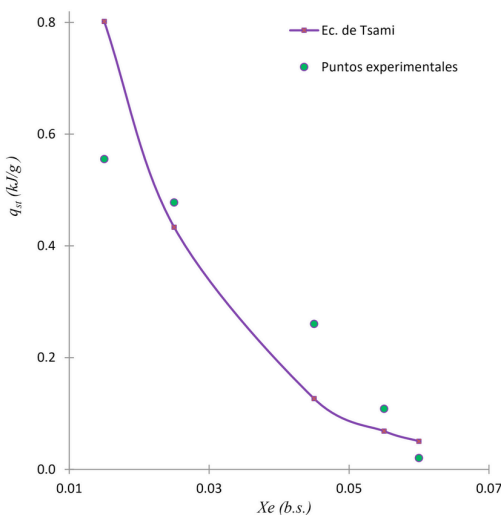


Figura 09: Influencia de la humedad de equilibrio en el calor de adsorción q_{st} para kiwicha.

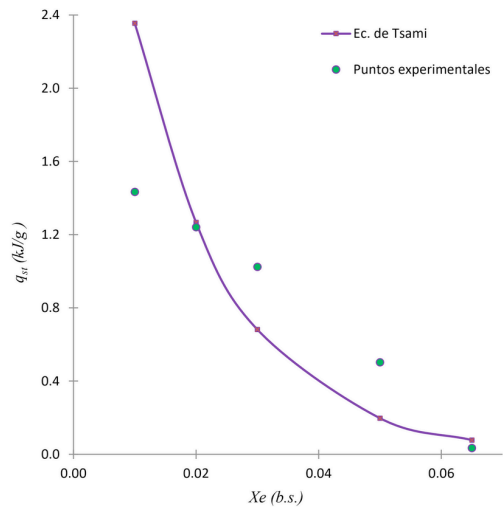


Figura 10: Influencia de la humedad de equilibrio en el calor de adsorción q_{st} para quinua.

Heldman y Lund (2007), reportan valores del calor isostérico de sorción (0.078 kJ/g), para el maíz a la humedad de 0.1 g de agua/g m.s. y temperatura de 22°C. Resende et al. (2006), encontraron que para humedades entre 0.101 a 0.2171 g de agua/g m.s., q_{st} varía de 3.96 a 2.71 kJ/g, en semillas de frijol. Vega et al. (2006). Este comportamiento se debe al hecho de que cuanto mayor es la humedad, mayor será en contenido de agua libre, facilitando la adsorción del agua del alimento. Según Zug (2002b), este hecho puede ser explicado considerándose que inicialmente la adsorción ocurre en el sitio disponible más activo, dando origen a una alta energía de interacción.

CONCLUSIONES

- Las isothermas de sorción, mediante el modelo *t.s.s.* se ajusta adecuadamente a las isothermas de sorción para el maíz morado, la quinua – Blanco de Junín y la kiwicha – Oscar Blanco, presentando valores de R^2 cercanos a la unidad y valores de MEA Y SEE bajos. También se observó que los parámetros del modelo GAB (C_{GAB} y k) son similares a los

sugeridos en la bibliografía, aunque los parámetros del modelo *t.s.s.* difieren de estos.

- El modelo *t.s.s.* encuentra amplitud en el rango de a_w de 0 a 0.98, a diferencia del modelo *GAB* que se sugiere su aplicación hasta valores de 0.9, mientras que el modelo *BET*, no es aplicable a valores altos de a_w .
- Con la reducción del contenido de agua en los cereales, ocurre un aumento

de la energía necesaria para la adsorción, así el calor isostérico de adsorción para el maíz morado, q_{st} , se encuentra en un intervalo de 2.5150 - 0.0439 kJ/g, para humedades del grano de 8% a 15.5% en *b.s.* para la kiwicha 0.8016 - 0.0503 kJ/g para humedades de 1.5% a 6% en *b.s.* y para la quinua de 2.3544 - 0.0779 kJ/g para humedades de 1% a 6.5%; esta es la energía necesaria para adsorber las moléculas de agua hacia la monocapa las cuales se enlazan a los sitios activos.

REFERENCIAS

1. ANDRADE R.; LEMUS R.; PERÉZ C. (2010). Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica. Volumen 18 número 3, año 2011. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
2. ANDRADE R.; Lemus R.; Pérez C. 2011. Modelos de isoterms de sorción para alimentos: usos y limitaciones. Revista de la facultad de química farmacéutica. V 18 n° 3. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
3. AOAC International 1998.16th edición. 4ta revisión. USA.
4. BRENNAN, J. G. 2008. Manual del Procesado de los alimentos. Edit. ACRIBIA. España
5. CAPS, A.; Abril, J. 2003. Procesos de Conservación de Alimentos. 2da Edición. Edit. Mundi- Prensa. España.
6. CHEPTEL, J. C.; Cheptel, H. 2000. Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. VolI. Edit. ACRIBIA. España.
7. GUTIÉRREZ, H.; de la Vara, R. 2004. Análisis y Diseño de Experimentos. Edit. McGrawHill. México.
8. HELDMAN, D.; Lund D. 2007. Handbook of Food Engineering. 2da edic. Editorial. CRC Press. Florida - EE. UU.
9. HERMIDA BUN, J.R. 2000. Fundamentos de Ingeniería de Procesos Agroalimentarios. Edit. Mundi- Prensa. España.
10. IGLESIAS, A. H.; CHIRIFE, J. , 1982. Handbook of isotherms: Water sorption parameters for food and food components. Edit. Academic press, inc. E.E.U.U.
11. KUROSZAWA, L.; El-Aouar , A.; Murr, F. 2005. Obtenção de isoterms de desorção de cogumelo *in natura* e desidratado osmóticamente - Ciência e Tecnologia de Alimentos vol. 25 n°4 Campinas Oct/Dic. Brasil
12. RESENDE O.; CORREA C. P.; GONELL, L. D.; RIBEIRO, M. D. 2006. Isoterms e Calor Isostérico de Sorção do Feijão. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 2006. SP- Brasil.