

## Tesis de Posgrado

# Secado de arroz : Estudio de la cinética y de las variables que afectan la calidad del grano en la deshidratación

Aguerre, Roberto Jorge

1984

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Aguerre, Roberto Jorge. (1984). Secado de arroz : Estudio de la cinética y de las variables que afectan la calidad del grano en la deshidratación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1829\\_Aguerre.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1829_Aguerre.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Aguerre, Roberto Jorge. "Secado de arroz : Estudio de la cinética y de las variables que afectan la calidad del grano en la deshidratación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1829\\_Aguerre.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1829_Aguerre.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Industrias

SECADO DE ARROZ: ESTUDIO DE LA CINETICA Y DE LAS VARIABLES  
QUE AFECTAN LA CALIDAD DEL GRANO EN LA DESHIDRATAACION

ROBERTO JORGE AGUERRE

DIRECTOR: Dr. Constantino SUAREZ

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS QUIMICAS

-1984-

**1829**

Reg. N° 1829

## Reconocimientos

Al Dr. Constantino Suárez por su dirección y constante aporte de conocimientos que han permitido la concreción del objetivo propuesto.

Al Ing. Pascual E. Viollaz por su colaboración en la discusión de los resultados encontrados durante el desarrollo de este trabajo.

A todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo de tesis.

Este trabajo se realizó en las dependencias del Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, mediante un subsidio otorgado por la Secretaría de Ciencia y Tecnología.

## INDICE

	Página
I) INTRODUCCION	
I-1) Generalidades	1
I-2) Mecanismos de secado	7
I-3) Aspectos generales de la sorción de agua en granos	16
I-4) Factores que afectan la calidad del grano	19
I-5) Objetivos del trabajo	26
II) PARTE EXPERIMENTAL	
II-1) MATERIAL UTILIZADO	27
II-1-1) Determinación de las dimensiones del grano	27
II-1-2) Estructura del grano	28
II-1-3) Composición media aproximada del arroz	30
II-2) DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE DESORCION	32
II-3) DETERMINACION DE LA CINETICA DE SECADO	36
II-3-1) Descripción del equipo	36
II-3-2) Preparación del material y condiciones operativas empleadas durante el secado	38
II-4) DETERMINACION DEL RENDIMIENTO EN GRANO ENTERO	41

///

II-4-1) Equipo de molienda	41
II-4-2) Acondicionamiento del material	44
II-4-3) Cálculo del rendimiento en grano entero	47
RESULTADOS Y DISCUSION	
III-1) Caracterización del grano de arroz	49
IV-1) Isotermas de desorción del arroz	50
IV-2) Ajuste de los valores de equilibrio mediante isotermas	52
IV-3) Análisis de las isotermas de desorción según la teoría de B.E.T.	64
IV-4) Aplicación de la ecuación de B.E.T. a tres parámetros	69
IV-5) Cálculo del calor isostérico de desorción	73
IV-6) Cálculo del calor de sorción según la teoría de B.E.T.	80
IV-7) Predicción de las curvas de calor isostérico	86
V-1) Secado con inyección de vapor	94
V-2) Análisis de los ensayos cinéticos con inyec- ción de vapor	100
V-3) Secado sin inyección de vapor	112
V-4) Análisis de los ensayos cinéticos sin inyec-	

ción de vapor	115
V-5) Evolución de la humedad de interfase durante el secado	121
V-6) Discusión de los resultados obtenidos	127
VI-1) Efecto del secado sobre la calidad del grano	133
VII -1) Conclusiones	149
Apéndice A	152
Apéndice B	156
Nomenclatura	161
Bibliografía	165

**I) INTRODUCCION**

## I-1) Generalidades

Es probable que durante la Era Neolítica, hace aproximadamente diez mil años, los grupos humanos comenzaron a consumir cereales y sus derivados abandonando la forma de vida nómada y asentándose para cultivar la tierra (Oliver, 1983).

El arroz es una de las plantas alimenticias cuyo cultivo se practica desde la antigüedad. Un antiguo manuscrito japonés señala que la siembra del arroz constituía una ceremonia religiosa importante hace 7.000 años. En la literatura China se hace mención, 3.000 años antes de nuestra era, de la ceremonia de la siembra, ceremonia que sólo el emperador tenía el privilegio de presidir, y esta mención se interpreta generalmente en relación con el cultivo del arroz. Por otra parte, se han descubierto en el valle del Yang Tsé Kiang restos de arroz que se remontan a 3.000 ó 4.000 años antes de nuestra era.

Esto no significa que el cultivo del arroz no sea anterior a esa época, ni que sea originario de Japón o China. Parece, por el contrario, que la *Oryza sativa* L. procede del sudeste asiático.

La introducción del cultivo de este cereal en la cuenca mediterránea fue debida a los árabes, quienes lo llevaron consigo a Marruecos y a la península Ibérica en el siglo VII.

En el siglo XV se introdujo este cultivo en Africa y Madagascar. Hacia finales del siglo XVII se introdujo el arroz en América del Norte y América del Sur, así como en Australia y en las islas del Pacífico.

En cuanto al cultivo de arroz en la Argentina a nivel industrial y de exportación recién comienza en el año 1935, pues hasta entonces se importaba, principalmente desde Brasil. Pocos años más tarde, Argentina logró autoabastecerse y luego comenzó a exportar sus excedentes.

El arroz es el cereal más cultivado en el mundo después del trigo; constituye la base de la alimentación de los pueblos del Asia monzónica, de la India y del Japón, y su consumo se extiende constantemente. Si bien se encuentra en competencia en muchos casos con el trigo, tiende a menudo a sustituir en diversos países de Africa tropical a otros cereales, a los mijos y sorgos en particular. Esta sustitución se debe al cambio de ni-

vel de vida y medio ambiente de la población. Es decir, la concentración de la población en centros urbanos genera modificaciones en los hábitos alimentarios (Angladette, 1969).

Como quiera que sea, esta extensión del cultivo del arroz es un fenómeno ininterrumpido que puede observarse desde hace miles de años y que continúa en nuestros días. En la actualidad su región de producción oscila desde los 48°8' de latitud Norte hasta los 37°2' de latitud Sur (Yúfera y Barber, 1976).

A la siembra del cereal le precede una preparación conveniente de la tierra en que se cultiva. La siembra se realiza a voleo, manualmente, por máquinas sembradoras o desde el aire por avión.

El ciclo vegetativo o de desarrollo de la planta varía según las distintas razas, si bien la cota inferior se coloca en 80 días y la superior en 200 días. Las variedades usuales exigen alrededor de 150 días. Las condiciones genéticas de la planta y el clima en que se desarrolla determinan la frecuencia de recolección.

La planta de arroz puede considerarse madura y lista para la cosecha cuando sus granos tienen un grado

de humedad menor que el 28%. Se pudo establecer sin embargo, que si el arroz se cosecha con un contenido de humedad comprendido entre el 26% y el 16%, su calidad molinera puede ser superior. Asimismo, debe tenerse en cuenta que si el contenido de humedad es menor del 20%, pueden producirse ciertas pérdidas durante la siega, pues el choque de las cuchillas sacude las plantas y puede provocar el desgrane (Topolanski, 1975). Se concluye que las mejores condiciones para la cosecha corresponden a un grano cuyo contenido de humedad está comprendido entre el 20% y el 26%.

Una vez cosechado el arroz se procede a la trilla; esta es una operación que puede estar combinada con el corte y que permite separar los granos del resto de la planta.

El grano soporta una flora microbiana típica que procede del propio suelo. Algunos de estos microorganismos pueden generar micotoxinas, muchas veces de efectos letales, que pueden desarrollarse en el grano húmedo.

Los insectos tienen asimismo requerimientos de humedad y temperatura para su desarrollo. Generalmente las necesidades de unos y otros caen dentro de los interva-

los normales de humedad relativa y de temperatura de las zonas arroceras. Para evitar su desarrollo y la consiguiente alteración del arroz, el grano debe almacenarse después de reducir su contenido de humedad al 14%.

Por lo tanto, resulta necesario recurrir a la operación de secado previa al almacenamiento del grano. Esta operación no solo implica una reducción del contenido de humedad, sino que además debe efectuarse en condiciones tales de minimizar la formación de fisuras, pues los quebrados que de ellas se producen reducen el valor comercial del producto.

Es sabido además que el tiempo transcurrido entre la cosecha y el secado no debe superar las 12 horas, pues de lo contrario se corre el riesgo de que el aceite contenido en el grano se enrancie, lo cual produce cambios indeseables en el color y el sabor de este material (Topolanski, 1975).

Cada uno de estos posibles procesos de deterioro se produce con una velocidad que depende de la actividad de agua y de la temperatura.

Cualquier mejora en los métodos de secado requerirá un mejor entendimiento del mecanismo del proceso y de

como este es afectado por los distintos factores, en general controlables, que entran en juego.

///

## I-2) Mecanismos de secado

El arroz, así como otros productos alimenticios, es un producto heterogéneo y tiene una forma geométrica poco definida. Sin embargo, es posible el desarrollo de modelos matemáticos relativamente sencillos que describan el proceso, aunque sin dilucidar el verdadero mecanismo físico que tiene lugar durante el secado.

Han sido propuestos diversos mecanismos para explicar la migración de agua dentro de un sólido que se está secando. Los primeros desarrollos se realizaron en base a experiencias de secado de materiales inorgánicos.

Sherwood (1929a; 1929b; 1930; 1932; 1934) propuso que el movimiento de agua dentro del sólido se produce por un mecanismo de difusión en fase líquida, lo cual le permitió aplicar la ley de Fick para predecir la velocidad de secado de diversos materiales. Asimismo, este investigador ha encontrado que el secado de un sólido puede dividirse fundamentalmente en dos etapas:

- a) período de velocidad de secado constante
- b) período de velocidad de secado decreciente

En el primer caso la velocidad de secado está de-

terminada exclusivamente por las variables externas del material a secar, a saber: temperatura, humedad relativa y velocidad de la corriente de aire.

En el segundo caso, desaparece la influencia del caudal de aire en la cinética de secado, ya que la resistencia a la transferencia de materia está determinada por los parámetros cinéticos internos del material.

Desde entonces, esta teoría ha ganado la preferencia de muchos autores. Becker y Sallans (1955) la han aplicado al secado de granos de trigo en un rango relativamente bajo de humedades; Jason (1958) la utilizó para describir el secado de carne de pescado.

Por otro lado, Fish (1958) ha descrito el proceso de deshidratación de gel de almidón en términos de la ley de Fick con coeficiente de difusión dependiente de la concentración. Esta hipótesis ha sido empleada por diversos autores tales como Van Arsdel (1947), Hartley y Crank (1949, Philip (1955) entre otros.

La teoría de Sherwood ha sido objeto de críticas; Hougén y col. (1940) han cuestionado la validez del modelo pues en muchos casos no representa la realidad del proceso de secado.

Babbitt (1950), partiendo de la hipótesis de que la verdadera fuerza impulsora para la difusión en sólidos es la presión y no la concentración, pudo determinar que existe flujo de humedad como respuesta a los gradientes de presión, aún en contra de los gradientes de concentración.

En todos los casos, debe proveerse al material del calor necesario para la evaporación de agua y por lo tanto es obvio que el secado se produce por un fenómeno simultáneo de transferencia de calor y materia. Existen varios modelos matemáticos en bibliografía que permiten describir dicho proceso durante el secado (Henry, 1939; Whitney y Porterfield, 1968; King, 1968; Harmathy, 1969; Berger y Pei, 1973; Hayakawa y Rossen, 1977).

Henry (1939) estudió la difusión que se produce en medios porosos teniendo en cuenta por primera vez la interacción que se produce durante la transferencia simultánea de calor y materia. Este autor desarrolló un modelo en el cual se postula que el transporte de humedad se produce solo en fase vapor y la interacción entre la transferencia de calor y materia está acompañada por la hipótesis de que la concentración de vapor en todo

///

instante, es una función lineal del contenido de humedad y además de la temperatura. Asimismo se desprecian en su modelo los efectos capilares y de histéresis.

King (1968) realizó un extenso estudio teórico sobre la sorción y desorción de agua en alimentos, teniendo en cuenta los procesos de transferencia de calor y materia que gobiernan la velocidad de secado. Los resultados obtenidos por este autor solo resultan aplicables en sólidos con bajos contenidos de humedad, o sea cuando el agua en el sólido se encuentra en forma de humedad ligada y por lo tanto es probable un flujo de agua en fase vapor.

Harmathy (1969) desarrolló un modelo para transporte de calor y materia basado en la hipótesis de que todo el movimiento de humedad en medios porosos tiene lugar en fase gaseosa. Este modelo se basa en la teoría de la evaporación-condensación y en la hipótesis de que las fases del sistema están finalmente dispersadas desde el punto de vista microscópico por lo que puede considerarse como un sistema cuasimonofásico.

Young y Whitaker (1971), basándose en la teoría de Henry, desarrollaron un modelo para la migración de hu-

medad en granos, en la cual suponen una dependencia lineal entre la presión, la humedad y la temperatura, aunque no aportan evidencias físicas para sustentar esta hipótesis.

Whitaker (1977) propuso una teoría de difusión en sólidos en la cual se tienen en cuenta la transferencia de cantidad de movimiento, calor y materia. A pesar de la aparente rigurosidad del modelo, el teorema básico del promedio local que se ha utilizado en su desarrollo ha recibido una severa crítica (Veverka, 1981).

Basándose en la termodinámica de los procesos irreversibles, Luikow (1966) desarrolló un modelo para el caso de sólidos porosos que permite representar los procesos de transferencia de calor y materia dentro del sólido. Solo es posible la aplicación del mismo cuando no existen grandes desviaciones del equilibrio. Una de las críticas más importantes a la aplicación de la termodinámica de los procesos irreversibles al secado es que esta teoría solo es válida para sistemas homogéneos (Bruin, 1969).

Fortes y col. (1981) desarrollaron un modelo basado en la termodinámica de los procesos irreversibles en el cual no es necesario suponer un mecanismo especí-

fico de migración de humedad.

Dicho modelo ha sido aplicado por estos autores en el análisis de la cinética del secado de trigo. Tanto los resultados de este modelo, como las consideraciones físicas sugieren que durante el secado de este cereal los flujos de líquido y vapor debido a los gradientes de temperatura son despreciables frente a los flujos provocados por los gradientes de concentración. Asimismo, Fortes y col. (1981) han observado que la temperatura en el centro del grano alcanza su valor de equilibrio dentro de los 3 a 5 minutos de iniciado el proceso de secado del grano de trigo, lo cual, de acuerdo con Chirife e Iglesias (1983), representa un 5% del tiempo necesario para alcanzar la humedad necesaria para el almacenaje del producto.

Para todas las teorías expuestas existen limitaciones que dificultan su aplicación a la deshidratación de alimentos. En el caso de secado de cereales, debido al bajo contenido de humedad inicial de los granos, la diferencia entre la temperatura del grano y la del aire se puede considerar despreciable desde casi el comienzo del secado. Además, debido al bajo número de Biot de ca-

lor, la temperatura interna del grano se puede considerar uniforme.

Diferentes autores, tales como Becker y Sallans (1955), Chittenden y Hustrulid (1966), Suárez y col. (1980), Piñaga y col. (1982), encontraron que en el caso de secado de cereales el uso de la ley de Fick, en condiciones de isoterma, permite obtener una buena descripción de dicho proceso. Estos autores han utilizado la solución de esta ley para la difusión en esferas, en estado no estacionario, cuya expresión puede verse en la ecuación (V-2). Puede afirmarse que esta solución de la ley de Fick es la más frecuentemente utilizada en el estudio de la cinética de secado de sólidos granulares.

Becker y Sallans (1955) han observado que, a menos que se disponga de un método para evaluar el contenido de humedad superficial, la ecuación (V-2) deberá resolverse mediante un proceso de prueba y error. Estos autores han observado que en el secado de trigo con aire de baja humedad relativa, el contenido de humedad superficial (en equilibrio con el aire circundante) aunque constante, no corresponde a los valores de equilibrio estático determinados a partir de las isotermas del produc-

to.

Dicho contenido de humedad superficial, el cual difiere del obtenido a partir de las isoterma, se lo conoce en la bibliografía como una humedad de equilibrio dinámica (Becker, 1959 ; Fan y col., 1961). Estos valores de humedad de equilibrio dinámico resultan iguales o mayores que los valores estáticos determinados bajo condiciones análogas.

Asimismo han encontrado que la humedad relativa del aire tiene una influencia despreciable sobre la velocidad de secado a menos que se trabaje en condiciones tales que se excedan los valores de humedad del aire correspondientes al equilibrio con la humedad superficial dados por las isoterma del material.

En ninguno de los modelos previamente descritos se ha tenido en cuenta la influencia de la estructura de los granos durante el secado. Steffe y Singh (1980) han desarrollado un modelo que sí tiene en cuenta las principales estructuras del grano de arroz (endospermo, salvado y cáscara) y la influencia de las mismas en la migración de agua dentro del grano. La resolución del modelo planteado por estos autores mediante técnicas computacionales, muestra que la mayor resistencia al

///

flujo de líquido se encuentra en la cáscara.

Sin embargo, el empleo de los modelos que tienen en cuenta la estructura del grano está restringido en la práctica debido a la dificultad que presenta la determinación de los parámetros cinéticos de cada una de las estructuras características.

I-3) Aspectos generales de la sorción de agua en granos

El concepto de contenido de humedad de equilibrio es importante en el estudio del secado de cereales, pues el mismo determina el contenido mínimo de humedad al cual puede ser secado el grano bajo un dado conjunto de condiciones.

El contenido de humedad de equilibrio se define como el contenido de humedad del material después que ha sido expuesto durante un período suficientemente largo de tiempo a un particular conjunto de condiciones ambientales. Dicho contenido de humedad depende por un lado de la temperatura y humedad relativa del medio, y por otro lado depende de la especie, variedad y grado de madurez del grano.

Tal como ha sido señalado por King (1968), las isotermas de sorción constituyen un aspecto esencial de la teoría general del secado, y además su conocimiento es imprescindible para predecir la estabilidad de los granos durante el almacenaje.

Un gran número de modelos teóricos, semiteóricos y empíricos han sido propuestos para describir las isotermas de sorción de los granos de cereales (Langmuir,

///

1918; Brunauer, Emmett y Teller, 1938; Harkins y Jura, 1944; Oswin, 1946; Smith, 1947; Halsey, 1948; Henderson, 1952; Haynes, 1961; Chung y Pfoest, 1967; Chen y Clayton, 1971).

De todos ellos, el modelo que ha alcanzado mayor difusión para la predicción de los contenidos de humedad de equilibrio de cereales ha sido el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938). En este modelo, se postula que las superficies internas del grano pueden considerarse como formadas por un arreglo de sitios de sorción específicos, cada uno de los cuales es capaz de absorber más de una molécula de agua en forma concatenada.

El modelo de B.E.T. permite obtener resultados satisfactorios para el rango de actividades de agua menores que 0,50 (Hogan y Karon, 1955). A mayores actividades de agua este modelo no permite realizar predicciones confiables debido a las hipótesis simplificadoras realizadas en el desarrollo del mismo.

Las curvas de contenido de humedad de equilibrio proporcionan la información necesaria para calcular la energía requerida para evaporar la humedad absorbida en el producto. Este calor de vaporización depende del

contenido de humedad del grano; cuanto menor es el contenido de humedad mayor resulta el calor de vaporización.

El calor de vaporización (calor isostérico) es un indicador de la interacción energética entre el sustrato y el agua absorbida. El incremento de este calor de vaporización usualmente observado cuando disminuye el contenido de humedad del grano, está relacionado con la dificultad encontrada para secar productos alimenticios hasta valores muy bajos de contenido de humedad (Labuza, 1968). Asimismo es posible que este incremento del calor de vaporización sea el responsable de la aparición de condiciones de "pseudoequilibrio" durante el secado de cereales (Sharma y col., 1982).

I-4) Factores que afectan la calidad del grano

La calidad del arroz, así como la de numerosos productos alimenticios, se evalúa de acuerdo a su utilidad para un uso específico. La mayor parte del arroz es consumida en forma de granos pulidos enteros, por lo cual el rendimiento en grano entero al final del proceso de molienda se acepta generalmente como una norma para la determinación de su calidad.

El valor comercial del granopulido entero ha sido y continúa siendo mucho mayor que el correspondiente al grano quebrado (entre un 50% y 100% superior). Debido a ello, la meta de la industria arrocera es obtener un rendimiento en grano pulido entero lo más alto posible (Kunze y Prasad, 1978).

Una vez realizada la cosecha y trilla del arroz maduro, debe procederse al secado del grano. Esta operación es necesaria para la conservación ulterior del grano, ya se trate de granos destinados a ser industrializados, es decir, descascarados y pulidos, o de granos destinados a la siembra. La historia previa del grano, grado de maduración, contenido de humedad y velocidad de secado tienen una influencia importante en el rendi-

miento de grano pulido entero.

Durante el proceso de descascarado y pulido, los granos sufren deformaciones mecánicas producidas por las fuerzas aplicadas sobre ellos, que inevitablemente provocan la rotura de algunos de ellos. El origen de estas fracturas se encuentra en las fisuras internas del grano, que en mayor grado se observan en prácticamente todas las muestras de arroz. Estas fisuras producen zonas de debilidad y clivaje en las cuales aparecen más frecuentemente las fracturas durante la molienda (Rhind, 1962). Esta relación entre el fisurado y el quebrado del grano fue primeramente establecida por Henderson (1954), quien estudió el efecto de la velocidad de secado en el desarrollo de fisuras y generación de fracturas durante su procesamiento en molino mediante técnicas radiográficas.

Se ha encontrado que cuando el contenido de humedad del grano está entre un 15% y un 24%, la rehumectación no tiene efectos sobre el rendimiento en grano pulido entero, pero si el arroz ha sido secado hasta un contenido de humedad inferior a un 15%, la fracción de granos quebrados que se produce durante la molienda se

incrementa (Rhind, 1962).

Se han realizado estudios sobre la difusión de agua en almidón que han mostrado la existencia de anomalías en las curvas de adsorción y desorción cuando el contenido de humedad alcanza el 15% (Fish, 1957). Rhind (1962) ha señalado que por debajo de dicho valor el gel de almidón es friable (frágil), pero al superarse ese valor de contenido de humedad el gel se vuelve plástico. Este cambio en las propiedades reológicas indican una reorientación de la estructura del gel.

Puesto que las distintas macromoléculas presentes en el grano de arroz se encuentran distribuidas de forma irregular, sus propiedades elásticas diferirán en distintas direcciones. Los cambios de contenido de humedad provocan presiones de hinchamiento que se desarrollan de manera irregular, provocando esfuerzos de corte dentro del grano que pueden fisurar y dislocar el grano (Rhind, 1962).

El desarrollo de fisuras durante el mojado del arroz pulido entero ha sido estudiado por Desikachar y Subrahmanyam (1961). Estos investigadores han observado que el desarrollo de estas fisuras depende del tiempo y

de la temperatura del agua empleada en el mojado. A temperatura ambiente se requiere un cierto período para que comience el desarrollo de fisuras que sugiere que la hidratación precede al fisurado. El tiempo necesario para el desarrollo de fisuras se ve reducido a altas temperaturas.

Kunze y Hall (1965) han estudiado el desarrollo de fisuras provocado por la exposición del arroz café a ambientes de alta humedad relativa. Cuando los granos se equilibraron a humedades relativas del 50% antes de ser expuestos a atmósferas más húmedas, pudo observarse en forma ocasional la iniciación de fisuras desde el centro de los granos. Generalmente el desarrollo de las mismas era súbito, completo y totalmente impredecible. Una hipótesis propuesta por estos autores para explicar este fenómeno es que las células externas adsorben humedad y se expanden produciendo esfuerzos de compresión en las capas superficiales del grano. Estos esfuerzos de compresión generan esfuerzos de tracción a lo largo del eje longitudinal. Cuando la resistencia a la tracción del grano es superada, se desarrollan fisuras perpendicularmente a dicho eje.

Los ambientes en los cuales el arroz adsorbe agua pueden producirse naturalmente por cambios en la temperatura y humedad relativa del aire. Estos ambientes también pueden producirse artificialmente cuando se mezclan porciones de arroz con distinto contenido de humedad, o cuando se realiza el secado de arroz en lecho profundo (Kunze y Prasad, 1978).

Los métodos de secado con aire caliente provocan aumentos de temperatura en el grano con el objeto de producir su deshidratación. Consecuentemente, existen simultáneamente gradientes de temperatura y de concentración de agua cuya magnitud y efecto es difícil de evaluar. Kunze y Hall (1967) han realizado ensayos con el fin de determinar en forma independiente el efecto de la variación de temperatura. Estos ensayos permitieron observar que los gradientes térmicos producidos por una diferencia de temperatura de 34°C no producían fisuras cuando el contenido de humedad del grano se mantenía constante. Esto indica que el efecto de los gradientes de temperatura en el desarrollo de fisuras es aparentemente pequeño.

Mediante técnicas fotográficas, Kunze (1979) ha po-

dido verificar que el fisurado del arroz se produce durante el período posterior al secado. Aunque no se han medido los gradientes de contenido de humedad, es factible que la migración de humedad dentro del grano luego de un secado rápido sea la causante del desarrollo de fisuras.

Sharma y Kunze (1982) han observado que cuando el arroz se seca rápidamente hasta el 14%, muchos granos desarrollan fisuras dentro de las primeras 48 horas posteriores al tratamiento. De acuerdo con estos autores este retardo es debido al tiempo requerido para la migración de agua desde el centro del grano hacia la superficie, donde debido al hinchamiento se desarrollan esfuerzos de compresión. Simultáneamente se generan esfuerzos de tracción en la zona central que pueden provocar el fisurado del grano.

Aunque el fisurado es la principal causa del quebrado durante la molienda, no todos los granos que presentan este defecto se parten al procesarlos. Como ya se ha señalado, industrialmente se utiliza el rendimiento en grano pulido entero como método para determinar la calidad del grano. Surge entonces la necesidad de estu-

diar la relación existente entre las condiciones  
cado y la calidad del producto final.

#### I-5) Objetivos del trabajo

La finalidad de este trabajo es el estudio de la cinética de secado de arroz con cáscara en corriente de aire y las variables que influyen en el grado de quebrado del mismo durante su procesamiento.

El trabajo comprende la determinación experimental de:

- a) Las isotermas de desorción de agua en arroz dentro del rango de temperaturas en que se efectuó el secado de dicho producto.
- b) Las curvas de secado del grano en corriente de aire a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.
- c) La relación existente entre las condiciones de secado y la pérdida de calidad del grano.

Los resultados obtenidos se utilizaron para:

- 1) Modelar las isotermas con fines computacionales.
- 2) Estudiar la termodinámica de la sorción de agua mediante la aplicación de la teoría de B.E.T.
- 3) Calcular los coeficientes de difusión de agua en el grano y su dependencia con la temperatura.
- 4) Determinar las condiciones de trabajo que minimicen la pérdida de calidad del grano.



II-1) MATERIAL UTILIZADO

En el presente trabajo se utilizó una variedad local de arroz entero, subtipo Carolina mediano, inscripto en el año 1963 bajo la denominación "L.P. Itapé F.A.". Dicho material, proveniente de la provincia de Entre Ríos, se recibió con un contenido de humedad del 14% en base seca.

II-1-1) Determinación de las dimensiones del grano

Con el fin de determinar las dimensiones características del grano de arroz, se procedió a tamizar una porción de los mismos, tomándose la fracción que resultó retenida entre las mallas 3,35 mm y 2,80 mm de apertura. La medición de dichas dimensiones se realizó empleando un calibre cuya precisión era de  $\pm 0,05$  mm, promediándose los resultados de las mediciones correspondientes a 40 granos.

Para la determinación del diámetro equivalente del grano de arroz se recurrió al empleo de un picnómetro, empleando ciclohexano como fluido de relleno. En este caso se utilizó una alicuota de la misma

///

fracción de granos que en el caso precedente, realizándose las mediciones picnométricas para distintos contenidos de humedad del grano.

#### II-1-2) Estructura del grano

El grano de arroz entero se conoce bajo la denominación de arroz en cáscara. Cuando se remueven la lema, la púa y sus estructuras asociadas (ver Figura II-1) se tiene el grano de arroz descascarado, que se conoce bajo el nombre de arroz café, debido a que el pericarpio que lo recubre es de color marrón. Como puede verse en dicha figura, el pericarpio es la capa más externa que rodea el cariósido, y se elimina junto con el embrión cuando se pule el grano café para obtener el arroz blanco. Este arroz blanco (endospermo) está formado por gránulos de almidón insertos en una matriz proteica.

La proporción promedio en peso de las distintas componentes que forma el grano es la siguiente:

///

Cáscara .....	19,6%	
Salvado {	pericarpio .....	1,2%
	aleurona .....	4,0%
	germen .....	2,0%
Endospermo .....	73,2%	

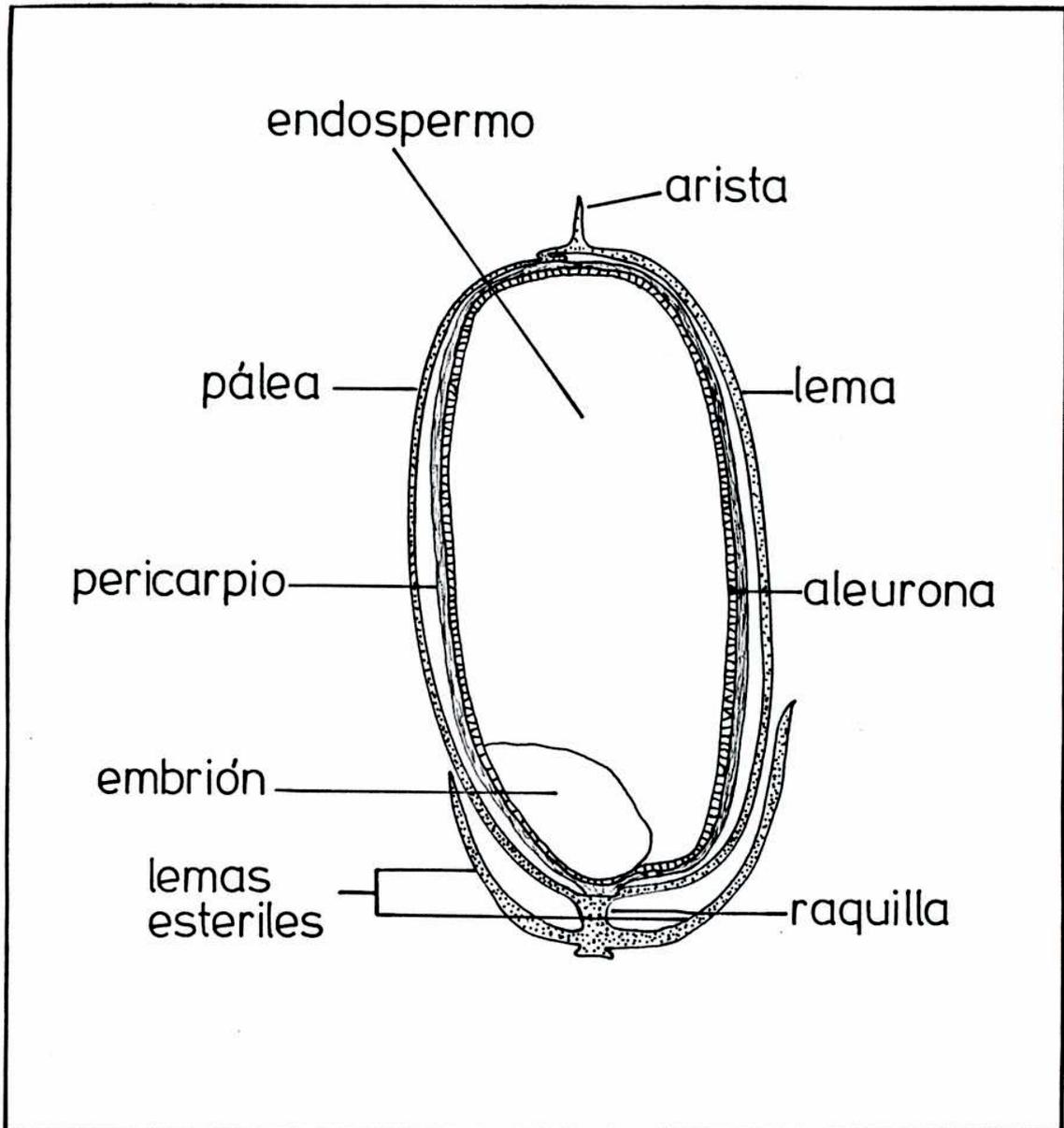


Figura II-1: Estructura del grano de arroz

II-1-3) Composición media proximada del arroz

Con el fin de dar una idea aproximada de las distintas sustancias que componen el grano de arroz en las diferentes etapas de su industrialización, se detalla a continuación la composición, expresada en porcentajes en peso, de los principales componentes:

	arroz en cáscara (%)	arroz café (%)	arroz blanco (%)	
Proteínas	7,70	9,17	8,55	
Lípidos	2,41	2,35	0,60	
Glúcidos	73,60	86,50	90,20	
Celulosa	10,15	0,66	0,21	
Cenizas	SiO <sub>2</sub>	4,88	0,11	0,02
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,60	0,71	0,31
	K <sub>2</sub> O	0,21	0,25	0,12
	Na <sub>2</sub> O	0,12	0,10	0,05
	CaO	0,03	0,01	0,01
	MgO	0,19	0,20	0,07
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,01	0,01

Cabe destacar que la mayor parte de la sf-

///

lice se localiza en la cáscara, y que la misma se encuentra como sílice amorfa hidratada. Su función es proteger al grano contra la infestación por insectos, actuando además como barrera a la penetración de hongos (Bechtel y Pomeranz, 1978).

## II-2) DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE DESORCION

Con el fin de realizar los ensayos para la determinación de las isotermas de desorción del arroz, el material fue previamente rehumectado. Para ello, una porción de granos tamizados y limpios de impurezas se colocaron en una bandeja (formando una delgada capa) dentro de un desecador al vacío, en presencia de agua pura.

Una vez evacuado el desecador, este se colocó en una heladera a 4°C; durante el tiempo requerido para la rehumectación no se observó crecimiento de hongos, alcanzando el grano un contenido de humedad prácticamente estable del 22% en base seca, aproximadamente. Este valor de humedad se tomó como punto de partida para el estudio de las isotermas de desorción de este material.

La humedad de equilibrio del arroz a diferentes condiciones de humedad y temperatura, se determinó en condiciones estáticas. Con este propósito se utilizaron desecadores para vacío de 16 cm de diámetro como recipientes destinados a mantener un ambiente de actividad de agua constante. La misma se logró en cada caso mediante el empleo de soluciones salinas saturadas cu-

yas actividades a diferentes temperaturas se encuentran en bibliografía (Iglesias, 1975; Labuza y col., 1976; Greenspan, 1977).

En cada desecador se colocaron 100 ml de solución saturada, con un exceso del 50% en peso de sal, para asegurar que la solución estuviese saturada al finalizar el ensayo. Las sales utilizadas han permitido cubrir el rango de actividades de agua comprendido entre 0,036 y 0,823.

Se colocaron tres muestras de grano rehumectado, de unos 2 gramos cada una en varios desecadores, utilizándose como portamuestras recipientes de aluminio de 5 cm de diámetro y 1 cm de altura. Se efectuó el vacío en los desecadores con el fin de disminuir el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. Durante los ensayos se los mantuvo a temperatura constante en una estufa provista de un termostato que permitía controlar la temperatura con una precisión de  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

Las muestras se pesaron periódicamente, considerándose alcanzado el equilibrio cuando se verificaba constancia de peso. El tiempo requerido para cada ensayo fue de unos 30 a 45 días, dependiendo esto de la

temperatura y actividad de agua utilizadas durante el mismo. En todos los casos el contenido de humedad de los granos se expresó en base seca. Para la determinación de la masa seca, una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se colocaron en una estufa de vacío a 70°C durante 96 horas en presencia de perclorato de magnesio como desecante.

### II-3) DETERMINACION DE LA CINETICA DE SECADO

#### II-3-1) Descripción del equipo

Los ensayos se llevaron a cabo en un secador tipo túnel que consta de un ventilador centrífugo, con un caudal máximo de 5500 l/min y una presión de descarga de 600 mm de agua. El aire proveniente del soplador circulaba a través de una cámara calefactora de 6 resistencias blindadas de 2 kW cada una, con interruptores individuales. A la salida de esta cámara se encuentran unas placas deflectoras las cuales ayudan a homogeneizar la temperatura del aire caliente.

La corriente gaseosa una vez que sale de la cámara de calefacción, asciende a través de un conducto vertical hasta la zona de secado propiamente dicha, escapando luego a la atmósfera (ver Figura II-2).

A la entrada calefactora llega una línea de vapor libre de condensado que permite incrementar la humedad relativa del aire utilizado. El caudal del vapor era regulado cuidadosamente de modo de evitar la formación de condensado a la salida de la

///

- 1- soplador
- 2- toma de presión
- 3- cámara calefactora
- 4- toma de temperatura
- 5- soporte portamuestras

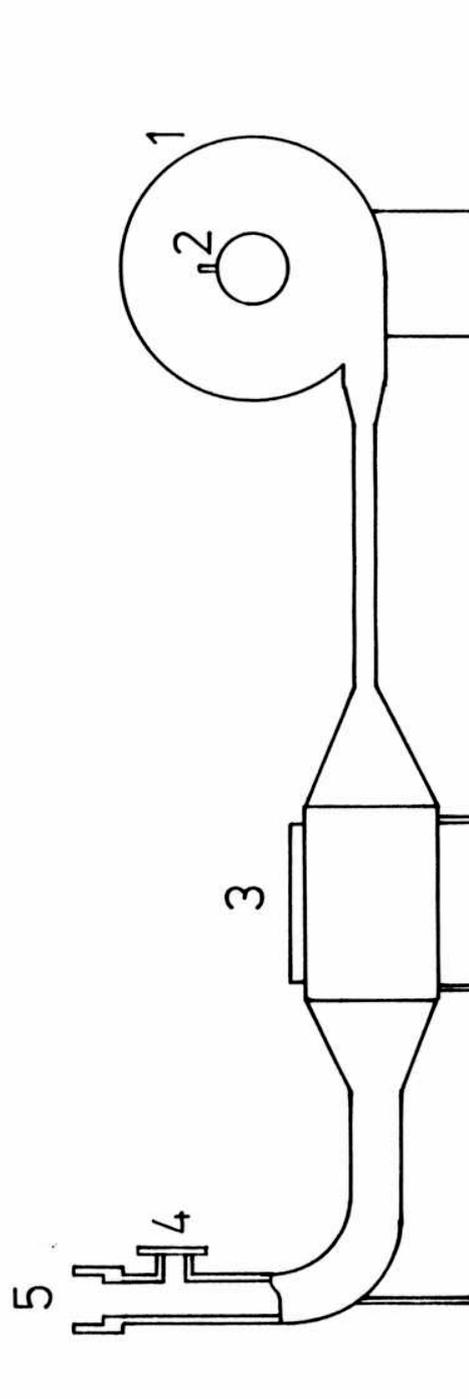


Figura II-2: Equipo de secado

cámara calefactora. Con este fin se colocaron en el equipo un separador de condensado y una trampa de vapor.

El equipo posee una una válvula en serie con la cámara de calefacción que permite regular el caudal de aire, y una placa orificio acoplada a la entrada del ventilador centrífugo, con el correspondiente manómetro a los fines de medir el caudal del aire. La placa orificio se calibró con un velómetro marca ALNOR, que permite determinar velocidades de aire en el rango comprendido entre 0,1 y 120 m/s con una sensibilidad del 3%.

La temperatura de trabajo se reguló en  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , mediante un controlador electrónico de acción proporcional que utiliza un termistor como elemento sensor. Este controlador de temperatura actúa solamente sobre tres de las seis resistencias de la cámara calefactora.

El equipo está preparado para la medición de temperaturas de bulbo húmedo y seco del aire de secado; las mediciones de estas temperaturas se realizaron empleando sendos termómetros de mercurio con un error de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

///

II-3-2) Preparación del material y condiciones operativas empleadas durante el secado

Para determinar la cinética de secado, el material a utilizar fue previamente acondicionado. Para ello, se procedió a tamizar el grano, limpiándolo así de polvo y partículas extrañas, seleccionándose la fracción de granos retenida entre las mallas de 3,35 mm y 2,80 mm de apertura a los fines de contar con un tamaño de grano lo más uniforme posible.

El material seleccionado se colocó sobre una bandeja formando una delgada capa de aproximadamente 0,5 cm de espesor; la bandeja se introdujo en un desecador de vacío en presencia de agua pura procediéndose luego a evacuar el sistema. El conjunto se mantuvo en heladera a una temperatura de aproximadamente 5°C hasta que la masa de granos alcanzó un valor estable de contenido de humedad del orden del 20% en base seca. Cabe mencionar que durante el período necesario para alcanzar el equilibrio no se observó crecimiento de hongos. Suárez y col. (1980) han encontrado que este método de rehumectación permite obtener una mejor reproducibilidad en los resultados que los procedimien-

tos usuales de agregar agua líquida a los granos (Becker y Sallans, 1955; Steffe y Singh, 1980).

Una vez humectado el material se procedió a realizar los ensayos necesarios para la determinación de la cinética de secado del arroz con cáscara. Para cada ensayo se empleó una masa de aproximadamente 10 g de material húmedo, el cual fue colocado en un portamuestras cilíndrico de 74 mm de diámetro y 40 mm de altura, con fondo y tapa de malla de alambre; el portamuestras con los granos se colocaba en la corriente de aire a la salida del equipo, lo cual provocaba una vigorosa agitación de los mismos. La evolución del secado fue seguida pesando el sistema (portamuestras más granos) a intervalos regulares de tiempo en una balanza de precisión ( $\pm 0,0001$  g). En todos los ensayos de secado se utilizaron velocidades de aire en el rango de 12 a 18 m/s con el objeto de minimizar la resistencia externa a la migración de agua.

El contenido de humedad residual del grano después de cada corrida se determinó colocando el material en una estufa al vacío durante 96 horas a 70°C, utilizando perclorato de magnesio como desecante.

///

La pérdida de agua de la muestra se midió gravimétricamente y el resultado se expresó como porcentaje en base seca.

El estudio de la cinética de secado del arroz con cáscara se llevó a cabo operando el equipo en las condiciones que se describen a continuación. Por un lado se realizaron ensayos inyectando vapor saturado a la cámara calefactora; de esta manera, la humedad relativa del aire se incrementaba considerablemente, por encima del valor correspondiente al del aire ambiente. Estos ensayos, llamados en adelante "de alta humedad relativa" ( $H.R. > 25\%$ ) han permitido, como se verá luego, determinar los coeficientes de difusión a las distintas temperaturas de trabajo. El análisis teórico de los mismos estuvo enmarcado dentro del modelo "Fickiano" para la difusión de agua en esferas.

Por otro lado, los ensayos cinéticos realizados sin inyección de vapor, denominados "de baja humedad relativa" ( $H.R. \leq 25\%$ ), han permitido explicar cierto comportamiento anómalo, desde el punto de vista de un análisis convencional, para los ensayos llevados a cabo en estas condiciones.

///

II-4) DETERMINACION DEL RENDIMIENTO EN GRANO ENTERO

II-4-1) Equipo de molienda

Para los ensayos se utilizó un molino de laboratorio que realiza dos operaciones:

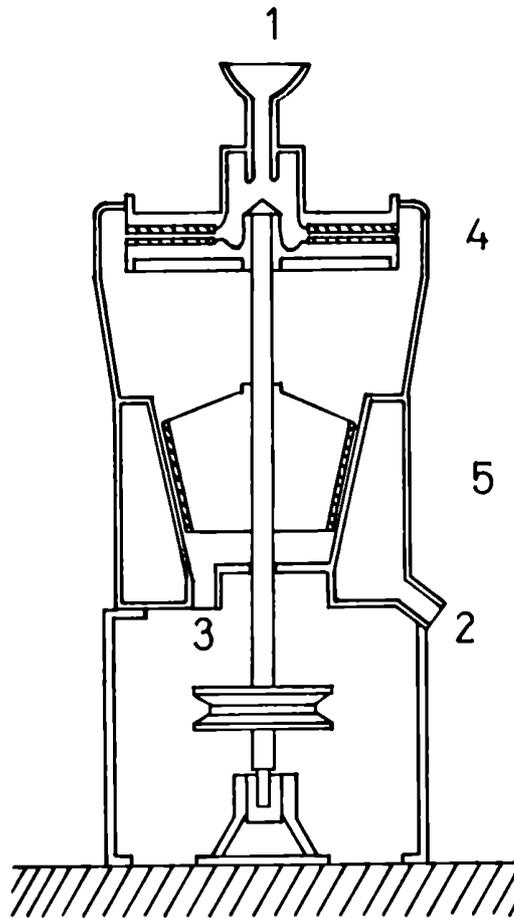
i) Descascarado

ii) Pulido

La sección de descascarado está formada por una muela fija superior (muela corriente) acoplada a un eje vertical que le permite girar en el plano horizontal con una velocidad de rotación de 1440 RPM. Cada muela está formada por un disco de hierro fundido de 20 cm de diámetro con las dos caras enfrentadas cubiertas por una sustancia abrasiva (mezcla de esmeril y cemento magnesiano) aplicada en capas uniformes (ver Figura II-3). La muela yacente puede desplazarse para regular la distancia entre discos, pues diferentes variedades de grano requieren distintas presiones durante el descascarado.

Debajo de la muela corriente, y acoplada al mismo eje se encuentra la sección de pulido. Esta sección está formada por un tronco de cono invertido,

///



- 1- alimentación de grano
- 2- evacuación de salvados
- 3- salida de grano pulido
- 4- sección de descascarado
- 5- sección de pulido

Figura II-3: Equipo de molienda

metálico, revestido con una capa abrasiva de composición análoga a la utilizada en las muelas, rodeado por una carcaza de igual forma pero ligeramente mayor, que posee ranuras a lo largo de sus generatrices. La carcaza posee resaltes de caucho hacia la superficie abrasiva dispuestos también según las generatrices, que actúan como freno con el propósito de evitar que los granos sean arrastrados en un movimiento de rotación sin fin. La distancia entre cada freno y la superficie abrasiva es tal que la masa de granos pierde velocidad al llegar a ellos, volviendo a adquirirla al pasar dichos resaltes.

El arroz con cáscara ingresa al molino a través de una abertura en el centro de la muela yacente, y sale horizontalmente entre los dos discos debido a la fuerza centrífuga. La acción abrasiva de las muelas sobre el grano de arroz provoca el desprendimiento de la cáscara.

El arroz descascarado desciende por gravedad hacia la etapa de pulido y penetra entre el cono y la carcaza, disponiéndose en forma de anillos más o menos anchos. El pulido resulta del frotamiento de los

granos unos contra otros. Las harinas de salvado obtenidas en esta etapa, junto con las cáscaras desprendidas durante el descascarado, son retiradas del molino por arrastre mediante una corriente de aire.

El pulido es la etapa más crítica durante la molienda pues en ella se produce la mayor parte del quebrado. Para el uso de este equipo es preciso ajustar previamente la luz entre las muelas de descascarado. Debe tenerse en cuenta que una presión excesiva provoca un bajo rendimiento de grano entero por lo cual es preferible proceder a un descascarado incompleto con el fin de reducir al mínimo el número de granos quebrados.

Con el propósito antes enunciado, se realizó el desacople del cono de pulido, procediéndose luego a procesar muestras de grano de 100 gramos cada una, variando la luz existentes entre las muelas hasta que la masa de grano sin descascarar fue menor que el 10% del total. Una vez ajustada las muelas, se procedió a reacoplar el cono de pulido.

#### II-4-2) Acondicionamiento del material

Con el fin de realizar los ensayos ten-

dientes a determinar las variables que afectan el rendimiento de grano entero, se procedió a seleccionar el material mediante tamizado, para obtener un sistema con partículas de tamaño relativamente uniforme. Se eligió la fracción de granos retenida entre las mallas de 3,35 mm y 2,80 mm de apertura, que resultó ser la más abundante. Este procedimiento es necesario para que los ensayos de molino sean reproducibles.

Dado que cada grupo de ensayos requería una masa relativamente grande de grano, no fue posible aplicar el método de rehumectación descrito en la Sección II-2. Para estos ensayos se pesó la masa necesaria de arroz, distribuyéndose la misma sobre una superficie plana. El agua requerida para su rehumectación se aplicó sobre los granos por aspersion, en varias etapas, procediéndose al mezclado y redistribución del material entre dichas etapas.

Una vez alcanzado el grado de humectación deseado, entre el 20% y 26% en base seca, que es la condición más adecuada para la siega de la planta de arroz madura (Topolanski, 1975), el grano se envasó en bolsas plásticas de capacidad apropiada. Estas bol-

///

sas se colocaron luego en heladera a 4°C durante una semana, para permitir que el agua se distribuya en forma uniforme dentro del grano. Además, este período de "reposo" se ha considerado necesario pues el arroz es muy susceptible a fisurarse durante la humectación y posterior migración del agua dentro del grano (Desikachar y Subrahmanyam, 1961). Este fenómeno también ha sido observado por Grosh y Milner (1959) durante la rehumectación del grano de trigo.

Una vez completado el período de acondicionamiento del arroz, se realizaron los ensayos necesarios para determinar las variables que afectan el rendimiento de grano entero durante el secado. Para cada ensayo se utilizó una alícuota de 125 gramos de material húmedo, que se colocó en un portamuestras de 20 cm de diámetro con fondo y tapa de malla de alambre con el fin de realizar el secado en capa delgada. Dicho portamuestras se colocó a la salida de aire del equipo de secado ya descrito mediante un tubo adaptador. El seguimiento del proceso de secado se realizó mediante pesadas periódicas.

El material procesado se envasó luego en

///

bolsas plásticas y las mismas se almacenaron durante una semana a 20°C. Se ha considerado necesario este período de "reposo" del grano pues Sharma y Kunze (1982) han observado que el quebrado del grano se manifiesta durante el período posterior al secado, demorando en algunos casos más de 96 horas para alcanzar su máximo desarrollo.

#### II-4-3) Cálculo del rendimiento en grano entero

Para cada análisis se tomó 100 gramos de muestra, se introdujo por la parte superior del molino y se procesó en el mismo durante 3 minutos, extrayéndose el producto resultante al cabo de dicho período. El producto obtenido se colocó sobre una superficie plana de color negro mate, procediéndose a separar los granos enteros en forma manual. Se incluyeron en esta fracción todos los granos cuya longitud fuese mayor que el 75% de un grano entero.

Los rendimientos de grano pulido total y grano pulido entero se determinaron por pesada, calculándose el valor de los mismos mediante la siguiente expresión:

///

masa de grano pulido fi  
  
masa de grano con cásc



III-1) Caracterización del grano de arroz

El grano de arroz es una partícula cuya forma se asemeja a la de un elipsoide prolato. Las dimensiones características del mismo se han determinado sobre una porción de 40 granos, encontrándose que sus ejes mayor y menor miden respectivamente (en promedio) 3,56 mm y 2,25 mm, siendo su longitud de 8,58 mm, cuando el contenido de humedad es del 14%.

Asimismo, se ha determinado el diámetro equivalente del grano; los resultados obtenidos, correspondientes a distintos contenidos de humedad del arroz, se presentan en la Tabla III-1.

Tabla III-1: Variación del diámetro equivalente con el contenido de humedad

contenido de humedad (%)	diámetro equivalente (mm)
0	3,69
14	3,84
20	3,85
26	3,90

///

IV-1) Isotermas de desorción del arroz

Se determinaron las isotermas de desorción del arroz a cuatro temperaturas diferentes: 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Los valores de humedad de equilibrio del grano, en función de la actividad de agua para las distintas temperaturas de trabajo se muestran en la Figura IV-1, donde se muestran asimismo los valores de equilibrio correspondientes a la isoterma de desorción del arroz obtenidos por Zuritz y col. (1979), a una temperatura de 40°C.

La forma de estas isotermas es muy similar a la encontrada por otros investigadores para diferentes cereales tales como trigo (Becker y Sallans, 1956), maíz (Chung y Pfost, 1967) y sorgo (Henderson, 1952). El arroz, así como los cereales citados, presentan curvas de equilibrio de forma sigmoidea, las cuales de acuerdo con Day y Nelson (1965) corresponden a isotermas del tipo II según la clasificación de B.E.T.

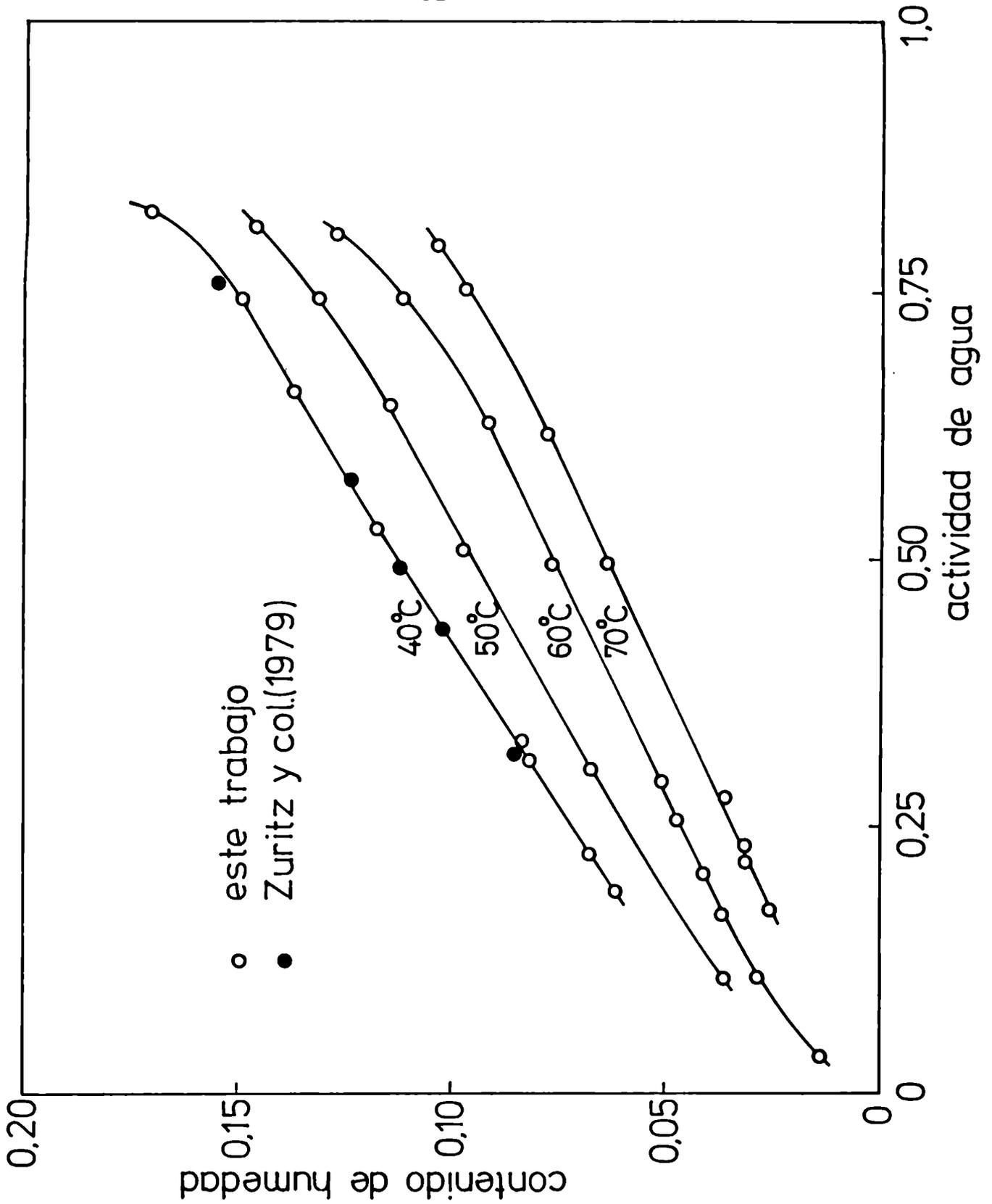


Figura IV-1: Isotermas de desorción de agua en arroz

IV-2) Ajuste de los valores de equilibrio mediante isothermas

Un considerable número de modelos teóricos, semi-teóricos y empíricos han sido propuestos por distintos autores para el cálculo del contenido de humedad de equilibrio en cereales. De las diferentes relaciones existentes en bibliografía, que vinculan el contenido de humedad de equilibrio con la actividad de agua, se han seleccionado tres ecuaciones a dos parámetros con el fin de describir las isothermas de desorción del arroz. Ellas son la ecuación de Henderson (1952), la ecuación de Halsey (1948) y la ecuación de Oswin (1946).

Entre ellas, la ecuación de Henderson es la que mayor aplicación ha tenido en bibliografía para predecir el contenido de humedad de equilibrio en distintos cereales. Esta es una expresión semiteórica basada en la ecuación de adsorción de Gibbs, que ha sido utilizada con éxito por diversos investigadores (Henderson, 1952; Pichler, 1956; Boquet y col., 1978) para la descripción de las isothermas de sorción de maíz, trigo y sorgo con resultados satisfactorios.

La ecuación obtenida por Henderson (1952) es la siguiente:

///

$$a_w = 1 - \exp(-B m^b) \quad (\text{IV-1-a})$$

donde a y B son constantes.

La ecuación de Halsey (1948) fue desarrollada sobre una base teórica como una revisión de la teoría de B.E.T. y supone que la adsorción es cooperativa y que cada sitio activo está formado por un arreglo triangular de moléculas. Esta ecuación permite tener en cuenta que la sorción en las capas superiores puede producirse con energías superiores a las de condensación del adsorbato puro. La expresión matemática de esta ecuación es la siguiente:

$$a_w = \exp(-G/m^g) \quad (\text{IV-1-b})$$

donde g y G son constantes.

La ecuación de Oswin (1946) es una relación empírica que permite describir en forma adecuada las isotermas de tipo sigmoideo; su autor la ha empleado para el estudio de la conservación de alimentos envasados con películas protectoras. Esta también es una ecuación a dos parámetros tal como se muestra a continuación:

///

$$m = H \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^h \quad (\text{IV-1-c})$$

siendo h y H constantes.

La determinación de los parámetros de cada una de las ecuaciones antes mencionadas se realizó mediante un programa de regresión lineal, empleándose para ello los valores de equilibrio previamente determinados; los valores obtenidos en cada caso se muestran en la Tabla IV-1 . Como puede observarse en todos los casos, ambos parámetros muestran una dependencia con la temperatura.

Utilizando los valores de los parámetros previamente determinados se calcularon los valores de contenido de humedad de equilibrio de acuerdo con las ecuaciones (IV-1-a), (IV-1-b) y (IV-1-c).

Con el propósito de evaluar la calidad del ajuste obtenido se procedió a realizar un análisis estadístico. Para cada isoterma, se calculó la desviación standard de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{D.S.} = 100 \left[ \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (m_i - m_i')^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV-2})$$

///

donde:  $m_i$  es el contenido de humedad experimental  
 $m'_i$  es el contenido de humedad predicho  
N es el número de puntos experimentales

Para apreciar de una manera más clara la importancia de las discrepancias entre los valores experimentales y predichos, se calculó la desviación relativa de acuerdo con la ecuación:

$$\text{D.R.} = \sum_{i=1}^N \frac{|m_i - m'_i|}{m_i} \frac{100}{N} \quad (\text{IV-3})$$

Este último criterio ha sido utilizado por Boquet y col. (1978) con el propósito de comparar la calidad del ajuste brindado por distintas relaciones matemáticas en el modelado de isothermas de productos alimenticios.

Los valores de desviación standard y desviación relativa calculados mediante las ecuaciones (IV-2) y (IV-3) se muestran en la Tabla IV-2. Como puede observarse en dicha tabla, de las tres ecuaciones utilizadas, la que mejor correlaciona los valores de conteni-

do de humedad de equilibrio es la ecuación de Henderson. En la Figura IV-2 se muestran las curvas de equilibrio predichas mediante esta ecuación.

Tal como puede observarse en la Tabla IV-2, también la ecuación de Oswin permite una representación razonable de las isoterms. En cambio, se ha encontrado que la ecuación de Hasley no correlaciona en forma satisfactoria los valores de contenido de humedad de equilibrio del arroz con cáscara. Resultados análogos han sido encontrados por Fish (1958) para gel de almidón, y por Boquet y col. (1978) para alimentos amiláceos.

Con el propósito de encontrar una función que permita representar el conjunto de isoterms, se buscó infructuosamente una función sencilla capaz de reproducir la dependencia con la temperatura de cada uno de los parámetros de la ecuación (IV-1-a).

Se trató asimismo de utilizar las ecuaciones (IV-1-b) y (IV-1-c) con resultados poco satisfactorios.

Por último, se ensayó la ecuación propuesta por Zuritz y col. (1979), la cual es una modificación de la ecuación de Henderson que permite tener en cuenta

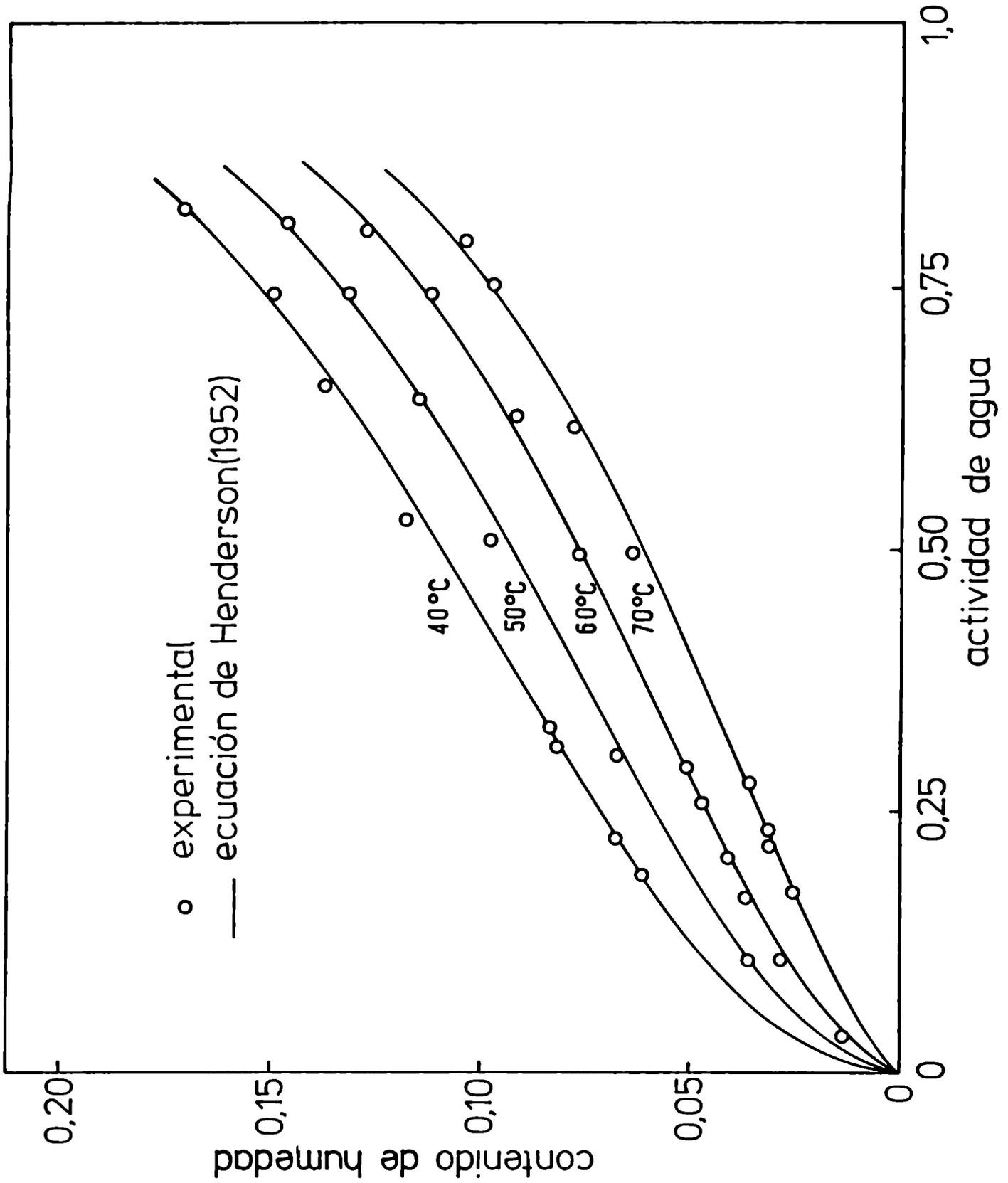


Figura IV-2: Comparación de los datos experimentales con la ecuación de Henderson (1952)

Tabla IV-1: Valores de los parámetros de las ecuaciones (IV-1-a), (IV-1-b) y (IV-1-c) a distintas temperaturas.

T (°C)	Ec. Oswin		Ec. Halsey		Ec. Henderson	
	H	h	G	g	B	b
40	0,1055	0,3442	0,0064	2,044	65,694	2,601
50	0,0881	0,3957	0,0118	1,628	61,580	1,889
60	0,0720	0,4669	0,0242	2,241	56,309	1,709
70	0,0573	0,4978	0,0127	1,371	40,846	1,457

///

Tabla IV-2: Análisis estadístico de la comparación entre los valores experimentales y los valores predichos.

T (°C)	Ecuación de	D.S. (%)	D.R. (%)
40	Oswin	0,450	2,6
	Halsey	0,902	5,3
	Henderson	0,189	1,8
50	Oswin	0,690	5,8
	Halsey	1,452	10,5
	Henderson	0,210	1,7
60	Oswin	0,519	6,9
	Halsey	1,680	18,0
	Henderson	0,178	2,3
70	Oswin	0,507	4,8
	Halsey	0,868	8,1
	Henderson	0,344	2,6

///

el efecto de la temperatura sobre los parámetros, llegándose a resultados poco satisfactorios.

Dado que ninguna de las ecuaciones previamente mencionadas muestra una relación sencilla entre sus parámetros y la temperatura, se postuló la siguiente relación empírica:

$$T = C_1 \exp(-C_2 m) \quad (\text{IV-4})$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son parámetros que solo dependen de la actividad de agua.

Mediante un análisis por regresión lineal, se encontraron las siguientes expresiones para  $C_1$  y  $C_2$

$$C_1 = 60,801722 a_w + 355,485292 \quad (\text{IV-5})$$

$$C_2 = 2,4601599 a_w - 0,3568276 \quad (\text{IV-6})$$

Se encontró que la relación empírica propuesta permite representar en forma aceptable el conjunto de isothermas, tal como se muestra en la Figura IV-3.

La desviación standard del conjunto de isothermas,

///

calculada mediante la ecuación (IV-2) fue de 1,22%. Para comparar los valores experimentales obtenidos a diferentes temperaturas, se representó la ecuación (IV-4) como  $\ln(T/C_1)$  versus  $C_{2m}$  tal como se muestra en la Figura IV-4.

Para verificar la validez de esta expresión fuera del rango de temperaturas utilizado en el presente trabajo, se procesaron mediante la ecuación (IV-4) los valores de equilibrio para el arroz con cáscara publicados por Zuritz y col. (1979); los resultados obtenidos se muestran también en la Figura IV-4.

En base a estos resultados puede concluirse que la ecuación (IV-4) es capaz de modelar las isotermas de desorción del arroz en un amplio rango de temperaturas comprendido entre 10°C y 70°C.

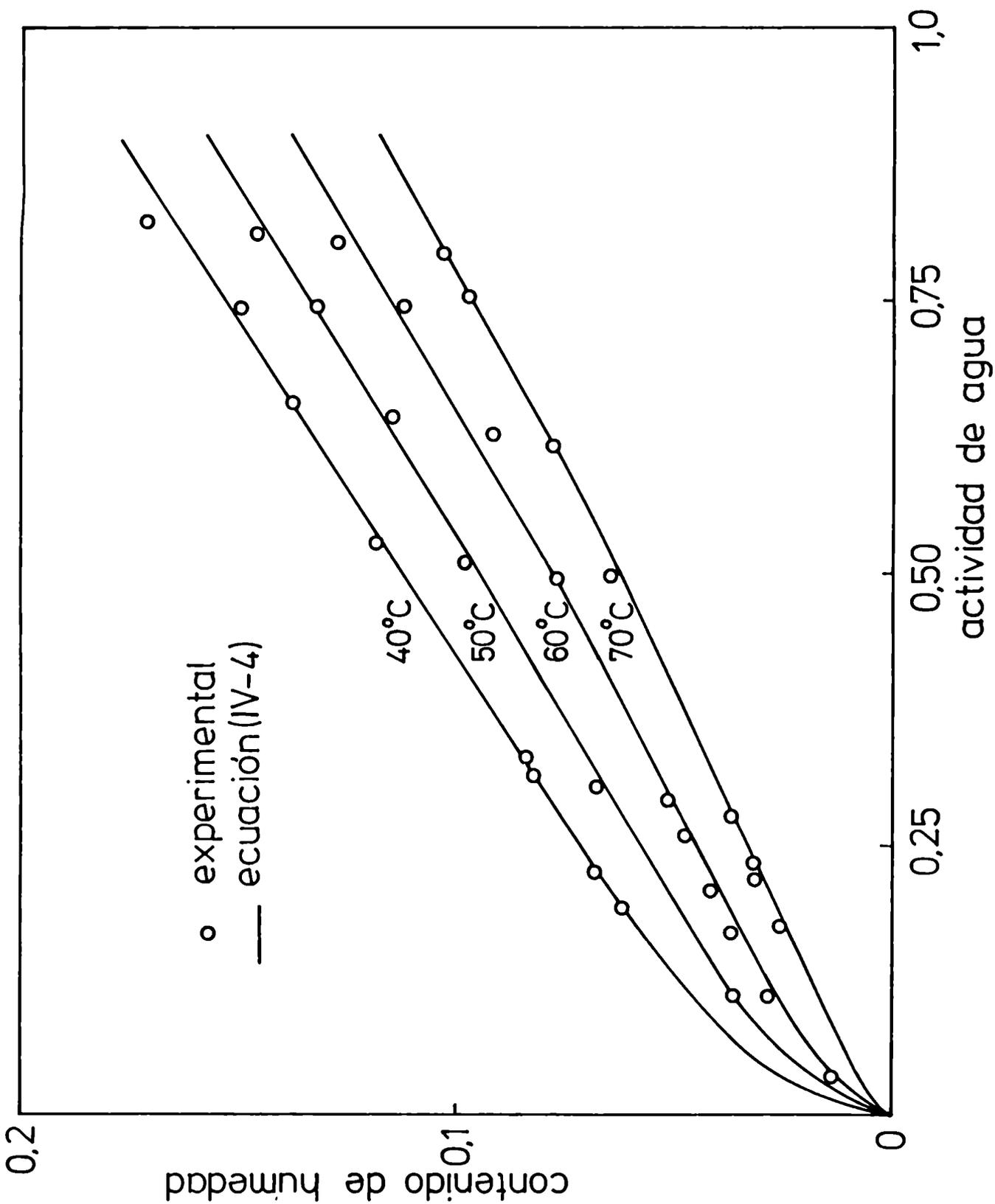


Figura IV-3: Ajuste de los valores de humedad de equilibrio experimentales mediante la ecuación (IV-4).

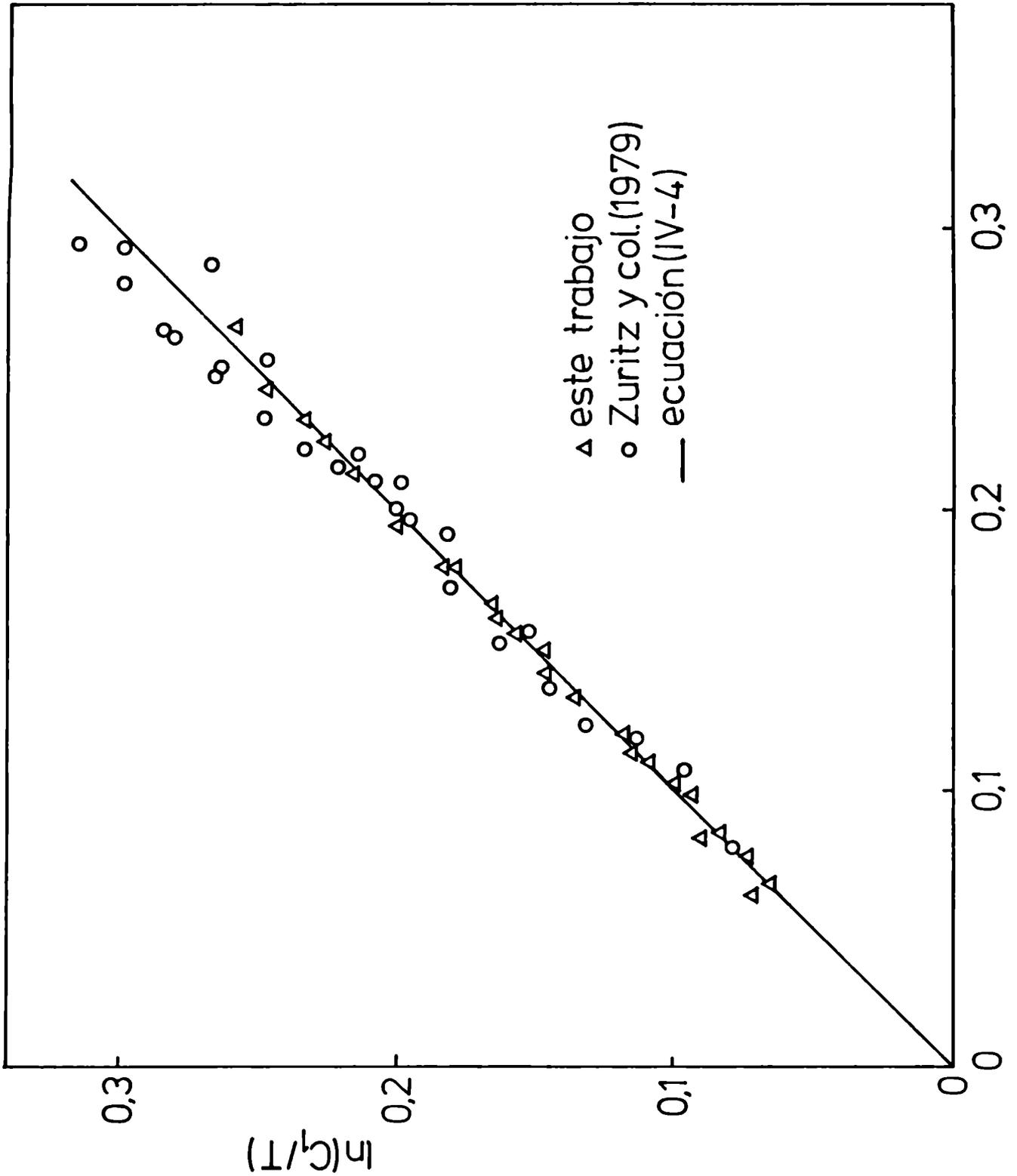


Figura IV-4: Comparación de los valores de equilibrio a distintas temperaturas de acuerdo con la ecuación (IV-4).

IV-3) Análisis de las isothermas de desorción según la teoría de B.E.T.

Agrawal y col. (1969) observaron que la mayoría de los productos de origen biológico presentan isothermas de forma sigmoidea. Con el fin de modelar estas isothermas, Brunauer, Emmett y Teller (1938) propusieron una ecuación para la sorción en múltiples capas que resulta ser una generalización del modelo de sorción en monocapa desarrollado por Langmuir (1918).

Las hipótesis utilizadas por Brunauer, Emmett y Teller son las siguientes:

- La superficie adsorbente es uniforme y posee sitios activos localizados.
- Cada sitio activo puede alojar a lo sumo una sola molécula de adsorbato.
- La energía de sorción en la primer capa es  $E_1$  (mayor que  $E_L$ ), siendo para las capas superiores  $E_L$  (calor de condensación).

Con las hipótesis previamente indicadas, estos autores han obtenido la siguiente ecuación:

///

$$\frac{m}{m_m} = \frac{C}{(1 - a_w) (1 + (C - 1) a_w)} \quad (\text{IV-7})$$

Esta ecuación vincula el contenido de adsorbato en el adsorbente, con la actividad del adsorbato en la fase gaseosa.

La ecuación (IV-7) suele expresarse de la siguiente forma a los fines de un mejor manejo de la misma:

$$\frac{a_w}{m(1 - a_w)} = \frac{1}{C m_m} + \frac{C - 1}{C m_m} a_w \quad (\text{IV-8})$$

De esta manera fue utilizada para analizar los datos de equilibrio correspondientes a la rama de desorción del arroz. Dicha ecuación se utilizó para el ajuste de los datos de equilibrio en el rango de actividades de agua comprendido entre 0,05 y 0,50. De manera similar, Hogan y Karon (1955) encontraron que la ecuación de B.E.T. permitía un buen ajuste de los valores de equilibrio en el mismo rango de actividad de agua especificado, para el análisis de las isothermas de sorción de arroz determinadas por dichos autores.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo,

///

mediante la aplicación de la ecuación (IV-8) a los datos de equilibrio se muestran en la Figura IV-5. Los valores de  $C$  y  $m_m$  obtenidos por regresión lineal se presentan en la Tabla IV-3; en la misma se indican también los valores del coeficiente de correlación correspondientes a las distintas temperaturas de trabajo.

Tabla IV-3: Valor de los parámetros de la ecuación B.E.T. a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	$C$	$m_m$	Coeficiente de correlación
40	17,12	0,0628	0,9994
50	14,27	0,0519	0,997
60	10,97	0,0436	0,99997
70	5,44	0,0385	0,998

En dicha tabla se puede observar la disminución del valor de la monocapa a medida que la temperatura aumenta. Iglesias y Chirife (1976a) han observado que este es un comportamiento típico de los productos alimenticios atribuible a la reducción de sitios activos como resultado de alteraciones químicas y/o físicas provocadas por la temperatura. Vale la pena hacer notar que las

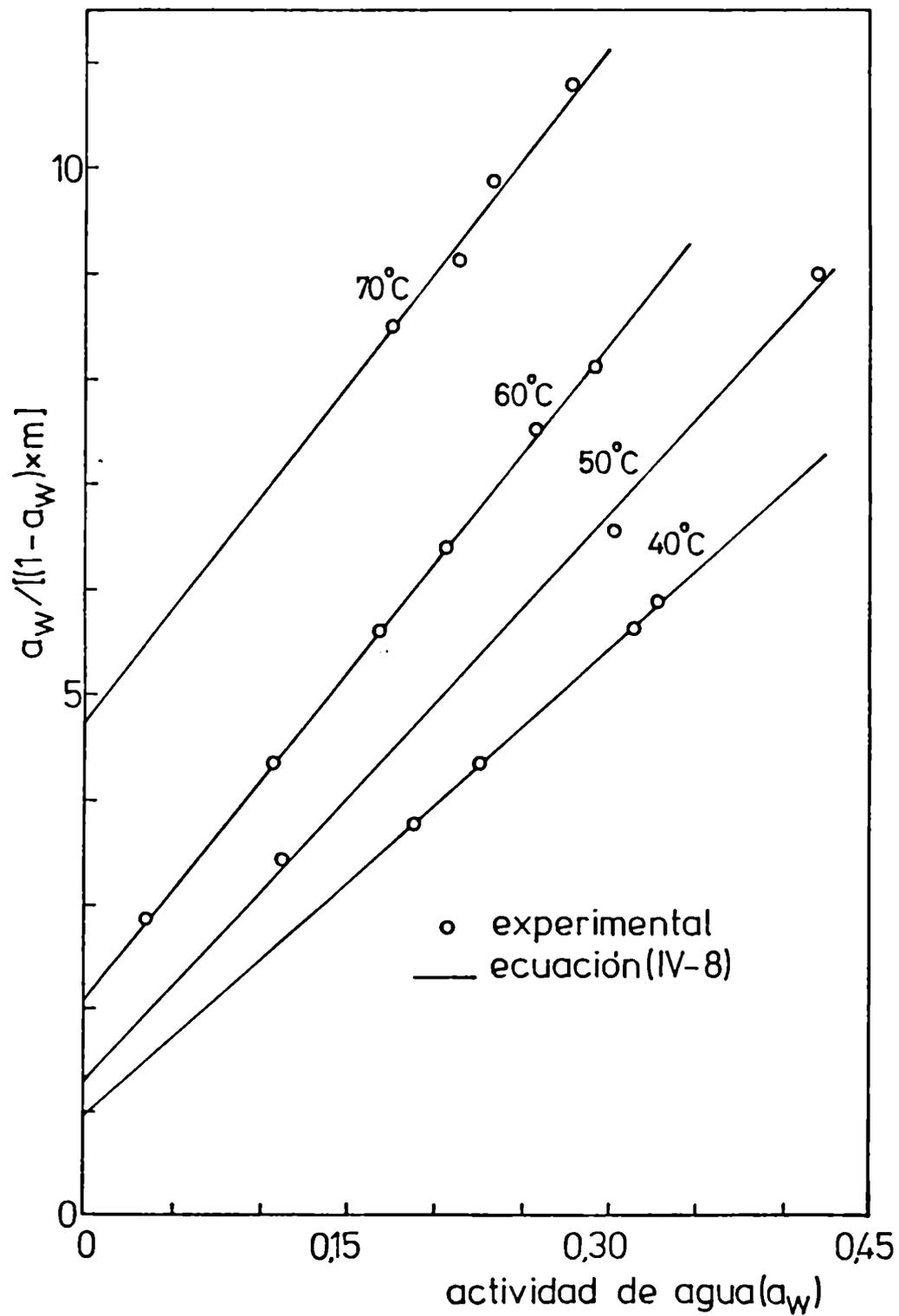


Figura IV-5: Linealización de la ecuación de B.E.T. a dos parámetros.

isotermas de sorción de productos biológicos heterogéneos representan las propiedades integradas de numerosos constituyentes, los cuales son propensos a experimentar alteraciones físico-químicas a causa de la temperatura.

#### IV-4) Aplicación de la ecuación de B.E.T. a tres parámetros

Los valores de equilibrio obtenidos se analizaron mediante la ecuación de B.E.T. a tres parámetros, cuya expresión es la siguiente:

$$\frac{m}{m_m} = \frac{C a_w (1 - (n + 1) a_w^n + n a_w^{n+1})}{1 - a_w (1 + (C - 1) a_w - C a_w^{n+1})} \quad (\text{IV-9})$$

El ajuste de los datos de equilibrio mediante esta ecuación, permitió evaluar los valores del parámetro "n" a diferentes temperaturas. Para ello se siguió la metodología recomendada por Brunauer, Emmett y Teller, (1938); los resultados de dicho ajuste se muestran en la Figura IV-6. Los valores de n calculados se presentan en la Tabla IV-4 junto con los valores de humedad de equilibrio correspondientes a  $a_w = 1$ . Estos valores de equilibrio fueron calculados por extrapolación mediante la siguiente ecuación:

$$m \Big|_{a_w=1} = \frac{C n (n + 1)}{2 (n C + 1)} m_m \quad (\text{IV-10})$$

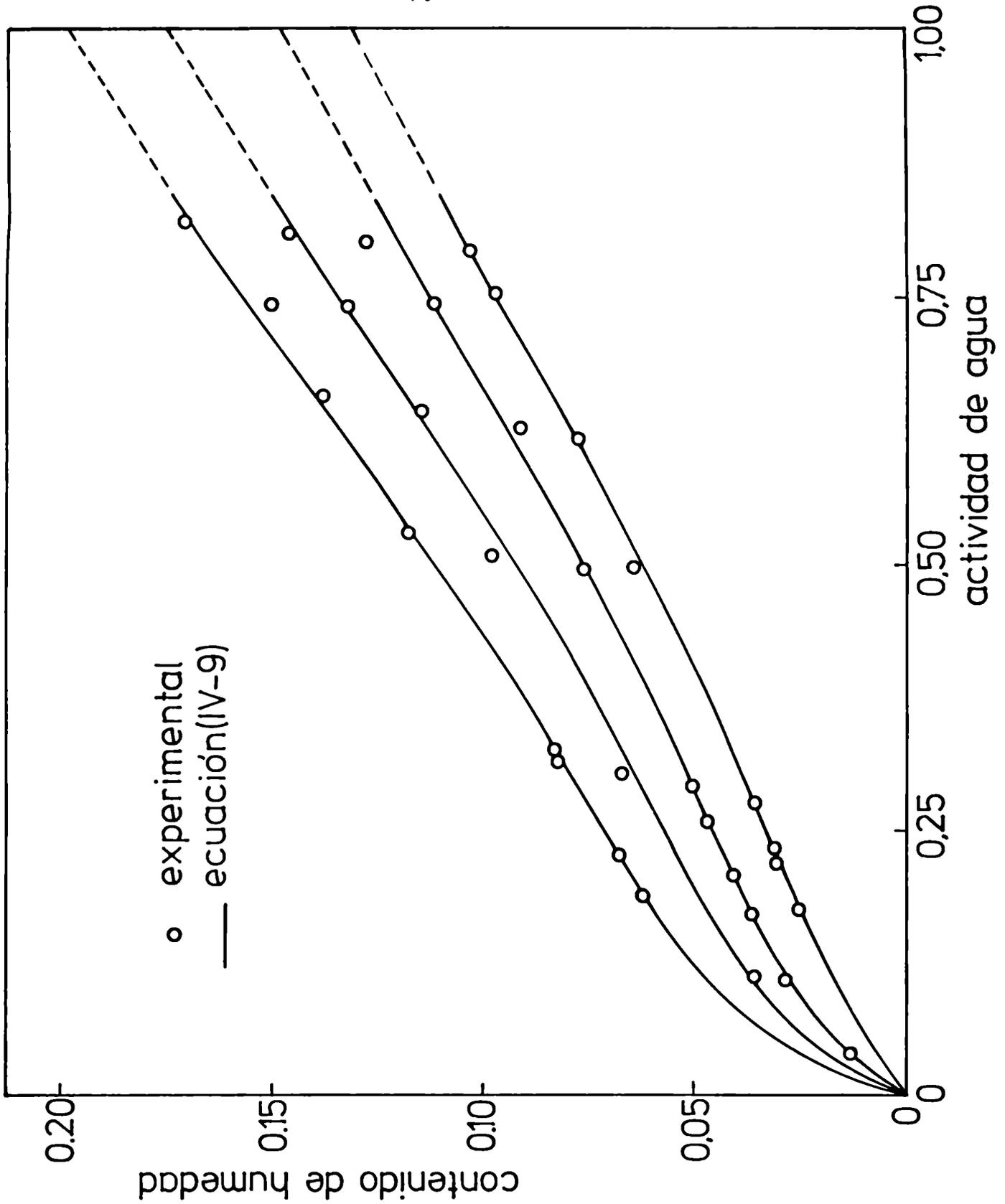


Figura IV-6: Comparación de los datos experimentales con la ecuación (IV-9)

Tabla IV-4: Valores del parámetro  $n$  de la ecuación (IV-a) a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	$n$	$m(a_w = 1)$
40	5,4	0,1986
50	5,8	0,1744
60	5,9	0,1480
70	6,0	0,1308

En base a los resultados obtenidos, puede observarse que la ecuación de B.E.T. a tres parámetros permite un buen ajuste de los valores de humedad de equilibrio hasta  $a_w = 0,8$ , aproximadamente.

Dado que el parámetro  $n$ , según la teoría de B.E.T. representa el número de capas adsorbidas, un valor finito del mismo ha sido asociado a la existencia de microporos en el medio adsorbente (Brunauer, Emmett y Teller, 1938).

Una explicación análoga ha sido sugerida por Smith (1947), quien ha supuesto que el agua se une a los sitios activos expuestos de las macromoléculas. Al

producirse la sorción, los polímeros sufren usualmente cierto grado de hinchamiento que tiende a aumentar el número de sitios activos expuestos dentro de su estructura. Esta hipótesis permite por lo tanto explicar el valor finito del parámetro  $n$ , en el rango de actividades de agua analizado, en términos de una restricción impuesta por efectos estéricos.

Los efectos estéricos serían los predominantes a bajas actividades de agua, pero cuando la actividad de agua es alta, el efecto del hinchamiento tendría mayor importancia. Este efecto sería el responsable del incremento de la pendiente de las isothermas a altas actividades de agua, tal como se observa en la Figura IV-2; el mismo ha sido atribuido por Assaf y col. (1944) al hinchamiento generado por el sistema de microporos en expansión.

#### IV-5) Cálculo del calor isostérico de desorción

El calor isostérico es una propiedad termodinámica diferencial molar derivada de la dependencia de la isoterma de sorción con la temperatura. El mismo es utilizado como una medida de la interacción energética entre el adsorbato y el adsorbente.

La ecuación de Clausius-Clapeyron es la expresión termodinámica que vincula dicho parámetro con las isotermas de sorción de la forma que se indica a continuación:

$$\left. \frac{d \ln a_w}{dT} \right|_m = Q_{iso}/R T^2 \quad (IV-11)$$

Si se grafica  $\ln a_w$  versus  $1/T$  (a contenido de humedad constante), se obtiene una línea recta. La pendiente de dicha recta, de acuerdo con la ecuación (IV-11) es  $Q_{iso}/R$ .

Para el cálculo de la dependencia del calor isostérico de desorción con el contenido de humedad, se hizo uso de los datos de humedad de equilibrio obtenidos en el presente trabajo dentro del rango de tempe-

ratura comprendido entre 40°C y 70°C (ver Figura IV-7). Simultáneamente con estos valores, se incluyeron para este cálculo los datos de equilibrio de arroz entero (grano mediano), publicados por Zuritz y col. (1979) a diferentes temperaturas (10°C, 20°C, 25°C, 30°C y 40°C). La buena concordancia entre los valores de equilibrio correspondientes a la isoterma de 40°C, publicados por Zuritz y col. (1979) y los obtenidos en este trabajo (ver Figura IV-1), parece justificar el uso de aquellos valores en el cálculo del calor isostérico, a los fines de obtener un rango de dependencia de este parámetro con el contenido de humedad lo más amplio posible.

Los valores de las pendientes de cada isóstera se calcularon utilizando un programa de regresión lineal. De esta manera se han obtenido los valores de calor isostérico a distintos contenidos de humedad. Los resultados obtenidos pueden verse en la Figura IV-8. En dicha figura se graficó con fines comparativos la curva de calor isostérico correspondiente al grano de trigo de la variedad "Hard Red Spring", que ha sido calculada a partir de las isotermas publica-

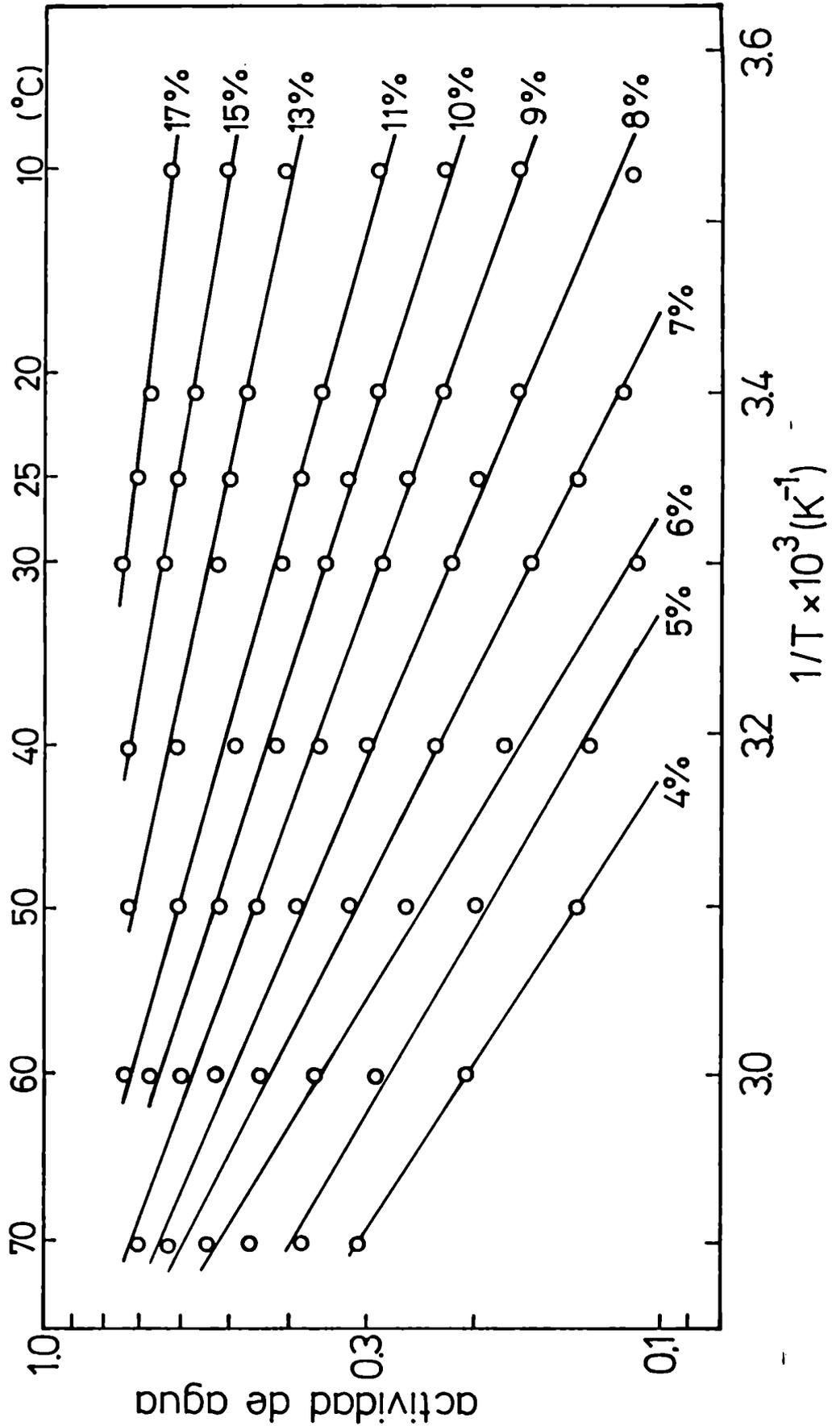


Figura IV-7: Isósteras obtenidas a partir de las isotermas de desorción del arroz (-Ec. IV-11)

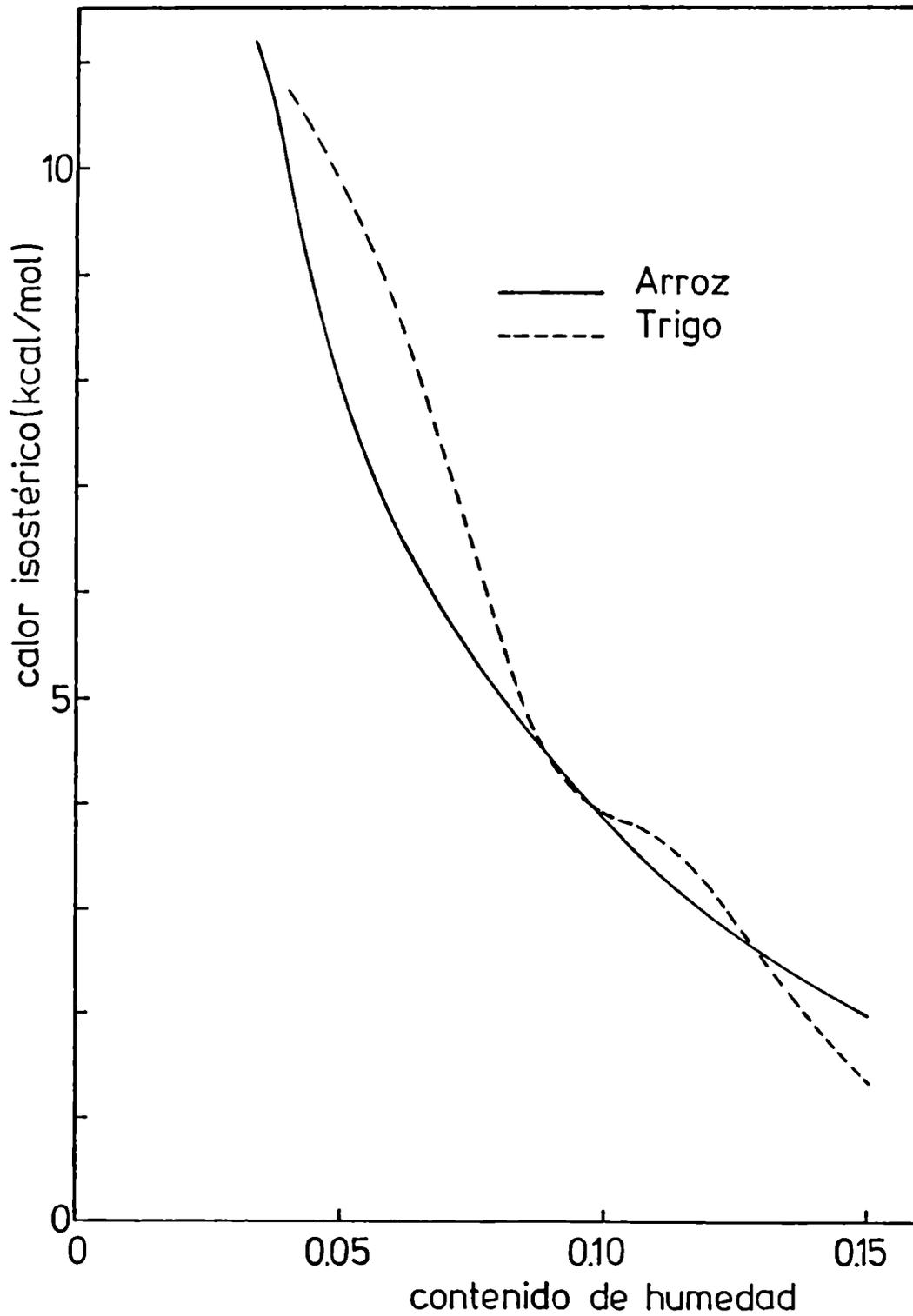


Figura IV-8: Variación del calor isostérico de desorción con el contenido de humedad

das por Day y Nelson (1965). Ambas curvas son muy similares y muestran que los calores de sorción en cereales, tales como el arroz y el trigo son muy grandes a bajos contenidos de humedad.

Curvas de calor isostérico similares a estas han sido observadas prácticamente en todos los productos alimenticios (Bushuk y Winkler, 1957; Bettelheim y Volman, 1957; Iglesias y Chirife, 1976b; Roman y col., 1982).

Glasstone y col. (1941) han señalado que el calor de sorción puede variar con la concentración de adsorbato, ya sea debido a interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, o a causa de la heterogeneidad de la superficie adsorbente. En el primer caso, el decrecimiento del calor de sorción se adjudica a las interacciones laterales causadas por la repulsión mutua de los dipolos orientados de las moléculas de adsorbato (Thomas y Thomas, 1967).

En el segundo caso, cuando se tiene heterogeneidad de la superficie adsorbente, la sorción se produce inicialmente y en forma preferencial en los sitios más activos, lo cual se manifiesta en un alto calor de sor-

ción a bajas concentraciones de adsorbato. Una vez que se han ocupado la mayor parte de estos sitios, comienza a predominar el proceso de sorción sobre los sitios que presentan menor actividad, lo cual se traduce en una disminución del calor de sorción (Steele, 1967). Si bien es difícil determinar cual de estos efectos es el predominante, parece ser que en muchos casos la heterogeneidad superficial juega un papel importante (Everett, 1957). Dicha hipótesis es probablemente la más aceptable y permitiría explicar la rápida variación del calor isostérico a bajas concentraciones de adsorbato (Brunauer, 1943; Gregg y Jacobs, 1948).

El calor isostérico está directamente relacionado con la energía de interacción entre las moléculas de adsorbato y los sitios de sorción. La energía de interacción puede entonces ser indicativa del mecanismo involucrado. Un alto valor de calor isostérico, indica en principio, que la energía de interacción entre las moléculas de agua y los sitios de sorción es mayor que la energía de unión entre las moléculas de agua al estado líquido. Por esta razón, el nivel de contenido de humedad al cual el calor de sorción se iguala al calor

de condensación, es indicativo de la cantidad de agua sobre la cual el sustrato sólido ejerce su influencia restrictiva (Duckworth, 1972).

Los altos valores del calor de desorción a bajos contenidos de humedad pueden ser el resultado de una sorción química, posiblemente por la formación de puentes de hidrógeno, como ha sido sugerido por Pauling (1945).

IV-6) Cálculo del calor de sorción según la teoría de B.E.T.

Una de las causas que justifica el interés despertado por la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (1938) reside en que el calor diferencial de sorción puede calcularse a partir del parámetro C de la ecuación de B.E.T.

De acuerdo con la teoría de Brunauer, Emmett y Teller, el parámetro C se relaciona con el calor de sorción a través de la siguiente ecuación:

$$C = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \exp((E_1 - E_L)/R T) \quad (IV-12)$$

donde:  $a_i$  es el coeficiente de condensación de las moléculas de adsorbato en la capa i.

$b_i$  es la frecuencia de oscilación en la dirección normal al plano de sorción de las moléculas adsorbidas en la capa i.

$E_1$  es la energía de activación del proceso de desorción, que generalmente se identifica con el calor diferencial de sorción.

$E_L$  es el calor de condensación del adsorbato.

t

///

Gregg y Sing (1967) han señalado que se tiene poca evidencia directa referente a los coeficientes de condensación de las sustancias al estado adsorbido, y no se conoce mucho más respecto de estos coeficientes para las sustancias al estado líquido. Dicha evidencia sugiere que el valor del coeficiente de condensación de las moléculas adsorbidas en la monocapa es marcadamente diferente del valor correspondiente a dichas moléculas cuando se encuentran en el estado líquido. Por otro lado, no es posible evaluar por separado  $b_1$  ó  $b_2$ , ni eventualmente la relación  $b_1/b_2$ , a partir de las propiedades conocidas del adsorbato y del adsorbente.

Dada la imposibilidad de calcular las constantes que forman el término preexponencial de la ecuación (IV-12), y por la naturaleza de las mismas, Bruanuer, Emmett y Teller han supuesto que dicho preexponencial era unitario, reduciendo entonces la ecuación (IV-12) a la forma simplificada:

$$C = \exp (E_1 - E_L) / R T \quad (IV-13)$$

Esta ecuación ha sido frecuentemente utilizada en la

///

bibliografía para evaluar el calor neto de sorción (Corrin, 1954; Bushuk y Winkler, 1957).

La ecuación (IV-13) permite calcular el valor de  $E_1 - E_L$  utilizando una única isoterma. Los valores del calor neto de sorción correspondientes a cada una de las isotermas medidas en el presente trabajo se muestran en la Tabla IV-5. Dichos valores resultan mucho menores que el calor isostérico correspondiente a bajos contenidos de humedad.

Tabla IV-5: Evaluación del calor de sorción de arroz entero mediante la ecuación (IV-13)

Temperatura (°C)	$E_1 - E_L$ (cal/mol)
40	1767
50	1706
60	1585
70	1155

Posteriormente al trabajo de Brunauer, Emmet y Teller (1938), ha existido un considerable interés

†  
///

respecto del valor adjudicado al término preexponencial de la ecuación (IV-12). Cassie (1945), mediante consideraciones teóricas, ha encontrado que cuando la adsorción es localizada el término preexponencial toma valores menores que 0,02. Por otro lado, cuando la adsorción resulta no localizada, dicho término adopta valores superiores a la unidad.

Posteriormente, Kemball y Schreiner (1950) han observado que ese término está directamente relacionado con el cambio de entropía que acompaña al fenómeno de sorción. Estos investigadores han encontrado que el valor del factor  $a_1 b_2 / a_2 b_1$  puede variar entre 10 y  $10^{-6}$ , dependiendo dicho valor del sistema sorbato-sorbente considerado.

Puesto que en el presente caso se dispone de valores de C en un amplio rango de temperatura, es posible determinar en forma independiente, mediante un programa de regresión lineal los valores de  $a_1 b_2 / a_2 b_1$  y  $E_1 - E_L$ , a partir de los valores de C a diferentes temperaturas, sin recurrir a la hipótesis simplificatoria propuesta por Brunauer, Emmett y Teller ( $a_1 b_2 / a_2 b_1 = 1$ ).

El ajuste por cuadrados mínimos de la dependencia de C con T, mediante la ecuación (IV-12) se muestra en

///

la Figura IV-9 y los valores del factor preexponencial y de  $E_1 - E_L$  calculados, resultaron  $1,04 \times 10^{-5}$  y 9,02 kcal/mol, respectivamente. El valor del término preexponencial obtenido se encuentra dentro del rango de valores experimentales hallado por Kemball y Schreiner (1950).

En base al trabajo de Cassie (1945), los resultados obtenidos indican que la sorción de agua en arroz es localizada.

El valor de 9,02 kcal/mol calculado mediante la ecuación (IV-12) para el calor neto de desorción resulta ahora comparable con los valores de calor isostérico correspondiente a bajos contenidos de humedad.

Estos resultados indican que la diferencia entre los valores de calor de sorción obtenidos mediante la ecuación (IV-12) y la (IV-13), puede atribuirse a la suposición simplificatoria originalmente postulada en la teoría de B.E.T. Puede concluirse que la eliminación de esta suposición restrictiva permite, al menos en el caso del material analizado, una mejor concordancia entre el valor predicho por la teoría y el obtenido mediante isothermas.

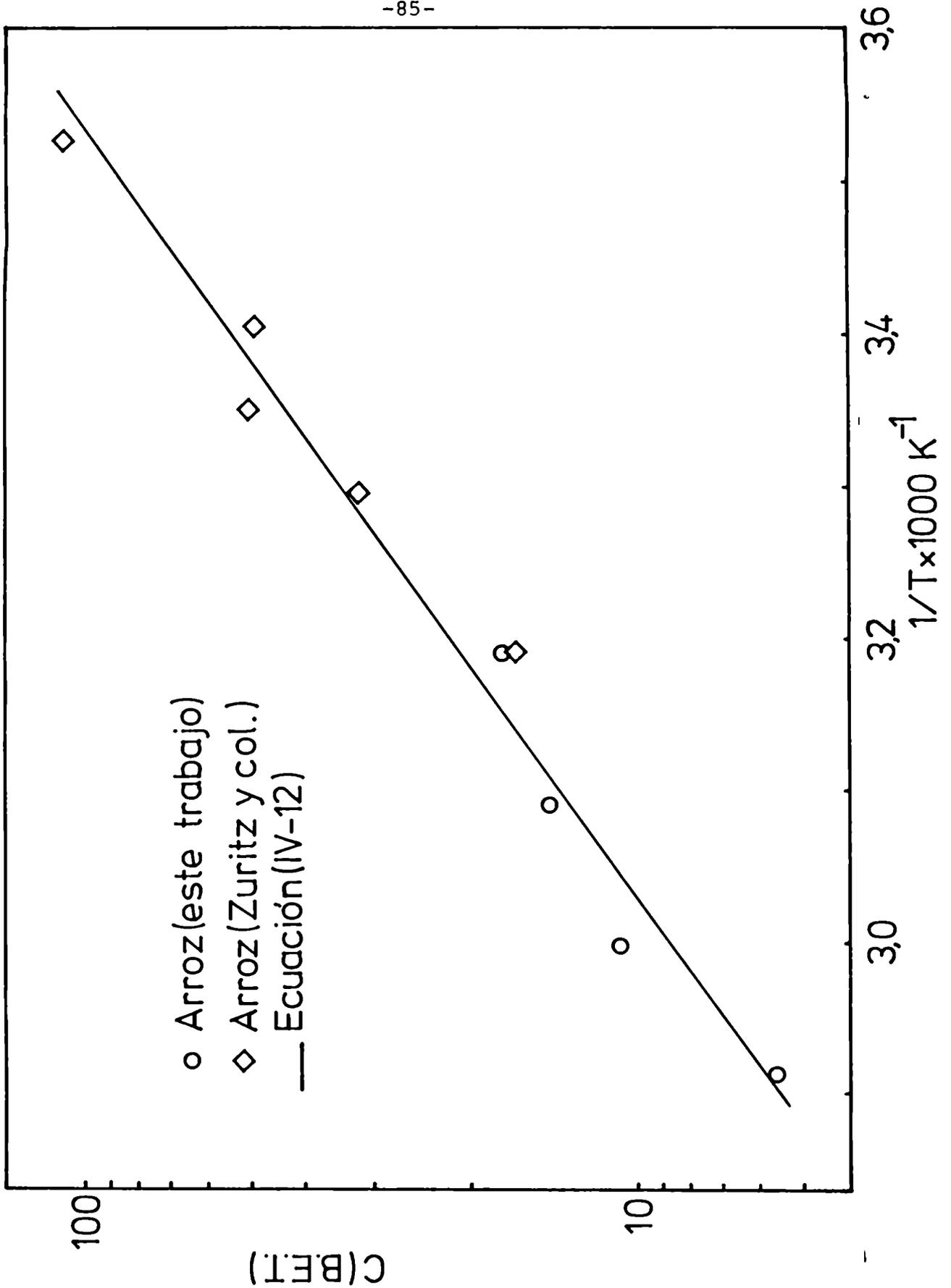


Figura IV-9: Dependencia del parámetro C de B.E.T. con la temperatura

IV-7) Predicción de las curvas de calor isostérico

Partiendo de la hipótesis de que la sorción se produce en forma simultánea en todas las capas, Gregg y Jacobs (1948) desarrollaron un modelo que permite predecir la variación del calor de sorción con la fracción adsorbida.

En forma sucinta, el modelo planteado por estos autores es el siguiente: cuando la concentración de adsorbato se incrementa desde  $m$  hasta  $m+dm$ , solo una fracción  $x$  del incremento total  $dm$  se adsorbe en la primera capa; el resto,  $1 - x$ , va a las capas superiores. Entonces, el calor de sorción correspondiente a una concentración de adsorbato  $m$  es:

$$E = x E_1 + (1 - x) E_L \quad (IV-14)$$

En base al citado trabajo, el valor de  $x$  puede calcularse, de acuerdo con la teoría de B.E.T., mediante la siguiente expresión:

$$x = \frac{(1 - a_w)^2}{1 + (C - 1) a_w^2} \quad (IV-15)$$

///

Combinando las ecuaciones (IV-14) y (IV-15), Gregg y Jacobs obtienen la siguiente expresión:

$$E - E_L = (E_1 - E_L) \frac{(1 - a_w)^2}{1 + (C - 1) a_w^2} \quad (IV-16)$$

la cual permite calcular el valor de calor de sorción  $E$  a una dada actividad de agua.

La ecuación (IV-16) se usó en el presente trabajo para vincular los calores de sorción  $E - E_L$  con el contenido de humedad. Para ello se utilizó la ecuación de B.E.T., la cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$a_w = 1 - \frac{q + 1 - ((q + 1)^2 - 4q((C - 1)/C))^{0,5}}{2 q((C - 1)/C)} \quad (IV-17)$$

siendo  $q = m/m_m$

El cálculo del calor isostérico puede hacerse a partir de las ecuaciones (IV-16) y (IV-17); para ello es necesario elegir una isoterma a la cual correspondrán los valores de  $C$  y  $m_m$  empleados en el cálculo. Tal como se ha visto en la Sección IV-3 estos parámetros

///

dependen de la temperatura, lo cual se pone de manifiesto en la Figura IV-10. En dicha figura se muestran los resultados obtenidos al calcular los calores de desorción empleando los valores de  $C$  y  $m_m$  correspondientes a tres isotermas distintas.

Las curvas predichas son de forma sigmoidea y presentan un desplazamiento lateral que solo depende de la isoterma seleccionada para la determinación de los parámetros de la ecuación de B.E.T. Los valores del calor de sorción calculados mediante las ecuaciones (IV-16) y (IV-17) aumentan a medida que disminuye el contenido de humedad del grano, en forma similar a como lo hace la curva experimental, aunque los valores predichos resultan en general menores que los experimentales.

Puede observarse en la Figura IV-10 que las diferentes curvas predichas de calor isostérico intersecan la ordenada en un mismo punto. Este punto, de acuerdo con la ecuación (IV-6) corresponde a un calor de sorción  $E_1 - E_L$ .

Para el desarrollo de este modelo Gregg y Jacobs (1948) han tenido en cuenta las hipótesis utilizadas por Brunauer, Emmet y Teller (1938). De acuerdo con ellas, se encuentra que el parámetro  $C$  muestra una de-

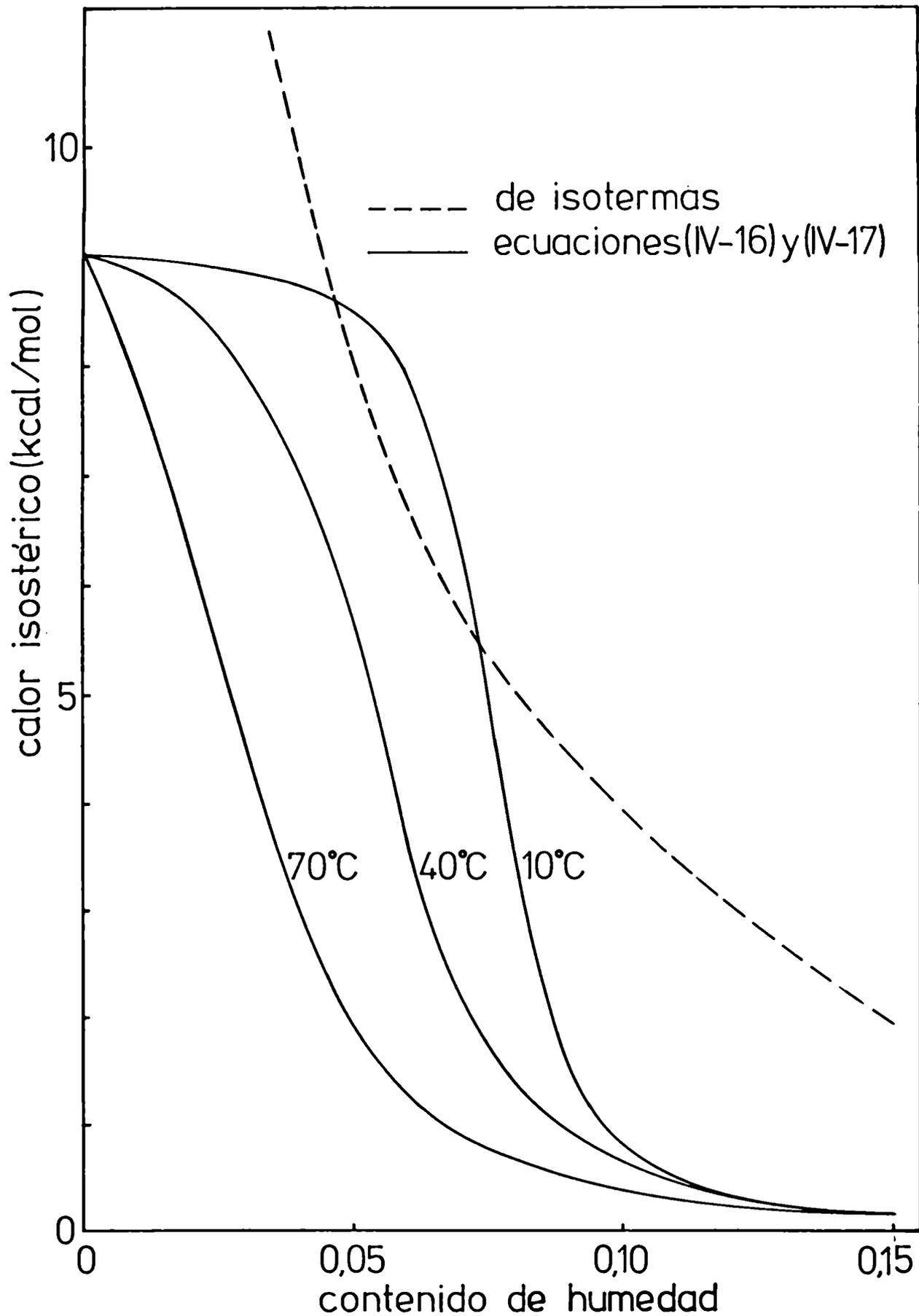


Figura IV-10: Predicción de las curvas de calor isostérico mediante el modelo de Gregg y Jacobs (1948)

pendencia con la temperatura cuya funcionalidad es conocida; en cambio, estas mismas hipótesis no permitían preveer que el valor de monocapa presentase una característica similar. Como ambos parámetros se utilizan en el presente modelo (ver ecuación (IV-17)), es posible que las discrepancias entre las curvas predichas y la curva calculada a partir de las isotermas se deban a que no se tiene en cuenta la dependencia del valor de monocapa con la temperatura.

Experimentalmente se ha encontrado que tanto el parámetro C de la ecuación de B.E.T. como la humedad de monocapa, son función de la temperatura. En el caso del parámetro C, dicha dependencia se obtuvo en la Sección IV-6, respondiendo a la forma:

$$C = 1,0433 \times 10^{-5} \exp(9016/R T) \quad (IV-18)$$

Para tener en cuenta la dependencia del valor de monocapa con la temperatura se postuló una dependencia de tipo lineal entre ambas variables. La expresión obtenida por regresión lineal es la siguiente:

/// |

$$m_m = 0,277135 - 6,9317 \times 10^{-4} T \quad (\text{IV-19})$$

En la Figura IV-11 se observa el resultado del ajuste de los valores de  $m_m$  mediante la ecuación (IV-19). Esta ecuación ajusta los valores experimentales con un error medio del 4%.

La solución de la ecuación de Clausius Clapeyron teniendo en cuenta la dependencia con la temperatura de los parámetros  $C$  y  $m_m$  de la ecuación (IV-17) se realizó en forma numérica reemplazando la expresión diferencial por su equivalente en diferencias. Dicho cálculo se ha realizado para un valor de  $a_w$  igual a 0,3 el cual resulta ser prácticamente el punto medio dentro del rango de aplicación de la ecuación de B.E.T., ecuación (IV-8), de las isotermas de desorción del arroz.

La curva de calor isostérico obtenida mediante este método se muestra en la Figura IV-12. La misma se compara con la obtenida a partir de las isotermas, observándose una buena concordancia entre ambas, prácticamente en todo el rango de contenidos de humedad.

///  
1

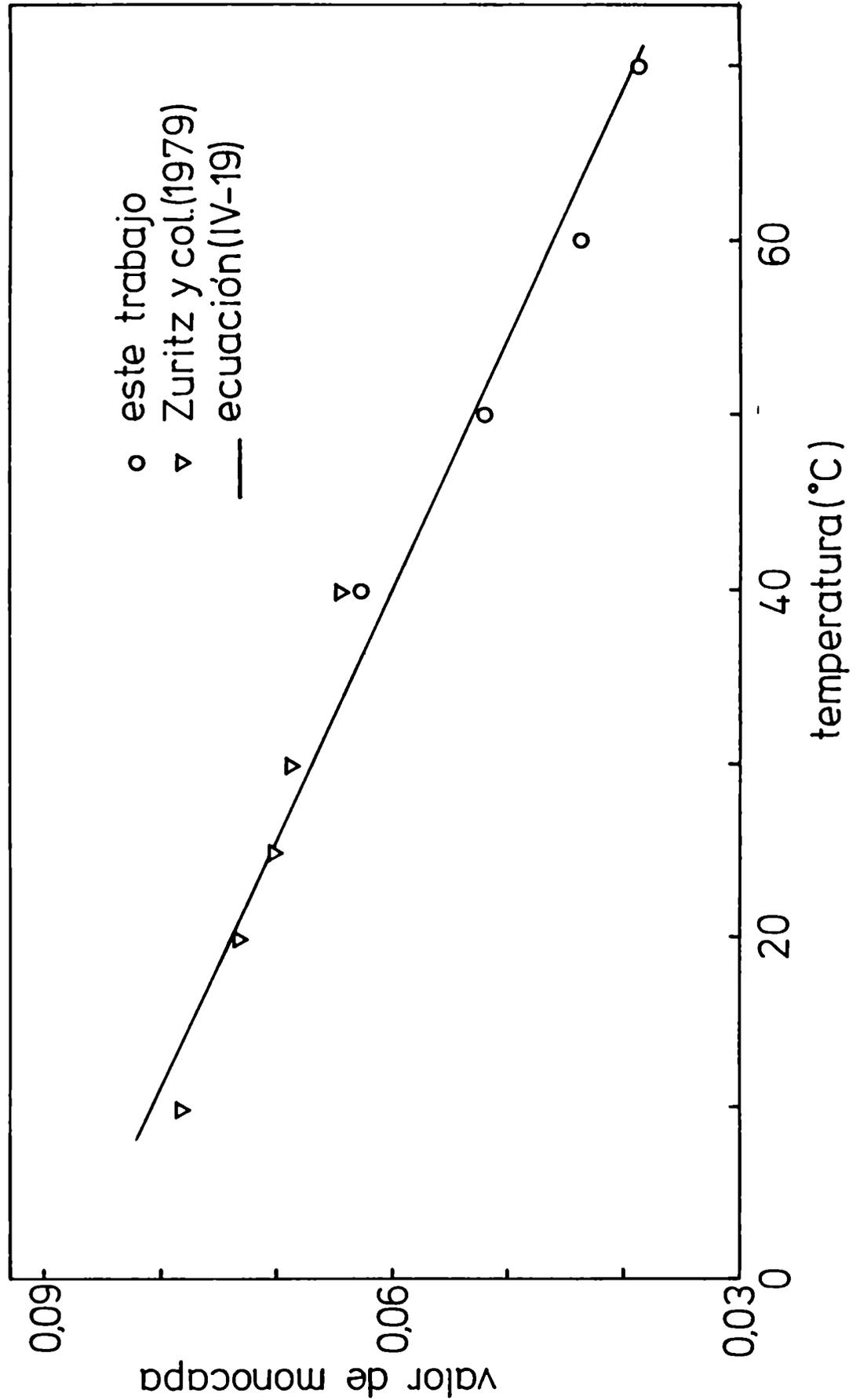


Figura IV-11: Variación del valor de monocapa con la temperatura

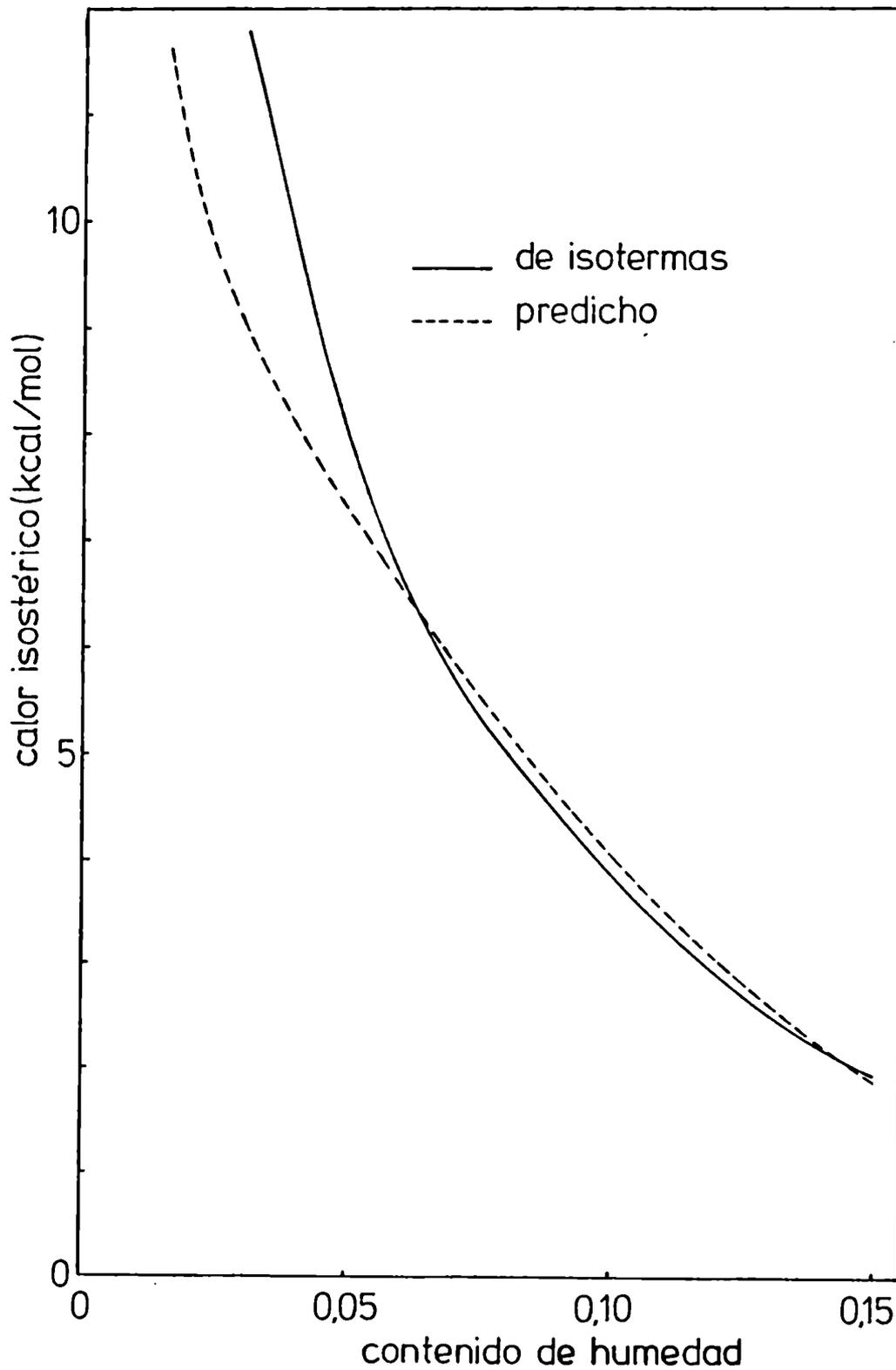


Figura IV-12: Predicción de la curva de calor isostérico a partir de las ecuaciones (IV-17), (IV-18) y (IV-19)

V-1) Secado con inyección de vapor

Durante estos ensayos se procedió a inyectar vapor en la corriente de aire caliente, a los fines de elevar su humedad relativa. Las primeras experiencias de secado se llevaron a cabo con el fin de verificar la reproducibilidad experimental de los datos cinéticos obtenidos. Los mismos se realizaron a cuatro temperaturas diferentes y con una velocidad de la corriente de aire de 18 m/s. En la Figura V-1, y a modo de ejemplo, se muestra el resultado de experiencias realizadas a dos temperaturas. En dicha figura se han representado, en función del tiempo, los valores de contenido de humedad adimensionalizados de acuerdo con la expresión  $(\bar{m} - m_s) / (m_o - m_s)$ , empleándose como valor del contenido de humedad de interfase la humedad de equilibrio determinada a partir de las isotermas de desorción del material en las condiciones de humedad relativa y temperatura correspondientes a cada corrida de secado.

Cabe mencionar que en todos los ensayos realizados la concordancia obtenida entre corridas efectuadas en condiciones similares fue satisfactoria.

Dado que el objeto de esta parte del trabajo es

///

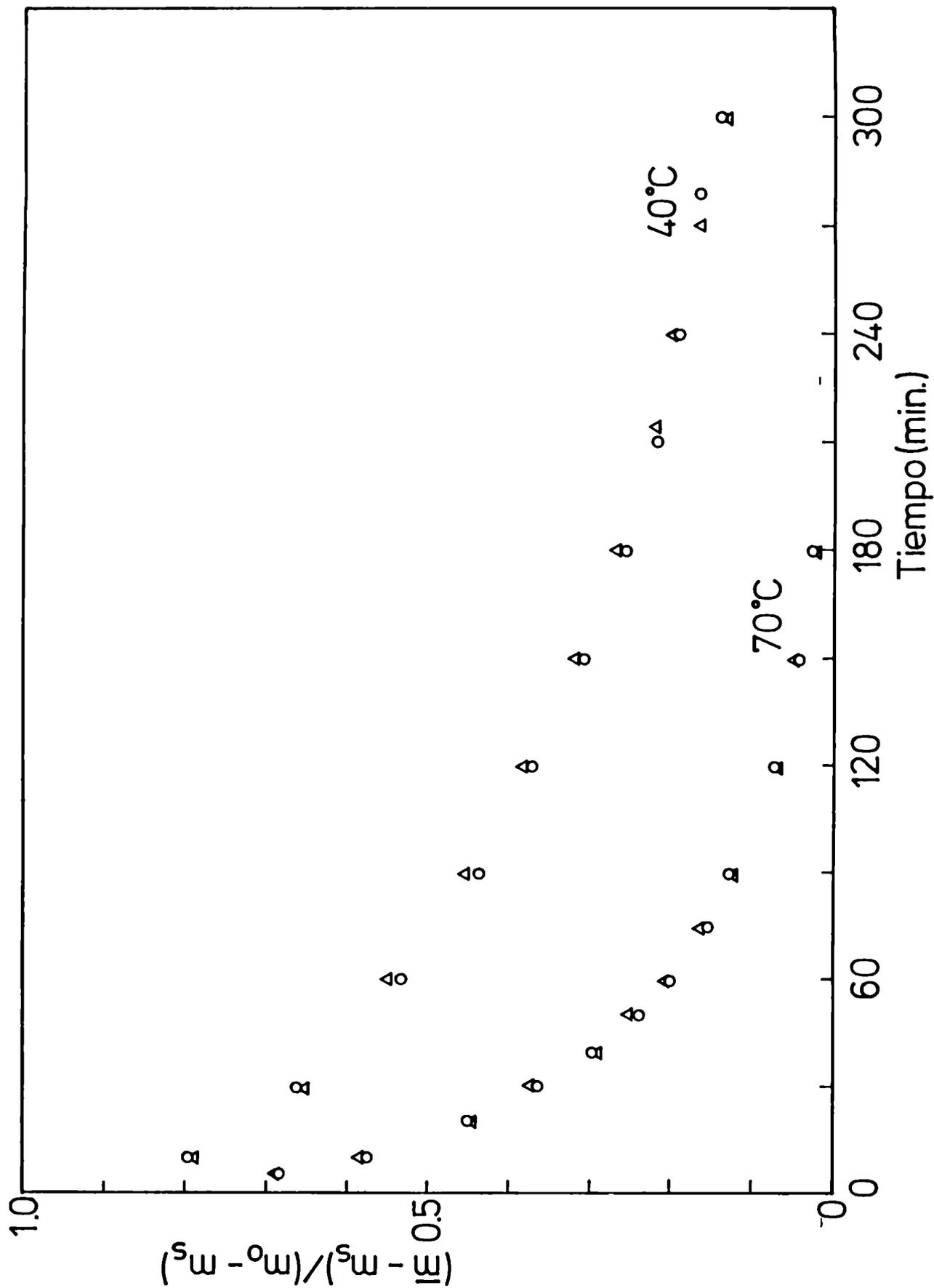


Figura V-1: Reproducibilidad de las experiencias de secado

determinar la difusividad efectiva del agua en el grano, se tuvo especial cuidado en operar en condiciones de secado tales que la resistencia externa a la transferencia de materia fuese mínima. Para ello se realizaron ensayos de cinética de secado a diferentes velocidades de aire. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V-2, donde es posible observar que la variación de la velocidad de la corriente de aire entre 12 y 18 m/s no modifica la cinética de secado del material.

En base a estos resultados puede concluirse que toda la resistencia a la transferencia de materia en los experimentos realizados se debe a la difusión de agua dentro del grano.

Los valores experimentales correspondientes a los ensayos realizados a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C, con una velocidad de aire de 18 m/s se muestran en la Figura V-3. Como puede observarse en dicha figura, la velocidad de secado se incrementa rápidamente con la temperatura de trabajo. Los valores de contenido de humedad inicial y de equilibrio para cada uno de estos ensayos se presentan en la Tabla V-1.

///

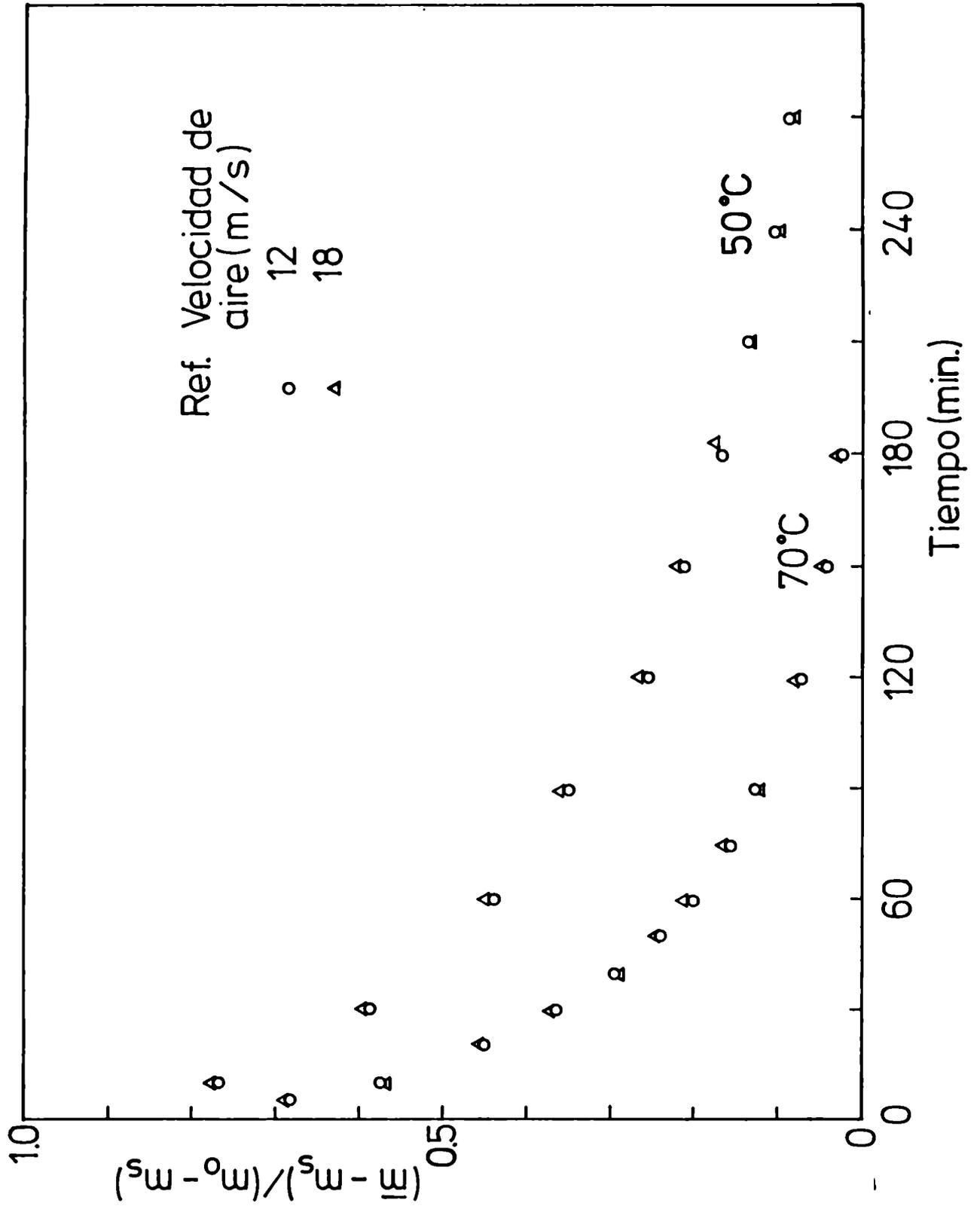


Figura V-2: Efecto de la velocidad del aire sobre la cinética de secado

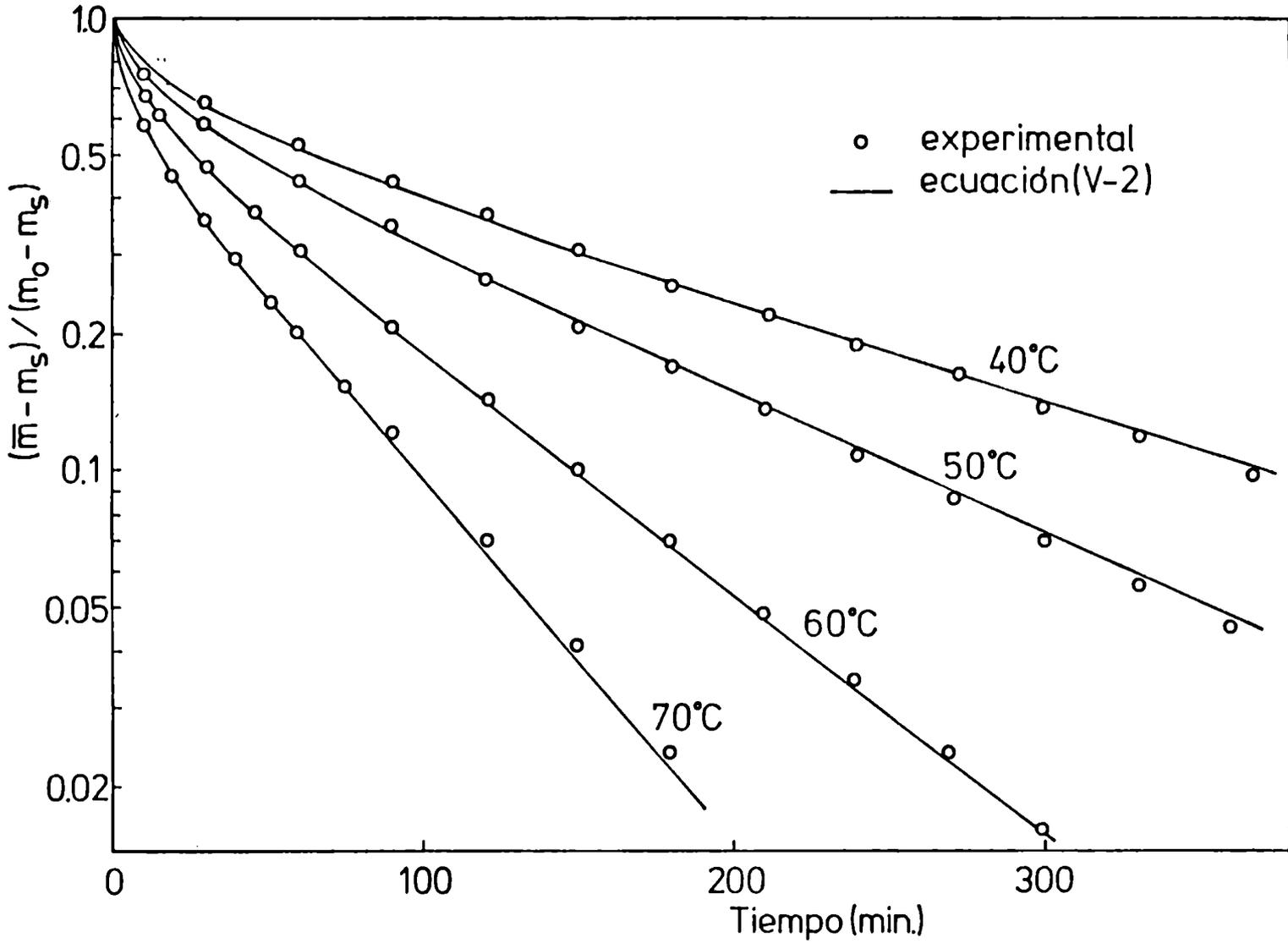


Figura V-3: Ajuste de los datos cinéticos mediante la Ec. (V-2) a distintas temperaturas

Tabla V-1: Condiciones de trabajo utilizadas en los ensayos de secado presentados en la Figura V-3 (con inyección de vapor)

T (°C)	m <sub>o</sub>	m <sub>s</sub> (isoterma)	H.R. %
40	0,276	0,090	36,8
50	0,219	0,107	59,0
60	0,205	0,066	43,0
70	0,208	0,070	57,0

///

V-2) Análisis de los ensayos cinéticos con inyección de vapor

Suponiendo que el grano de arroz es un material homogéneo y que la migración de agua en su interior se produce mediante un mecanismo difusivo, es posible entonces aplicar la ley de Fick como descripción matemática del proceso. La ecuación diferencial que describe dicho proceso en términos de contenido de humedad, suponiendo geometría esférica, flujo radial y coeficiente de difusión constante, es la siguiente:

$$\frac{\partial m}{\partial \theta} = D_{ef} \left( \frac{1}{z^2} \frac{\partial}{\partial z} \left( z^2 \frac{\partial m}{\partial z} \right) \right) \quad (V-1)$$

La resolución de esta ecuación bajo condiciones de contorno de primera especie (resistencia externa a la transferencia de materia nula) tiene la siguiente forma (Crank, 1956):

$$\frac{\bar{m} - m_s}{m_o - m_s} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{6}{(\pi i)^2} \exp\left(-\frac{i^2 \pi^2}{r^2} D_{ef} \theta\right) \quad (V-2)$$

La suposición de que el grano de arroz puede asimilarse

///

a una esfera, con coeficiente de difusión constante, a los fines del análisis de los datos cinéticos parece estar justificada en base a los resultados obtenidos tal como se verá más adelante.

Esta ecuación ha ganado la preferencia de muchos autores y ha sido aplicada con resultados satisfactorios al análisis del secado de cereales por Becker y Sallans (1955), Henderson (1974), Suárez y col. (1980) y Piñaga y col. (1982).

En la Figura V-3 se muestran las curvas de secado obtenidas experimentalmente junto con las calculadas por regresión numérica a partir de la ecuación (V-2). Con este objeto se programó en una computadora digital dicha ecuación, con el fin de simular el proceso de secado. Para cada conjunto de condiciones de secado, los coeficientes de difusión se calcularon haciendo mínima la suma del cuadrado de las desviaciones entre los valores experimentales y predichos.

Con el propósito de evaluar la calidad del ajuste obtenido se procedió a realizar un análisis estadístico. Para cada ensayo de secado se calculó la desviación standard de acuerdo con la siguiente expresión:

///<sup>1</sup>

$$D.S. = 100 \left( \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\bar{m}_i - \bar{m}_i^!)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (V-3)$$

donde  $\bar{m}_i$  es el contenido de humedad experimental a un dado tiempo

$\bar{m}_i^!$  es el contenido de humedad predicho por la ecuación (V-2).

En la Tabla V-2 se presentan estos resultados junto con los coeficientes de difusión calculados por regresión numérica.

Tabla V-2: Coeficientes de difusión correspondientes a los ensayos de secado presentados en la Figura V-3.

T (°C)	D.S.	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)
40	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-7}$
50	$3,1 \times 10^{-3}$	$4,05 \times 10^{-7}$
60	$3,2 \times 10^{-3}$	$7,10 \times 10^{-7}$
70	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-6}$

En la Figura V-4 puede observarse la comparación entre los coeficientes de difusión obtenidos en el pre-

///

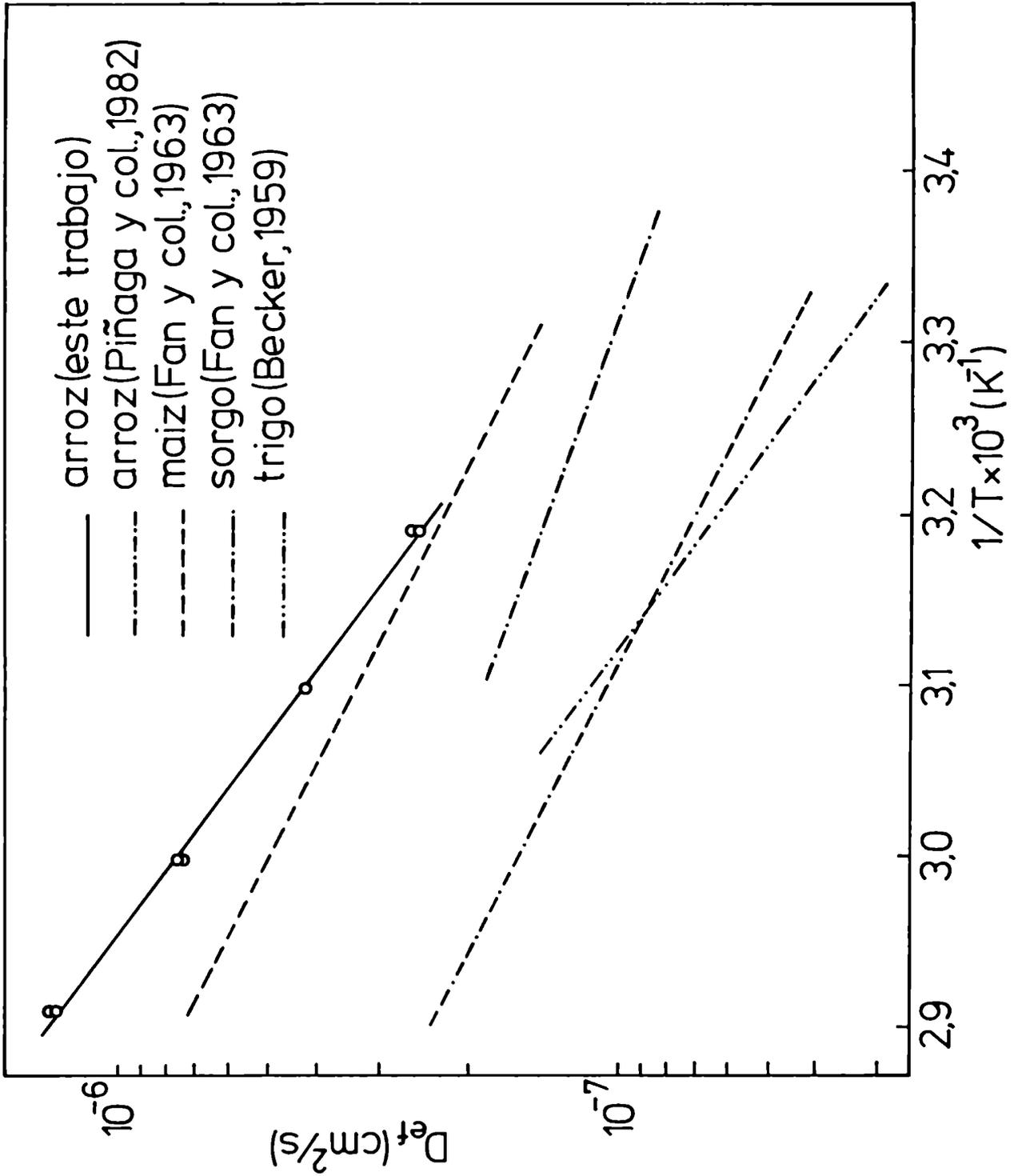


Figura V-4: Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

sente trabajo y los obtenidos por otros autores para diversos cereales. Es de notar que, a una dada temperatura, los coeficientes presentados son del mismo orden de magnitud. Por otro lado, comparando con los casos en que se dispone de datos a varias temperaturas, se ve que la dependencia con esta es similar para los distintos materiales. La Figura V-4 muestra además la variación del coeficiente de difusión con la temperatura. Como puede observarse, los valores de estos coeficientes puede ajustarse a una recta, que es la expresión logarítmica de la ley de Arrhenius:

$$D_{ef} = D_o \exp(- E_a / R T) \quad (V-4)$$

De la pendiente de la recta obtenida, se ha deducido el valor de la energía de activación para la difusión del agua en el grano de arroz mediante regresión numérica. Esta ha resultado ser de 9,9 kcal/mol, valor que es superior a las 5,1 kcal/mol informadas por Piñaga y col. (1982) para el secado de arroz con cáscara. La discrepancia observada puede deberse en parte a que estos autores han trabajado con una variedad distinta de

///

arroz y quizás, fundamentalmente, a que las experiencias de secado se llevaron a cabo con una velocidad de aire de 1 m/s, la cual difiere totalmente de la empleada en el presente trabajo. Es posible que para esa velocidad de aire, la migración de agua en el grano esté influenciada por la resistencia externa a la difusión.

Por otro lado, el valor de la energía de activación obtenido en el presente trabajo es comparable con el de otros cereales, tal como puede observarse en la Tabla V-3.

Tabla V-3: Comparación de la  $E_a$  del arroz con las de otros cereales.

Material	$E_a$ (kcal/mol)	Referencia
Arroz	9,9	Este trabajo
Arroz	5,1	Piñaga y col. (1982)
Maíz	7,7	Pabis y Henderson(1961)
Trigo	12,2	Becker (1959)
Sorgo	7,5	Suárez y col. (1980)

Es interesante hacer notar además que a medida

///

que se incrementa el tiempo de secado disminuye el número de términos significativos de la ecuación (V-2). En el caso de geometría esférica, para tiempos suficientemente largos, la curva dada por la ecuación (V-2) se hace asintótica a la recta cuya expresión es:

$$\ln((\bar{m} - m_s)/(m_o - m_s)) = \ln(6/\pi^2) - \frac{\pi^2}{r^2} D_{ef} \theta \quad (V-5)$$

Esta expresión se obtiene al tener en cuenta solo el primer término de la serie en la ecuación (V-2).

Como puede observarse en la Figura V-3, cuando la expresión  $(\bar{m} - m_s)/(m_o - m_s)$  toma valores menores que 0,3, la ecuación (V-2) se reduce a la ecuación (V-5).

El cálculo de la ordenada al origen de cada una de estas rectas, a partir de los valores experimentales se muestran en la Tabla V-4. Como puede observarse en la misma, el valor promedio de las ordenadas al origen es levemente mayor que el valor teórico  $(6/\pi^2)$ . Esta discrepancia sería consecuencia, fundamentalmente, de asimilar el grano de arroz que no posee una forma convencional, a una esfera. Sin embargo, el hecho de que el valor de ordenada al origen obtenido experimentalmente difiera

///

poco del valor teórico, sugiere que tal suposición no parece desacertada.

Tabla V-4: Valores de intercepción obtenidos de datos cinéticos a diferentes temperaturas.

T (°C)	ordenada al origen
40	0,661
50	0,631
60	0,624
70	0,624
promedio	0,635

Con el fin de cuantificar el apartamiento de la forma esférica que presenta el grano, se determinó el factor de forma o esfericidad del mismo el cual arrojó un valor de 0,72 (ver Apéndice A). Dado que los valores cinéticos experimentales se correlacionaron mediante la ecuación (V-2), y teniendo en cuenta el resultado previamente encontrado, parece entonces razonable recalcular los valores de los coeficientes de difusión, afec-

///

tándolos por el factor de corrección dado por la esfericidad. Como puede observarse en la Tabla V-5, los coeficientes de difusión corregidos por el factor de forma presentan valores que prácticamente duplican a los previamente calculados. Esta corrección permite obtener , coeficientes de difusión de agua en el grano que no están afectados por la forma del grano.

Tabla V-5: Corrección de los coeficientes de difusión mediante el factor de forma.

T (°C)	D <sub>ef</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	
	$\xi = 1$	$\xi = 0,72$
40	$2,60 \times 10^{-7}$	$5,01 \times 10^{-7}$
50	$4,05 \times 10^{-7}$	$7,81 \times 10^{-7}$
60	$7,10 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-6}$
70	$1,06 \times 10^{-6}$	$2,04 \times 10^{-6}$

Es evidente que para una correcta comparación entre los coeficientes de difusión de agua en distintos cereales, es necesario que dichos valores sean corregidos mediante el factor de esfericidad correspondiente, con

///

el fin de hacer que los mismos se independicen de la geometría de los granos. Esta comparación se ve dificultada en la mayoría de las veces debido a la carencia de información respecto del factor de forma de las variedades de grano empleadas por otros investigadores, tal como ocurre en la mayor parte de los valores presentados en la Figura V-4.

Por otro lado, cabe hacer notar que la corrección de los coeficientes de difusión mediante el empleo del factor de forma no afecta al cálculo de la energía de activación del proceso de difusión de agua en el grano de arroz previamente realizado.

Los resultados obtenidos permiten concluir que la aplicación de la segunda ley de Fick, en la forma dada por la ecuación (V-2) a los datos cinéticos de secado de arroz resulta satisfactoria a pesar de que el modelo utilizado no tiene en cuenta la heterogeneidad del grano y su forma no convencional. Resultados similares fueron obtenidos por Becker (1959) en secado de trigo y por Piñaga y col. (1982) para secado de arroz.

Un efecto geométrico no tenido en cuenta al aplicar la ley de Fick al secado de arroz ha sido el encogi-

miento que sufre el grano durante la deshidratación. Se ha encontrado en el presente trabajo que la variación de las dimensiones del grano medida al comienzo y al final de cada ensayo fue menor que el 4%, por lo cual puede concluirse que el efecto de encogimiento del grano durante el secado es prácticamente despreciable. Suárez y col. (1980) han llegado a resultados similares suponiendo que las dimensiones del grano de sorgo no varían durante el secado.

Asimismo, se debe hacer notar que en la deducción de la ecuación (V-2) se ha postulado que la humedad de interfase y la temperatura del grano son constantes durante el secado, y que además el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad. Los ensayos de secado realizados a distintas velocidades de aire han demostrado que se ha trabajado en condiciones de control interno para la transferencia de materia; por lo tanto, es completamente razonable suponer un valor constante de las condiciones de contorno. Alzamora y col. (1979) han señalado que esta hipótesis puede aplicarse en la mayoría de los casos dado el alto número de Biot para la transferencia de materia usualmente encontrado

durante el secado de alimentos en corriente de aire.

Las últimas dos hipótesis realizadas en la deducción de la ecuación (V-2) no han sido corroboradas experimentalmente en este trabajo, pero los resultados obtenidos sugieren que las mismas son válidas.

Vaccarezza y col. (1974) y Alzamora y col. (1979) han observado que el número de Biot para la transferencia de calor usualmente encontrado en la deshidratación de alimentos es muy bajo, por lo cual en la mayor parte de los casos es factible despreciar los gradientes de temperatura dentro del grano. Esta hipótesis fue utilizada con resultados satisfactorios por Becker y Sallans (1955) y Suárez y col. (1980) en el secado de cereales.

Finalmente, la hipótesis usada en este trabajo de que el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad, al menos dentro del rango en que se ha operado, parece ser razonable teniendo en cuenta los resultados obtenidos. La misma ha sido utilizada en bibliografía, tal como se infiere de los trabajos de Becker y Sallans (1955), Steffe y Singh (1980), Piñaga y col. (1982).

///

1

V-3) Secado sin inyección de vapor

Para estos ensayos se ha utilizado el equipo de secado previamente descrito pero operando sin inyección de vapor, lo cual implicó trabajar con aire de humedad relativa inferior a la utilizada en los ensayos descritos en la sección precedente. Las experiencias de secado se efectuaron a cuatro temperaturas (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) y a una velocidad de aire de 18 m/s. Los datos cinéticos obtenidos se han representado en términos de humedad adimensional versus tiempo, tal como puede observarse en la Figura V-5.

En esta primera etapa del análisis los valores de humedad adimensional dados en dicha figura, se calcularon usando los valores de humedad de equilibrio obtenidos a partir de las isotermas de desorción del grano de arroz, tal como se hizo para los ensayos a alta humedad relativa (ver Tabla V-8).

Puede observarse que en ninguna de las curvas de secado representadas en la Figura V-5 puede apreciarse una zona netamente lineal para valores de humedad adimensional inferiores a 0,3, a diferencia con lo observado en los ensayos de secado efectuados con inyección de va-

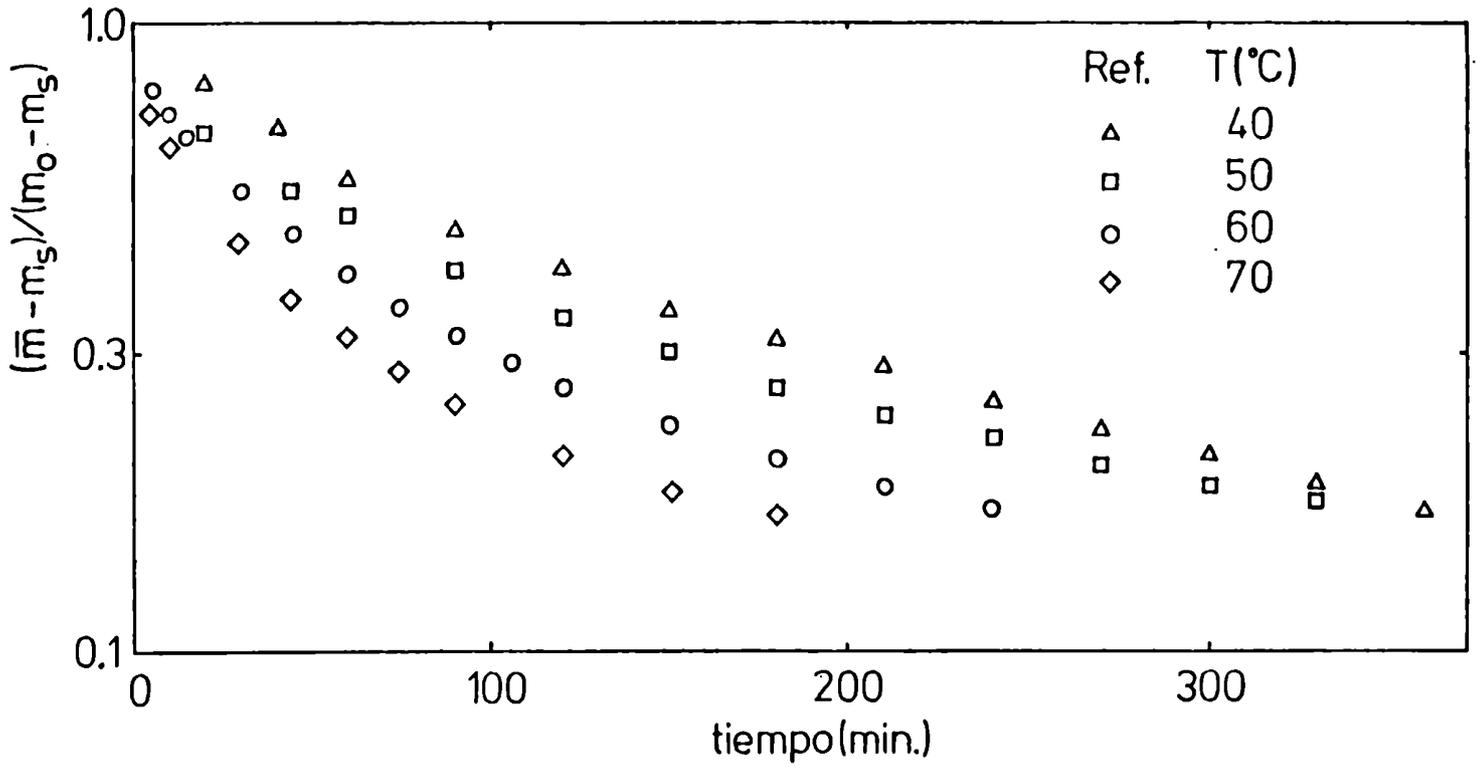


Figura V-5: Ensayos de secado realizados sin inyección de vapor

por (ver Figura V-3).

Esto pone de manifiesto que existe una desviación aparente respecto de la solución de la segunda ley de Fick, en la forma expresada mediante la ecuación (V-2). Al mismo tiempo puede observarse que este efecto se hace más marcado en aquellas corridas donde es mayor la temperatura de secado.

Dado que la diferencia entre ambos grupos de ensayos, con y sin inyección de vapor, solo está dada por la humedad relativa del aire de secado (la temperatura y la velocidad del aire no se han modificado), la cual afecta directamente al contenido de humedad superficial del grano, es razonable pensar que dicha desviación puede atribuirse al valor de humedad asignado a esta interfase en el cálculo de humedad adimensional. Por otro lado, el hecho de que el rango de variación del contenido de humedad del grano en ambos grupos de experiencias sea prácticamente el mismo, hace poco probable la suposición de que tales discrepancias se deban a una variación del coeficiente de difusión con el contenido de humedad media del grano.

///

V-4) Análisis de los ensayos cinéticos sin inyección de vapor

En base al análisis efectuado anteriormente y suponiendo válida la segunda ley de Fick, es razonable suponer que las desviaciones previamente observadas pueden atribuirse al valor asignado al contenido de humedad de interfase. Uno de los métodos utilizados en el presente trabajo para calcular la humedad de interfase, se basa en la ecuación propuesta por Isaacs y Gaudy (1968), la cual permite evaluar la humedad de superficie mediante datos cinéticos. La solución propuesta por dichos autores se basa en la solución asintótica de la segunda ley de Fick, tal como se expresa en la ecuación (V-5).

La ecuación (V-5) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\frac{\bar{m} - m_s}{m_o - m_s} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{r^2} D_{ef} \theta\right) \quad (V-6)$$

Si se plantea esta expresión para tres tiempos diferentes, tales que el intervalo entre ellos sea constante, y se relacionan entre sí dichas expresiones, se llega a:

///

$$m_s = \frac{\bar{m}_1 \bar{m}_3 - \bar{m}_2^2}{\bar{m}_1 + \bar{m}_3 - 2\bar{m}_2} \quad (V-7)$$

donde  $\bar{m}_1$  es el contenido de humedad media del grano al tiempo  $\theta$

$\bar{m}_2$  es el contenido de humedad media del grano al tiempo  $\theta + d\theta$

$\bar{m}_3$  es el contenido de humedad media del grano al tiempo  $\theta + 2d\theta$

Para verificar la utilidad de la ecuación (V-7), se calcularon a partir de la misma los contenidos de humedad de interfase de los ensayos cinéticos realizados a alta humedad relativa, comparándose los resultados con los obtenidos mediante las isotermas de desorción. Los resultados se muestran en la Tabla V-6; de la comparación de los mismos surge que la ecuación (V-7) predice de manera satisfactoria el contenido de humedad de interfase en el caso de los ensayos realizados con inyección de vapor.

Una vez verificada la validez de la ecuación (V-7), la misma se utilizó para calcular las condiciones de in-

Tabla V-6: Humedades de interfase calculadas mediante la ecuación (V-7) y predichos por isoterma (ensayos con inyección de vapor)

T (°C)	H.R. %	$m_s$ (isoterma)	$m_s$ (Ec. V-7)
40	36,8	0,090	0,0908
50	59,0	0,107	0,1067
60	43,0	0,066	0,06558
70	57,0	0,070	0,06972

terfase correspondientes a los ensayos cinéticos llevados a cabo a baja humedad relativa. Los valores así calculados fueron utilizados para adimensionalizar los contenidos de humedad de las diferentes corridas de secado realizadas en estas condiciones. En la Figura V-6 se han representado dichos valores adimensionales en función del tiempo, así como también las curvas cinéticas calculadas mediante regresión numérica a partir de los datos experimentales y utilizando la ecuación (V-2).

En cada caso se determinó el coeficiente de difu-

///

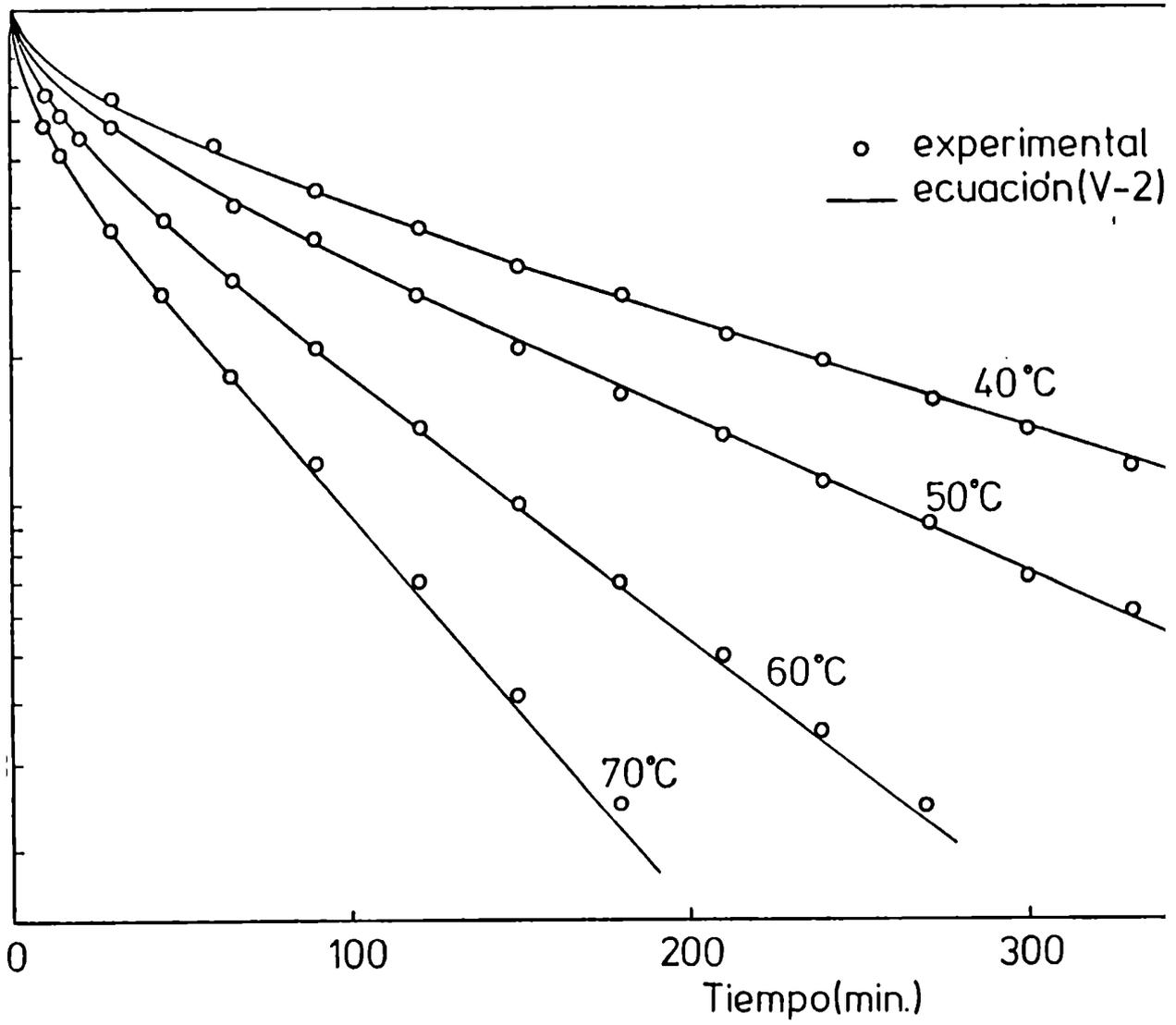


Figura V-6: Secado sin inyección de vapor;  $m_s$  calculado según ecuación (V-7)

sión, y se evaluó además la calidad del ajuste obtenido mediante la ecuación (V-3). Dichos resultados se presentan en la Tabla V-7, donde asimismo se presentan los valores de los coeficientes de difusión obtenidos al operar con aire de alta humedad relativa. Como puede observarse, no existe una diferencia significativa entre los valores de los coeficientes de difusión calculados en ambas condiciones.

Tabla V-7: Coeficientes de difusión con y sin inyección de vapor.

T (°C)	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)		
	alta H.R.	baja H.R.	D.S.
40	$2,60 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-3}$
50	$4,05 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-3}$
60	$7,10 \times 10^{-7}$	$7,14 \times 10^{-7}$	$7,3 \times 10^{-3}$
70	$1,06 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$7,6 \times 10^{-3}$

Si se comparan los valores del contenido de humedad de interfase obtenidos mediante la ecuación (V-7)

///'

con los valores obtenidos a partir de las isotermas de desorción, para los ensayos realizados a baja humedad relativa, se encuentra que la diferencia entre ambos grupos de valores es significativa (ver Tabla V-8). Este resultado permite corroborar la hipótesis previamente efectuada, es decir, que la humedad superficial del grano cuando se seca con aire de baja humedad relativa no concuerda con los valores calculados mediante la isoterma de desorción de este material.

Tabla V-8: Humedades de interfase calculados por ecuación (V-7) y predichos por isotermas (ensayos sin inyección de vapor).

T (°C)	H.R. %	$m_s$ (isoterma)	$m_s$ (Ec. V-7)
40	14	0,05110	0,06505
50	9	0,03210	0,05324
60	5	0,01730	0,04473
70	7	0,01128	0,04038

///

V-5) Evolución de la humedad de interfase durante el secado

Con el fin de determinar la evolución del contenido de humedad de interfase durante el secado a distintas temperaturas, se realizaron una serie de experiencias con aire de baja humedad relativa; los resultados obtenidos fueron analizados mediante el método de tiempos cortos.

Este método fue utilizado en principio por Jones (1951) quien observó que la pérdida de humedad, en un ciclo de secado de duración fija, es una función lineal del contenido de humedad inicial. Dicho método encuentra su fundamento teórico en la segunda ley de Fick tal como puede verse a continuación.

Como puede observarse en la ecuación (V-2), el contenido de humedad adimensionalizado es una función de la temperatura y del tiempo, pudiendo expresarse dicha dependencia de la siguiente manera:

$$\frac{\bar{m} - m_s}{m_o - m_s} = f(T, \theta) \quad (V-8)$$

Si se fija el tiempo de secado del grano, la ecuación

///

(V-8) puede expresarse como:

$$\frac{\bar{m} - m_s}{m_o - m_s} = f(T) \quad (V-9)$$

Es obvio que a temperatura constante,  $f(T)$  es constante. Si se reordena esta última expresión se encuentra que:

$$m_o = m_s + (m_o - \bar{m}) / (1 - f(T)) \quad (V-10)$$

Como puede verse, el valor de  $m_s$  depende por lo tanto de la temperatura de secado. Esta dependencia con la temperatura no fue tomada en cuenta por Becker y Sallans (1955) en la determinación de la humedad de interfase durante el secado de trigo.

Se realizaron diferentes ensayos variando la temperatura de secado y fijándose en cada caso diferentes intervalos de tiempo. Para cada condición de temperatura e intervalo fijo de tiempo, se realizaron corridas variando el contenido de humedad inicial del grano. A partir de estos ensayos y por regresión lineal se calculó el valor de la humedad de interfase mediante la ecuación (V-10). Los resultados obtenidos se presentan

///

en la Figura V-7, donde es posible observar que los valores correspondientes a tiempos prolongados son en general levemente menores que los obtenidos en los ensayos de 20 minutos de duración. Asimismo puede observarse que los valores de humedad de interfase dependen de la temperatura de trabajo.

Para visualizar más claramente la evolución de las condiciones de interfase durante el secado, se ha representado en la Figura V-8 los valores de contenido de humedad superficial en función del tiempo. En la misma figura se han representado con fines comparativos, los valores calculados mediante la ecuación (V-7). Los resultados obtenidos muestran que prácticamente a los 20 minutos de iniciado el proceso de secado se han alcanzado las condiciones de equilibrio estimadas mediante dicha ecuación. Asimismo puede observarse que la humedad de superficie alcanza un valor prácticamente constante, al menos para los tiempos de secado empleados durante la determinación de la cinética del proceso. Este valor difiere sin embargo, de los valores de humedad de equilibrio calculados mediante isoterma. La concordancia de estos resultados con los estimados me-

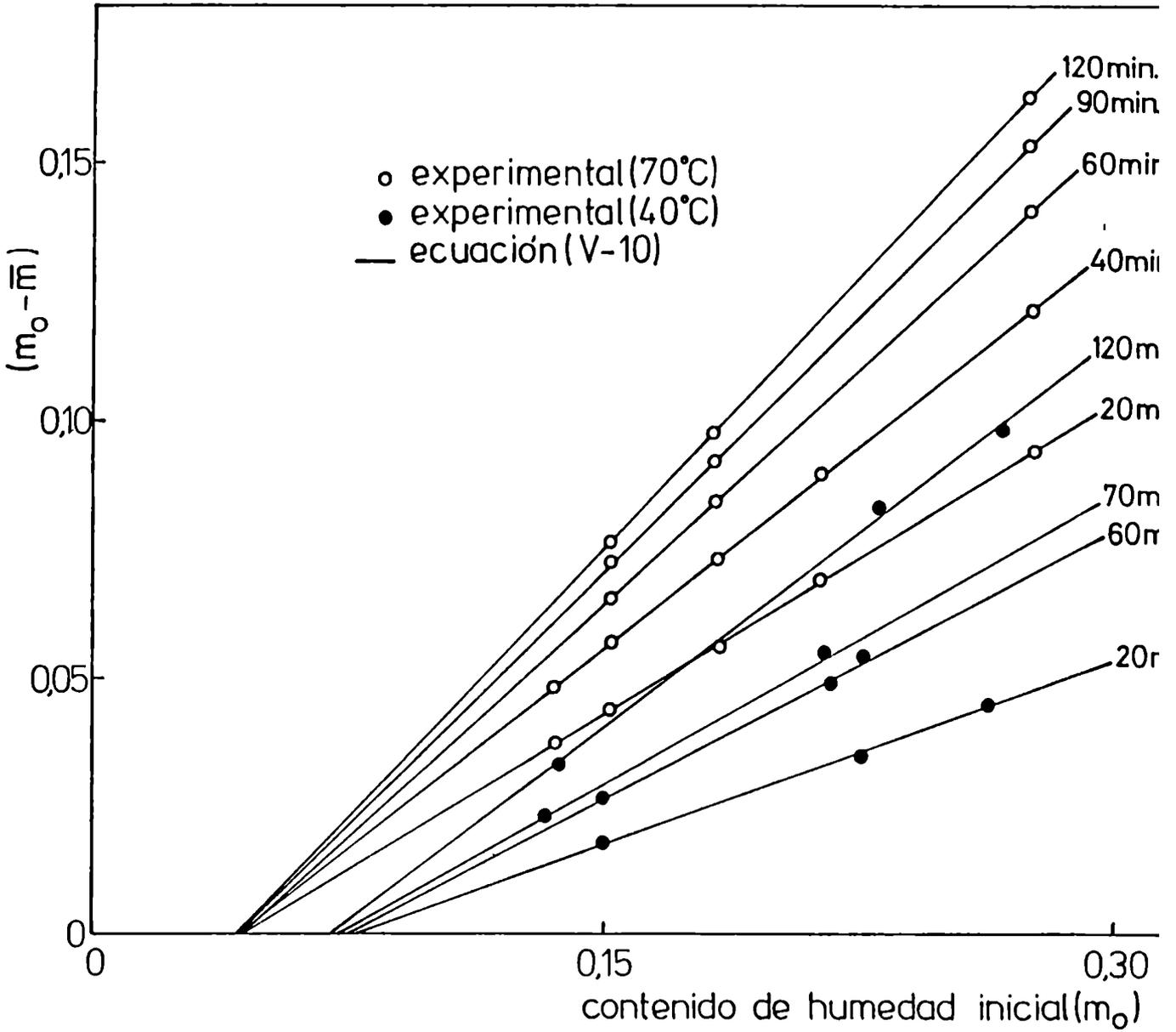


Figura V-7: Efecto de la temperatura y tiempo de secado sobre la humedad de interfase (ensayos sin inyección de vapor)

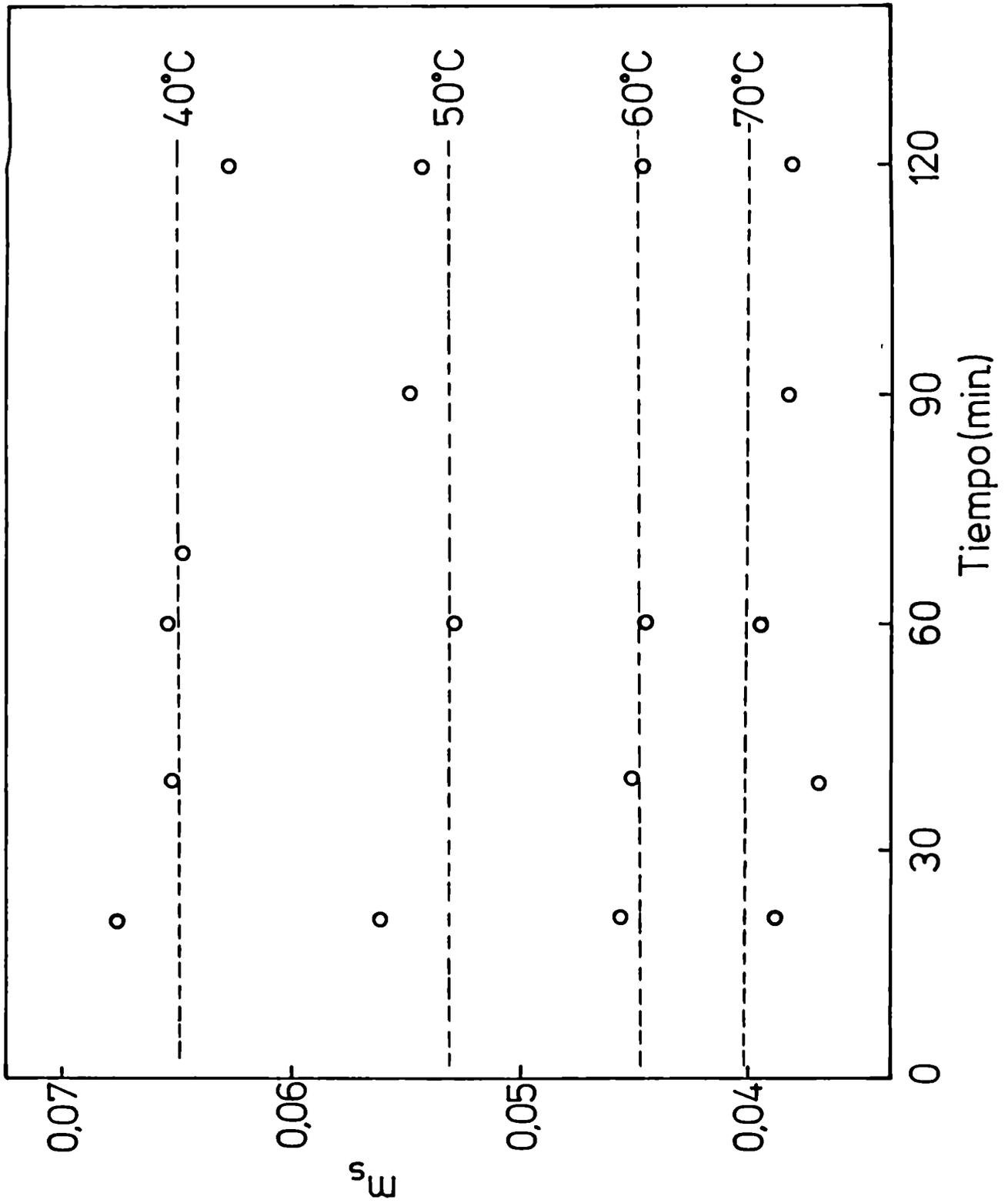


Figura V-8: Evolución de las condiciones de interfase y su comparación con los valores predichos por la ecuación (V-7)

diante la ecuación (V-7) es una prueba más de la utilidad de esta ecuación en la determinación de las condiciones de interfase del grano durante el secado.

V-6) Discusión de los resultados obtenidos

Del análisis de los resultados obtenidos surge que la estimación del contenido de humedad de superficie del arroz a partir de las isothermas de desorción, no es un criterio totalmente adecuado en cuanto al análisis de los datos cinéticos se refiere.

En las Tablas V-6 y V-8 pueden observarse que las diferencias entre los contenidos de humedad estimados por ambos métodos (estático y dinámico), se hace mayor a medida que la humedad relativa del aire disminuye. Con el fin de encontrar una explicación a los hechos observados, se compararon los valores de humedad superficial estimados mediante la ecuación (V-7) para los ensayos realizados a alta y a baja humedad relativa, con los valores de humedad de monocapa determinados previamente por aplicación de la teoría de B.E.T. a las isothermas de desorción del arroz. Estos valores se muestran en la Tabla V-9, donde es posible observar que para los ensayos realizados a alta humedad relativa, los valores de humedad superficial son apreciablemente mayores que los correspondientes al valor de monocapa. Sin embargo, esta diferencia deja de ser significativa cuan-

do se comparan estos últimos con los valores de humedad superficial correspondientes al caso del secado a baja humedad relativa.

Tabla V-9: Comparación de las humedades de monocapa con los valores de humedad de superficie (ensayos con y sin inyección de vapor).

T (°C)	Humedad de monocapa	$m_s$ (b.s.) (con inyec.vapor)	$m_s$ (b.s.) (sin inyec.vapor)
40	0,0628	0,0908	0,0650
50	0,0519	0,1067	0,0532
60	0,0436	0,0656	0,0447
70	0,0385	0,0697	0,0404

En base a tales resultados puede postularse que a medida que disminuye la humedad relativa del aire empleado en el secado del arroz, el contenido de humedad superficial tiende a un valor límite que en el caso del arroz se corresponde aproximadamente con la humedad de monocapa determinada mediante la isoterma de desorción del material. Un resultado similar fue obtenido por

///

Becker (1959) en su trabajo sobre secado de trigo. Si bien dicho autor encuentra una diferencia entre los valores de humedad de superficie calculados mediante isothermas y los obtenidos usando el método de tiempos cortos (humedades que da en llamar estática y dinámica respectivamente), el contenido de humedad de superficie determinado por este método es prácticamente constante, independiente de las condiciones de secado. Estas conclusiones difieren, tal como se ha visto, de los resultados aquí encontrados.

Por otra parte, Becker (1959) descartó el empleo de la teoría de B.E.T. como manera de evaluar la humedad de superficie debido a la marcada dependencia del valor de monocapa con la temperatura que ese autor encontró en su trabajo.

Sin embargo, del análisis de los resultados aquí obtenidos puede inferirse que, dentro del rango de temperaturas investigado, la variación de la humedad superficial y la de monocapa con la temperatura muestran una tendencia similar, con lo cual puede concluirse que la humedad superficial del grano de arroz tiende durante los primeros momentos del secado a un valor estable que

parece corresponderse con el valor de monocapa, siempre que la humedad relativa del aire sea lo suficientemente baja. Una posible manera de interpretar este hecho está vinculada con la dificultad para evaporar el agua dentro de los niveles de humedad de monocapa. Es bien conocido que el calor de desorción en alimentos, a muy bajos contenidos de humedad, es muy elevado, alcanzando a duplicar el calor de vaporización del agua pura (Labuza, 1968; Iglesias y Chirife, 1976b). Particularmente en el caso de arroz, el calor diferencial de desorción correspondiente a la monocapa, calculado mediante la teoría de B.E.T., fue de 9,02 kcal/mol.

Basándose en estas consideraciones, es factible suponer que cuando el secado se realiza bajo condiciones de humedad relativa tales que el contenido de humedad de equilibrio del grano está por encima del valor de monocapa, dicho valor puede emplearse para definir las condiciones de interfase. Experimentalmente no se ha encontrado para estas condiciones de secado una diferencia significativa entre los valores de contenido de humedad determinados a partir de las isoterms de desorción y los encontrados mediante la ecuación (V-7).

Es decir, dado que el calor isostérico correspondiente a las condiciones de secado previamente mencionadas resulta similar al calor de vaporización del agua pura, es razonable suponer que la superficie del grano no ofrece ninguna resistencia a la evaporación del agua y por lo tanto, puede decirse que el proceso de secado está totalmente controlado por la migración de agua dentro del grano. Por el contrario, cuando el secado tiene lugar con aire de baja humedad relativa, menor que la correspondiente al equilibrio con el valor de monocapa, ya no es posible definir las condiciones de interfase mediante las isothermas de desorción.

La concordancia observada entre los valores de contenido de humedad superficial correspondientes a los ensayos realizados sin inyección de vapor y los valores de monocapa determinados por aplicación de la teoría de B.E.T. a las isothermas de desorción, resaltan la necesidad de estudiar en otros materiales la relación existente entre los contenidos de humedad de interfase y los correspondientes valores de monocapa, con el fin de determinar si este es un fenómeno general o solo se presenta durante el secado de arroz.

Como se ha dicho previamente, los altos valores del calor de sorción de agua en la monocapa serían la principal causa para la discrepancia observada entre los ensayos de secado realizados a alta y a baja humedad relativa. Desde el punto de vista del mecanismo de secado, este hecho puede justificar la hipótesis de que la superficie del grano es una resistencia adicional a la evaporación de agua durante el secado a baja humedad relativa (Steffe y Singh, 1980; Sharma y col., 1982).

VI-1) Efecto del secado sobre la calidad del grano

Se realizaron ensayos tendientes a determinar el efecto de las distintas variables del proceso de secado sobre el rendimiento de grano pulido entero.

En una primera etapa se analizó el efecto de la temperatura de secado sobre la calidad del producto final, teniendo en cuenta que el grano seco debe tener una humedad residual del 14% (base seca) para su transporte y almacenamiento.

Se utilizó un lote de granos con un contenido de humedad del 26% en base seca, del cual se tomaron distintas alícuotas que se secaron a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C en una corriente de aire cuya velocidad era de 5 m/s. Los resultados obtenidos han permitido observar que existe un marcado descenso del rendimiento en grano pulido entero a medida que se incrementa la temperatura. Dichos resultados se muestran en la Tabla VI-1, donde puede constatararse que el rendimiento de grano pulido total (enteros + quebrados) es prácticamente constante. Asimismo, estos resultados se muestran en la Figura VI-1, donde puede observarse que el número de gra-

///'

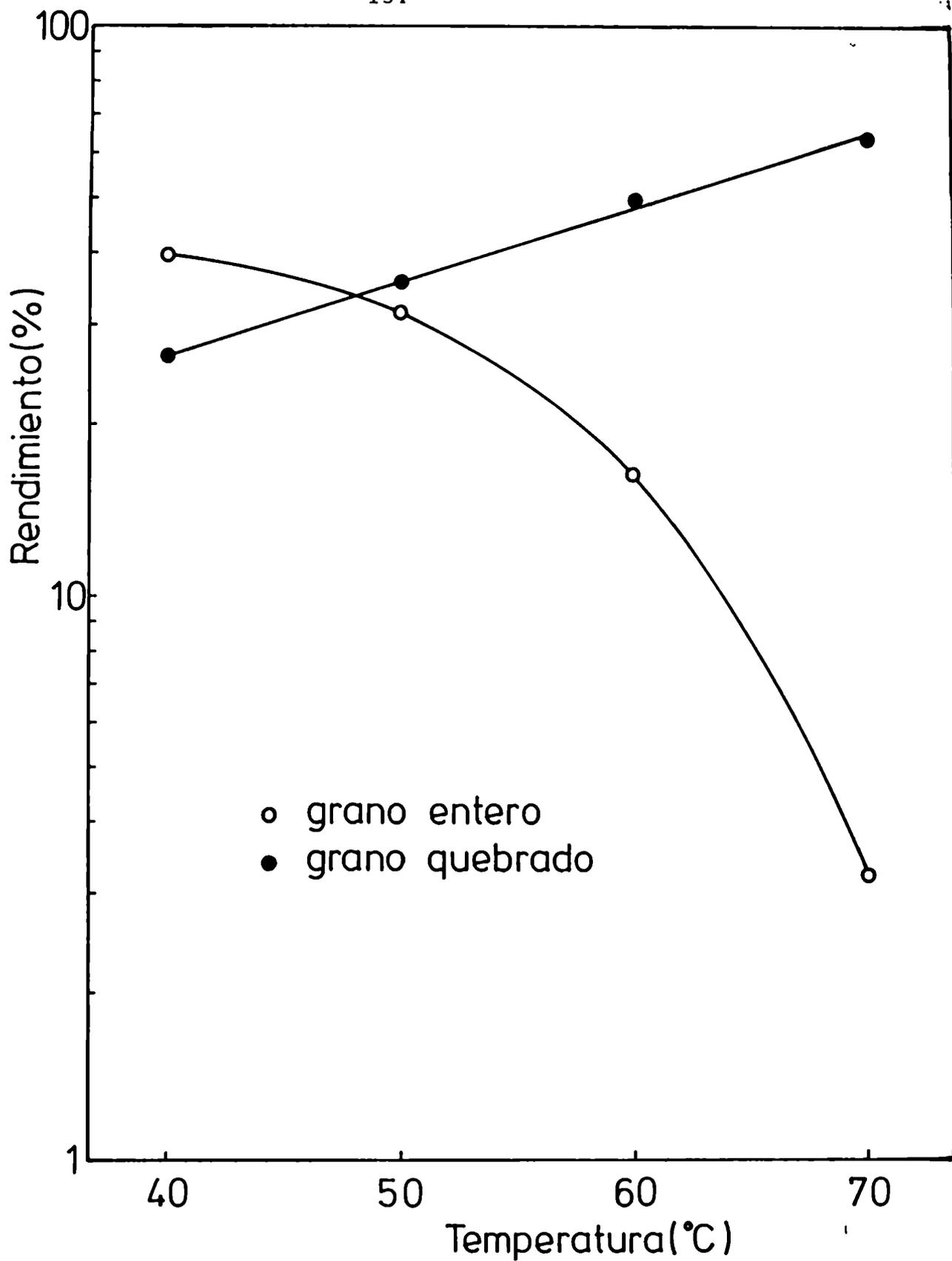


Figura VI-1: Efecto de la temperatura de secado sobre el rendimiento en grano entero

nos quebrados se incrementa con la temperatura según la ley de tipo exponencial.

Tabla VI-1: Efecto de la temperatura durante el secado.

Muestra	Rendimiento total (%)	Rendimiento de enteros (%)	Diferencia (%)	Humedad relativa
no tratada	66,5	58,7	7,8	---
secado a 40°C	66,6	39,6	26,4	0,18
secado a 50°C	67,0	31,6	35,4	0,10
secado a 60°C	66,4	16,4	50,0	0,06
secado a 70°C	66,6	3,2	63,4	0,03

Para poder determinar si la pérdida de rendimiento se debe a la migración de agua dentro del grano, a un efecto puramente térmico, o eventualmente una combinación de ambos factores, se colocaron muestras del cereal en recipientes herméticos, para impedir la pérdida de agua, tratándose las mismas a 40°C y 60°C, durante diversos intervalos de tiempo. Para estos ensayos se utilizaron granos con dos niveles de contenido de humedad inicial (20% y 14%). Las muestras cuyo conte-

nido de humedad era del 14% (base seca) corresponden al material tamizado pero no rehumectado.

Una vez completado el tratamiento térmico, y pasado el período de reposo, las muestras se procesaron en molino determinándose en cada caso el rendimiento en grano pulido entero. Estos resultados se presentan en la Tabla VI-2, donde puede observarse que no existe variación apreciable en el rendimiento obtenido que pueda adjudicarse al tiempo de exposición. Tampoco se percibe ningún efecto provocado por la temperatura a la que ha sido sometido el material. En cambio, se observa una discrepancia notable entre los ensayos realizados con muestras rehumectadas (20%) y no rehumectadas (14%).

De los resultados obtenidos es posible concluir que tanto el proceso de rehumectación como el de secado del arroz, provocan una merma en el rendimiento de grano blanco entero, que podría deberse a la migración de agua dentro del grano.

Earle y Ceaglske (1949) han estudiado los factores que causan el fisurado del macarrón, que es un alimento predominantemente formado por productos derivados de cereales, llegando a conclusiones análogas. Es-

tos autores han encontrado que las tensiones ocasionadas por efecto térmico resultan pequeñas comparadas con las tensiones provocadas por cambios en el contenido de humedad del producto. El desarrollo de fisuras en el macarrón se inicia después del secado; este efecto es de particular interés pues los granos de arroz presentan esta misma característica (Kunze, 1979).

Tabla VI-2: Efecto del tratamiento térmico en condiciones de humedad del grano constante.

Tiempo (min.)	Rendimiento en grano entero			
	40°C		60°C	
	$m_o = 0,14$	$m_o = 0,20$	$m_o = 0,14$	$m_o = 0,20$
0	54,73	18,56	53,97	18,63
30	55,17	18,51	52,56	18,72
60	54,89	18,74	54,37	18,47
90	53,90	18,42	55,72	18,30
120	55,02	18,47	54,26	18,74

Henderson (1954) ha estudiado la relación entre

///

las condiciones de secado y el desarrollo de fisuras y posterior quebrado del grano de arroz durante su tratamiento en molino. Para ello utilizó un método radiográfico que le ha permitido observar que:

- 1) El fisurado comienza en el centro del grano y se propaga sobre el plano perpendicular al eje mayor del mismo.
- 2) No todos los granos fisurados se quiebran cuando se los trata en el molino.

Sharma y Kunze (1982) han desarrollado un modelo que permite explicar las observaciones realizadas por Henderson. Ellos han postulado que los gradientes de contenido de humedad originados dentro del grano durante el secado, crean las condiciones necesarias para su posterior fisurado y quebrado. Una vez finalizado el secado, los gradientes de concentración tienden a atenuarse, difundiendo el agua desde la porción central del grano hacia la periferia del mismo. Esta migración provoca la aparición de esfuerzos de compresión debido a la expansión en la zona periférica; en cambio, debido a la contracción de la zona central, se generan en

ella esfuerzos de tracción.

Cuando estos esfuerzos son tales que se supera la resistencia a la tracción del material, el grano se fisura y eventualmente se parte. Este modelo permite prever que cualquier modificación que tienda a disminuir los gradientes de contenido de humedad durante el proceso de secado se traducirá en un mayor rendimiento de grano pulido entero.

Con el propósito de verificar la validez de esta suposición se han llevado a cabo distintos ensayos.

Una forma de disminuir los gradientes de contenido de humedad en el grano durante el secado es incrementar el contenido de humedad superficial, utilizando para ello una corriente de aire de alta humedad relativa. Este objetivo se ha logrado mediante la inyección de vapor bajo condiciones controladas en el equipo de secado. Para ello, se trabajó a una temperatura de bulbo seca de 52°C, y a una velocidad de la corriente de aire de 5 m/s; se utilizaron distintos caudales de vapor inyectado para obtener diferentes actividades de agua en dicha corriente. El contenido de humedad inicial del grano usado fue del 20%. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI-2 donde es posible

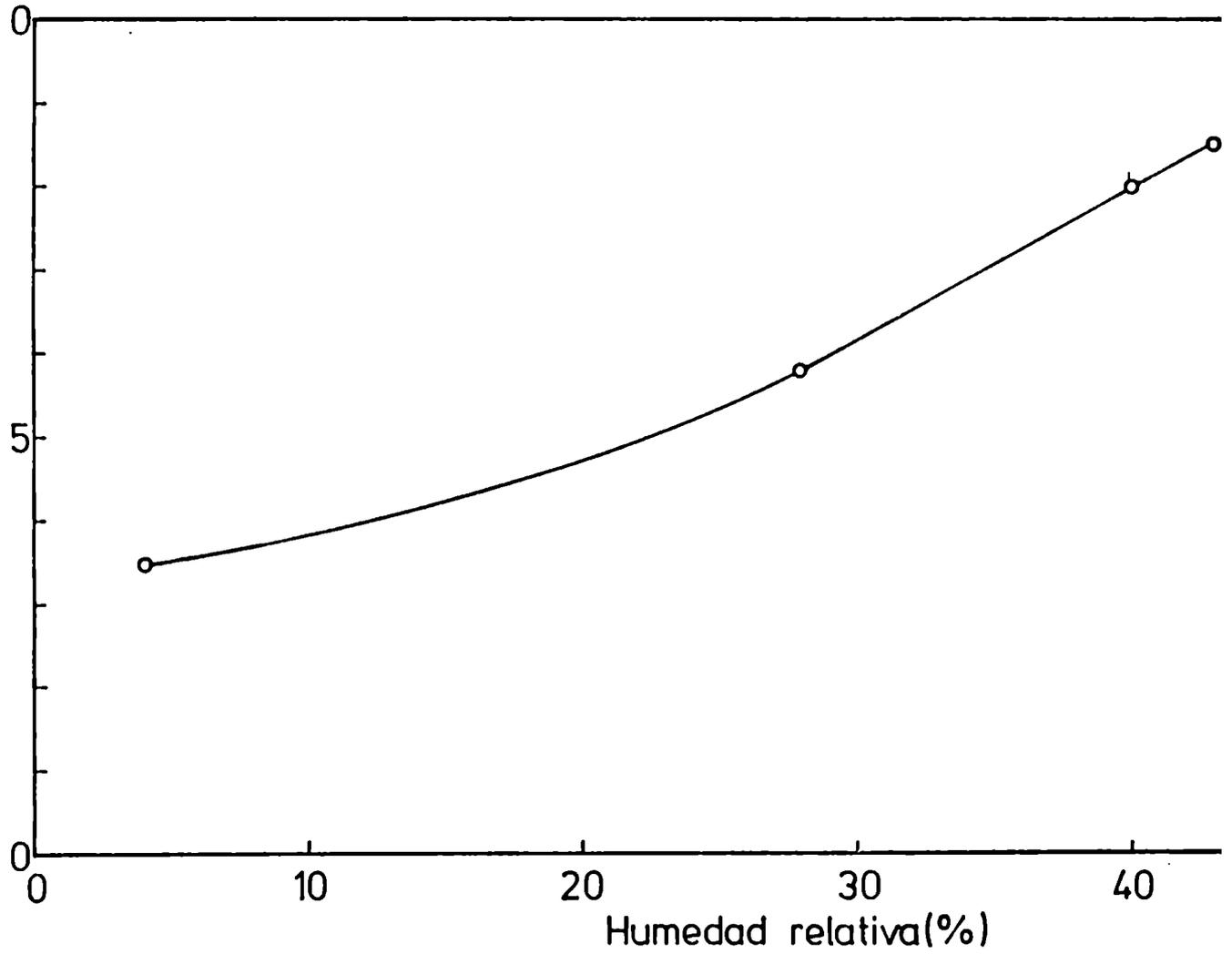


Figura VI-2: Influencia de la humedad relativa del aire de secado sobre el rendimiento en grano entero

observar que existe una relación directa entre la humedad relativa de la corriente de aire utilizada para el secado y el rendimiento en grano pulido entero. Dicho resultado es coherente con el modelo propuesto por Sharma y Kunze (1982).

Otra forma de disminuir los gradientes de contenido de humedad en el grano durante el secado es trabajar con velocidades de aire suficientemente bajas como para que la resistencia externa a la transferencia de materia sea apreciable. El objetivo es lograr condiciones de trabajo con control mixto o eventualmente control externo, para que el contenido de humedad superficial del grano sea superior al que corresponde al equilibrio con la corriente de aire utilizada para el secado.

Para estos ensayos se utilizó arroz con un contenido de humedad inicial del 20%. La temperatura de bulbo seco y húmedo de la corriente de aire empleada para el secado fue respectivamente de 55°C y 25°C lo cual corresponde a una actividad de agua de 0,065.

En la Tabla VI-3 se presentan los valores experimentales obtenidos; en base a estos resultados pue-

de inferirse que la velocidad del aire no influye en el rendimiento de grano entero.

Tabla VI-3: Efecto de la velocidad del aire de secado sobre el rendimiento en grano entero.

Velocidad del aire (m/s)	Rendimiento total (%)	Rendimiento en grano entero (%)
0,26	66,7	44,2
0,65	67,3	44,0
1,06	66,6	44,2
2,12	66,9	44,3

Un análisis de las condiciones de trabajo muestra que en realidad y aún con la más baja velocidad de aire utilizada no se alcanzó la condición de control mixto. Para dicha velocidad, el valor del número de Biot de masa es del orden de 102 (ver Apéndice B), mientras que el valor límite superior generalmente aceptado para control mixto es 100. Dadas las características del equipo de control, que no permitía una buena regulación de la temperatura a bajos caudales de aire, no se

podieron efectuar ensayos a velocidades más bajas, lo cual hizo imposible operar en condiciones de número de Biot menores. Puede entonces concluirse que la velocidad del aire no es la variable más adecuada para controlar el rendimiento de grano pulido entero, al menos dentro del rango de velocidades empleados.

Para analizar la relación existente entre el rendimiento de grano pulido entero y el tiempo de secado, se utilizó arroz con cáscara con una humedad inicial del 20%. Alícuotas de este material se procesaron en el equipo de secado a tres temperaturas distintas (40°C, 50°C y 65°C) durante diferentes intervalos de tiempo. Las humedades relativas de la corriente de aire fueron respectivamente de 25%, 14% y 6%, y su velocidad fue de 5 m/s. El material procesado se envasó y almacenó durante una semana, realizándose luego el descascarado y pulido del grano.

Los ensayos en molino mostraron que los rendimientos en grano pulido entero disminuyen a medida que se incrementa la temperatura de secado, y que, para una temperatura dada, el número de granos quebrados aumenta con el tiempo de tratamiento. Los resultados ob-

tenidos se muestran en la Figura VI-3, donde puede observarse que el tratamiento a 40°C prácticamente no afecta a la calidad del producto final. Sharma y Kunze (1982) han llegado a un resultado similar trabajando con grano tratado a 39°C.

La relación entre el rendimiento en grano pulido entero y el tiempo parece corresponder a una cinética de primer orden. De acuerdo con esto se puede relacionar dicho rendimiento con el tiempo mediante la siguiente expresión empírica:

$$\frac{dA}{d\theta} = - k A \quad \text{(VI-1)}$$

siendo k una constante de proporcionalidad. Los valores de k calculados mediante esta ecuación se representaron en función de la inversa de la temperatura (ver Figura VI-4). En esta figura puede observarse que la constante k varía de forma exponencial con dicha variable. Este resultado indicaría que existe un valor "crítico" de temperatura por encima del cual el rendimiento en grano entero disminuye rápidamente.

Como puede observarse en la Figura VI-4, la cons-

///

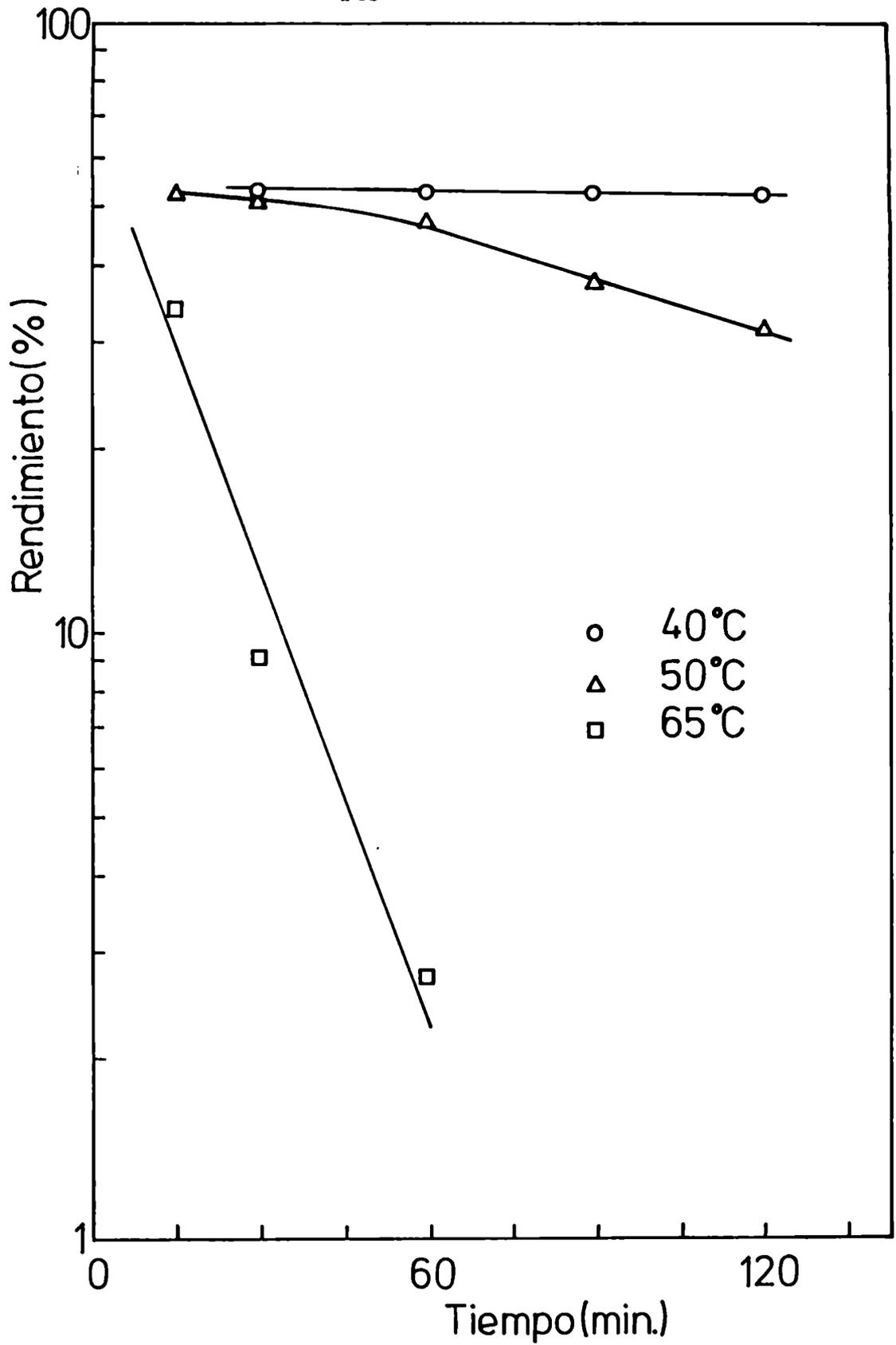


Figura VI-3: Efecto del tiempo de secado sobre el rendimiento en grano entero

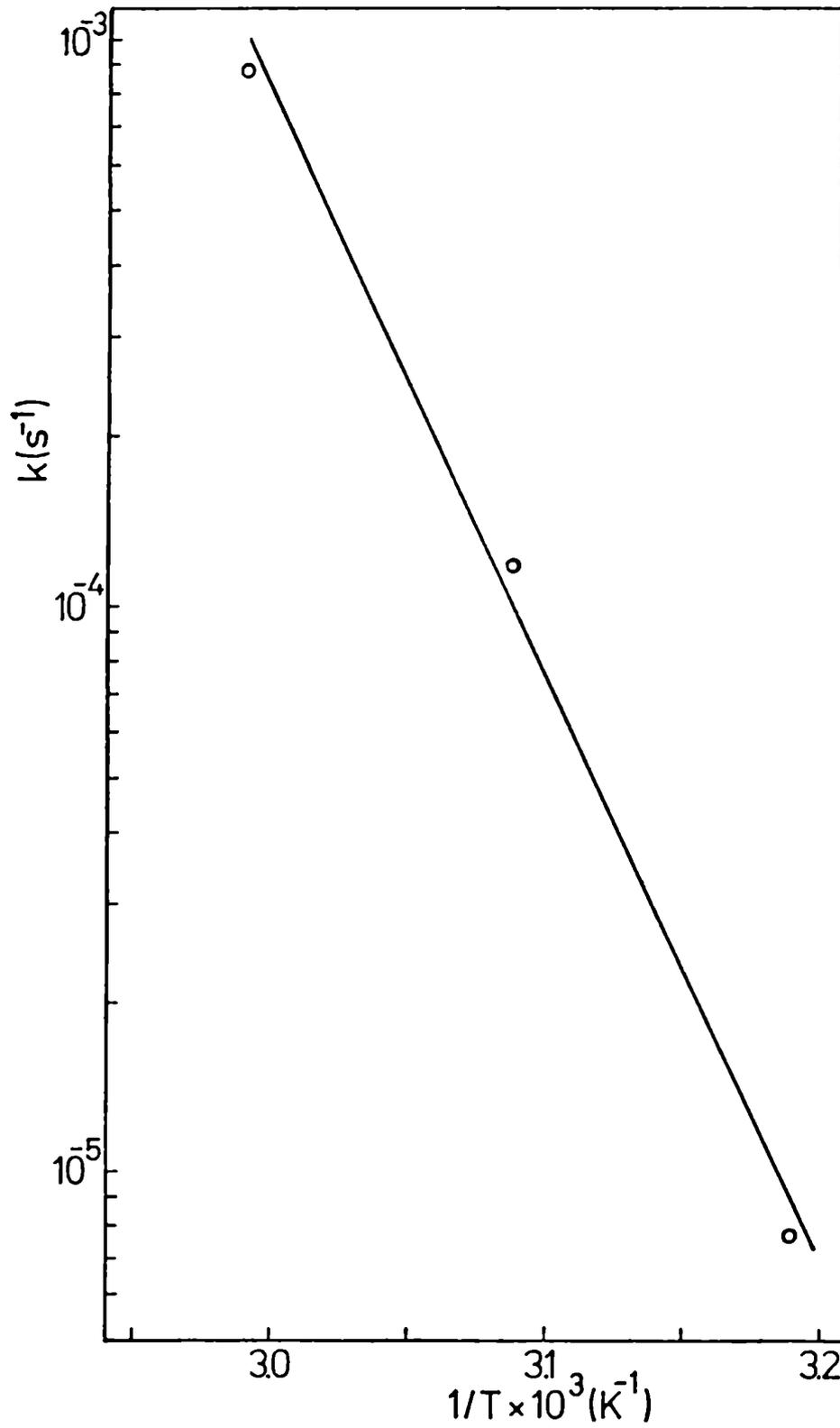


Figura VI-4: Efecto de la temperatura de secado sobre la constante de proporcionalidad de la ecuación (VI-1)

tante de proporcionalidad de la ecuación (VI-1) muestra una dependencia con la temperatura que se puede describir mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(- E_a / R T) \quad (\text{VI-2})$$

Esta ecuación se utilizó para determinar que el valor de  $E_a$  (correspondiente al quebrado) mediante regresión numérica, encontrándose que para estos ensayos de secado realizados a baja humedad relativa, su valor es de 39,8 kcal/mol.

En cinética química es usual expresar el efecto de la temperatura en la constante de velocidad de reacción como  $Q_{10}$ , es decir la relación entre la velocidad específica de reacción a  $T + 10$  y a  $T$ . La relación entre el  $Q_{10}$  y la energía de activación está dada por la siguiente expresión:

$$\log Q_{10} = \frac{2,189 E_a}{T(T + 10)} \quad (\text{VI-3})$$

El valor de  $Q_{10}$  correspondiente al secado de arroz entre 40°C y 50°C, calculado mediante la ecua-

///

ción (VI-3), vale 1,63 mientras que el valor de este parámetro correspondiente al quebrado del grano que acompaña al secado es de 7,27. Puesto que este último valor es superior al primero, se deduce que un aumento de la temperatura de secado conduce a un producto de menor calidad (menor rendimiento de grano entero), cuando se opera en condiciones de baja humedad relativa (H.R.  $\leq$  25%).

Para finalizar, puede decirse que durante los ensayos tendientes a evaluar el efecto de las condiciones de secado, se ha observado que la principal causa de la aparición de fisuras en el grano se debe a la formación de gradientes de concentración de agua en el mismo. Por lo tanto, sería de interés efectuar ensayos de secado a alta temperatura y humedad relativa, a los efectos de combinar una alta velocidad de secado con bajos gradientes internos, lo cual es de esperar reduzca el  $Q_{10}$  del proceso de quebrado.

VII-1) Conclusiones

De los ensayos y análisis previamente realizados surge que:

- 1) De las ecuaciones a dos parámetros ensayadas para predecir la humedad de equilibrio del arroz entero, la de Henderson (1952) es la que permite una mejor descripción de las condiciones de equilibrio.
- 2) Se ha desarrollado una ecuación con fines computacionales, ecuación (VI-4), que permite representar las isotermas y su dependencia con la temperatura en el rango de  $10^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  de manera satisfactoria hasta valores de actividad de agua del orden de 0,80.
- 3) La aplicación de la teoría de B.E.T. muestra que para valores de actividad de agua menores o iguales que 0,80 el número de capas de moléculas de agua adsorbidas es limitada, debido posiblemente a efectos estéricos.
- 4) El método propuesto para determinar la curva de calor isostérico a partir de la ecuación de B.E.T. a dos parámetros, teniendo en cuenta la dependen-

- cia de los mismos con la temperatura, permite realizar una representación satisfactoria de la misma.
- 5) Los ensayos realizados con inyección de vapor permiten concluir que la segunda ley de Fick es aplicable al estudio de la cinética de secado del arroz, observándose asimismo que los coeficientes de difusión presentan una dependencia con la temperatura que está de acuerdo con la ley de Arrhenius.
  - 6) La energía de activación del proceso de difusión de agua en arroz es comparable con la correspondiente a otros cereales.
  - 7) Las desviaciones observadas con respecto de la ley de Fick en las curvas cinéticas realizadas sin inyección de vapor se pueden adjudicar a que las condiciones de humedad de interfase difieren del valor predicho a partir de las isoterms de desorción.
  - 8) El contenido de humedad de interfase converge rápidamente durante el secado hasta un valor prácticamente constante, el cual es comparable con el valor de monocapa en el caso de los ensayos de secado realizados sin inyección de vapor.
  - 9) Un aumento de la temperatura de secado produce una

disminución del porcentaje de granos enteros.

10) Para una dada temperatura de secado, un incremento de la humedad relativa del aire aumenta el rendimiento de granos enteros.

11) La velocidad del aire, dentro del rango de velocidades utilizado, no afecta en forma significativa al número de granos quebrados.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.A handwritten signature in black ink, featuring a large, prominent loop at the top and a horizontal stroke at the bottom.

## Apéndice A

### Cálculo del factor de forma ( $\xi$ )

La forma o esfericidad de una partícula se define como la relación entre el área de una esfera cuyo volumen es igual al de la partícula, y el área de la partícula. Dicha relación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\xi = \frac{S_e}{S_p} \quad (A-1)$$

Siendo  $S_e$  la superficie de la esfera isocora de la partícula  
 $S_p$  la superficie de la partícula.

#### i) Método analítico

El grano de arroz es una partícula cuya forma se asemeja a un elipsoide prolato cuyas dimensiones características son las siguientes:

diámetro mínimo :  $d_{\text{mín}} = 2,25 \text{ mm}$

diámetro máximo :  $d_{\text{máx}} = 3,56 \text{ mm}$

longitud  $L = 8,58 \text{ mm}$

La superficie del elipsoide puede estimarse mediante la siguiente expresión (Becker, 1959):

$$S_p = \frac{\pi L}{2} d_m \left( \frac{d_m}{L} + e^{-1} \operatorname{arc} \operatorname{sen} e \right) \quad (\text{A-2})$$

donde:

$$d_m = (d_{\text{máx}} + d_{\text{mín}}) / 2 \quad (\text{A-3})$$

$$e = (L^2 - d_m^2)^{0,5} / L \quad (\text{A-4})$$

Resolviendo el conjunto de ecuaciones se obtiene que  $S_p = 64,338 \text{ mm}^2$ . Por otro lado, el radio equivalente del grano supuesto esférico y determinado por desplazamiento volumétrico resulta ser de 1,918 mm. La superficie de dicha esfera es entonces:

$$S_e = 4 \pi r^2 = 46,228 \text{ mm}^2 \quad (\text{A-5})$$

Por lo tanto, el factor de esfericidad correspondiente al grano de arroz con cáscara es:

$$\xi = \frac{46,228 \text{ mm}^2}{64,338 \text{ mm}^2} = 0,72$$

///

Este método de cálculo del factor de forma ha sido empleado por Becker (1959) para estimar la esfericidad del grano de trigo.

ii) Método gráfico

En este método no es necesario, como en el método analítico, asimilar la forma de la partícula a una geometría conocida. La porosidad está en estrecha relación con la esfericidad y podría utilizarse como único factor determinante de la misma si las partículas de tamaño uniforme estuvieran siempre orientadas en la misma disposición de empaque espacial.

Brown (1955) correlacionó los valores observados de la porosidad y la esfericidad para lechos de partículas de tamaño uniforme orientadas al azar; dicha correlación puede utilizarse para averiguar la esfericidad de la partícula, suponiendo conocida la porosidad de un lecho de las mismas. Esta correlación, que Brown (1955) presentara en forma de gráfico, permite determinar la esfericidad de partículas de formas complejas, o en los casos de dudas acerca del área y el volumen efectivo de la partícula.

La densidad del grano de arroz con cáscara, para un

contenido de humedad del 14%, es de  $1,1984 \text{ g/cm}^3$  mientras que la densidad aparente de un lecho de granos de tamaño relativamente uniforme (seleccionado por tamizado) es de  $0,5829 \text{ g/cm}^3$ . La porosidad de dicho lecho es entonces de 0,51 lo cual corresponde, de acuerdo con Brown, a una esfericidad de 0,69. Este resultado es concordante con el obtenido por el método analítico, lo cual permite confirmar la validez de la suposición geométrica realizada en ese caso.

///

Apéndice B

Cálculo del número de Biot de materia

Este parámetro adimensional surge de la igualación entre el flujo de agua que llega a la superficie de evaporación y el flujo de vapor que atraviesa la película en la fase gaseosa. La expresión que se obtiene es la siguiente:

$$- D_{ef} \left. \frac{\partial C_a}{\partial z} \right|_{z=r} = k_g P_v^{\circ} (a_{wi} - a_w) \quad (B-1)$$

siendo  $k_g$  el coeficiente pelicular de transferencia de materia y  $P_v^{\circ}$  la presión de vapor de saturación del agua pura.

Teniendo en cuenta que  $C_a = m \varphi_s$ , y que  $m = W a_w + b$  donde  $W$  es la pendiente de la isoterma de desorción, la cual se supone lineal en el rango de trabajo, se obtiene la siguiente expresión del número de Biot de materia:

$$Bi = \frac{k_g P_v^{\circ} r}{D_{ef} \varphi_s W} \quad (B-2)$$

siendo  $\varphi_s$  la concentración de sólido en el material.

///'

Para el empleo de esta ecuación se deben determinar los valores de  $k_g$  y  $W$ .

i) Estimación de  $k_g$ :

Para el cálculo del coeficiente pelicular se emplea la siguiente ecuación:

$$k_g = \frac{Sh D_{aa}}{2 R T r} \quad (B-3)$$

siendo  $D_{aa}$  el coeficiente de difusión de agua en aire.

Para evaluar el número de Sherwood ( $Sh$ ) se utiliza la correlación de Frössling (Bird, Stewart y Lightfoot, 1963) para la evaporación de sustancias puras desde superficies esféricas:

$$Sh = 2 + 0,60 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{1/3} \quad (B-4)$$

ii) Estimación de  $W$

Para determinar el valor de la pendiente de la isoterma debe conocerse el punto de intersección entre la recta  $k_g/k_s$  con la curva de equilibrio, siendo  $k_s$  el coe-

///

ficiente de transferencia de masa en el sólido, el cual como se verá está relacionado con el coeficiente de difusión efectivo.

Para el cálculo de  $k_s$  se supuso un perfil parabólico de concentración de agua en el sólido, cuya expresión es la siguiente:

$$C_a = C_m + (C_i - C_m) (z/r)^2 \quad (B-5)$$

El valor medio de la concentración de agua, considerando una geometría esférica es:

$$\bar{C}_a = C_m + (C_i - C_m) 3/5 \quad (B-6)$$

El flujo de agua que llega a la superficie de evaporación es entonces:

$$- D_{ef} \left. \frac{\partial C_a}{\partial z} \right|_{z=r} = k_s (C_i - \bar{C}_a) \quad (B-7)$$

Resolviendo esta última relación, se encuentra que:

$$k_s = D_{ef} (5/r) \quad (B-8)$$

///

Las condiciones de trabajo para las cuales se quiere evaluar el número de Biot de materia son las siguientes:

$$\begin{array}{ll} t = 55^{\circ}\text{C} & D_{\text{ef}} = 5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \\ v = 26 \text{ cm/s} & \psi = 0,178 \text{ cm}^2/\text{s} \\ P_v^{\circ} = 0,155 \text{ atm} & D_{\text{aa}} = 0,29 \text{ cm}^2/\text{s} \end{array}$$

Además, para un contenido de humedad del grano del 20%, se tiene:

$$r = 0,1922 \text{ cm} \quad \psi_s = 1,0456 \text{ g/cm}^3$$

De acuerdo con esta información resulta que:

$$\begin{array}{l} k_g = 2,17 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ atm s} \\ k_g/k_s = 15,78 \text{ g/cm}^3 \text{ atm} \end{array}$$

En el punto de intersección entre la recta  $k_g/k_s$  y la curva de equilibrio (ver Figura B-1), se tiene que  $W = 0,1107$ , de donde resulta que:

$$Bi = 102$$

///

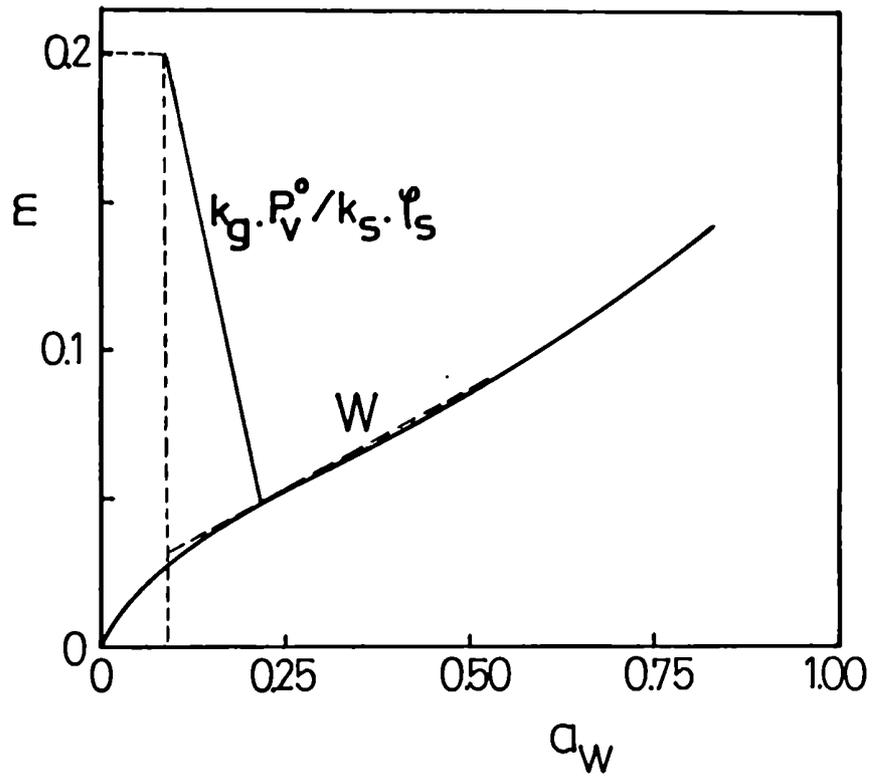


Fig. B-1: Determinación del parámetro  $W$  de la ecuación B-2.

NOMENCLATURA

Letras minúsculas

- $a_w$  : actividad de agua (atm/atm)
- $a_{wi}$  : actividad de agua en la interfase sólido-gas (atm/atm)
- $a_1$  : coeficiente de condensación del adsorbato en la 1° capa
- $a_2$  : coeficiente de condensación del adsorbato en la 2° capa
- $b$  : constante
- $b_1$  : frecuencia de oscilación normal del adsorbato en la 1°  
capa
- $b_2$  : frecuencia de oscilación normal del adsorbato en la 2°  
capa
- $d_m$  : diámetro promedio de la partícula (cm)
- $d_{mín}$  : diámetro mínimo de la partícula (cm)
- $d_{máx}$  : diámetro máximo de la partícula (cm)
- $g$  : constante
- $h$  : constante
- $i$  : índice de la sumatoria
- $k$  : constante de proporcionalidad ( $s^{-1}$ )
- $k_o$  : constante
- $k_g$  : coeficiente de transferencia de masa externo (mol/

//

- $\text{cm}^2 \text{ s atm}$ )
- $k_s$  : coeficiente de transferencia de masa externo (mol/  
 $\text{cm}^2 \text{ s atm}$ )
- $m$  : contenido de humedad de equilibrio experimental (g/g)
- $m'$  : contenido de humedad de equilibrio predicho (g/g)
- $m_m$  : contenido de humedad de monocapa (g/g)
- $\bar{m}$  : contenido de humedad medio (g/g)
- $\bar{m}'$  : contenido de humedad medio predicho (g/g)
- $m_o$  : contenido de humedad inicial (g/g)
- $m_s$  : contenido de humedad superficial (g/g)
- $n$  : número de capas adsorbidas
- $q$  :  $m/m_m$
- $r$  : radio equivalente del grano de arroz (cm)
- $t$  : temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $v$  : velocidad de la corriente de aire (cm/s)
- $x$  : fracción en peso
- $z$  : coordenada radial (cm)

Letras mayúsculas

- $A$  : rendimiento (g/100 g)
- $B$  : constante
- $Bi$  : número de Biot de materia ( $k_g r/D_{ef} m$ )

- C : parámetro dependiente de la temperatura
- $C_1$  : parámetro dependiente de la actividad de agua
- $C_2$  : parámetro dependiente de la actividad de agua
- $C_a$  : concentración de adsorbato ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $\bar{C}_a$  : concentración media de adsorbato ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $C_i$  : concentración de adsorbato en la superficie
- $C_m$  : concentración de adsorbato en el centro del grano ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
- $D_{aa}$  : coeficiente de difusión de agua en aire ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $D_{ef}$  : coeficiente de difusión de agua en el grano ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $D_o$  : factor preexponencial ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- E : energía de sorción ( $\text{cal}/\text{mol}$ )
- $E_a$  : energía de activación ( $\text{cal}/\text{mol}$ )
- $E_1$  : energía de sorción en la 1° capa ( $\text{cal}/\text{mol}$ )
- $E_L$  : energía de condensación del adsorbato puro ( $\text{cal}/\text{mol}$ )
- G : constante
- H : constante
- L : longitud del grano de arroz (cm)
- M : masa final (g)
- $M_o$  : masa inicial (g)
- N : número de datos
- $P_v^\circ$  : presión de vapor de saturación del agua en el aire (atm)
- $Q_{iso}$  : calor isostérico ( $\text{cal}/\text{mol}$ )

- $Q_{10}$  : relación entre constantes de velocidad específica a  $T + 10$  y a  $T$
- $R$  : constante de los gases (cal/mol °C)
- $Re$  : número de Reynolds
- $Sc$  : número de Schmidt
- $S_e$  : superficie de la esfera isocora de la partícula ( $cm^2$ )
- $Sh$  : número de Sherwood
- $S_p$  : superficie de la partícula ( $cm^2$ )
- $T$  : temperatura absoluta (K)
- $W$  : pendiente de la isoterma

Letras griegas

- $\xi$  : factor de forma o esfericidad
- $\theta$  : tiempo (s)
- $\nu$  : viscosidad dinámica ( $cm^2/s$ )
- $\psi_s$  : concentración de la fase sólida ( $g/cm^3$ )

## BIBLIOGRAFIA

- Agrawal, K.K., Clary, B.L. y Nelson, G.L. (1969). "Investigación into the theories of desorption isotherms for rough rice and peanuts-I"  
ASAE paper N° 69-980.
- Alzamora, S.M., Chirife, J. y Viollaz, P.E. (1979). "A simplified model for predicting the temperature of foods during air dehydration"  
J. Fd. Technol., 14, 369.
- Angladette, A. (1969). "El arroz"  
Editorial Blume-Colección Agricultura Tropical.
- Assaf, A.G., Haas, R.H. y Purves, C.B. (1944). "A new interpretation of the cellulose-water adsorption isotherms and data concerning the effect of swelling and drying on the colloidal surface of cellulose"  
J.Am. Chem.Soc., 66, 66.
- Babbit, J.D. (1950). "On the differential equations of diffusion"  
Can.J.Res., 18A, 449.
- Bechtel, D.B. y Pomeranz, Y. (1978). "Implications of the rice kernel structure in storage, marketing and

- processing: a review"  
J.Fd.Sci., 43, (5), 1538.
- Becker, H.A. y Sallans, H.R. (1955). "A study of internal moisture movement in the drying of the wheat kernel"  
Cereal Chem., 32, 212.
- Becker, H.A. y Sallans, H.R. (1956). "A study of the desorption isotherms of wheat at 25°C and 50°C"  
Cereal Chem., 33, (2), 79.
- Becker, H.A. (1959). "A study of diffusion in solids of arbitrary shape, with application to the drying of the wheat kernel"  
J.Appl.Polimer Sci., 1, 212.
- Berger, D. y Pei, D.C.T. (1973). "Drying of hygroscopic capillary porous solids. A theoretical approach"  
Int. J. Heat Mass Transfer, 13, 293.
- Bettelheim, F.A. y Volman, D.H. (1957). "Pectic substances-water. II. Thermodynamics of water vapor sorption"  
J. Polymer Sci., 24, 445.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lighfoot, E.N. (1963). "Transport Phenomena"  
John Wiley & Sons, N.Y.-London.- 3° ed., pág. 647.
- Boquet, R., Chirife, J. e Iglesias, H.A. (1978). "Equation

- for fitting water sorption isotherms of foods. II.  
Evaluation of various two-parameters models"  
J.Fd.Technol., 13, 319.
- Brown, G.G. (1955). "Operaciones básicas de la Ingeniería Química"  
Ed. Manuel Marín & Cía., pág. 226.
- Bruin, S. (1966). "Calculation of temperature and moisture  
distributions during contact drying of a sheet of  
moist material"  
Int.J.Heat & Mass Transfer, 12, 45.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. (1938). "Adsorption  
of gases in multimolecular layer"  
J.Am.Chem.Soc., 60, 309.
- Brunauer, S. (1943). "The adsorption of gases and vapours"  
University Press-Princeton.
- Bushuk, W. y Winkler, C.A. (1957). "Sorption of water vapor  
on wheat flour, starch and gluten"  
Cereal Chem., 34, 73.
- Cassie, B.D. (1945). "Multimolecular absorption"  
Trans. Faraday Soc., 41, 450.
- Chen, C.S. y Clayton, J.T. (1971). "The effect of temperature  
on sorption isotherms of biological materials"  
Trans. ASAE, 14, 927.
- Chirife, J. e Iglesias, H.A. (1983). "Consideraciones sobre la  
cinética de secado de granos y las humedades de equi-  
librio durante el almacenaje"  
Seminario de "Refrigeración como medio para disminuir

- las pérdidas post-cosecha", La Plata, Argentina.
- Chittenden, D.H. y Hustrulid, A. (1966). "Determining drying constants for shelled corn"  
Trans. ASAE, 9, (1), 52.
- Chung, D.S. y Pfoest, H.B. (1967). "Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products"  
Trans. ASAE, 10, (4), 552.
- Corrin, M.L. (1955). "Low pressure adsorption of heptane on ferric oxide"  
J.Phys.Chem., 59, 313.
- Crank, J. (1956). "The mathematics of diffusion"  
Oxford Press
- Day, D.L. y Nelson, G.L. (1965). "Desorption isotherms for wheat"  
Trans. ASAE, 8, (2), 293.
- Desikachar, H.S.R. y Subrahmanyam, V. (1961). "The formation of cracks in rice during wetting and its effect on the cooking characteristics of the cereal"  
Cereal Chem., 38, 356.
- Duckworth, R.B. (1972). "The properties of water around the surfaces of food colloids"  
Proc.Inst.Fd.Sci.Technol. (U.K.), 5, 60.
- Earle, P.E. y Ceaglske, N.H. (1949). "Factors causing the checking of macaroni"

- Cereal Chem., 26, 267.
- Everett, D.H. (1957). "Some developments in study of physical adsorption"  
Proc. Roy. Soc. (London), 143A, 38.
- Fan, L.T., Chung, D.S. y Shellenberger, J.A. (1961). "Diffusion coefficients of water in wheat kernels"  
Cereal Chem., 38, 540.
- Fan, L.T., Chung, D.S. y Shellenberger, J.A. (1963). "Diffusion of water in kernels of corn and sorghum"  
Cereal Chem., 40, 303.
- Fish, B.P. (1957). "Diffusion and equilibrium properties of water in starch"  
D.S.I.R. Tech. paper N° 5.
- Fish, B.P. (1958). "Diffusion and thermodynamics of water in potato starch gel". En "Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs"  
Society of Chemical Industry, London, pág. 143.
- Fortes, M., Okos, M.R. y Barret, J.R. (1981). "Heat and mass transfer analysis of intra-kernel wheat drying and rewetting"  
J.Agric. Engng. Res., 26, 109.
- Glasstone, S., Laidler, K.J. y Eyring, H. (1941). "The theory

of rate processes"

Mc Graw-Hill Co., pág. 364.

Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions"

J. Res. of the National Bureau of Standards - A  
Physics and Chemistry, 81A, (1), 80.

Gregg, S.J. y Jacobs, J. (1948). "An examination of the adsorption theory of Brunauer, Emmett and Teller and Brunauer, Deming, Deming and Teller"

Trans. Faraday Soc., 44, 574.

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. (1967). "Adsorption, surface area and porosity"

Academic Press, pág. 42.

Gorsh, G.M. y Milner, M. (1959). "Water penetration and internal cracking in tempered wheat grains"

Cereal Chem., 36, 260.

Halsey, G. (1948). "Physical adsorption on non-uniform surfaces"

J,Chem.Phys., 16, 931.

Harkins, W.D. y Jura, G. (1944). "A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid"

J.Am.Chem.Soc., 66, 1366.

Harmathy, T.Z. (1969). "Simultaneous moisture and heat

transfer in porous systems with particular reference to drying"

Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, (1), 92.

Hartley, G. y Crank, J. (1949). "Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes"

Trans. Faraday Soc., 45, 801.

Hayakawa, K. y Rossen, J.L. (1977). "Simultaneous heat and moisture transfer in capillary-porous material in a moderately large time range"

Lebensm.-Wiss.u-Technol., 10, (5), 273.

Haynes, B.C. (1961). "Vapor pressure determination of seed hygroscopicity"

Tech. Bull. 1229, ARS, USDA, Goverment print office, Washington, D.C.

Henderson, S.M. (1952). "A basic concept of equilibrium moisture"

Agric. Engng., 33, (1), 29.

Henderson, S.M. (1954). "The causes and characteristics of rice checking"

Rice J., 57, (5), 16.

Henderson, S.M. (1974). "Progress in developing the thin-layer drying equation"

- Trans. ASAE, 17, 1167.
- Henry, P.S.H. (1939). "Diffusion in absorbing media"  
Proc. Roy.Soc.London, 171A, 215.
- Hogan, J.T. y Karon, M.L. (1955). "Hygroscopic equilibria of  
rough rice at elevated temperatures"  
Agric. Fd. Chem., 3 (10), 855.
- Hougen, O.A. y col. (1940). "Limitations of diffusion  
equations in drying"  
Trans. AIChE, 36, (2), 183.
- Iglesias, H.A. (1975). "Isotermas de sorción de agua en re-  
molacha azucarera y análisis del fenómeno de sor-  
ción de agua en alimentos"  
Tesis, F.C.E.yN.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1976a). "Prediction of the  
effect of the temperature on water sorption isotherms  
of food materials"  
J.Fd. Technol., 11, 109.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1976b). "Isosteric heats of  
water vapor sorption on dehydrated foods. Part I.  
Analysis of the differential heats curves"  
Lebensm.wiss u.Technol., 9, 116.
- Isaacs, W.P. y Gaudy, A.F. (1968). "A method for determining

- constants of first order reactions from experimental data"  
Biotechnol. Bioengng., 10, 69.
- Jason, A. (1958). En "Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs"  
Society for Chemical Industry, New York, pág. 103.
- Jones, C.R. (1951). "Evaporation in low vacuum from warm granular material (wheat) during the falling rate period"  
J.Sci.Fd.Agric., 2, 565.
- Kemball, C. y Schreiner, G.D.L. (1950). "The determination of heat of adsorption by the Brunauer-Emmett-Teller single isotherm method"  
J.Am.Chem.Soc., 72, 5605.
- King, J. (1968). "Rates of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs"  
Fd. Technol., 22, 509.
- Kunze, O.R. y Hall, C.W. (1965). "Relative humidity changes that cause brown rice to crack"  
Trans. ASAE, 8, (3), 396.
- Kunze, O.R. y Hall, C.W. (1967). "Moisture adsorption characteristics of brown rice"  
Trans. ASAE, 10, (4), 448.
- Kunze, O.R. y Prasad, S. (1978). "Grain fissuring potential

///

- in harvesting and drying of rice"  
Trans. ASAE, 21, (2), 361.
- Kunze, O.R. (1979). "Fissuring of the rice grain after heated  
air drying"  
Trans. ASAE, 22, (5), 1197.
- Labuza, T.P. (1968). "Sorption phenomena in foods"  
Fd. Technol., 22, 263.
- Labuza, T.P., Acott, K., Tatini, S.R. y Lee, R.Y. (1976).  
"Water activity determination: a collaborative  
study of different methods"  
J.Fd.Sci., 41, 910.
- Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane  
surfaces of glass and mica and platinum"  
J.Am.Chem.Soc., 40, 1361.
- Luikov, A.V. (1966). "Heat and mass transfer in capillary-  
porous bodies"  
Pergamon Press, Oxford.
- Luikov, A.V. (1968). "Analitical heat diffusion theory"  
Academic Press.
- Oliver, B.M. (1983). "Inicios de la agricultura en la Penfn-  
sula Ibérica.  
Investigación y Ciencia, 78, 99.
- Oswin, C.R. (1946). "The kinetics of package life. III. The

isotherm"

J.Chem.Ind. (London), 64, 419.

Pabis, S. y Henderson, S.M. (1961). "Grain-drying theory: II. A critical analysis of the drying curve for shelled maize"

J.Agr.Eng.Res., 6, (4), 272.

Pauling, L. (1945). "The adsorption of water by proteins"

J.Am.Chem.Soc., 67, 555.

Pichler, H.J. (1957). "Sorpton isotherms for grain and rape"

J.Agric. Eng.Res., 2, 159.

Philip, J.R. (1955). "Numerical solution of equations of the diffusion type with diffusivity concentration-dependent"

Trans. Faraday Soc., 59, 885.

Piñaga, F., Carbonell, J.V. y Peña, J.L. (1982). "Deshidratación de alimentos por energía solar. II. Simulación experimental del secado de arroz cáscara"

Rev.Agroquím.Tecnol.Aliment., 22, (3), 395.

Rind, D. (1962). "The breakage of rice in milling: A review"

Trop. Agriculture, 39, (1), 19.

Roman, G.N., Urbicain, M.J. y Rotstein, E. (1982). "Moisture equilibrium in apples at several temperatures:

///

- experimental data and theoretical considerations"  
J.Fd.Sci., 47, 1484.
- Sharma, A.D., Kunze, O.R. y Tolley, H.D. (1982). "Rough rice  
drying as a two-compartment model"  
Trans. ASAE, 25, (1), 221.
- Sharma, A.D. y Kunze, O.R. (1982). "Postdrying fissure  
developments in rough rice"  
Trans. ASAE, 25, (2), 465.
- Sherwood, T.K. (1929a). "The drying of solids-I"  
I&EC, 21, 12.
- Sherwood, T.K. (1929b). "The drying of solids-II"  
I&EC, 21, 976.
- Sherwood, T.K. (1930). "The drying of solids-III"  
I&EC, 22, 132.
- Sherwood, T.K. (1932). "The drying of solids-IV"  
I&EC, 24, 307.
- Sherwood, T.K. (1934). "The drying of solids-VII"  
I&EC, 26, 1096.
- Smith, S.E. (1947). "The sorption of water vapor by high  
polymers"  
J.Am.Chem.Soc., 69, 646.
- Steele, W.A. (1967). "The physical adsorption of gases on

- solids"  
Adv.Colloid Interfase Sci., 1, (3), 78.
- Steffe, J.F. y Singh, R.P. (1980). "Diffusivity of starchy endosperm and bran of fresh and rewetted rice"  
J.Fd.Sci., 45, 356.
- Suárez, C., Viollaz, P.E. y Chirife, J. (1980). "Diffusional analysis of air drying of grain sorghum"  
J.Fd.Technol., 15, 523.
- Thomas, J.M. y Thomas, W.J. (1967). "Introduction to the principles of heterogeneous catalysis"  
Academic Press, London-N.York, pág. 42.
- Topolanski, E. (1975). "El arroz: su cultivo y producción"  
Editorial Hemisferio sur.
- Vaccarezza, L.M., Lombardi, J.L. y Chirife, J. (1974). "Heat transfer effects on drying rate of food dehydration"  
Can.J.Chem.Engng., 52, 576.
- Van Arsdel, W.B. (1947). "Approximate diffusion calculations for the falling-rate phase of drying"  
Chem. Eng. Prog., 43, 13.
- Veverka, V. (1981). "Theorem for the local volume average of a gradient revised"  
Chem. Eng. Sci., 36, 833.

- Whitney, J.D. y Porterfield, J.C. (1968). "Moisture movement in a porous hygroscopic solid"  
Trans. ASAE., 11, 716.
- Whitaker, S. (1977). "Toward a diffusion theory of drying"  
Ind.Engng.Chem.Fund., 16, (4), 408.
- Young, J.H. y Whitaker, T.B. (1971). "Numerical analysis of vapor diffusion in a porous composite sphere with concentric shells"  
Trans. ASAE, 14, (6), 1051.
- Yúfera, E.P. y Barber, S. (1976). "Química y tecnología del arroz"  
Investigación y Ciencia, 2, 157.
- Zuritz, C., Singh, R.P., Moini, S.M. y Henderson, S.M. (1979). "Desorption isotherms of rough rice from 10°C to 40°C"  
Trans. ASAE, 22, (2), 443.