

Tesis de Posgrado

Determinación de las isoterms de sorción de agua en híbridos y variedades nacionales de girasol y soja con referencia a la prevención del desarrollo de hongos durante el almacenamiento

Pollio, María Lucía

1985

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pollio, María Lucía. (1985). Determinación de las isoterms de sorción de agua en híbridos y variedades nacionales de girasol y soja con referencia a la prevención del desarrollo de hongos durante el almacenamiento. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1924_Pollio.pdf

Cita tipo Chicago:

Pollio, María Lucía. "Determinación de las isoterms de sorción de agua en híbridos y variedades nacionales de girasol y soja con referencia a la prevención del desarrollo de hongos durante el almacenamiento". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1985.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1924_Pollio.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

"DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA EN
HIBRIDOS Y VARIEDADES NACIONALES DE GIRASOL Y SOJA CON
REFERENCIA A LA PREVENCION DEL DESARROLLO DE HONGOS
DURANTE EL ALMACENAMIENTO"

Tesis presentada por
María Lucía Pollio
para optar al título de
Doctora en Química
Director de tesis:
Dr. Jorge Chirife

-1985-

1924

1924
E 2

AGRADECIMIENTOS

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

A la Dra. Silvia L. Resnik por su colaboración en la discusión de los resultados encontrados durante el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Dora Kitic por la colaboración prestada durante todas las etapas de este trabajo.

A la Secretaría de Ciencia y Técnica (Programa Nacional de Tecnología de Alimentos) y a la Fundación CARGILL por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

A Vaisala Sudamericana SA por la donación del higrometro eléctrico y a MERCK ARGENTINA SAIC por la donación de las drogas utilizadas.

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

Este trabajo se realizó en las dependencias del Departamento de Industrias (PROIPA-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

A mis padres

INDICE

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades	1
1.2. Agentes que afectan la calidad de granos y semillas	7
1.3. Factores que condicionan el crecimiento de hongos	11
1.4. Teoría de la sorción de agua en granos	16

2. OBJETIVOS 25

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. DETERMINACION DE HUMEDAD	27
3.1.1. Materiales y equipos	27
3.1.2. Preparación de las muestras	28
3.1.3. Procedimiento	28
3.1.4. Métodos	29
3.1.5. Comparación de métodos de determinación de humedad	30
3.2. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE AGUA DE SOLUCIONES SALINAS SATURADAS	36
3.2.1. Equipo utilizado	36

3.2.2. Método empleado	37
3.2.3. Procedimiento	37
3.3. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA	39
3.3.1. Material utilizado	39
3.3.1.1. Girasol	39
3.3.1.2. Soja	39
3.3.2. Método empleado	41
3.3.3. Preparación de las muestras	44
3.3.4. Determinacion del error experimental en la medición de humedades de equilibrio	45
3.4. ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE ADSORCION DE AGUA	48
3.4.1. Material utilizado	48
3.4.2. Procedimiento	48
4. RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1. DETERMINACION DE HUMEDAD	51
4.1.1. Girasol	51
4.1.1.1. Determinación de humedad en función del método y tiempo de secado utilizado	51
4.1.1.2. Comparación de los diversos métodos de determinación de humedad	60

4.1.2. Soja	63
4.1.2.1. Determinación de humedad en función del método y tiempo de secado utilizado	63
4.1.2.2. Comparación de los diversos métodos de determinación de humedad	69
4.2. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE AGUA DE SOLUCIONES SALINAS SATURADAS	72
4.2.1. Valores de actividad de agua utilizados como referencia	73
4.2.2. Estudio del higrómetro utilizado	79
4.2.2.1. Tiempo de equilibrio	79
4.2.2.2. Respuesta del sensor	82
4.2.2.3. Repetibilidad	83
4.2.3. Medición de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas	85
4.2.4. Predicción de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas	88
4.2.5. Comparación entre los valores medidos y predichos de la actividad de agua	97
4.3. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA	100
4.3.1. Girasol	100

4.3.1.1.	Isotermas de sorción de agua a 25°C	103
4.3.1.1.1.	Adsorción	103
4.3.1.1.2.	Desorción	120
4.3.1.2.	Descripción matemática de las isotermas de sorción de agua	126
4.3.1.3.	Generalización de las isotermas de sorción de agua	152
4.3.1.4.	Influencia de la temperatura	154
4.3.1.5.	Relación entre el contenido de aceite y la humedad adecuada para el almacenamiento	162
4.3.2.	Soja	166
4.3.2.1.	Isotermas de adsorción a 25°C	166
4.3.2.2.	Descripción matemática de las isotermas de sorción de agua	170
4.3.2.3.	Influencia de la temperatura	173
4.3.2.4.	Relación entre el contenido de aceite y la humedad adecuada para el almacenamiento	175
4.3.3.	Comparación de las isotermas de adsorción de diversas oleaginosas	179

4.4. ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE ADSORCION DE AGUA	183
5. CONCLUSIONES	196
APENDICE A	203
BIBLIOGRAFIA	205

I. INTRODUCCION

I.1. Generalidades

El cultivo de las plantas oleaginosas tomó incremento en nuestro país a raíz de la evolución del mercado interno de aceites comestibles. La desvalorización del signo monetario, como consecuencia de la crisis mundial de los años 1929 y siguientes, originó la consiguiente alza de precios de los artículos importados y entre éstos los aceites comestibles oriundos del Mediterráneo que representaban un renglón de importancia en las importaciones del país. Las dificultades de exportación de Italia originadas por la guerra en Etiopía y la guerra civil española acentuaron aún más la carestía del aceite de oliva, consumido por la mayoría de la población hasta ese momento. El estallido, en 1939, de la segunda guerra mundial, con la paralización completa de las exportaciones italianas creó condiciones favorables para la evolución de la industria nacional de aceites.

El girasol (Helianthus annuus (L.)) se conocía en la Argentina desde el siglo XIX traído por inmigrantes de Europa Oriental, quienes lo sembraron para consumo directo y alimentación de las aves. No obstante, hasta 1930, su producción no era masiva, pero la necesidad de contar con materia prima para la incipiente industria aceitera hizo que este cultivo sufriera una expansión extraordinaria, desplazando al maní, que hasta comienzo de siglo era el único cultivo oleaginoso

de importancia en el país. Este hecho se debió a que el girasol es una planta que se adapta perfectamente a diferentes condiciones de suelos, climas, altitudes y latitudes, lo que hace que su cultivo sea posible en una ancha franja que en sentido Norte-Sur se extiende a lo largo de nuestro territorio. Por lo tanto, esta oleaginosa se constituyó entonces y se mantiene desde hace más de treinta años, como materia prima de una importante industria dedicada a la extracción de su aceite comestible.

En la década de 1930 y aún en los primeros ocho o diez años de la post-guerra, contaba mucho más el aceite que la harina o expeller y en una situación del mercado de esas características, el girasol respondía relativamente bien a tales requerimientos. A partir de ese momento se produce una demanda de dichos subproductos originada por la creciente producción animal en los países del oeste de Europa y Japón debido a la utilización de los mismos en la formulación de alimentos balanceados para ganado y aves de corral. Además el crecimiento de la población mundial crea la necesidad de contar con proteínas de buena calidad y bajo costo lo que hace que se comiencen a usar proteínas de origen vegetal como aditivos o sustitutos de las de origen animal. La soja (Glycine max (L.), Merrill) entre las proteínas vegetales, es la que ha tenido mayor éxito a nivel mundial por su gran valor nutritivo y las múltiples formas en que puede ser preparada. En la Argentina, el cultivo de la soja comienza a principios de siglo, pero es recién en la década del 70 dónde se

produce su expansión sostenida y espectacular, que la convierte en el presente en el primer cultivo oleaginoso del país, con 2.600.000 hectáreas sembradas en la campaña 1983/84 frente a 2.131.000 hectáreas para girasol (Bolsa de Cereales de Buenos Aires, 1984). En la Tabla I, se muestra el área sembrada y la producción de las principales oleaginosas cultivadas en el país.

El girasol y la soja constituyen, actualmente, una importante fuente de divisas para nuestro país, si bien la situación es distinta para ambas. El girasol sigue destinándose fundamentalmente para la producción de aceite comestible para consumo interno, exportándose el excedente del mismo y la casi totalidad de los subproductos (pellets, expellers y tortas) originados en la industria aceitera. La soja, si bien parte es destinada para la obtención de aceite, exportándose sus subproductos (pellets y harina), también se comercializa como semilla entera. En la Figura 1 se muestra la evolución histórica de las exportaciones para los granos y semillas de las oleaginosas más importantes, así como también de sus subproductos. Los principales adquirientes de estos productos son Holanda, Bélgica, la Unión Soviética y Dinamarca.

Por otra parte, desde el descubrimiento de las aflatoxinas, en 1960, la contaminación fúngica de los alimentos cobró una nueva dimensión. Las micotoxinas, metabolitos tóxicos producidos por ciertas especies de hongos, son contaminantes riesgosos para la salud humana y animal. El recono-

///

Tabla 1: Área sembrada y producción de los principales cultivos oleaginosos del país. Evolución histórica.

<u>Campaña</u>		<u>Girasol</u>	<u>Lino</u>	<u>Maíz</u>	<u>Soja</u>
1979/80	(a)	2.000,0	1.070,0	286,6	2.100,0
	(b)	1.650,0	743,0	206,0	3.500,0
1980/81	(a)	1.390,0	780,0	201,3	1.925,0
	(b)	1.260,0	585,0	170,0	3.770,0
1981/82	(a)	1.733,0	851,0	180,0	2.040,0
	(b)	1.980,0	600,0	205,0	4.150,0
1982/83	(a)	1.930,0	910,0	125,1	2.362,0
	(b)	2.400,0	730,0	160,0	4.000,0
1983/84	(a)	2.131,0	810,0	157,0	2.600,0
	(b)	2.200,0	660,0	215,7	6.000,0

(a) área sembrada (miles de hectáreas)

(b) producción (miles de toneladas)

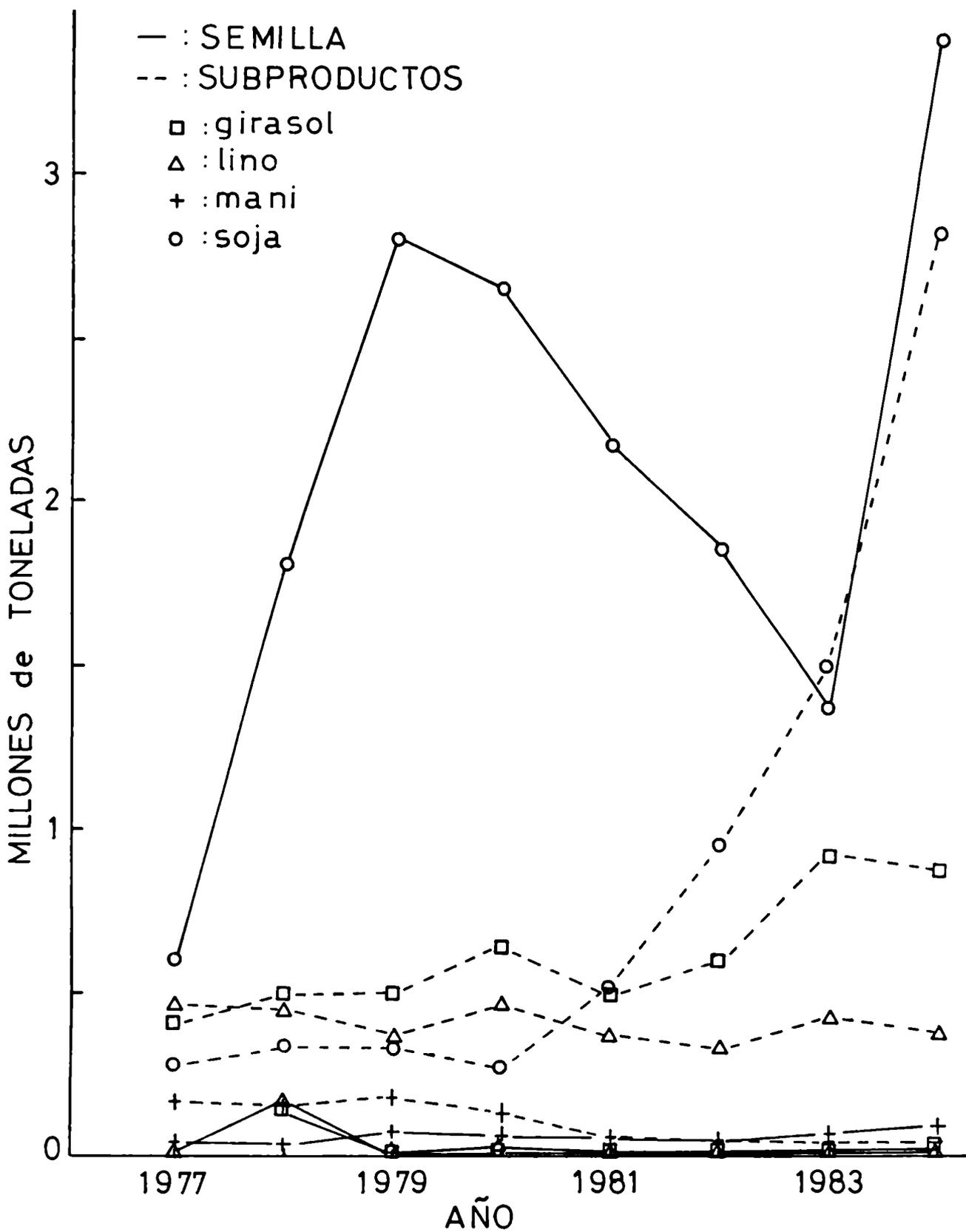


Figura 1: Evolución histórica de las exportaciones de oleaginosas y subproductos.

cimiento de que alguna de estas sustancias, como la aflatoxina B₁, presentan un alto poder cancerígeno, ha generado la implementación, en varios países, de programas de vigilancia y control. Las regulaciones respecto a la presencia de micotoxinas son cada vez más estrictas lo cual afecta las economías regionales de los países productores y exportadores de alimentos, como la Argentina.

Los alimentos en los que se requiere el análisis de micotoxinas para su exportación son principalmente maíz, trigo y soja y aisladamente sorgo y pellets de girasol (Varsavsky y col., 1985). Los países anteriormente mencionados exigen un contenido máximo de aflatoxinas en dichos productos, por lo que se hace indispensable el estudio de las condiciones óptimas que permitan mantener a los alimentos protegidos de estas contaminaciones.

1.2. Agentes que afectan la calidad de granos y semillas

Existen cuatro tipos de plagas que individualmente o en conjunto, pueden causar pérdidas, en muchos casos considerables, a los granos y semillas, tanto en el campo como en el almacenamiento y transporte, hasta su utilización final (GeneI, 1966). Estas plagas son los ácaros e insectos, los microorganismos (principalmente hongos y bacterias), los roedores y los pájaros, en el campo, antes de la cosecha, aunque también pueden ocasionar daño en almacenes donde tengan libre acceso.

Los insectos, ácaros y microorganismos, cuando por el diseño del silo o medidas de prevención se evita el ataque por roedores, son los seres vivientes que más pueden afectar un almacenamiento correcto. Sin embargo, entre los agentes causantes del deterioro de granos almacenados, los mohos son los organismos de mayor exigencia, pues crecen en condiciones más desfavorables que los insectos y los ácaros (por ejemplo lo hacen a menor humedad y temperatura).

En relación al deterioro de cereales y oleaginosas producidos por hongos, Christensen y Kaufmann (1969) diferenciaron la acción de los "hongos de campo" y los "hongos de almacenamiento". Los primeros requieren un alto contenido acuoso para su desarrollo, aproximadamente el mismo que requiere la semilla para germinar y en general, no son la causa del deterioro de los granos durante el almacenamiento ya que las cosechas

nunca se almacenan a niveles tan altos de humedad.

Los hongos responsables del deterioro durante el almacenamiento, son un grupo de mohos adaptados al crecimiento en condiciones de bajo contenido de agua (Christensen, 1978). A pesar de comprender diversos grupos taxonómicos, desde el punto de vista ecológico, se asemejan en su capacidad de crecer en sustratos con agua libre muy limitada.

Los hongos de almacenamiento comprenden algunas especies de Aspergillus, algunas de Penicillium, Wallemia sebi y algunas especies aún no identificadas de Fungi imperfecti. La mayor importancia de este grupo de hongos reside en el deterioro de las cosechas que se almacenan en forma inadecuada. Tanto en granos como en semillas pueden producir diferentes alteraciones como disminución del poder germinativo, marchitamiento o ardido, calentamiento, ennegrecimiento o manchado, enmohecimiento, aglutinación y podredumbre total. Además los hongos que atacan los granos producen olores y sabores característicos. Este problema es mayor en aquellos granos que poseen un alto contenido de aceite, ya que en este caso particular producen rancidez de la materia grasa. Este deterioro es de particular importancia en la producción de aceites para uso comestible, pues persiste a través de los distintos procesos a los que se somete la materia prima.

Por otra parte, algunos de los hongos que invaden los granos, producen sustancias de efectos tóxicos cuando son ingeridas con los alimentos, tanto por el hombre como por los

animales, como ya se ejemplificó con la aflatoxina B₁. La presencia de micotoxinas es un problema de carácter ineludible ya que los alimentos y las materias primas están universalmente expuestas a ser invadidas por los mohos (Christensen, 1972).

Las propiedades químicas y biológicas de estas sustancias varían ampliamente y causan diversidad de efectos fisiológicos y patológicos en el hombre y animales domésticos. Desde el punto de vista toxicológico las aflatoxinas son las que se consideran hasta el momento las de mayor riesgo. Algunos trabajos realizados en la Argentina sobre incidencia de aflatoxinas en girasol (Mujica y Bracalenti, 1978; Dalcero y col., 1981; Chulze y col., 1985; Varsavsky y col., 1983) revelan que el mismo resulta ser un sustrato susceptible de contaminación con aflatoxinas. Recientemente se encontró que las semillas de girasol producidas en la provincia de Córdoba poseían una contaminación del orden de 20 a 300 µg/kg, de aflatoxinas, cantidad ésta muy superior a los límites permitidos por la mayoría de los países importadores, que es del orden de 20 µg/kg (IV Congreso Argentino de Microbiología).

En cuanto a soja existen muy pocos trabajos realizados en el país sobre incidencia de aflatoxinas (Bonera y col., 1982; Fernández Pinto y Vaamonde, 1984; Etcheverry y col., 1984). La soja posee ciertas características que podrían conferirle cierta resistencia a la contaminación, como bajo contenido de humedad en el momento de la cosecha, desarrollo de las semillas con un tegumento bien adherido dentro de una vaina cerrada y carencia de algunos elementos esenciales para la biosíntesis

de las toxinas, como el zinc, que se encuentra complejado con el ácido fítico (Varsavsky y col., 1985). Los datos de otros países mostraron que la incidencia de aflatoxinas y otras micotoxinas en soja era menor que en otros productos vegetales, sin embargo estudios recientes realizados en Estados Unidos, revelaron que si la cosecha se realiza en forma desfavorable hay una muy alta contaminación por aflatoxinas en semillas de soja.

En nuestro país, la soja es un cultivo en expansión. Hay una tendencia a la cosecha anticipada con lo cual las semillas son sometidas a secado que, si se realiza en forma inadecuada, produce un descascarado del grano que lo hace más susceptible al ataque por agentes contaminantes. Además se utilizan períodos de almacenamiento más largos, lo que hace que se incremente la posibilidad de desarrollo de hongos toxigénicos.

1.3. Factores que condicionan el crecimiento de hongos

Como cualquier otra forma de vida, los hongos necesitan para su desarrollo nutrientes, agua, temperatura favorable, atmósfera adecuada y tiempo (Christensen, 1978).

La temperatura afecta las reacciones complejas que involucran el crecimiento microbiano y la producción de metabolitos tóxicos. Para cada microorganismo hay una temperatura mínima por debajo de la cual no se produce crecimiento, una temperatura óptima en la que el crecimiento es más rápido y una temperatura máxima por encima de la cual no es posible el crecimiento. Los llamados microorganismos psicrófilos tienen una temperatura de crecimiento máximo por debajo de 20°C. Los mesófilos entre 30° y 35°C y los termófilos por encima de 50°C. Existen excepciones a estos tres grupos; por ejemplo, microorganismos que crecen exclusivamente en el rango de 20° a 30°C, pero se puede afirmar que la mayoría encuadra en alguno de estos modelos de comportamiento. Muchos hongos de almacenamiento tienen una temperatura mínima de crecimiento de 0° a 5°C, óptima de 25° a 30°C y máxima de 40° a 45°C (Christensen, 1978). Se deduce, entonces, que una de las formas de prevenir el desarrollo de hongos durante el almacenamiento de granos y semillas, sería almacenarlos a temperaturas reducidas ya que entre 0° y 5°C la velocidad de crecimiento es mínima. Sin embargo, desde el punto de vista económico es prácticamente imposible almacenar grandes volúmenes a temperaturas tan bajas (cerca-nas a 0°C).

En los estudios de estabilidad microbiana de alimentos han sido usados criterios relacionados con el agua que incluyen: contenido de agua, concentración de solutos, humedad relativa de equilibrio, presión osmótica y actividad de agua (a_w). De todos estos parámetros quien mejor explica los requerimientos de agua para el desarrollo microbiano es la a_w (Scott, 1957). La a_w se define como el cociente de fugacidades del agua en el alimento referida a la del agua pura a la misma temperatura. En condiciones normales de presión y temperatura la fugacidad se aproxima a la presión parcial de vapor

$$a_w = \frac{P_w}{p_w^o}$$

donde: P_w = presión de vapor de agua en el alimento
 p_w^o = presión de vapor de agua a la misma temperatura

La a_w está relacionada con la humedad relativa de equilibrio (HRE) a través de la siguiente ecuación:

$$a_w = \frac{\text{HRE}}{100}$$

dónde la HRE se refiere a la atmósfera en equilibrio con el alimento.

A veces, el agua presente en el alimento no está en equilibrio con el vapor de agua de la atmósfera circundante, así el agua libre puede cambiar en el alimento con el tiempo, afectando de diversa manera la estabilidad microbiana de los mismos. Esto tiene importancia relevante en el almacenamiento.

La a_w influye en todas las etapas del crecimiento y desarrollo microbiano, desde la germinación de esporas hasta la multiplicación y actividad metabólica (incluyendo la eventual producción de toxinas). En granos almacenados, los microorganismos deben adecuarse a distintos factores, por ejemplo, pH, temperatura, humedad relativa, presencia o ausencia de oxígeno, tratamientos antifúngicos y otros que interactuando con la a_w , determinan la mayor o menor proliferación de microorganismos.

La mayoría de los hongos comunes en alimentos, crecen a valores altos de a_w y sólo algunos lo hacen a valores relativamente bajos. La mayoría de los hongos presentan una a_w limitante entre 0,80 y 0,95. Pitt (1975), estudió más de cuarenta especies de hongos xerofílicos que son aquellos capaces de crecer por debajo de 0,85 y encontró varios que son capaces de crecer a valores tan bajos de a_w como 0,70 y aún menores. En la Tabla 2 se pueden observar los valores mínimos de a_w para el crecimiento de los hongos más comunmente encontrados durante el almacenamiento de granos.

Para mantener, entonces, un determinado producto en condiciones estables, la a_w y la temperatura son factores críticos en todas las etapas, desde la cosecha hasta el alimento ya terminado, pero especialmente durante el almacenaje. Existe un

///

Tabla 2: Hongos comúnmente encontrados durante el almacenamiento de granos y semillas (26°-30°C) y a a_w mínimo de crecimiento.

Aspergillus halophilicus	0,68
Aspergillus restrictus	0,70
Wallemia sebi	0,70
Aspergillus glaucus	0,73
Aspergillus candidus	0,80
Aspergillus ochraceus	0,80
Aspergillus flavus	0,85
Penicillium, según especie	0,80-0,90

efecto combinado entre la temperatura y la a_w ; una disminución en la a_w y una temperatura desfavorable impide la colonización temprana por el hongo retrasando así su crecimiento y la subsecuente producción de micotoxinas. En cambio, si las condiciones son las apropiadas para la germinación de las esporas y el crecimiento, ocurrirá daño por desarrollo de hongos y será factible la producción de micotoxinas.

A las temperaturas a las que normalmente se almacenan los granos en la República Argentina es necesario establecer los límites de a_w , para que durante el período en el cual los materiales estén almacenados no se produzca desarrollo fúngico. Sin embargo, el parámetro que actualmente se tiene en cuenta no es la a_w sino el contenido de humedad, que a los efectos prácticos es más fácil de determinar. Para establecer, entonces, límites de humedad en función de la a_w y la temperatura es necesario el conocimiento de las isotermas de sorción de agua de los alimentos, ya que son las que vinculan, precisamente, contenido de agua con a_w a una temperatura dada.

1.4. Teoría de la sorción de agua en granos

La sorción de agua en alimentos es un fenómeno complejo que posee características propias intrínsecas a la naturaleza de los mismos. Los materiales biológicos difieren en su comportamiento frente a la adsorción respecto a los sistemas teóricos clásicos en tres aspectos fundamentales: a) el proceso de sorción no está necesariamente restringido a la formación de una capa de sorbato (agua); b) el proceso de sorción frecuentemente involucra adsorción superficial y adsorción interna y c) el sorbente (material) es heterogéneo en cuanto a la variabilidad que existe entre los sitios activos para la adsorción. Los principales constituyentes de los granos son biopolímeros tales como almidón, proteína y celulosa los cuales sufren cambios en su constitución, dimensión y otras propiedades como consecuencia de la sorción de agua; estos cambios dificultan enormemente la interpretación teórica del fenómeno.

La isoterma de sorción de agua de un alimento representa las propiedades higroscópicas integradas de numerosos constituyentes, cuyas propiedades de sorción pueden cambiar como consecuencia de interacciones físicas y/o químicas inducidas por calentamiento u otros pretratamientos (Iglesias y Chirife, 1976a; Chirife e Iglesias, 1978). En el área de la tecnología de alimentos es de gran importancia contar con ecuaciones que permitan la descripción matemática de las isotermas de sorción de agua de los alimentos ya que las mismas permiten predecir tiempos de secado, vida útil de productos deshidratados y envasados, condi-

ciones de estabilidad, etc.. Por este motivo se han utilizado numerosas ecuaciones para describir el fenómeno de sorción, sobre la base de modelos de sorción física de gases en sólidos inorgánicos. Langmuir (1918) postuló una ecuación para describir la adsorción polimolecular sobre la base de que la adsorción está confinada a sitios definidos en la superficie adsorbente y que la misma está limitada a una sola capa. La ecuación de Langmuir se puede escribir como:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c_L a_w}{1 + c_L}$$

donde: W = contenido de agua en base seca

W_m = contenido de agua cuando todos los sitios activos tienen una molécula de agua adsorbida (valor de monocapa)

a_w = actividad de agua

c_L = constante de Langmuir que depende de la naturaleza de la interacción entre el adsorbato y el sorbente y de la temperatura.

En alimentos, la cantidad de agua que se puede adsorber es mayor que la que corresponde a la monocapa, por lo que esta ecuación no tiene aplicación práctica.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller, postularon su célebre

modelo para explicar el fenómeno de sorción de agua en el que se asume que las superficies internas del material biológico pueden considerarse como formadas por un arreglo de sitios de sorción específicos cada uno de los cuales es capaz de adsorber más de una molécula de agua en forma concatenada. La ecuación de estos autores, conocida como ecuación BET es la siguiente:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c_B a_w}{(1-a_w)(1-a_w+c_B a_w)}$$

La constante c_B está relacionada con la entalpía de sorción de las moléculas sorbidas en la primera capa (H_1) y es igual a:

$$c_B = \frac{j_1}{j_L} \exp \left(\frac{H_1 - H_L}{RT} \right)$$

donde: H_L es la entalpía de condensación del agua y el cociente j_1/j_L es usualmente considerado igual a 1.

La ecuación BET se puede reescribir como:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c_L a_w}{1 + c_L a_w} + \frac{a_w}{1 - a_w} \quad (a)$$

donde: $c_L = c_B - 1$

Escrita de esta forma la ecuación BET describe la adsorción como la suma de dos términos: el primero tiene la misma forma que la ecuación de Langmuir (1918) más un término adicional que corresponde a la formación de multicapas.

Básicamente el modelo de sorción de BET es simple: "pilas" perpendiculares de moléculas adsorbidas en sitios idénticos que son independientes unos de otros, en equilibrio dinámico con un gas ideal. La teoría BET ha sido severamente criticada, pero, en general, se puede considerar como un compromiso útil entre la teoría y la práctica. La ecuación BET ha sido extensamente utilizada para interpretar la sorción de agua en biopolímeros (Van der Berg, 1981) y describe razonablemente bien la parte inferior de la isoterma ($a_w \leq 0,40$) de numerosos biopolímeros puros, cereales y oleaginosas. Sin embargo, en casi todos los casos, la humedad de equilibrio experimental a a_w mayores que 0,40 es menor que la predicha por esta teoría. No obstante esta desventaja, el modelo de estos autores provee información acerca del fenómeno de sorción localizada siendo difícil de mejorar sin perder simplicidad, lo cual constituye uno de sus mayores atractivos.

Anderson (1946), observó que la ecuación BET se podía usar hasta $a_w \cong 0,70$ si se multiplicaba la a_w por otra constante, menor que la unidad, obteniendo la siguiente ecuación:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{c_B K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + c_B K a_w)}$$

///

donde: $K = \exp (H_d/RT)$, siendo $H_d = H_2 - H_L$, donde H_2 es la entalpía molar de sorción de la segunda y siguientes moléculas y H_L la entalpía de condensación del agua pura. De Boer (1953) y Guggenheim (1966) interpretaron teóricamente la ecuación propuesta por Anderson (1946) con lo cual la ecuación resultante, conocida como ecuación GAB, se puede reescribir como:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{(c_G - 1) K a_w}{1 + (c_G - 1) K a_w} + \frac{K a_w}{1 - K a_w} \quad (b)$$

Si se compara esta expresión con la ecuación (a) se infiere que ahora la constante de Langmuir (c_L) es igual a $(c_G - 1)K$. El segundo término de la ecuación (b) representa tal como en la expresión (a) la formación de multicapas.

Las constantes c_G y K tienen las siguientes expresiones:

$c_G(T) = c'_G \exp (H_1 - H_m)/(RT)$, siendo c'_G =constante; H_1 =calor total de sorción de la primera capa y H_m =calor total de sorción en multicapa, el cual difiere del calor de condensación del agua pura.

$K(T) = K' \exp (H_L - H_m)/(RT)$, siendo H_L el calor de condensación del agua pura y $K' =$ constante.

Esta ecuación se puede considerar como una extensión de la ecuación BET, en la cual las tres constantes dependen de las

///

características del producto y de la temperatura y deben ser determinadas a partir de los datos experimentales de sorción de agua, es decir que es necesario contar con la isoterma de sorción de agua del material en todo el rango de a_w .

Existen, además, en literatura numerosas ecuaciones basadas en mecanismos combinados, para describir las isotermas de sorción de agua de polímeros con grupos polares. Hailwood y Horrobin (1946) postularon que el agua adsorbida existe en dos estados independientes llamados: i) "hidratos" de orden distinto con unidades definidas de la molécula de polímero y ii) agua en una "solución simple" entre las moléculas del polímero. Se asume, también, que los hidratos son independientes, lo cual es equivalente a las suposiciones de Langmuir (1918) y BET (1938) en cuanto a desprestigiar las interacciones laterales. La ecuación propuesta por estos autores es:

$$C(w) = \frac{K a_w}{1 - k a_w} + \frac{k a_w K_1 + a (k a_w)^2 K_1 K_2 + \dots}{1 + k a_w K_1 + (k a_w)^2 K_1 K_2 + \dots} \quad (c)$$

donde: $C(w)$ es la concentración de moléculas de agua por mol de polímero, k = constante que relaciona la a_w de la fase sólida y de la fase vapor y K_1, K_2 , etc. son las constantes de equilibrio para la formación de hidratos.

///

Posteriormente Hailwood y Horrobin (1946) restringieron el modelo de sorción solamente a la sorción de monohidratos, con lo cual el segundo término de la ecuación (c) se reduce a la expresión equivalente a la de Langmuir (1918). La ecuación (c) se puede reescribir como:

$$\frac{W M_p}{M_w} = \frac{K_l k a_w}{1 + k K_l a_w} + \frac{k a_w}{1 - k a_w}$$

donde: M_p es el peso molecular del polímero y M_w es el peso molecular del agua.

Esta expresión es matemáticamente idéntica a la del modelo GAB (ecuación(b)) tal como fue demostrado por Boquet y col.(1980). Boquet y col.(1979) demostraron que la ecuación de Hailwood y Horrobin (1946) permite una excelente descripción matemática de las isothermas de sorción de agua de granos, proteínas y almidón en todo el rango de a_w de interés práctico. Posteriormente, Ferro Fontán y col. (1982) realizaron un análisis teórico de la ecuación de Hailwood y Horrobin (1946) explorando la validez del modelo físico sobre el cual se desarrolló y la aplicabilidad del mismo para interpretar la sorción de agua en alimentos. A través de un desarrollo matemático basado en una suposición cinética, estos autores reescribieron la ecuación de Hailwood y Horrobin (1946) en la siguiente forma:

$$\frac{a_w M_a}{M_s} = \frac{l}{g(k + 1)} (g - a_w) (a_w + g K) \quad (d)$$

donde: M_a = peso molecular del agua

M_s = peso molecular promedio de una unidad polar

g = coeficiente que tiene en cuenta el hecho de que el agua en el sólido no es "agua líquida normal" sino que está algo asociada con el sustrato

$k = a/b$, siendo a y b parámetros

Ferro Fontán y col. (1982) denominaron a la ecuación (d) la forma "parabólica" de la ecuación de Hailwood y Horrobin (1946). Si se representa a_w/m versus a_w se obtiene un máximo para una $a_w = \frac{1}{2} g (1-k)$, que es del orden de 0,66 para proteína de pescado y de 0,60 para colágeno. A la izquierda del máximo a_w/m es una función ascendente de la a_w y a la derecha descendente. Si bien la ecuación de Hailwood y Horrobin (1946) o la derivada del modelo GAB permiten tanto la interpretación teórica como la descripción matemática de las isotermas de sorción de agua de granos y otros materiales en todo el rango de a_w (0,10-0,90) en el presente trabajo no fue posible el ajuste de los datos experimentales de sorción de agua de girasol y soja por medio de

ellas ya que se trabajó en el rango de a_w comprendido entre 0,58 y 0,92. lo cual aportaría datos para una sola zona (a la derecha del máximo). En este trabajo no se determinaron humedades de equilibrio a a_w menores que 0,58 ya que desde el punto de vista del mismo (inhibición del desarrollo de hongos toxigénicos durante el almacenamiento) solo interesa el conocimiento de las isotermas de sorción de agua en el rango comprendido entre 0,58 y 0,92.

2. OBJETIVOS

La finalidad fundamental de este trabajo es la determinación de las isoterms de sorción de agua de los híbridos y variedades comerciales más importantes de girasol y soja cultivados en la Argentina con el objeto de establecer pautas sobre condiciones óptimas de almacenamiento de los mismos para impedir el desarrollo de hongos, particularmente aquellos que son toxicogénicos.

Para la determinación de las isoterms de sorción de agua es necesario el conocimiento exacto de dos parámetros: la actividad de agua (a_w) de las soluciones salinas saturadas usadas para mantener ambientes de humedad relativa constante y la humedad de las muestras. Desde el punto de vista del almacenamiento, la velocidad de adsorción de agua de los diferentes híbridos o variedades es también un parámetro importante para predecir la estabilidad de los mismos ya que permite conocer cómo van a evolucionar los granos y semillas almacenados frente a cambios en la humedad relativa ambiente.

En consecuencia, el presente trabajo comprende los siguientes aspectos:

- a) estudio de diversos métodos de determinación de humedad de girasol y soja.
- b) determinación de la a_w de las soluciones salinas saturadas utilizadas como standards a 15° y 35°C.

///

- c) determinación de las isoterms de adsorción a 15°, 25° y 35°C y desorción a 25°C de híbridos de girasol y variedades de soja de interés nacional.
- d) determinación de la cinética de adsorción de agua de los granos de girasol y de las semillas de soja.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. DETERMINACION DE HUMEDAD

Se entiende por humedad el contenido de agua (y también algunas materias volátiles) que se pierde por el calentamiento del material en condiciones especificadas de temperatura y tiempo.

3.1.1. Materiales y equipos

Las muestras de girasol y soja utilizadas en estos ensayos fueron suministradas por CARGILL S.A.C.I. (9 de Julio, Provincia de Buenos Aires). Las de girasol correspondían a híbridos S400 y S405, cuyos contenidos de aceite eran de 31,13% y 43,3% en base seca (b.s.), respectivamente. La partida de soja utilizada en estos ensayos era de la variedad Lee con un contenido de aceite del 18% (b.s.).

El aceite de girasol crudo fue suministrado por CARGILL S.A.C.I. (9 de Julio, Provincia de Buenos Aires) y el de soja crudo por el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI-Migueletes).

Para esta parte del trabajo se utilizó una estufa con vacío marca LAB-Line, DUO VAC OVEN (modelo 3610-1) y una con circulación forzada de aire marca MEMMERT (modelo UL30-800093), ambas con una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Las muestras se pesaron en una balanza analítica marca

///

METTLER (tipo H72) con una precisión de 0,1mg.

Como recipientes para contener las muestras se utilizaron envases metálicos de aluminio de 4cm de diámetro y 2cm de altura y pesa filtros de vidrio de 2,5cm de diámetro y 3cm de altura.

3.1.2. Preparación de las muestras

Las muestras se acondicionaron antes de ser usadas eliminando las impurezas y las semillas dañadas o rotas y fueron almacenadas a 4°C hasta el momento de su uso.

A los aceites crudos de girasol y soja se les eliminó las trazas de humedad antes de uso, para lo cual se colocaban en un desecador con perclorato de magnesio como desecante, hasta constancia de peso.

3.1.3. Procedimiento

El principio utilizado para la determinación de humedad consistió en el secado de las muestras tomando como variables temperatura, cantidad de muestra, tipo de envase y de estufa (con circulación forzada de aire o con vacío).

Las determinaciones de humedad se realizaron por diferencia de peso. Una vez que las mismas llegaban a temperatura ambiente (luego de treinta minutos, aproximadamente) se pesaban en una balanza analítica.

///

En el caso de trabajar con vacío (presión ≤ 25 mm de Hg), la ruptura del mismo se hacía con aire que pasaba por un tubo conteniendo sílica gel antes de su entrada a la estufa. En este caso se colocaba perclorato de magnesio como desecante dentro de la estufa.

En las determinaciones cinéticas las muestras se pesaban cada hora, hasta aproximadamente las diez horas de tratamiento, ampliando luego el intervalo entre pesada y pesada a cinco o diez horas según la duración de la corrida. Cada punto de las curvas de humedad versus tiempo fue el promedio de tres determinaciones. La humedad se expresó en por ciento en base húmeda (% b.h.) y el tiempo se midió en horas.

Para la determinación de la pérdida de peso de los aceites crudos se colocaban 2g de cada uno de ellos en envases de vidrio siguiendo luego el mismo procedimiento que para los granos de girasol y soja.

3.1.4. Métodos

Se estudiaron diversos métodos para la determinación de humedad en semillas oleaginosas con el objeto de seleccionar el más adecuado. Algunos de los métodos ensayados coinciden con los hallados en las distintas bibliografías y otros son modificaciones a los mismos. Por otra parte, los métodos propuestos en bibliografía difieren en las condiciones a utilizar según cual sea la semilla a la que se quiera determinar la humedad,

por lo que en este trabajo se trató separadamente el girasol y la soja.

Además de los ensayos correspondientes a estos métodos, se propusieron algunas variantes en las cuales se modificaron algunas condiciones en cuanto a tiempo de tratamiento y cantidad de muestra utilizada. Las condiciones de temperatura, tiempo, tipo de envase, tipo de estufa y cantidad de muestra de los métodos encontrados en bibliografía y de las modificaciones se describen en la Tabla 3 para girasol y en la Tabla 4 para soja.

Para todos los ensayos realizados con girasol se utilizó el híbrido S400, con 31,1% de aceite. Además se realizaron mediciones de humedad versus tiempo con el híbrido S405 de 43,3% de aceite, utilizando 10g de muestra en envase metálico a 100° y 130°C, con circulación forzada de aire y a 100°C con vacío para estudiar la influencia del contenido de aceite en las determinaciones de humedad.

3.1.5. Comparación de métodos de determinación de humedad

Los métodos propuestos en bibliografía así como también las modificaciones de los mismos analizados en la realización de este trabajo, se compararon por medio del programa de cálculo descrito en el Apéndice A. Para ello se hicieron once determinaciones en cada uno de los métodos y modificaciones, utilizando en todos los casos envases metálicos. La temperatura, cantidad de muestra y tiempo empleado correspondían a las

Tabla 3: Métodos de determinación de humedad-Girasol.

<u>Método</u>	<u>T</u> (°C)	<u>t</u> (h)	<u>Tipo de Estufa</u>	<u>Cantidad de Muestra</u> (g)	<u>Tipo de Envase</u>
Junta Nacional de Granos (J.N.G., 1983)	130	1, 1/4	CF	5	Metálico
British Standard Institution (BSI, 4289-part 3). International Standardization Organization (ISO, 665). Association Francaise de Normalisation (AFNOR, NF-V03-903).	100	Constancia de peso	CF	10	Metálico
Association of Official Analytical Chemist (A.O.A.C., 14002/4)	130	Constancia de peso	CF	2	Metálico
Association of Official Analytical Chemist (A.O.A.C., 14002/3)	100	Constancia de peso	V	2	Metálico

Tabla 3: Continuación.

Modificaciones

1	130	Constancia de peso	CF	10	Metálico
2	100	Constancia de peso	CF	a)5 b)2	Metálico Metálico y vidrio
3	100	Constancia de peso	V	a)5 y b)10 c)2	Metálico Vidrio

CF = Estufa con circulación forzada

V = Estufa con vacío

t(h)= Tiempo (horas)

T = Temperatura

g = Gramos

Tabla 4: Métodos de determinación de humedad-Soja.

<u>Método</u>	<u>T</u> (°C)	<u>t</u> (h)	<u>Tipo de Estufa</u>	<u>Cantidad de Muestra</u> (g)	<u>Tipo de Envase</u>
Junta Nacional de Granos (J.N.G., 1983) American Oil Chemistry Society (A.O.C.S., Ac.2-41)	130	3	CF	10	Metálico
Instituto Argentino de Racionalización de Materiales (IRAM, 5-565)	120	Constancia de peso	CF	10	Metálico
Association of Official Analytical Chemist (A.O.A.C., 14002/4)	130	Constancia de peso	CF	2	Metálico
Association of Official Analytical Chemist (A.O.A.C., 14002/3)	100	Constancia de peso	V	2	Metálico

///

Tabla 4: Continuación.

Modificaciones

1	130	Constancia de peso	CF	10	Metálico
2	120	Constancia de peso	CF	2	Metálico
3	100	Constancia de peso	V	a)10 b) 2	Metálico Vidrio
4	80	Constancia de peso	V	a) 2 y b)10 c) 2	Metálico Vidrio

CF = Estufa con circulación forzada de aire

V = Estufa con vacío

t(h)= Tiempo (horas)

T = Temperatura

g = Gramos

condiciones descriptas en el método en cuestión.

Para evitar la posible ganancia o pérdida de humedad de las muestras a lo largo de la experiencia, se pesaban todas el mismo día y las distintas corridas se efectuaban, dentro de lo posible, simultáneamente o, a lo sumo, con dos días de diferencia.

Para no introducir un factor de distorsión en la comparación de los métodos se utilizó el mismo híbrido y la misma variedad de soja en todos ellos.

3.2. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE AGUA DE SOLUCIONES SALINAS SATURADAS

3.2.1. Equipo utilizado

Para la determinación de la a_w de las soluciones salinas saturadas utilizadas en las isotermas de sorción de agua a 15° y 35°C se utilizó un medidor de humedad VAISALA HUMICAP, fabricado por Vaisala Oy (PL 26 SF-00421, Helsinki 42, Finlandia). El aparato está compuesto por un medidor de temperatura y humedad relativa, HMI 33 y un cabezal de Teflon (DK 159) que de acuerdo a una modificación desarrollada por Driesen y Kern (Postfach 1126, 2000 Tangstadt, Alemania Federal) cuenta con un pequeño ventilador que sirve para disminuir el tiempo de equilibrio entre la muestra y el sensor. Además la parte electrónica se encuentra integrada al cabezal y se puede mantener a la misma temperatura que el sensor durante la medición. La medición con el sensor empleado está basada en los cambios de capacitancia que se producen por adsorción de agua de un capacitor polimérico en capa delgada y cubre el rango de 0 a 100% de humedad relativa. El cabezal sirve también de tapa al recipiente donde se coloca la muestra a medir. Como recipientes para contener las muestras se usaron vasos de plástico de aproximadamente 190ml, provistos por el fabricante. Las medidas se tomaban directamente de la escala de humedad relativa de equilibrio del equipo y se convertían a a_w dividiendo por 100. El cabezal y el recipiente

para la muestra se mantenían constantemente en una estufa marca LONGHI, Hnos. (modelo CUD 60) con circulación de aire, regulada a 15° ó 35°C ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$).

3.2.2. Método empleado

Todas las mediciones de a_w , en el rango estudiado, se realizaban por adsorción.

Las muestras así como también las soluciones standards se almacenaban a 15° ó 35°C por lo menos durante 24 horas antes de ser utilizadas. El volumen de muestra empleado era de aproximadamente 20ml y el tiempo para llegar al equilibrio fue de 30 minutos.

3.2.3. Procedimiento

Se determinó la a_w de soluciones salinas saturadas de las siguientes sales: NaBr, NaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl y BaCl_2 a 15°C y NaBr, KI, NaCl y KNO_3 a 35°C . Las soluciones salinas saturadas fueron preparadas con agua destilada, con aproximadamente un 50% de exceso de sal para asegurar el mantenimiento de la saturación en el tiempo y luego se colocaban en una estufa a 15° ó 35°C hasta el momento de ser usadas.

Para la medición de la a_w de las soluciones salinas saturadas de NaBr y NaCl a 15°C y las de NaBr, KI y NaCl a 35°C , se utilizaron soluciones no saturadas de LiCl como standards de referencia y para las soluciones saturadas de

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl y BaCl_2 a 15°C y KCl y KNO_3 a 35°C se utilizaron soluciones no saturadas de NaCl como referencia.

Las soluciones utilizadas como referencia se eligieron arbitrariamente para cubrir el rango de a_w dentro del cual se quería medir, acotando el mismo para cada sal, según los valores posibles hallados en bibliografía. El rango de a_w de las soluciones no saturadas fue de 0,570 a 0,930 a 15°C y de 0,520 a 0,920 a 35°C . Para cada una de las determinaciones de la a_w de las soluciones salinas saturadas se realizaba una curva de calibración. Para ello se graficaba el a_w real de la solución de referencia versus el valor leído con el equipo, obteniéndose el valor de la a_w de la solución saturada por medio de una regresión lineal. Los valores de a_w obtenidos fueron el promedio de cinco determinaciones.

Todas las drogas utilizadas en estos ensayos fueron de marca MERCK (Darmstadt, Alemania Federal), de grado analítico.

3.3. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA

3.3.1. Material utilizado

3.3.1.1. Girasol

En el presente trabajo se utilizaron muestras de girasol provenientes de un ensayo ecológico realizado en 9 de Julio, Provincia de Buenos Aires, en el año 1980/81. El ensayo ecológico permite conocer el comportamiento de los diferentes híbridos o variedades cuando son sometidos a condiciones climáticas y de suelo distintas. Para ello se siembra el mismo híbrido en distintas parcelas y épocas del año, lo que hace que durante el crecimiento de los mismos varíen las condiciones ambientales.

El ensayo se realizó con seis híbridos nacionales: SPS 894, S400, S405, S200 A, S500 y CONTIFLOR, sembrados en cuatro fechas distintas (4 y 24/10; 13/11 y 14/1) durante 1980/81. Se analizaron en total veinticuatro muestras con un contenido de aceite entre 28 y 52% (b.s.). El contenido de aceite de cada muestra analizada y la fecha de siembra a la que pertenecen se muestra en la Tabla 5.

3.3.1.2. Soja

Las semillas de soja utilizadas en este trabajo fueron cosechadas en la Estación Experimental de Marcos Juárez (INTA-Provincia de Córdoba) y corresponden a cinco variedades perte-

Tabla 5: Contenido de aceite y fecha de siembra de las muestras de girasol utilizadas.

<u>Híbrido</u>	<u>Fecha de siembra</u>	<u>Contenido de aceite</u> (% b.s.) ^(a)
SPS 894	24/10/80	44,3
	13/11/80	44,3
	14/ 1/81	37,1
S400	4/10/80	51,7
	24/10/80	45,8
	13/11/80	44,6
	23/12/80	45,4
	14/ 1/81	35,6
S405	4/10/80	44,9
	24/10/80	41,6
	13/11/80	41,7
	14/ 1/81	29,4
S200 A	4/10/80	38,7
	24/10/80	37,1
	13/11/80	39,7
	14/ 1/81	30,1
S500	4/10/80	36,7
	24/10/80	38,5
	13/11/80	39,0
	14/ 1/81	29,9
CONTIFLOR	4/10/80	38,7
	24/10/80	37,1
	13/11/80	36,4
	14/ 1/81	28,2

(a) Determinado en origen mediante resonancia magnética nuclear (RMN)

necientes a tres ciclos de siembra. Las muestras fueron suministradas por la Cátedra de Bromatología y Microbiología de Alimentos de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

El nombre de las variedades, el contenido de aceite y el ciclo al que pertenecen se describen en la Tabla 6.

3.3.2. Método empleado

Las humedades de equilibrio se determinaron gravimétricamente en condiciones estáticas. Con este propósito se utilizaron desecadores para vacío de 15cm de diámetro como recipientes para mantener ambientes de humedad relativa constante. La misma se lograba mediante la utilización de soluciones salinas saturadas. Las soluciones salinas utilizadas y la a_w correspondiente a 25°C se obtuvieron de los trabajos de Chirife y col. (1983) y Resnik y col. (1984). Debido a la gran discrepancia entre los valores de literatura respecto a la a_w de soluciones salinas saturadas a 15° y 35°C, éstas se determinaron experimentalmente en el presente trabajo.

Las humedades de equilibrio se determinaron colocando seis muestras en cada desecador (en pesa filtros de 2,5cm de diámetro y 3cm de altura) y un cristizador con 100ml de solución saturada con un exceso de 50% en peso de sal para asegurar que la misma se mantuviera saturada hasta la finalización de la experiencia y mantener así el ambiente de humedad relativa constante. Se efectuaba vacío en los desecadores a fin

Tabla 6: Contenido de aceite, variedad y ciclo de siembra de las semillas de soja utilizadas.

<u>Variedad</u>	<u>Ciclo</u> (Remussi y col.)	<u>Contenido de</u> <u>aceite</u> (% b.s.) ^(a)
Wabash	Semiprecoz	18,34
Bellatti 263	Semiprecoz	21,71
Lee	Semitardío	17,97
Stuart	Tardío	16,74
Pereira Barretto	Tardío	22,70

(a) Determinado por la Cátedra de Bromatología y Microbiología de Alimentos (F.C.E.y N.,UBA) por extracción con hexano.

de disminuir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y se colocaban en una estufa a la temperatura deseada (15°, 25° ó 35°C). Las muestras se pesaron periódicamente y se consideró haber alcanzado el equilibrio cuando se alcanzaba constancia de peso ($\pm 0,0005g$). El tiempo requerido para llegar al equilibrio osciló entre 15 y 25 días para girasol y entre 30 y 40 días para soja, dependiendo esto de la temperatura y del nivel de a_w de los distintos ensayos.

La determinación de la masa seca de las muestras una vez alcanzado el equilibrio, se realizó a 100°C en estufa con circulación forzada de aire, durante ocho horas, en el caso de girasol y a 80°C en estufa con vacío, durante cuarenta y ocho horas en el caso de la soja. En las determinaciones de masa seca con estufa con vacío se utilizó primero cloruro de calcio y luego perclorato de magnesio como desecantes. Estas condiciones se eligieron en base al estudio realizado sobre la determinación de humedad por diversos métodos (punto 4.1.). Cada valor de humedad de equilibrio se tomó como promedio de tres determinaciones y la humedad de equilibrio se expresó como g de agua/100g de materia seca (% b.s.t. (% base seca total)) o en g de agua/100g de materia seca libre de aceite (% b.s.l.a. (% base seca libre de aceite)).

///

3.3.3. Preparación de las muestras

Las muestras se acondicionaron antes de ser usadas eliminando las semillas rotas o descascaradas y fueron almacenadas a 4°C hasta el momento de ser usadas. Para evitar el crecimiento de hongos en los granos y semillas durante la adsorción de agua a humedades relativas elevadas, las mismas se trataron con una solución de sorbato de potasio, propionato de sodio y benzoato de sodio (1000ppm de cada una de las sales) llevada a pH = 4 con ácido cítrico. Para ello las muestras se sumergían durante un breve instante en la solución y luego se secaban con aire a temperatura ambiente antes de ser utilizadas en los ensayos de adsorción. Una vez colocadas en los pesa filtros, las muestras se irradiaron con luz ultravioleta. Con este tratamiento no se observaron diferencias en las características de sorción de agua entre las muestras así tratadas y las sin tratar.

Previo a la realización de las isotermas de adsorción se midió la a_w de las muestras utilizando un medidor de humedad VAISALA HMI 33, tal como el descrito en 3.2.1. con el objeto de verificar que la a_w de las mismas fuera menor que la más baja de las utilizadas en la realización de las isotermas. De esta forma se aseguraba que las humedades de equilibrio se alcanzarán por adsorción. La determinación se realizó a 15°, 25° y 35°C, utilizando soluciones salinas saturadas como patrón, calculándose la a_w por medio de una regresión lineal.

///

Para la realización de las isotermas de desorción, las muestras se hidrataron hasta un nivel de 92,7% de humedad relativa, en un recipiente con circulación forzada de aire para disminuir el tiempo necesario para llegar al equilibrio. Una vez que se lograba constancia de peso a 92,7% de humedad relativa, se colocaban en contacto con soluciones salinas saturadas de humedad relativa menor.

3.3.4. Determinación del error experimental en la medición de humedades de equilibrio

Con el objeto de evaluar el error que se cometía en la medición del contenido de humedad de equilibrio del grano, se realizaron diez determinaciones de la misma en muestras de girasol de bajo y alto contenido de aceite (36,7 y 51,7% respectivamente) a dos niveles de a_w (0,752 y 0,927). Los valores medios (\bar{x}) y la desviación standard (s) se pueden observar en la Tabla 7. Con la desviación standard determinada para los diez replicados y el "t" de Student correspondiente al 95% de nivel de confiabilidad se calcularon los intervalos de confianza ($|\bar{x} - \mu|$) para distintos números de replicados. Los valores obtenidos, como así también el error porcentual relativo se observan en la Tabla 8. Como se puede apreciar, para que el error sea menor que 4%, el cual es muy aceptable en la mayoría de los trabajos realizados en el área de la tecnología de alimentos, son suficientes tres replicados para cada una de las determinaciones de humedad en las isotermas de sorción de agua.

Tabla 7: Desviación standard en las mediciones de humedad

% aceite \ a _w	0,752		0,927	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
36,7	9,84	0,103	18,43	0,283
51,7	8,20	0,116	16,30	0,236

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (n = \text{número de determinaciones})$$

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Tabla 8: Error relativo y valores de intervalos de confianza para distintos números de replicados en la determinación de humedad de equilibrio del girasol.

36,7% de aceite

n	$\underline{a_w = 0,752}$		$\underline{a_w = 0,927}$	
	$ \bar{x} - \mu $	$\epsilon (\%)$	$ \bar{x} - \mu $	$\epsilon (\%)$
2	0,93	9,4	2,54	13,8
3	0,26	2,6	0,70	3,8
4	0,16	1,6	0,45	2,4
5	0,13	1,3	0,35	1,9

51,7% de aceite

n	$\underline{a_w = 0,752}$		$\underline{a_w = 0,927}$	
	$ \bar{x} - \mu $	$\epsilon (\%)$	$ \bar{x} - \mu $	$\epsilon (\%)$
2	0,85	10,4	2,12	13,0
3	0,29	3,5	0,59	3,6
4	0,18	2,2	0,37	2,3
5	0,14	1,7	0,29	1,8

$$|\bar{x} - \mu| = \frac{t s}{n^{\frac{1}{2}}} ; \quad (\mu = \text{valor más probable; } t = \text{"t" de Student})$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (n = \text{número de terminaciones})$$

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\epsilon (\%) = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\bar{x}} \times 100$$

3.4. ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE ADSORCION DE AGUA

3.4.1. Material utilizado

El estudio se realizó con tres híbridos de girasol: S405, S200 A y S400 cuyos contenidos de aceite fueron 31,1%; 41,0% y 46,8% (b.s.) respectivamente y con dos variedades de soja: Stuart y Pereira Barretto, de 16,74% y 22,70% de aceite (b.s.) respectivamente.

En el caso de girasol se eligieron híbridos de distinto contenido de aceite, ya que los granos que presentan un mayor contenido de aceite poseen cáscara más fina que aquellos de menor contenido de materia grasa. Para la soja se tomaron las dos variedades que presentaban los contenidos límites de aceite entre las muestras estudiadas.

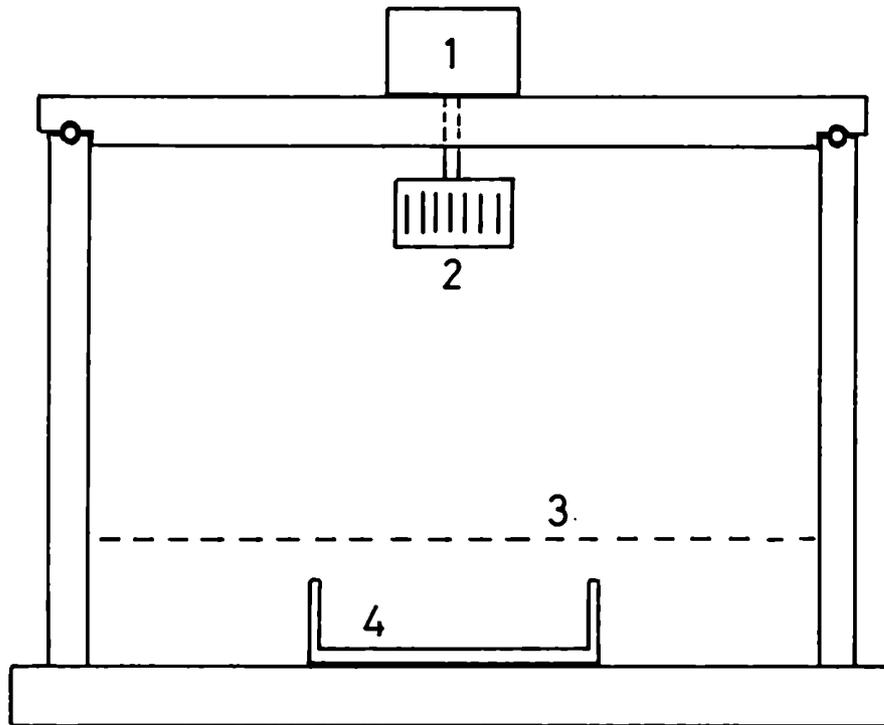
3.4.2. Procedimiento

Para determinar la velocidad de adsorción de agua de los granos y semillas, se siguió la evolución de la humedad de los mismos a través del tiempo a 25°C en un ambiente de humedad relativa constante igual a 90,2%. El estudio se realizó en condiciones de aire estanco (método estático) y con circulación forzada de aire (método dinámico). Para la realización del ensayo por el método estático las muestras se colocaron con su soporte en un recipiente con tapa y se pesaron cada

hora. Para el método dinámico las muestras se colocaron en un recipiente al que se había incorporado un ventilador en la tapa accionado por un motor con regulador de voltaje para poder variar la velocidad de giro de la paleta. En la Figura 2 se puede ver un esquema del equipo utilizado. Las muestras se pesaban cada hora.

Como soportes se utilizaron cajas metálicas de 3cm de diámetro y 1cm de altura, en las cuales se colocaba una sola capa de semillas.

La humedad inicial y las humedades correspondientes a cada tiempo se calcularon por diferencia de peso entre el peso total de las semillas y la masa seca de las mismas, dividida por la masa seca. Para la determinación de la masa seca se siguió la técnica descrita en 3.3.2.. Las humedades de equilibrio para 0,902 de a_w se obtuvieron de las isotermas de adsorción realizadas a 25°C para los híbridos y variedades utilizados en este ensayo. Cada punto fue el promedio de tres determinaciones.



- 1 : motor
- 2 : paleta
- 3 : rejilla para portamuestra
- 4 : portasolución

Figura 2: Esquema del equipo utilizado para la determinación de la velocidad de adsorción de agua.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

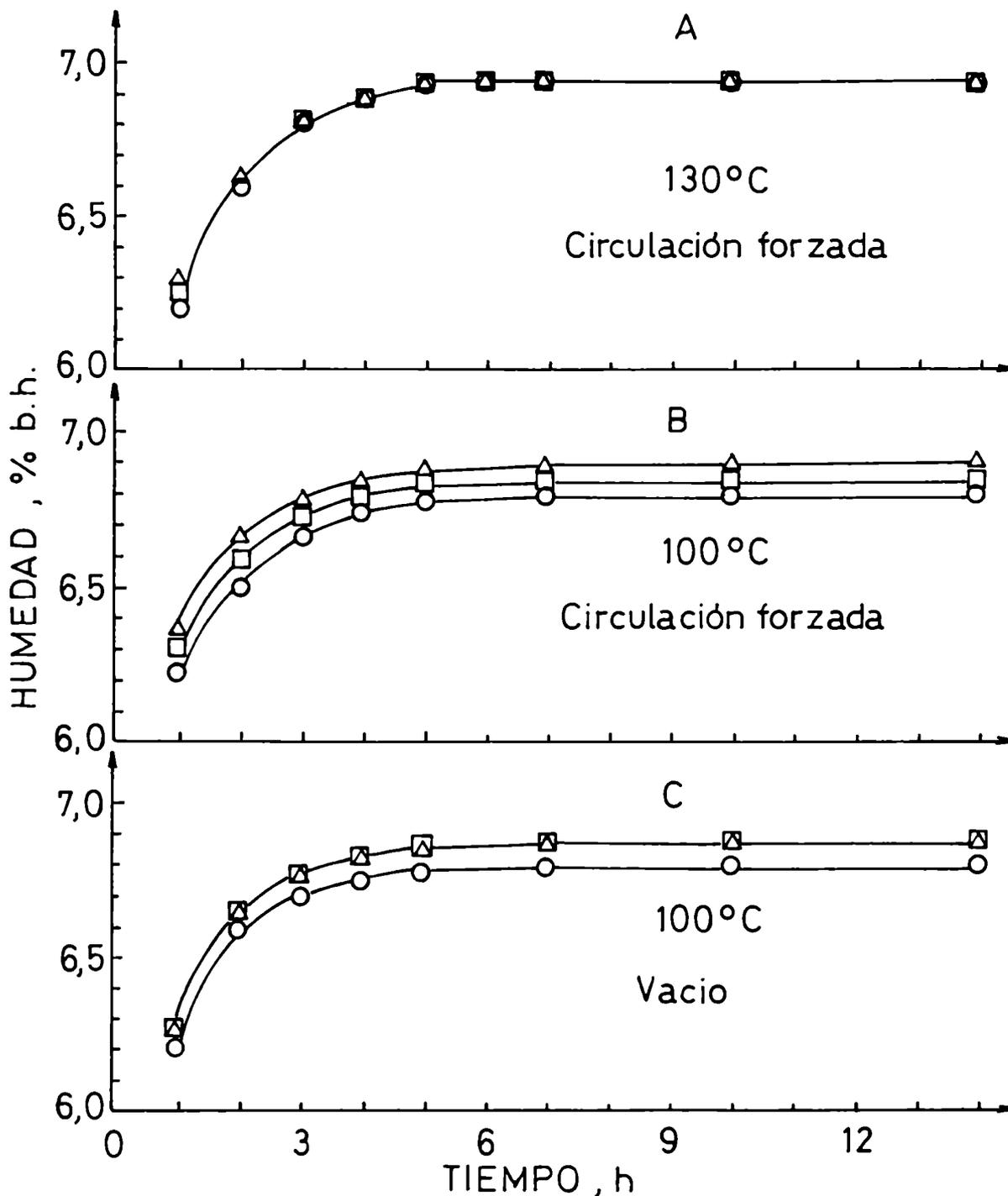
4.1. DETERMINACION DE HUMEDAD

4.1.1. Girasol

4.1.1.1. Determinación de humedad en función del método y tiempo de secado utilizado

En la Figura 3 se muestran las curvas de humedad versus tiempo para los distintos métodos estudiados así como también los resultados obtenidos con las modificaciones propuestas. Para establecer la influencia de la cantidad de muestra empleada en los resultados obtenidos se utilizó no sólo la masa de muestra establecida por el método en cuestión, sino también las correspondientes a los otros métodos. La Figura 3A corresponde a un tratamiento térmico a 130°C en estufa con circulación forzada de aire. Como se puede ver con 2, 5 ó 10g de muestra la "constancia de peso" se alcanza a partir de las cinco horas de tratamiento, obteniéndose el mismo valor de humedad en todos los casos. A la hora y cuarto de tratamiento, para 5g de muestra, condiciones estas establecidas por el método de J.N.G., el valor de humedad fue 9,4% menor que el correspondiente a "constancia" de peso. En la Figura 3B aparecen los resultados obtenidos a 100°C, también con estufa con circulación forzada de aire. Va-

///



envase metálico : o:10g, □:5g, △:2g

Figura 3: Efecto del método y tiempo de secado en la determinación de humedad de granos de girasol, 31,3% de contenido de aceite.

lores de humedad constante para cada muestra (variación $\leq 0,05\%$) se alcanzan en todos los casos a partir de las ocho horas de tratamiento (métodos BS 4289, parte 3; ISO 665 y NF V 03-903). Para 2, 5 y 10g de muestra, los valores de humedad fueron 6,80% (base húmeda=b. h.), 6,84%(b.h.) y 6,88%(b.h.) respectivamente, siendo la diferencia de 1,2% entre los valores extremos. Estos valores de humedad son ligeramente inferiores a los correspondientes a 130°C (1,7% de diferencia promedio). En la Figura 3C se muestran los resultados obtenidos a 100°C con estufa con vacío. La constancia de peso se alcanza a partir de las ocho horas de tratamiento, en todas las condiciones analizadas. El tiempo necesario para llegar a "peso constante" fue igual para estufa con vacío que para estufa con circulación forzada de aire. Para ese tiempo los valores de humedad fueron 6,80%(b.h.) para 10g y 6,86%(b.h.) para 2 y 5 g de muestra. Tanto en este caso como en el anterior (100°C con circulación forzada de aire), se observa que a medida que disminuye la cantidad de muestra los resultados son ligeramente mayores. Esto podría deberse a que cuando se aumenta la cantidad de muestra utilizada, la profundidad del lecho en el recipiente es mayor lo que dificulta la transferencia de materia y/o calor necesaria para el secado. Por otra parte, los resultados obtenidos a 100°C con vacío son inferiores a los alcanzados a 130°C con circulación forzada, tal como se observaba cuando se trabajaba a 100°C con circulación forzada.

En todos los ensayos realizados la cantidad de muestra

no afecta el tiempo necesario para llegar a un valor de "humedad constante" si bien el valor para la misma es ligeramente distinto según sea la cantidad de muestra utilizada. Para comprobar si las diferencias obtenidas en los valores de humedad alcanzados utilizando 2, 5 ó 10g de muestra a 100°C con circulación forzada o con vacío eran o no significativas, los mismos se compararon utilizando el programa de cálculo descrito en el Apéndice A. Los resultados obtenidos se ven en la Tabla 9, en la cual figuran los valores medios de humedad (\bar{x} (%b.h.)), las desviaciones standards (s) y el t de Student para cada caso. Cuando el t de Student es mayor que 3,18, que es el t de Student para 4 grados de libertad y 95% de nivel de confianza, los resultados obtenidos para distinta masa de muestra no son iguales. Como se puede apreciar en la Tabla 9, los valores del t de Student son siempre menores que 3,18, por lo que, en el caso del girasol, es equivalente utilizar 2, 5 ó 10g de muestra en las determinaciones de humedad cuando se trabaja a 100°C con vacío o con circulación forzada de aire. Los resultados obtenidos para las distintas masas de muestra a 130°C, con estufa con circulación forzada de aire, que también se muestran en la Tabla 9, no se compararon utilizando el programa de cálculo ya que en este caso el valor de humedad obtenido es independiente de la cantidad de muestra utilizada. En cuanto a los valores de las desviaciones standards (s), son menores a 100°C con circulación forzada o con vacío que a 130°C, si se comparan los de igual cantidad de muestra y son menores para 10g de muestra que

///

Tabla 9: Influencia de la cantidad de muestra en la determinación de humedad de granos de girasol usando distintos métodos.

Método	Cantidad de muestra (g)	\bar{x} (%b.h.)	s	"t"
130°C, CF	10	6,96	0,026	
	5	6,96	0,049	
	2	6,96	0,061	-
100°C, V	10	6,80	0,017	
	5	6,86	0,044	2,00
	10	6,80	0,017	
	2	6,86	0,053	1,68
	5	6,86	0,044	
	2	6,86	0,053	0,00
100°C, CF	10	6,80	0,017	
	5	6,84	0,035	1,68
	10	6,80	0,017	
	2	6,88	0,046	2,75
	5	6,84	0,035	
	2	6,88	0,046	1,21

\bar{x} = humedad promedio (%b.h.=porciento en base húmeda; valores por triplicado)

"t" = t de Student

$$s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Tiempo considerado: 5 horas a 130°C y 8 horas a 100°C (constancia de peso)

CF = circulación forzada; V = vacío

para 2 ó 5g a cualquier temperatura.

La partida de girasol utilizada en la realización de estos ensayos poseía un alto grado de homogeneidad ya que la misma contenía un solo tipo de semilla y había sido almacenada un largo período de tiempo. Es por ello que la cantidad de muestra utilizada (2,5 ó 10g) no afecta la determinación de humedad y aún con cantidades pequeñas como 2g no se observan grandes dispersiones en los replicados. Para grandes partidas de semillas, en donde la homogeneidad quizás no es muy buena es recomendable usar una mayor cantidad de muestra (10g) en las determinaciones de humedad.

Los ensayos realizados con el híbrido S400 de 31,3% de contenido de aceite se realizaron también con el híbrido S405 cuyo contenido de aceite era de 43,3%. Las determinaciones se realizaron utilizando 10g de muestra en envase metálico. La "constancia de peso" se alcanzó a las cinco horas de tratamiento a 130°C con circulación forzada y a las ocho horas de tratamiento a 100°C ya sea con vacío o con circulación forzada de aire. Estos tiempos de tratamiento son coincidentes a los necesarios para lograr "constancia de peso" en las muestras de menor contenido de aceite. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10. Como se puede apreciar, la diferencia entre los valores de humedad obtenidos a 130°C con estufa con circulación forzada de aire y 100°C ya sea con estufa con vacío o con circulación forzada de aire, son mayores para la muestra con alto conteni-

Tabla 10: Valores de humedad para muestras de girasol con distinto contenido de aceite.

Contenido de aceite 31,3%(b.s.)

	<u>Métodos</u>		
	130°C, CF	100°C, V	100°C, CF
Humedad (% b.h.)	6,96	6,80	6,80

Contenido de aceite 43,3%(b.s.)

	<u>Métodos</u>		
	130°C, CF	100°C, V	100°C, CF
Humedad (% b.h.)	7,20	6,84	6,84

CF = estufa con circulación forzada de aire

V = estufa con vacío

Cada valor de humedad fue el promedio de tres determinaciones
Tiempo considerado: 5 horas a 130°C y 8 horas a 100°C (constancia de peso)

do de aceite (5,3%) que para las de menor contenido de aceite (2,3%).

Debido a las diferencias observadas se realizó un ensayo utilizando aceite crudo de girasol estudiándose la pérdida de peso que se observaba en las condiciones de trabajo de los métodos utilizados. Los resultados obtenidos se ven en la Tabla II. Como se puede observar la pérdida de peso que sufre el aceite a tiempos "equivalentes" para la determinación de humedad (según Figura 3) es función de la temperatura y por lo tanto, si bien dicha pérdida no justifica por sí sola las diferencias observadas entre los valores de humedad obtenidos a 130°C y 100°C, puede ser una de las causas de la misma.

La pérdida de peso que sufre el aceite puede deberse probablemente a la pérdida de componentes volátiles del mismo y/o a la pérdida de sus subproductos de oxidación. Por consiguiente es recomendable el empleo de métodos que utilicen menor temperatura (por ejemplo 100°C) para la determinación de humedad de materiales con un alto contenido de aceite como es el caso del girasol. Estos resultados están de acuerdo con lo recomendado por Pixton (1967).

Dado que en muchas determinaciones de humedad se suelen usar pesa filtros de vidrio en lugar de recipientes de metal, se decidió estudiar si este cambio iba a afectar los resultados debido a la disminución de la conductividad térmica del recipiente (vidrio en lugar de metal). Los ensayos se realizaron usando 2g de muestra y con estufa con vacío o con circ-

Tabla II: Pérdida de peso sufrida por el aceite crudo de girasol⁽¹⁾ en diversas condiciones de temperatura

<u>Condición</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Pérdida de peso^(a)</u> (%)
130°C, CF	5	0,385
100°C, CF	8	0,170
100°C, V	8	0,170

(1) El aceite crudo de girasol fue presecado antes de las determinaciones de pérdida de peso

CF = Estufa con circulación forzada de aire

V = Estufa con vacío

(a) Promedio de tres determinaciones

lación forzada de aire a 100°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4. Como se puede apreciar el tiempo para alcanzar el equilibrio es igual para los dos envases, es decir que el hecho de utilizar un material menos conductor no afecta sensiblemente el tiempo necesario para lograr constancia de peso. El valor de humedad al que se llega es el mismo en ambos casos. Por otra parte, los resultados son totalmente coincidentes si se usa 100°C con estufa con vacío o con circulación forzada de aire.

4.1.1.2. Comparación de los diversos métodos de determinación de humedad

Se compararon los valores de humedad obtenidos por los distintos métodos propuestos en bibliografía (J.N.G.; BS 4289; NF V 03-903; ISO 665;A.0.A.C. 14002/3/4) y las modificaciones realizadas a los mismos (según Tabla 3) utilizando el programa de cálculo descrito en el Apéndice A. Para todas estas determinaciones se utilizaron 10g de muestra ya que como se demostró anteriormente la cantidad de muestra no influye en los resultados obtenidos. Estos se muestran en la Tabla 12. Los valores de "t" mayores que 2,09, correspondiente a veinte grados de libertad y 95% de nivel de confianza permiten rechazar la hipótesis de igualdad entre dos métodos. Como se puede ver a partir de los valores de "t" que se encuentran en la Tabla 12, sólo las determinaciones realizadas a 100°C con estufa con vacío o con circula-

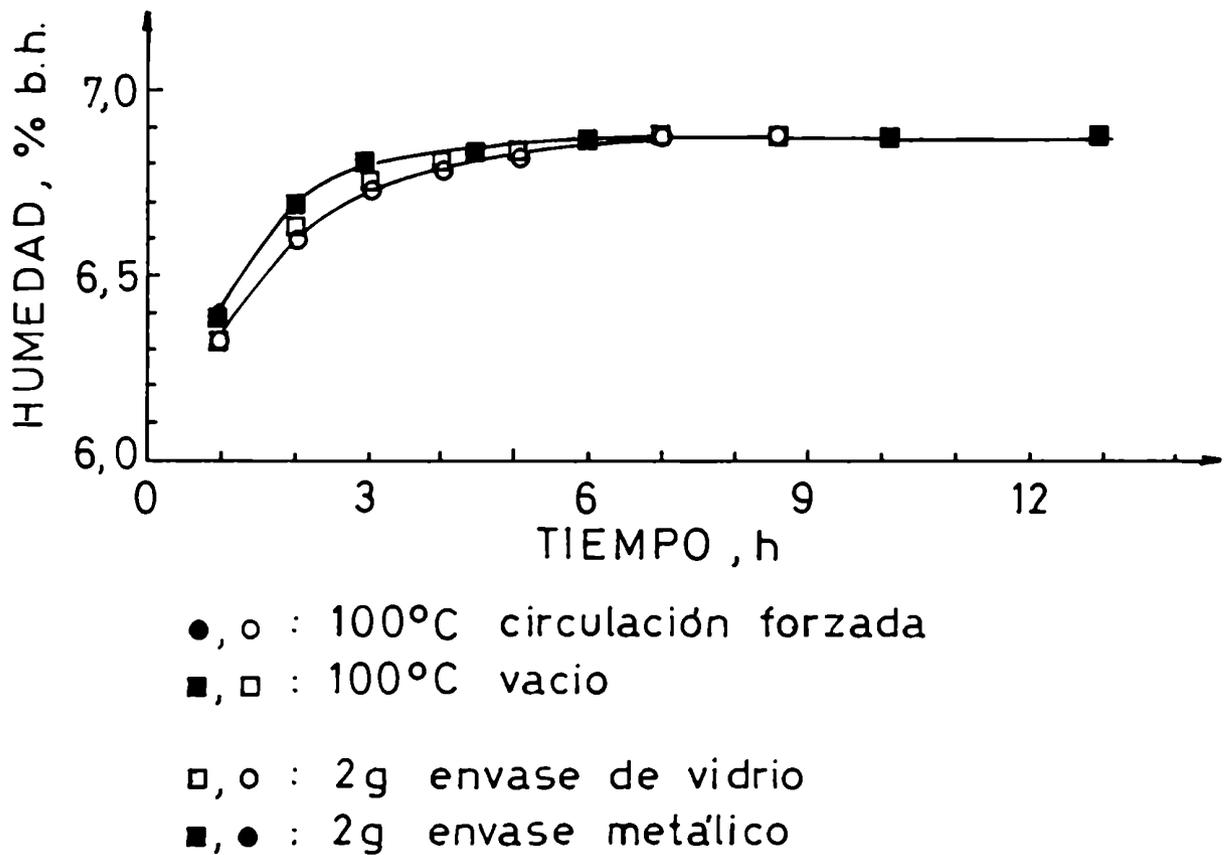


Figura 4: Influencia del tipo de recipiente (vidrio o metal) en la determinación de humedad de granos de girasol (31,3% aceite) secados en estufa con vacío o con circulación forzada de aire a 100°C.

Tabla 12: Comparación de métodos de determinación de humedad en granos de girasol (31,3% de aceite).

Método	T(°C)	t (horas)	\bar{x} (% b.h.)	"t"
J.N.G.	130, CF	1, 1/4	9,02	
Modificación 1	130, CF	5	9,47	14,41
J.N.G.	130, CF	1, 1/4	9,02	
BS 4289, NF V 03-903, ISO 665	100, CF	8	8,80	7,71
Modificación 1	130, CF	5	9,47	
BS 4289, NF V 03-903, ISO 665	100, CF	8	8,80	25,34
J.N.G.	130, CF	1, 1/4	9,02	
Modificación 3b	100, V	8	8,81	7,25
A.O.A.C. 14002/4	130, CF	5	9,47	
Modificación 3b	100, V	8	8,81	23,74
BS 4289, NF V 03-903, ISO 665	100, CF	8	8,80	
Modificación 3b	100, V	8	8,81	0,04

CF = estufa con circulación forzada de aire
V = estufa con vacío
 \bar{x} (% b.h.) = humedad en base húmeda, promedio de once determinaciones
t = tiempo
"t" = t de Student

ción forzada de aire arrojan resultados que según la comparación realizada se pueden considerar iguales ($t < 2,09$), no así las realizadas a 130°C con estufa con circulación forzada, ya que en este caso los resultados obtenidos son distintos a los de los otros dos casos ($t > 2,09$).

Por mayor practicidad de uso, en este trabajo se adoptó 100°C , en estufa con circulación forzada de aire, durante ocho horas como método para la determinación de la masa seca de los granos de girasol en todos los ensayos posteriores.

4.1.2. Soja

4.1.2.1. Determinación de humedad en función del método y tiempo de secado utilizado

En la Figura 5 se muestran las curvas de humedad versus tiempo para los distintos métodos estudiados así como también las de las modificaciones analizadas. Como en el caso del girasol se utilizó no sólo la cantidad de muestra establecida por el método en cuestión sino también las masas propuestas por los otros métodos con el objeto de compararlos luego entre sí. Para todas las cantidades de muestra estudiadas, la profundidad del lecho correspondió a una sola capa de semillas.

La Figura 5A muestra los resultados obtenidos a 130°C con circulación forzada de aire con 2 y 10g de muestra. El valor

///

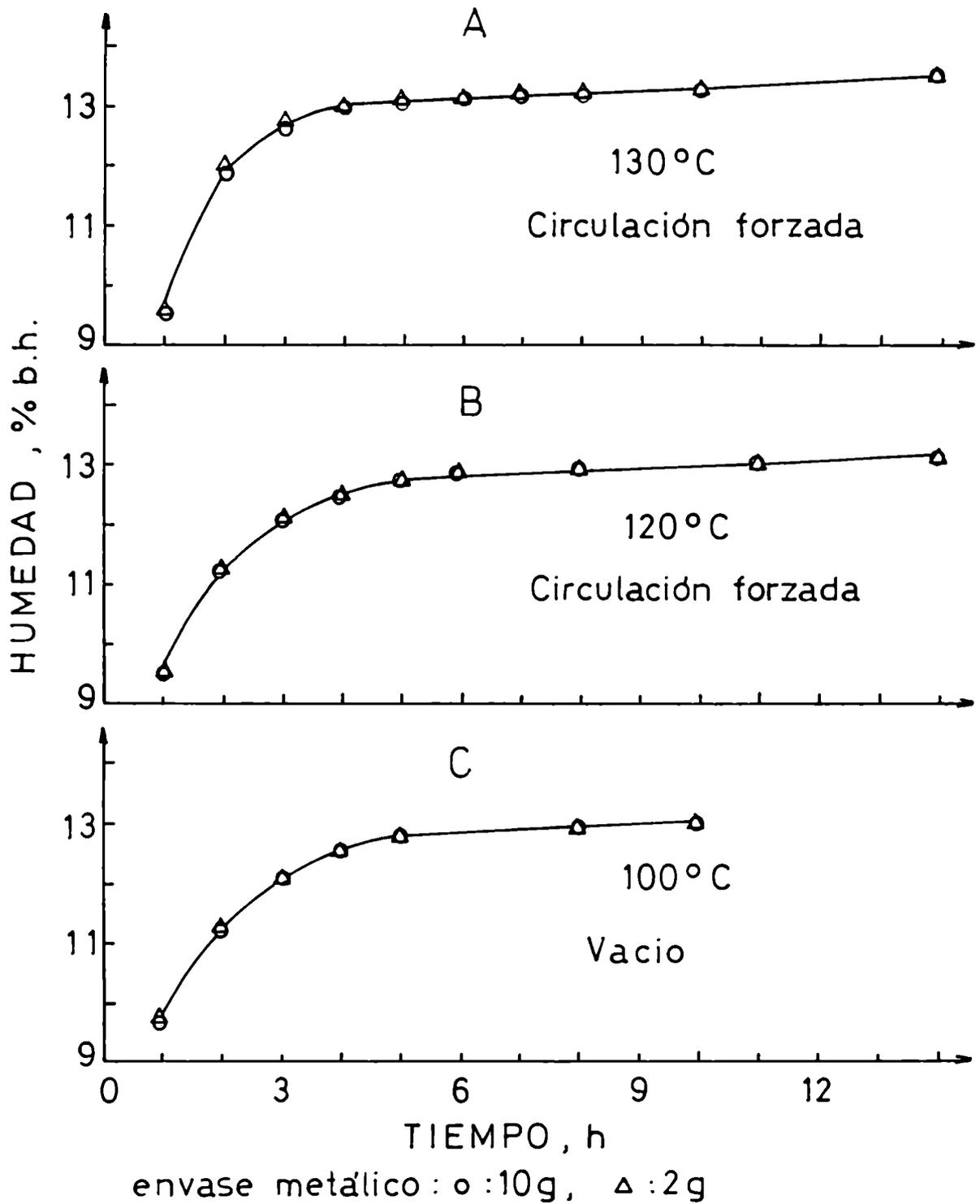


Figura 5: Efecto del método y tiempo de secado en la determinación de humedad de semillas de soja de 18% de contenido de aceite.

de humedad a las tres horas de tratamiento fue de 12,60%(b.h.) (método de la J.N.G. y de la A.O.A.C.) para las dos masas de muestra utilizadas. La norma IRAM que estipula 120°C, con circulación forzada, con 10g de muestra, establece que el valor de humedad a considerar es áquel que se obtiene cuando se logra una diferencia de masa de $\pm 0,1\%$. Esto se logró a las cinco horas de tratamiento y el valor de humedad para ese tiempo fue de 12,62% (b.h.) para 2 y 10g de muestra (Figura 5B). La Figura 5C muestra los resultados obtenidos a 100°C con estufa con vacío. El valor de humedad cuando se verifica una diferencia de masa de $\pm 0,1\%$ es de 12,65% (b.h.), que es el valor de humedad a las cinco horas.

Como se puede apreciar en el gráfico descripto, con ninguno de estos tres métodos se llega a un valor constante de la humedad en cada una de las muestras (variación $\leq 0,05\%$), para ninguna de las dos cantidades ensayadas, siendo los valores de humedad obtenidos con los diferentes métodos oficiales prácticamente iguales.

Se realizó en forma similar al caso del girasol un estudio de la pérdida de peso que sufre el aceite crudo de soja, en diversas condiciones de temperatura. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 13. Como en el caso del aceite de girasol se consideraron tiempos de tratamiento equivalentes a los usados en la determinación de humedad de las semillas. Como se puede apreciar, la pérdida de peso en las tres condiciones analizadas no muestra diferencias significativas, como su-

///

Tabla 13: Pérdida de peso sufrida por el aceite crudo de soja ⁽¹⁾ en diversas condiciones de temperatura.

<u>Condición</u>	<u>Tiempo</u> (horas)	<u>Pérdida de peso</u> ^(a) (%)
130°C, CF	3	0,30
120°C, CF	5	0,24
100°C, V	5	0,20

(1) El aceite crudo de soja fue presecado antes de las determinaciones de pérdida de peso

CF = Estufa con circulación forzada de aire

V = Estufa con vacío

(a) Promedio de tres determinaciones

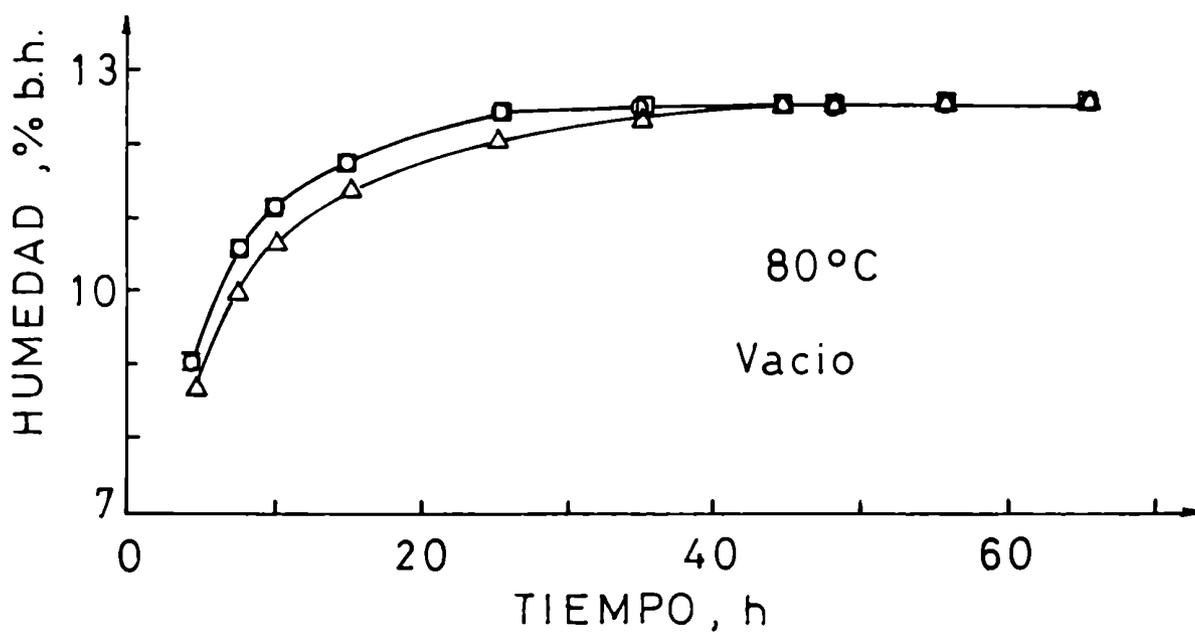
cedía con el aceite de girasol, es decir, que la pérdida de peso a mayor temperatura (130°C) no es excesivamente mayor que la que ocurre a temperaturas menores.

El hecho de que los tres métodos analizados en la Figura 5, conduzcan a valores de humedad muy similares para las semillas de soja puede atribuirse a dos razones principales: 1) el menor contenido de aceite de las semillas de soja respecto a los granos de girasol (18% frente a 31,3%) y 2) la menor pérdida de peso relativa que sufre el aceite crudo de soja al aumentar la temperatura.

Si bien para todos los ensayos de determinación de humedad se utilizó una sola partida de soja de 18% de aceite, este contenido es representativo de todas las variedades comerciales más importantes, ya que el contenido de aceite de las semillas de soja oscila entre 16 y 23% como mínimo y máximo respectivamente.

Dado que en el estudio de las características de sorción de agua de las semillas de soja es importante obtener un valor de humedad representativo y reproducible, se realizaron ensayos a 80°C con estufa con vacío, con el objeto de verificar si se lograba un valor de "humedad constante". Los resultados se muestran en la Figura 6. Los ensayos se realizaron con 2 y 10g de muestra en envase metálico y con 2g en envase de vidrio para analizar la influencia de la menor conductividad del material del recipiente utilizado. Como se puede comprobar a partir de la Figura 6, después de las cuarenta y ocho horas de tratamiento el valor de humedad alcanzado es constante (variación

///



- : 10 g envase metálico
- : 2 g envase metálico
- △ : 2 g envase de vidrio

Figura 6: Influencia del tipo de recipiente (vidrio o metal) en la determinación de humedad de semillas de soja (18% de aceite) secadas a 80°C en estufa con vacío.

$\leq 0,05\%$), lo cual permite obtener datos más confiables. El valor es el mismo para los dos envases utilizados e independiente de la cantidad de muestra y además es coincidente con el hallado para las otras tres temperaturas (12,62%(b.h.)).

Como en el caso del girasol, la partida de soja utilizada era muy homogénea ya que fue seleccionada especialmente para la realización de este trabajo. De no ser así siempre es conveniente usar una cantidad de muestra mayor para las determinaciones de humedad.

4.1.2.2. Comparación de los diversos métodos de determinación de humedad

Se compararon los valores de humedad obtenidos por los distintos métodos propuestos en bibliografía (J.N.G.; A.O.C.S.; A.O.A.C.; IRAM) y las modificaciones propuestas (según Tabla 4) utilizando el programa de cálculo descrito en el Apéndice A. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14. Como en el caso del girasol, las determinaciones se realizaron utilizando 10g de muestra, ya que como se demostró anteriormente la cantidad de muestra no influye en los valores de humedad obtenidos. Como se puede ver los valores de "t" son menores que 2,09, que es el t de Student correspondiente a veinte grados de libertad y 95% de nivel de confianza. Por lo tanto, se verifica que cualquier método de determinación de humedad es equivalente, si bien como sucedía con el girasol las dispersiones entre los replica-

///

Tabla 14: Comparación de métodos de determinación de humedad en semillas de soja (18% de aceite).

Método	T(°C)	t(horas)	\bar{x} (% b.h.)	"t"
J.N.G., A.O.C.S.	130,CF	3	12,44	
IRAM	120,CF	5	12,40	1,32
J.N.G., A.O.C.S.	130,CF	3	12,44	
Modificación 3a	100,V	5	12,38	1,63
IRAM	120,CF	5	12,40	
Modificación 3a	100,V	5	12,38	0,47
J.N.G., A.O.C.S.	130,CF	3	12,44	
Modificación 4b	80,V	48	12,38	1,55
IRAM	120,CF	5	12,40	
Modificación 4b	80,V	48	12,38	0,32
Modificación 3a	100,V	5	12,38	
Modificación 4b	80,V	48	12,38	0,17

CF = Estufa con circulación forzada de aire

V = Estufa con vacío

\bar{x} (% b.h.) = humedad en base húmeda, promedio de once determinaciones

t = Tiempo

"t" = t de Student

dos son mayores a 130°C que a las temperaturas menores.

Como a 80°C con estufa con vacío, se obtiene un valor de humedad que no varía con el tiempo, estas condiciones fueron las elegidas para la determinación de la masa seca de las semillas de soja en el estudio de las características de sorción.

4.2. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD DE AGUA DE SOLUCIONES SALINAS SATURADAS

Las soluciones salinas saturadas son recomendadas por numerosos investigadores como una manera conveniente, fácil y precisa para tener soluciones de a_w conocida (Young, 1967; Labuza y col., 1976; Robinson y Stokes, 1965; Greenspan, 1977). Se pueden usar como standards de referencia reproducibles, ya que no es necesario ninguna medida de la concentración y si las sales se eligen cuidadosamente no hay presencia de vapores que interfieran (Stoloff, 1978).

En el estudio de las características de sorción de agua de diversos materiales se utilizan las soluciones salinas saturadas para mantener ambientes de humedad relativa constante, pues en la medida que la solución permanezca saturada el valor de la humedad relativa será constante. En este trabajo era necesario conocer exactamente la a_w de las soluciones salinas saturadas a ser utilizadas en la medición de las isoterms de sorción de agua de los granos de girasol y semillas de soja a 15°, 25° y 35°C. De los numerosos valores de a_w existentes en bibliografía para las soluciones salinas saturadas utilizadas a 25°C, se eligieron los de Chirife y col. (1983). Estos autores calcularon los valores de a_w de saturación de distintas sales a 25°C en el rango de interés microbiológico, utilizando el modelo teórico de Pitzer (1973) que describe las propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos fuertes y realizaron también la comparación de los mismos con valores experimentales encontrando una muy

buena concordancia. Para NaBr se adoptó el valor 0,577 a 25°C que corresponde al valor más utilizado mundialmente de acuerdo al relevamiento realizado por Resnik y col. (1984). A 15° y 35°C no hay datos en bibliografía de valores de a_w de soluciones salinas saturadas calculados teóricamente y los valores propuestos por diversos investigadores no son coincidentes como se puede observar en las Tablas 15 y 16. Debido a esta discrepancia, en este trabajo se determinaron experimentalmente los valores de a_w de las soluciones salinas saturadas a 15° y 35°C utilizando el equipo descrito en 3.2.1..

Cuando se utilizan higrómetros eléctricos (tal como el utilizado en este trabajo) para realizar mediciones de a_w , es necesario utilizar patrones de referencia para los cuales no exista ambigüedad en el valor de a_w asignado a los mismos ya que es necesario realizar una curva de calibración del equipo. Por otra parte, no se conocía el comportamiento a 15° y 35°C del equipo utilizado para las mediciones de a_w de las soluciones salinas saturadas por lo que fue necesario también establecer el tiempo en el que se alcanza el equilibrio, la respuesta del sensor y la repetibilidad de las medidas.

4.2.1. Valores de actividad de agua utilizados como referencia

Chirife y Resnik (1984) propusieron la utilización de soluciones salinas no saturadas de NaCl como soluciones standards isopiéticas. Estos autores demostraron que hay una muy buena concordancia entre los valores de a_w experimentales, provenien-

Tabla 15: Humedad relativa de equilibrio (%) para soluciones salinas saturadas a 15°C según diversos autores.

Sal	Humedad relativa de equilibrio (%)							
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
NaBr	60,68 ± 0,50	-	-	58	-	-	-	60,5
NaCl	75,61 ± 0,18	77,5	75,6	75	75,9	77,0	75,3	75,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	81,70 ± 0,38	-	-	79	-	-	-	81
KCl	85,92 ± 0,33	86,7	85,9	87	-	86,2	-	86
BaCl ₂	-	-	-	92	-	-	-	91,1

- (a) Greenspan (1977)
- (b) O'Brien (1948)
- (c) Pitkowicz (1979)
- (d) Rockland (1960)
- (e) Stokes y Robinson (1949)
- (f) Károly y Csontos (1956)
- (g) Wexler y Hasegawa (1954)
- (h) Young (1967)

Tabla 16: Humedad relativa de equilibrio (%) para soluciones salinas saturadas a 35°C según diversos autores.

Sal	Humedad relativa de equilibrio			
	(a)	(b)	(c)	(d)
NaBr	54,55 ± 0,38	57	-	-
KI	66,96 ± 0,23	-	-	-
NaCl	74,87 ± 0,12	75	75,5	75
KCl	82,95 ± 0,25	84	-	83
KNO ₃	90,79 ± 0,83	91	89,3	-

- (a) Greenspan (1977)
- (b) Rockland (1960)
- (c) Wexler y Hasegawa (1954)
- (d) Young (1967)

tes de distintas fuentes y los predichos con el modelo teórico de Pitzer (1973) y que, además, la a_w de estas soluciones entre 15° y 35°C es prácticamente la misma. No obstante estas ventajas, estas soluciones no pueden ser utilizadas por debajo de 0,76 ya que este valor es aproximadamente el que corresponde a la saturación del cloruro de sodio.

Kitic y col. (1985) propusieron el uso de soluciones no saturadas de LiCl como standards de referencia debido a que su rango de aplicación es mayor (hasta 0,6 y menor) y a que los valores de a_w provenientes de distintos investigadores coinciden con los valores calculados teóricamente entre 0,002 y 0,003 del valor de a_w y entre 5° y 50°C. Estas dos soluciones (NaCl y LiCl) fueron recomendadas por Chirife y col. (1984) y por Kitic y col. (1985) en virtud de la discrepancia de valores asignados en literatura a la a_w de soluciones salinas saturadas. Las soluciones de NaCl y LiCl poseen, además, la ventaja de no contener sustancias volátiles que pudieran producir envenenamiento del sensor del equipo.

En esta parte del trabajo se utilizaron como standards las soluciones no saturadas de NaCl para valores de a_w mayores que 0,76 y las de LiCl para valores por debajo de 0,76. Los valores de a_w de las soluciones salinas no saturadas de LiCl y NaCl utilizadas como standards se pueden ver en las Tablas 17 y 18.

Tabla 17: Valores de a_w de las soluciones salinas no saturadas utilizadas como referencia a 15°C.

NaCl ^(a)		LiCl ^(b)	
% (p/p)	a_w	% (p/p)	a_w
24,0	0,788	24,0	0,567
23,5	0,795	23,0	0,597
22,0	0,815	22,0	0,626
21,5	0,821	21,0	0,654
20,0	0,839	18,5	0,720
19,5	0,845	17,5	0,744
18,0	0,862	17,0	0,756
16,5	0,878	16,5	0,767
13,5	0,906		
12,0	0,919		
11,0	0,927		
10,0	0,935		

(a) Chirife y Resnik (1984)

(b) Kitic y col. (1985)

Tabla 18: Valores de a_w de las soluciones salinas no saturadas utilizadas como referencia a 35°C.

NaCl (a)		LiCl (b)	
% (p/p)	a_w	% (p/p)	a_w
21,0	0,827	26,0	0,519
20,5	0,833	25,0	0,550
20,0	0,839	24,0	0,579
19,5	0,845	23,0	0,608
14,5	0,897	22,0	0,637
13,5	0,906	21,0	0,664
12,5	0,915	20,0	0,690
11,5	0,923	19,5	0,702
		18,0	0,739
		17,5	0,750
		17,0	0,762

(a) Chirife y Resnik (1984)

(b) Kitic y col. (1985)

4.2.2. Estudio del higrómetro utilizado

4.2.2.1. Tiempo de equilibrio

El tiempo necesario para que el sensor alcance el equilibrio es función de varios parámetros entre los cuales se pueden citar nivel de a_w , área superficial específica y condiciones de transporte en la cámara del sensor a 15° y 35°C. Para establecer el tiempo necesario para llegar al equilibrio se midió la a_w en función del tiempo de soluciones salinas saturadas de NaBr y BaCl₂ a 15°C y de NaBr y KNO₃ a 35°C. Estas soluciones fueron seleccionadas debido a que las mismas eran el límite inferior y superior respectivamente, de la a_w a medir a dichas temperaturas. En la Figura 7 se grafica el porcentaje de la a_w final versus tiempo, para 15°C y en la Figura 8 para 35°C. Las curvas no son exactamente equivalentes debido a que el valor inicial (lectura al tiempo cero) depende de la humedad relativa ambiente que no es siempre la misma. Como se puede ver a los treinta minutos se llega al 99,6% del valor final cualquiera sea la temperatura, por lo que este tiempo fue el que se adoptó como el necesario para lograr el equilibrio en las posteriores mediciones de a_w . Similares resultados fueron hallados por Favetto y col.(1983) a 25°C.

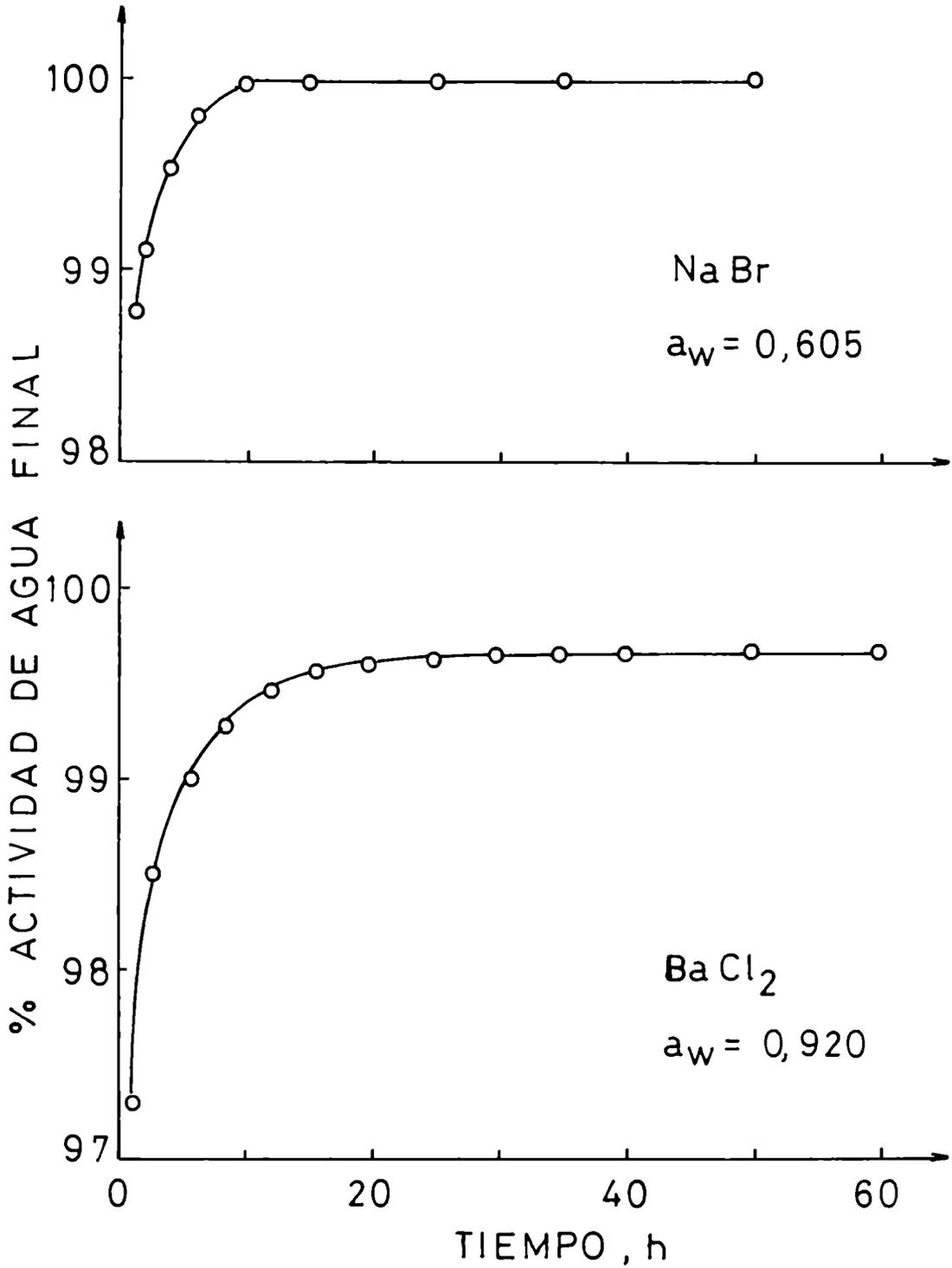


Figura 7: Tiempo de equilibrio para la medición de actividad de agua de soluciones salinas saturadas a 15°C.

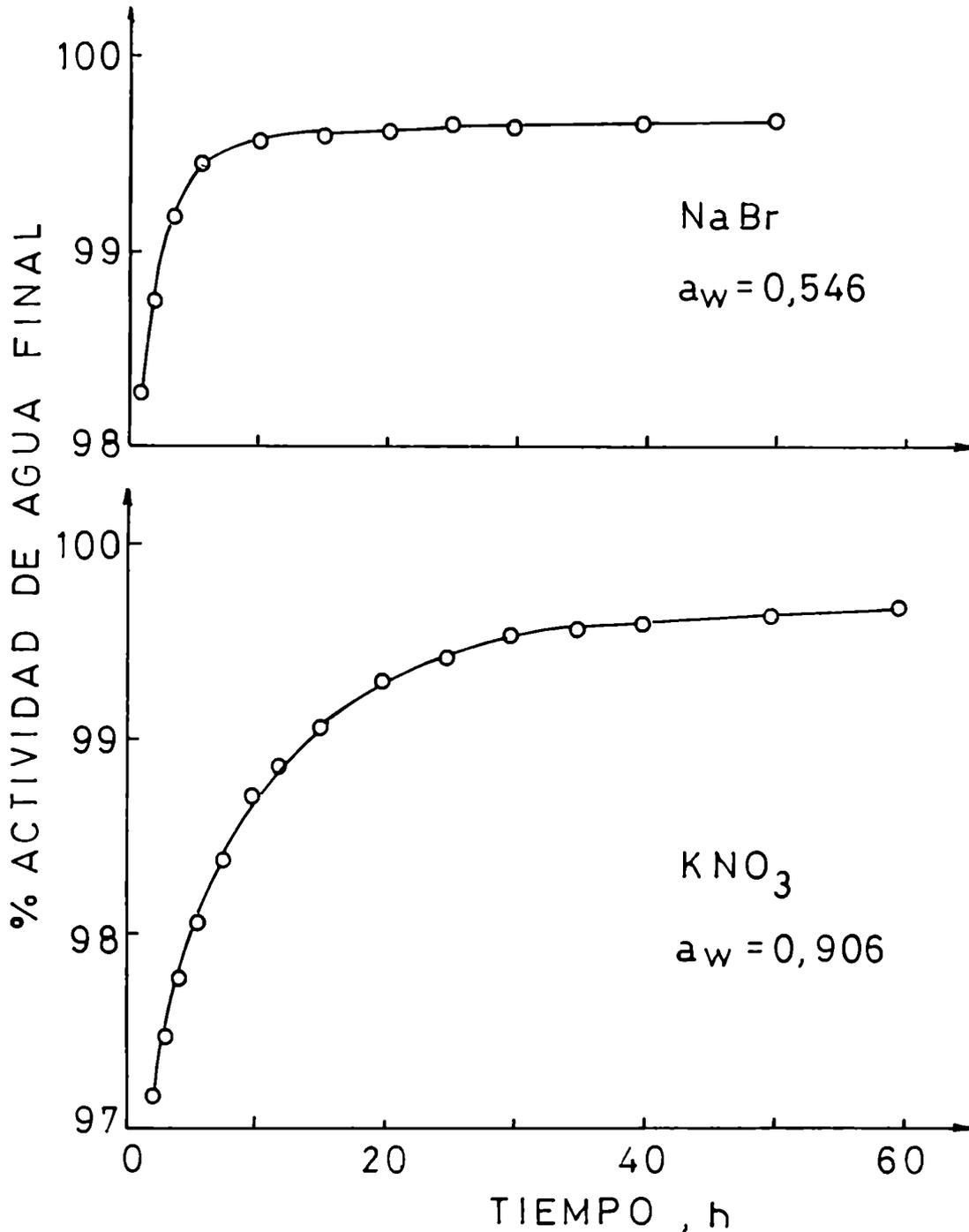


Figura 8: Tiempo de equilibrio para la medición de actividad de agua de soluciones salinas saturadas a 35°C.

4.2.2.2. Respuesta del sensor

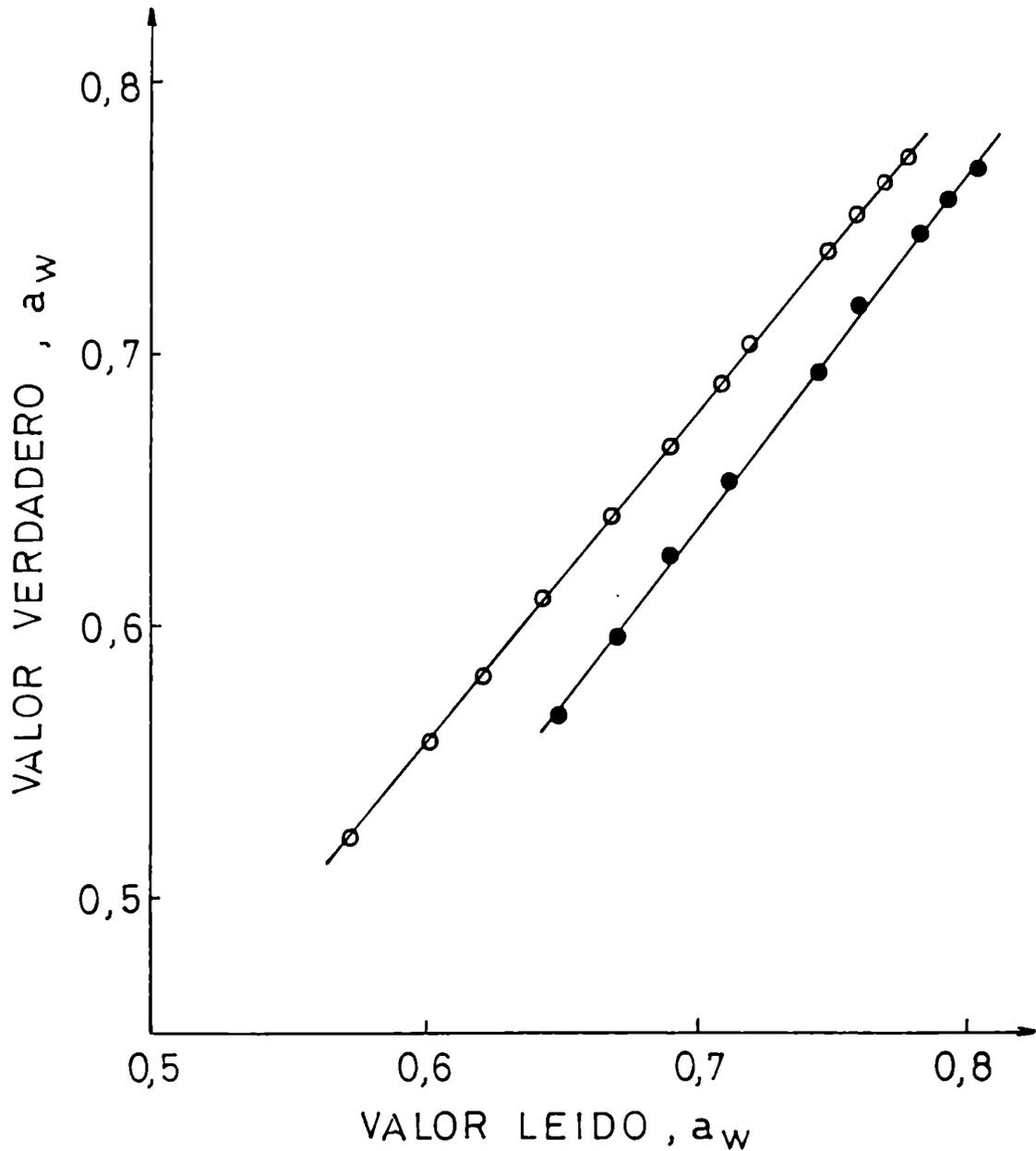
El fabricante del equipo utilizado (Vaisala Oy, PL 26 SF-00421, Helsinki 42, Finlandia), asegura una respuesta lineal del mismo en un rango de a_w entre 0,20 y 0,97 a 25°C. Con el objeto de comprobar si se cumplía dicho comportamiento del sensor a 15° y 35°C se midieron soluciones salinas no saturadas de NaCl y LiCl en el rango de interés de este trabajo. En el rango de 0,57 a 0,77 de a_w a 15°C y de 0,52 a 0,77 a 35°C se utilizaron soluciones de cloruro de litio. Para el rango comprendido entre 0,77 y 0,93 a 15°C y 0,77 a 0,92 a 35°C se usaron soluciones de cloruro de sodio.

En las Figuras 9 y 10 se muestran las curvas de calibración obtenidas a 15° y 35°C, respectivamente. El valor del coeficiente de correlación hallado (r^2) indica una excelente respuesta lineal del sensor en el rango estudiado. Como se puede observar la curva de calibración no es la misma para las dos temperaturas estudiadas por lo que en la medición de la a_w de las soluciones salinas saturadas se realizaba previamente la determinación de la curva de calibración en el rango correspondiente a cada sal.

4.2.2.3. Repetibilidad

Con el objeto de estudiar la precisión del equipo uti-

///



○ : 35°C , $r^2 = 0,999$
● : 15°C , $r^2 = 0,999$

Figura 9: Curva de calibración del Vaisala Humicap a 15° y 35°C en el rango de a_w 0,55-0,77.

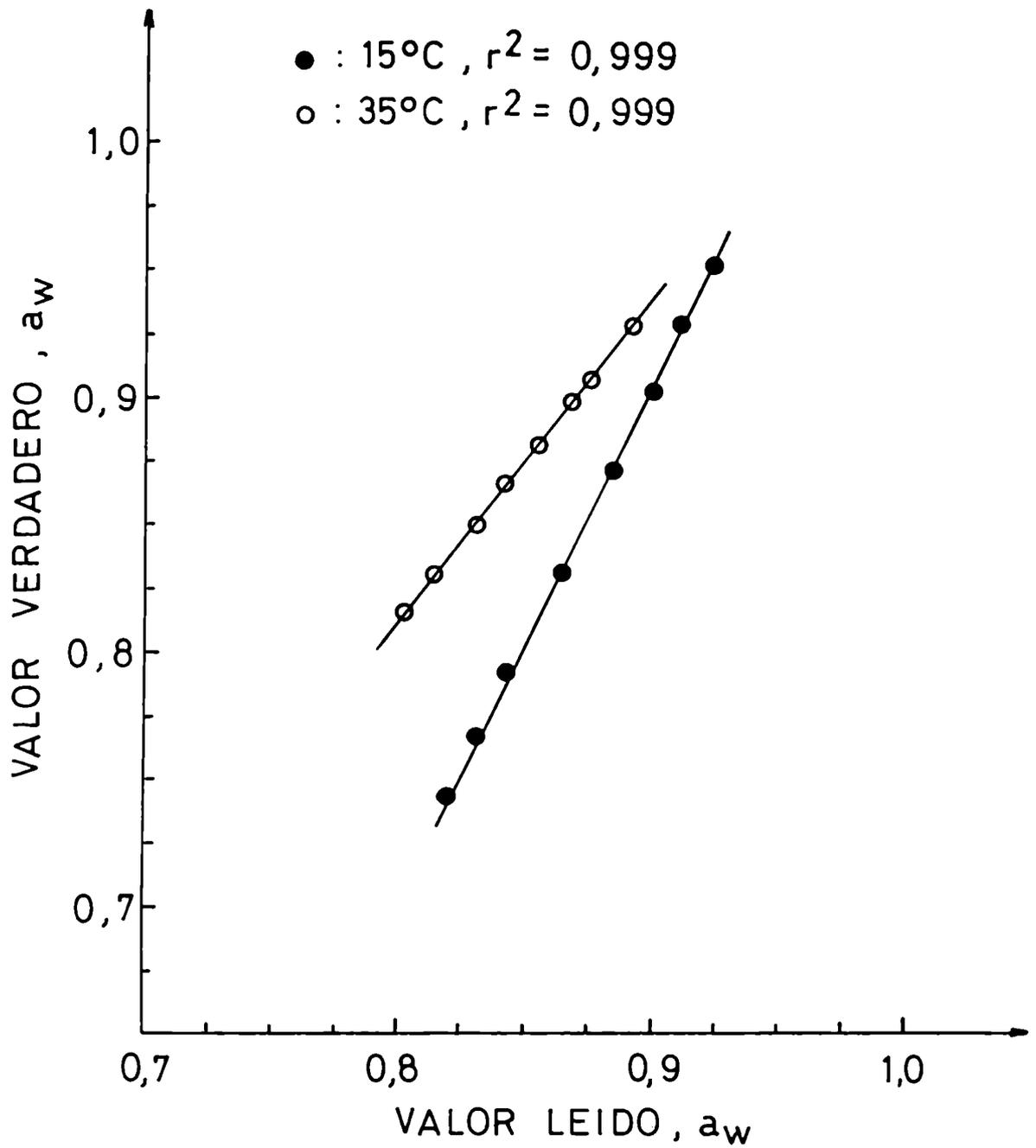


Figura 10: Curva de calibración del Vaisala Humicap a 15° y 35°C en el rango de a_w 0,77 a 0,94.

lizado, dada por la repetibilidad o diferencia entre los valores de los replicados de los valores medidos en una serie idéntica de datos, se realizaron doce lecturas de tres soluciones salinas saturadas a 15° y 35°C. Las soluciones salinas saturadas se eligieron en forma tal de cubrir todo el rango de a_w a medir tanto a 15° como a 35°C. En la Tabla 19 se muestran los valores medios de las doce lecturas obtenidas para las tres sales a 15° y 35°C, respectivamente, así como también la desviación standard (s) y el intervalo de confianza ($|\bar{x} - \mu|$) para 95% de nivel de confiabilidad.

En la Tabla 20 se muestran los intervalos de confianza para 95% de nivel de confiabilidad para las tres sales a 15° y 35°C cuando el número de determinaciones es 3, 4, 5 ó 6. Como se puede observar y dependiendo del nivel de a_w particular, sólo son necesarios en la mayoría de los casos 4 ó 5 replicados para obtener un intervalo de confianza menor o igual que $\pm 0,002$, por lo que en este trabajo las mediciones de a_w se realizaron por quintuplicado.

4.2.3. Medición de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas

Para cada una de las determinaciones de la a_w de las soluciones salinas saturadas se realizó una curva de calibración con soluciones no saturadas de NaCl o LiCl, según el caso. Los

///

Tabla 19: Repetibilidad de las lecturas de a_w de soluciones salinas saturadas usando el higrómetro VAISALA HUMICAP.

Temperatura 15°C

<u>Sal</u>	\bar{x} (a)	s (b)	$ \bar{x} - \mu $ (c)
NaBr	0,641	0,0011	0,0007
NaCl	0,765	0,0005	0,0003
BaCl ₂	0,874	0,0009	0,0006

Temperatura 35°C

NaBr	0,586	0,0011	0,0007
NaCl	0,749	0,0016	0,0010
KNO ₃	0,875	0,0010	0,0006

$$(a) \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (n = \text{número de determinaciones})$$

$$(b) \quad s = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$(c) \quad |\bar{x} - \mu| = \frac{t s}{\sqrt{n}} \quad (t = t \text{ de Student})$$

Tabla 20: Intervalo de confianza para distintos números de replicados en la medición de a_w usando el higrómetro VAISALA HUMICAP.

Temperatura 15°C

$n \backslash$ sal	NaBr	NaCl	BaCl ₂
3	0,0026	0,0011	0,0022
4	0,0017	0,0007	0,0014;
5	0,0013	0,0006	0,0011
6	0,0011	0,0005	0,0009

Temperatura 35°C

$n \backslash$ sal	NaBr	NaCl	KNO ₃
3	0,0027	0,0040	0,0024
4	0,0017	0,0025	0,0015
5	0,0013	0,0020	0,0012
6	0,0011	0,0017	0,0010

Intervalo de confianza = $\frac{t s}{n^{\frac{1}{2}}}$ (n=número de determinaciones, s=desviación standard, t=t de Student)

valores medios de a_w de los cinco replicados obtenidos para cada una de las soluciones así como también la desviación standard y el intervalo de confianza para un nivel de confiabilidad del 95% pueden verse en las Tablas 21 y 22. Como se puede ver, los valores medidos de a_w para las soluciones salinas saturadas tanto a 15° como a 35°C presentan una desviación menor o igual que $\pm 0,002$ lo cual indica la confiabilidad de la determinación.

4.2.4. Predicción de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas

Las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de electrolitos han sido extensamente estudiadas y en bibliografía se encuentran modelos teóricos y aproximaciones empíricas para el cálculo del coeficiente osmótico (ϕ) de diversos electrolitos, el cual está relacionado con la a_w a través de la siguiente ecuación:

$$\phi = - \frac{55,1 \ln a_w}{\nu m} \quad (1)$$

donde: ν es el número de partículas en las cuales se disocia el soluto de molalidad m .

Pitzer (1973) desarrolló un sistema de ecuaciones que permite calcular las propiedades termodinámicas de los electrolitos

///

Tabla 21: Valor experimental de la a_w de soluciones salinas saturadas a 15°C.

Sal	\bar{a}_w	s	$ \bar{x} - \mu $
NaBr	0,605	0,0011	0,0010
NaCl	0,753	0,0013	0,0020
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,804	0,0016	0,0020
KCl	0,862	0,0009	0,0010
BaCl_2	0,920	0,0006	0,0007

\bar{a}_w = valor medio

s = desviación standard

$|\bar{x} - \mu|$ = intervalo de confianza

Tabla 22: Valor experimental de la a_w de soluciones salinas saturadas a 35°C.

Sal	\bar{a}_w	s	$ \bar{x} - \mu $
NaBr	0,546	0,0001	0,0010
KI	0,673	0,0010	0,0020
NaCl	0,752	0,0013	0,0020
KCl	0,835	0,0007	0,0010
KNO ₃	0,906	0,0013	0,0020

\bar{a}_w = valor medio

s = desviación standard

$|\bar{x} - \mu|$ = intervalo de confianza

tos, sobre la base del análisis del modelo clásico de Debye-Hückel. El coeficiente osmótico (ϕ) según el modelo de interacción iónica de Pitzer (1973) se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\phi - 1 = -|z_M z_X| A_\phi \frac{i^{\frac{1}{2}}}{1 + b i^{\frac{1}{2}}} + m^2 \frac{v_M v_X}{v} (\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-\alpha i^{\frac{1}{2}}}) + m^2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{v} C(\phi) \quad (2)$$

donde: v_M, v_X = número de iones M y X en la fórmula del electrolito.

z_M, z_X = cargas de los iones M y X, respectivamente.
 $v = v_M + v_X$

i = fuerza iónica = $\frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$

A_ϕ = coeficiente osmótico de Debye-Hückel dependiente de la temperatura.

α y b = constante de valor 1,2 y $2 \text{kg}^{\frac{1}{2}} \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$ respectivamente, para todos los electrolitos.

Para electrolitos 1-1, $v_M = v_X = 1$; $v = 2$ y $z_M = z_X = 1$,

///

con lo cual la ecuación (2) se reduce a:

$$\phi - 1 = - A_{\phi} \frac{i^{\frac{1}{2}}}{1 + b i^{\frac{1}{2}}} + m \left(\beta^{(0)} + \beta^{(1)} e^{-\alpha i^{\frac{1}{2}}} \right) + m^2 C^{(\phi)} \quad (3)$$

$\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $C^{(\phi)}$, son parámetros dependientes de la temperatura y que están fijos para cada electrolito. La dependencia de estos parámetros con la temperatura se puede describir según Silvester y Pitzer (1977) por medio de una función arbitraria de la temperatura de la forma:

$$f(T) = p_1 + p_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + p_3 \ln \left(T/T_R \right) + p_4 (T - T_R) + p_5 (T^2 - T_R^2) \quad (4)$$

y según Holmes y Mesmer (1983) según:

$$f(T) = p_1 + p_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + p_3 \ln \left(T/T_R \right) + p_4 (T - T_R) + p_5 (T^2 - T_R^2) + p_6 \ln (T - 260) \quad (5)$$

dónde T_R se fija en 298,15K.

Como se puede observar ambas ecuaciones difieren solamente en un término. Silvester y Pitzer (1977) dan los valores de los parámetros p_1 a p_6 para NaCl y Holmes y Mesmer (1983) para KCl, lo cual permite predecir teóricamente la a_w de las soluciones acuosas de los electrolitos mencionados a diversas temperaturas. En el presente trabajo se calcularon las a_w de soluciones salinas saturadas de NaCl y KCl a 15° y 35°C. Los valores de los parámetros p_1 a p_6 se muestran en la Tabla 23. A_ϕ se tomó igual a 0,385 a 15°C y a 0,398 a 35°C (Bradley y Pitzer, 1979).

Dentro de las aproximaciones empíricas utilizadas para calcular el coeficiente osmótico (ϕ) se encuentra la ecuación propuesta por Jakli y Van Hook (1972). La expresión de ϕ es la siguiente:

$$\phi = 1 - \frac{S}{A^3 i} \left(1 + A i^{\frac{1}{2}} - 2 \ln(1 + A i^{\frac{1}{2}}) \right) - \frac{1}{1 + A i^{\frac{1}{2}}} + B m + C m^2 + D m^3 \quad (6)$$

donde: S = pendiente límite de Debye-Hückel.
i = fuerza iónica.

///

Tabla 23: Valores de los parámetros p_1 a p_6 para NaCl y KCl utilizados en el cálculo de $\beta^{(o)}$, $\beta^{(l)}$ y $C^{(\emptyset)}$.

Parámetro dependiente de la temperatura	Parámetro	NaCl (ac.) ^(a)	KCl (ac.) ^(b)
$\beta^{(o)}$	P_1	0,0765	0,04808
	P_2	-777,03	-758,48
	P_3	- 4,4706	- 4,7062
	P_4	0,008946	0,010072
	P_5	- 3,3158 10^{-6}	- 3,7599 10^{-6}
	P_6	0	0
$\beta^{(l)}$	P_1	0,2664	0,0476
	P_2	0	303,9
	P_3	0	1,066
	P_4	6,1608 10^{-5}	0
	P_5	1,0715 10^{-6}	0
	P_6	0	0,0470
$C^{(\emptyset)}$	P_1	0,00127	- 7,88 10^{-4}
	P_2	33,317	91,270
	P_3	0,09421	0,58643
	P_4	4,655 10^{-5}	- 0,0012980
	P_5	0	4,9567 10^{-7}
	P_6	0	0

(a) Según Silvester y Pitzer (1977)

(b) Según Holmes y Mesmer (1983)

m = molalidad.

A = constante = 1,5.

B, C, D = parámetros dependientes de la temperatura según una función $f(T)$ igual a:

$$f(T) = \frac{F_1}{T} + F_2 \ln T + F_3 + F_4 T \quad (7)$$

donde $F = B, C$ ó D indistintamente.

Jakli y Van Hook (1972) aplicaron la ecuación (6) para calcular el ϕ de varios electrolitos, entre ellos NaBr y KCl. En este trabajo se utilizó para predecir el coeficiente osmótico y con él la a_w de soluciones saturadas de NaBr y KCl a 15° y 35°C. Los valores de los parámetros B, C y D para ambas sales, así como también el rango de molalidad y de temperatura para los cuales tiene validez la aproximación empírica de Jakli y Van Hook (1972) se muestran en la Tabla 24.

Por otro lado, para la aplicación del modelo de Pitzer (1973) y de la aproximación empírica de Jakli y Van Hook (1972) para el cálculo del coeficiente osmótico de los distintos electrolitos, es necesario conocer exactamente el valor de la solubilidad del mismo a la temperatura en cuestión. Debido a que en literatura se encuentran numerosos datos de solubilidad, se realizó una recopilación de los mismos, calculándose los valores medios de solubilidad a 15° y 35°C para NaCl, NaBr y KCl. Los valores de las solubilidades usadas en el cálculo teórico de la

Tabla 24: Valores de los parámetros B, C y D para NaBr y KCl según Jakli y Van Hook (1972).

<u>Sal</u>	<u>NaBr</u>	<u>KCl</u>
Rango de concentración	~ 1 - 9 molar	~ 1 - 5 molar
Rango de temperatura	~ 0 - 90°C	~ 0 - 100°C
B_1	473,59	1438,0
B_2	3,4728	7,6311
B_3	- 19,605	45,263
B_4	- 0,00578	0,01008
C_1	- 6,5724	100,9
C_2	- 0,04635	0,2929
C_3	0,29436	- 1,9820
C_4	0	0
D_1	- 0,24433	- 0,497
D_2	0	0
D_3	0,00031	- 0,00167
D_4	0	0

a_w se calcularon como promedio de los datos hallados en International Critical Tables of Numerical Data (1926), Seidell (1965) y Gmellins (1925/28) y son los siguientes:

<u>Sal</u>	<u>Solubilidad</u> (% p/p)	
	<u>15°C</u>	<u>35°C</u>
NaCl	26,35 \pm 0,03	26,61 \pm 0,05
NaBr	46,58 \pm 0,40	50,48 \pm 0,40
KCl	24,64 \pm 0,20	27,93 \pm 0,40

Aunque los modelos teóricos y las aproximaciones empíricas no siempre han sido verificados hasta la saturación, Chirife y col. (1983) utilizaron el modelo de Pitzer (1973) a 25°C para predecir las a_w de diversas soluciones salinas saturadas encontrando resultados altamente satisfactorios.

4.2.5. Comparación entre los valores medidos y predichos de la actividad de agua

En la Tabla 25 se encuentran los valores calculados por el modelo teórico de Pitzer (1973) y la ecuación empírica de Jakli y Van Hook (1972) y los obtenidos experimentalmente en

///

Tabla 25: Valores predichos y medidos de actividad de agua para soluciones salinas saturadas de NaBr, NaCl y KCl a 15° y 35°C.

Temperatura 15°C

Sal	(1)	a_w (2)	(3)	(4)
NaCl	0,753	-	-	0,753
NaBr	-	-	0,614	0,605
KCl	-	0,859	0,858	0,862

Temperatura 35°C

Sal	(1)	a_w (2)	(3)	(4)
NaCl	0,749	-	-	0,752
NaBr	-	-	0,545	0,546
KCl	-	0,827	0,836	0,835

- (1) Pitzer (1973)
- (2) Holmes y Mesmer (1983)
- (3) Jakli y Van Hook (1972)
- (4) Experimental (este trabajo)

este trabajo. Para NaCl los valores calculados por el modelo de Pitzer (1973) coinciden adecuadamente con los valores experimentales, cualquiera sea la temperatura (15° ó 35°C). Si bien a 35°C la diferencia entre los dos valores es de 0,003, esta diferencia es altamente aceptable ya que en la mayoría de los trabajos publicados en la literatura se aceptan diferencias de $\pm 0,005$ (Troller y Christian, 1978).

Para el bromuro de sodio a 35°C los dos valores son coincidentes no así a 15°C donde la diferencia es de 0,009 que si bien está fuera del rango $\pm 0,005$ sólo representa un error porcentual $(\Delta a_w / (1 - a_w))$ de un 2%.

Para el KCl a 15°C la diferencia entre el valor medido y el predicho con ambos modelos no es significativa. A 35°C, si bien coincide el valor calculado con la aproximación empírica de Jakli y Van Hook (1972) y el experimental, la diferencia con el predicho con el modelo de Pitzer (1973) es mayor (0,008). En este caso el error es del 5%.

La buena concordancia en general, entre los valores medidos y predichos de a_w de soluciones salinas saturadas de NaBr, NaCl y KCl sugiere que el método experimental utilizado es confiable. Esto otorga más validez a las determinaciones hechas para otras sales (Tablas 21 y 22) para las cuales no fue posible una verificación teórica.

///

4.3. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE SORCION DE AGUA

La Tabla 26 resume los valores de a_w de las soluciones salinas utilizadas como standards para la determinación de las isotermas de sorción de agua a 15°, 25° y 35°C. Las isotermas se determinaron en el rango de a_w de 0,57 a 0,92, ya que este es el de mayor importancia en lo concerniente a la estabilidad microbiológica de los granos y semillas almacenados. No se determinaron valores de humedad de equilibrio a a_w superiores a 0,92 debido a que se hace muy difícil evitar la proliferación de hongos durante el período necesario para llegar al equilibrio, lo cual puede ocasionar determinaciones erróneas en los valores de equilibrio.

4.3.1. Girasol

Se determinaron las isotermas de sorción de agua de seis híbridos de girasol, pertenecientes a cinco fechas de siembra a 15°, 25° y 35°C. Los híbridos estudiados a cada una de las temperaturas así como la fecha de siembra a la que pertenecen se detallan en la Tabla 27 en la que se especifica también si las isotermas se realizaron por adsorción o desorción.

///

Tabla 26: Actividad de agua de las soluciones salinas saturadas utilizadas en la determinación de las isotermas de sorción de agua a 15°, 25° y 35°C.

Temperatura 15°C(1)

Sal	a_w
NaBr	0,605
NaCl	0,753
$(NH_4)_2SO_4$	0,804
KCl	0,862
BaCl ₂	0,920

Temperatura 25°C(2)

NaBr	0,577
NaCl	0,752
KCl	0,842
BaCl ₂	0,903
KNO ₃	0,927

Temperatura 35°C(1)

NaBr	0,546
KI	0,673
NaCl	0,752
KCl	0,835
KNO ₃	0,906

(1) Determinadas en este trabajo tal como se detalla en el punto 4.2.

(2) Chirife y col.(1983 ; Resnik y col.(1984)

Tabla 27: Híbridos de girasol utilizados en la realización de las isotermas de sorción de agua.

Temperatura 25°C

Adsorción

<u>Híbridos</u>	<u>Fechas de siembra</u>
SPS 894	24/10/80; 13/11/80; 14/1/81
S400	4 y 24/10/80; 13/11/80; 23/12/80; 14/1/81
S405; S200 A; CONTIFLOR; S500	4 y 24/10/80; 13/11/80; 14/1/81

Desorción

<u>Híbridos</u>	<u>Fechas de siembra</u>
SPS 894; S400; S405; S500; CONTIFLOR	13/11/80
S400	23/12/80
SPS 894	14/1/81

Temperatura 15° y 35°C

Adsorción

<u>Híbridos</u>	<u>Fechas de siembra</u>
SPS 894; S400; S405; S200 A; S500; CONTIFLOR	24/10/80

4.3.1.1. Isotermas de sorción de agua a 25°C

4.3.1.1.1. Adsorción

Las isotermas de adsorción obtenidas para cada uno de los seis híbridos estudiados se pueden ver en las Figuras 11 a 16. Se grafica la humedad expresada en por ciento en base seca total (b.s.t. = g de agua/100g de materia seca) versus a_w . Como se observa la forma de las isotermas es la misma para todos los híbridos estudiados, independientemente del contenido de aceite o de la fecha de siembra a la que pertenecen. Se observa también que para cualquiera de los híbridos analizados las humedades de equilibrio son muy próximas entre sí cuando el contenido de aceite es igual o similar. Por ejemplo, en la Figura 11, se observa que las isotermas de adsorción a 25°C del híbrido SPS 894 perteneciente a la fecha de siembra del 24/10/80 y del 13/11/80 son prácticamente la misma, siendo el contenido de aceite similar para ambos (44,3%). En cambio, cuando los híbridos presentan distinto contenido de aceite, las isotermas dejan de ser coincidentes. Para todos los casos analizados se cumple que para una misma a_w , cuanto menor es el contenido de aceite, la humedad de equilibrio es mayor. Por ejemplo, si se considera el híbrido S405 (Figura 13), se ve que los granos pertenecientes a la fecha de siembra del 24/10/80 y del 13/11/80, cuyos contenidos de aceite son prácticamente iguales (41,6 y 41,7%, respectivamente) presentan isotermas que se

///

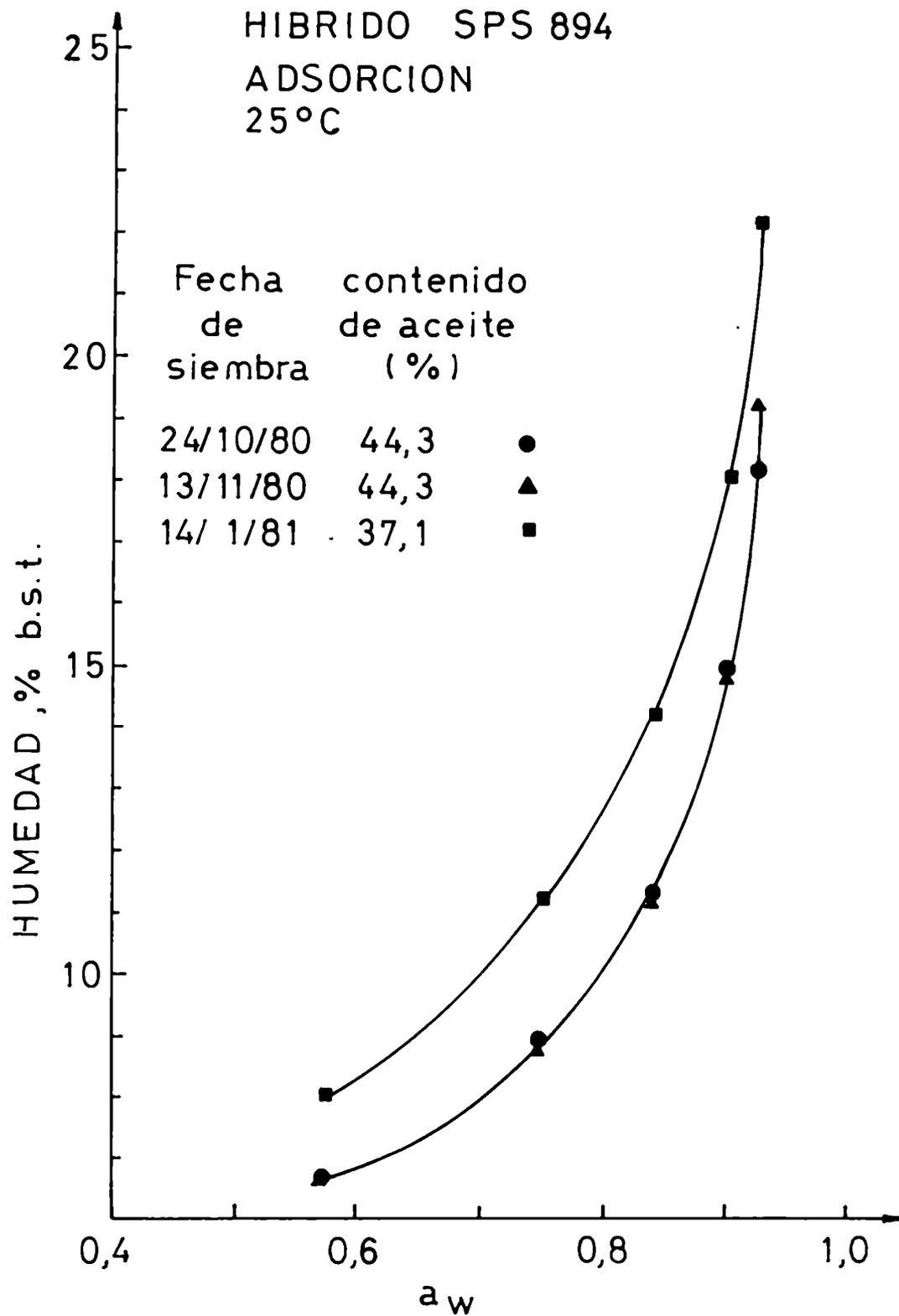


Figura 11: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol SPS 894.

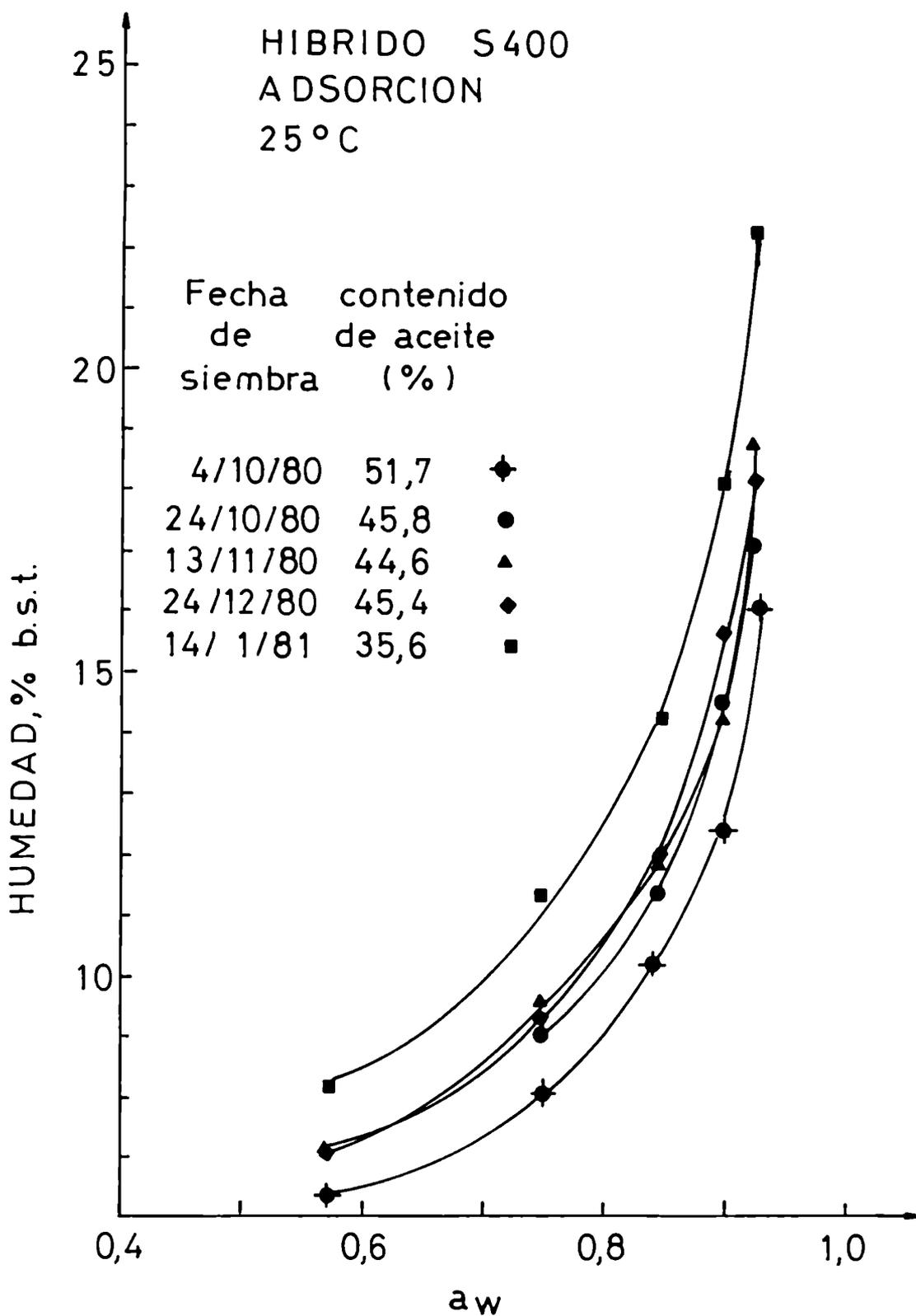


Figura 12: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol S400.

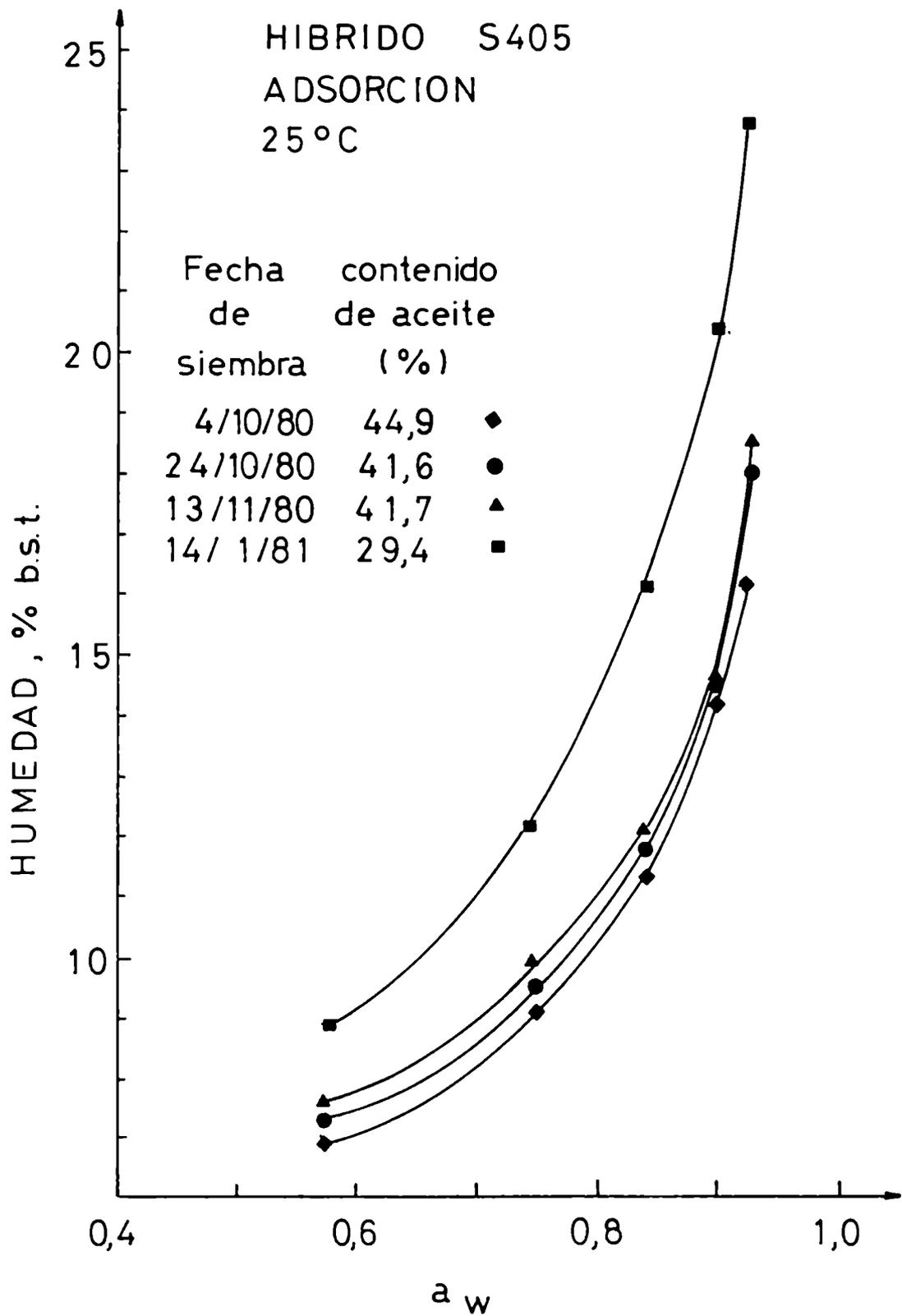


Figura 13: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol S405.

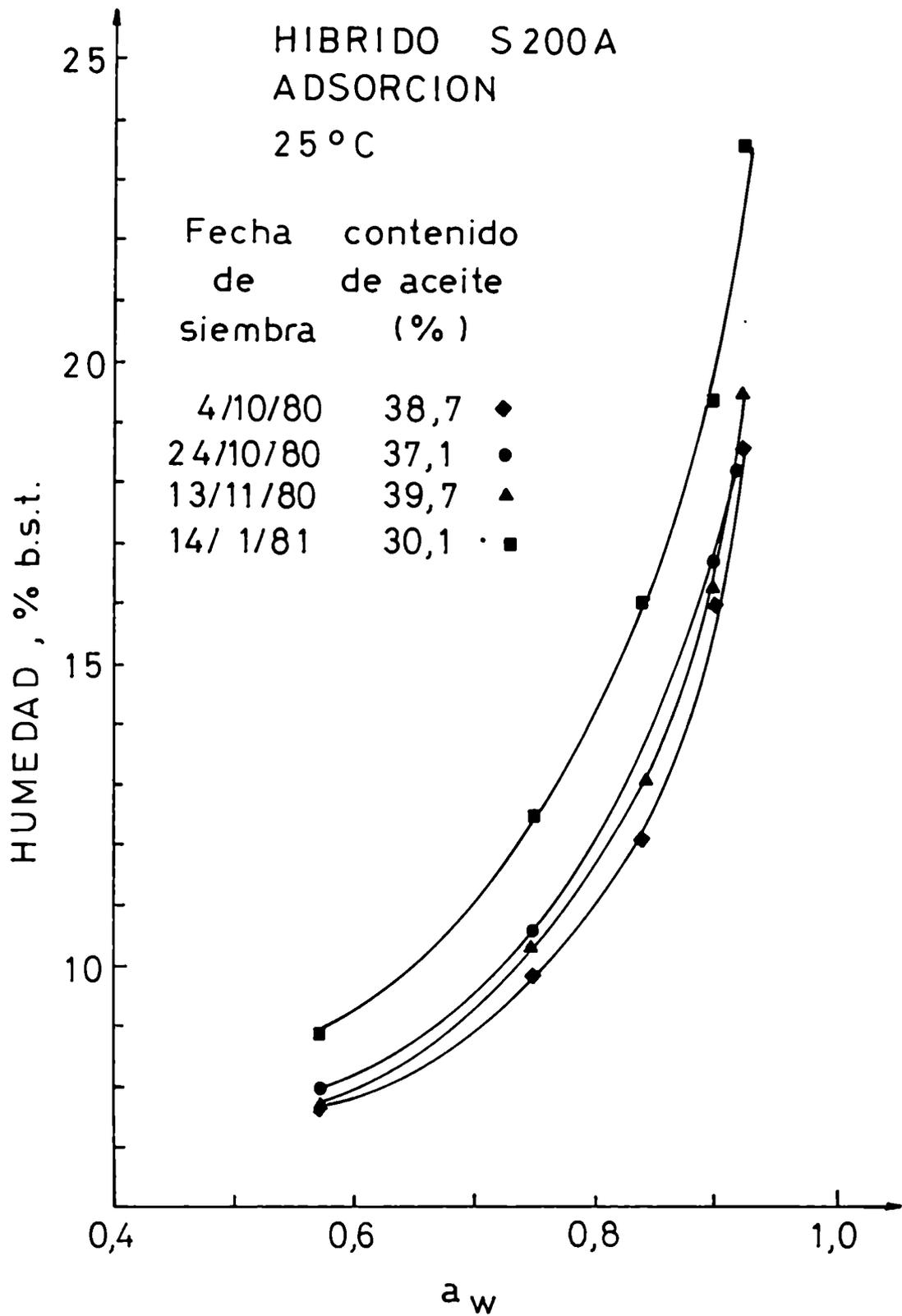


Figura 14: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol S200 A.

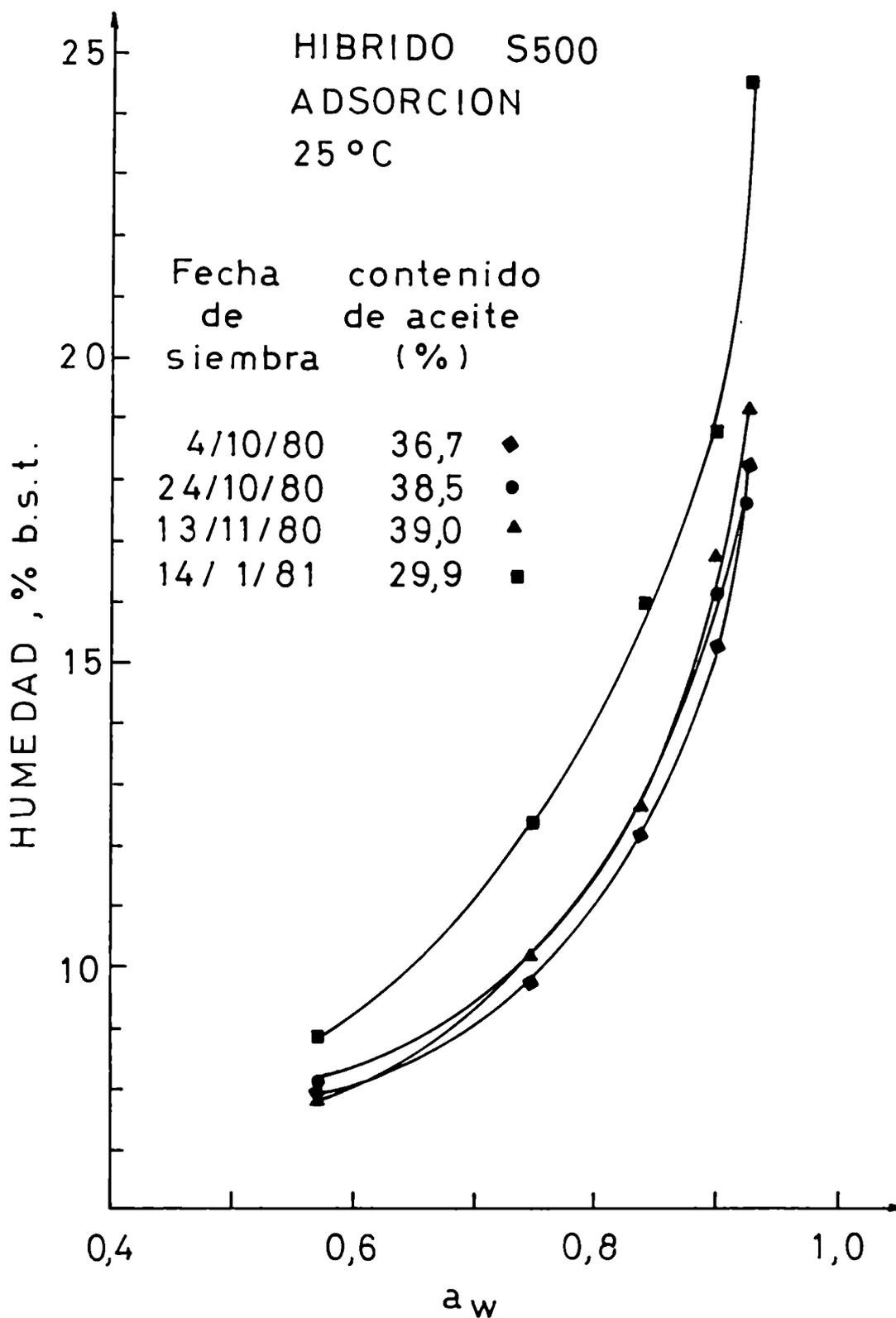


Figura 15: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol S500.

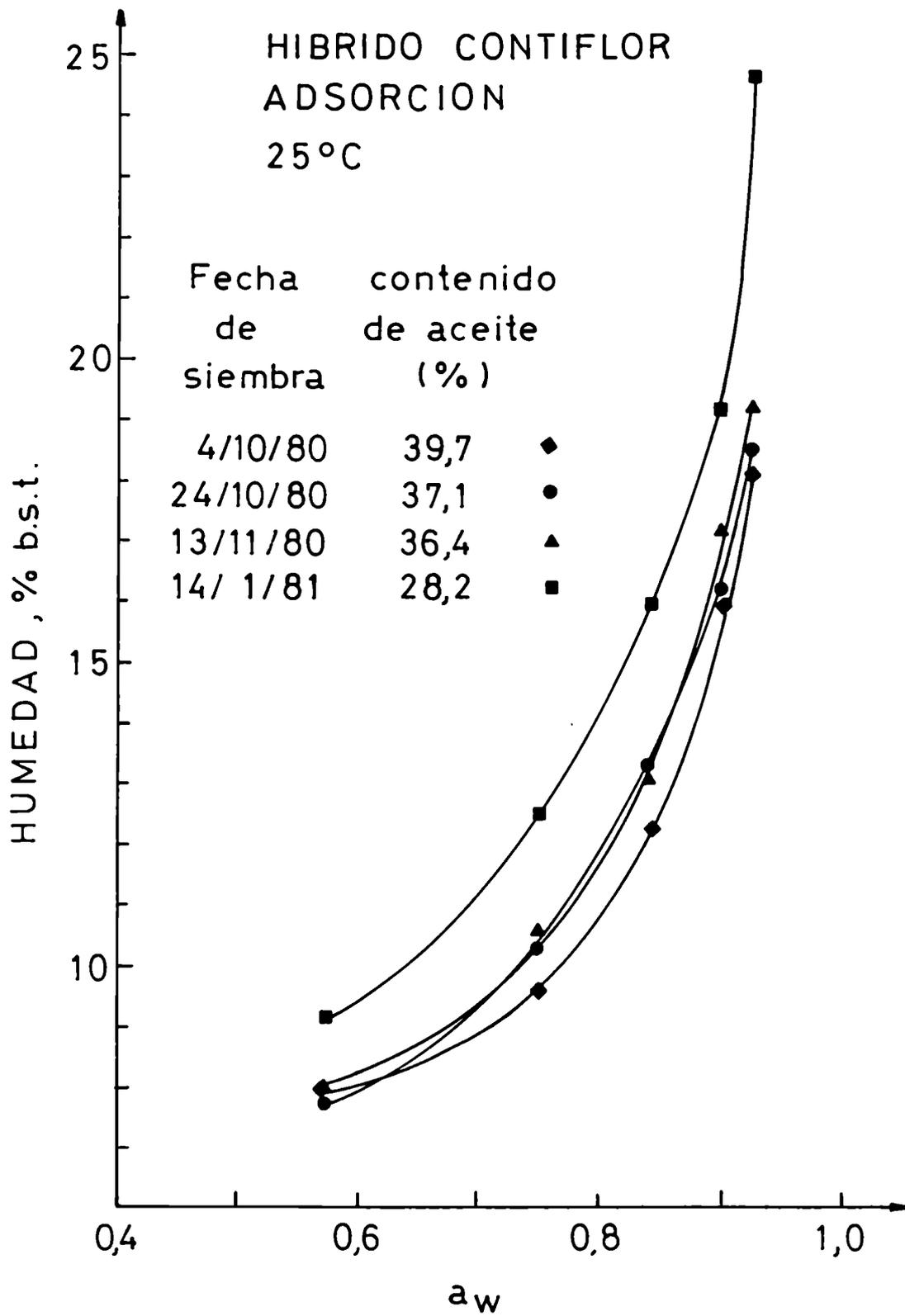


Figura 16: Isotermas de adsorción a 25°C del híbrido de girasol CONTIFLOR.

pueden considerar iguales dentro del error experimental. Así mismo se puede observar que la muestra del 14/1/81, con un contenido de aceite menor (29.4%) muestra humedades de equilibrio mayores que las anteriores a igual a_w y que la muestra perteneciente al 4/10/80 con 44,9% de aceite presenta humedades de equilibrio menores a todas las demás.

Con el objeto de estudiar la influencia del aceite en la sorción de agua de los granos de girasol se realizó la isoterma de adsorción a 25°C de aceite crudo de girasol. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 28. Como se puede observar la cantidad de agua adsorbida por el aceite es despreciable frente a la cantidad total de agua adsorbida por los granos. Debido a que el aceite se puede considerar casi inerte desde el punto de vista de la adsorción de agua, la cantidad de agua que adsorbe el grano depende, entonces, de las características de sorción de los componentes no grasos del mismo.

El girasol es un fruto seco, cuyo pericarpio (cáscara) no está adherido a la semilla (pepita). La pepita constituye alrededor del 62% del peso del grano siendo su composición aproximada la siguiente (Germann, 1980):

Humedad	4%
Aceite	50%
Proteínas	27%
Extractivos no nitrogenados	12%
Fibras	3%
Cenizas	4%

Tabla 28: Valores de humedad de equilibrio para aceite crudo de girasol a 25°C.

a_w	humedad (% b.s.)
0,577	0,20
0,752	0,29
0,842	0,31
0,903	0,44
0,927	0,53

La cáscara, que constituye el 38% restante, está constituida principalmente por lignina, pentosanos y celulosa. El carácter higroscópico del grano se debe atribuir a la adsorción de agua de la parte no grasa de la pepita y la cáscara. Para la determinación, en forma cuantitativa, de la contribución a la adsorción de agua de estos dos constituyentes del grano (pepita y cáscara) se realizaron las isoterms de adsorción de los mismos a 25°C por separado. Se trabajó con un híbrido de bajo contenido de aceite (29,4%) y con otro de relativamente alto contenido de aceite (38,7%). La Figura 17 compara las isoterms de adsorción de los dos constituyentes del grano de girasol. Se puede observar que las humedades de equilibrio, a cada a_w , de la cáscara (para cualquiera de los dos híbridos) son bastante mayores que las correspondientes a las de la pepita. Como se puede ver, las isoterms de ambas cáscaras, así como también las de las pepitas no son coincidentes. Sin embargo, para las pepitas, ambas isoterms son casi coincidentes cuando las humedades de equilibrio se expresan en base seca libre de aceite (% b.s.l.a.) tal como se observa en la Figura 18. No obstante, la pepita que posee mayor contenido de aceite (CONTIFLOR) presenta valores de humedad de equilibrio ligeramente menores a las que presenta la de menor contenido (S405). Esto indicaría que el aceite no se puede considerar un material estrictamente inerte frente a la adsorción de agua ya que su presencia pareciera dificultar la adsorción de agua, probablemente por formar una barrera hidrofóbica entre los grupos hidrofílicos del sustrato

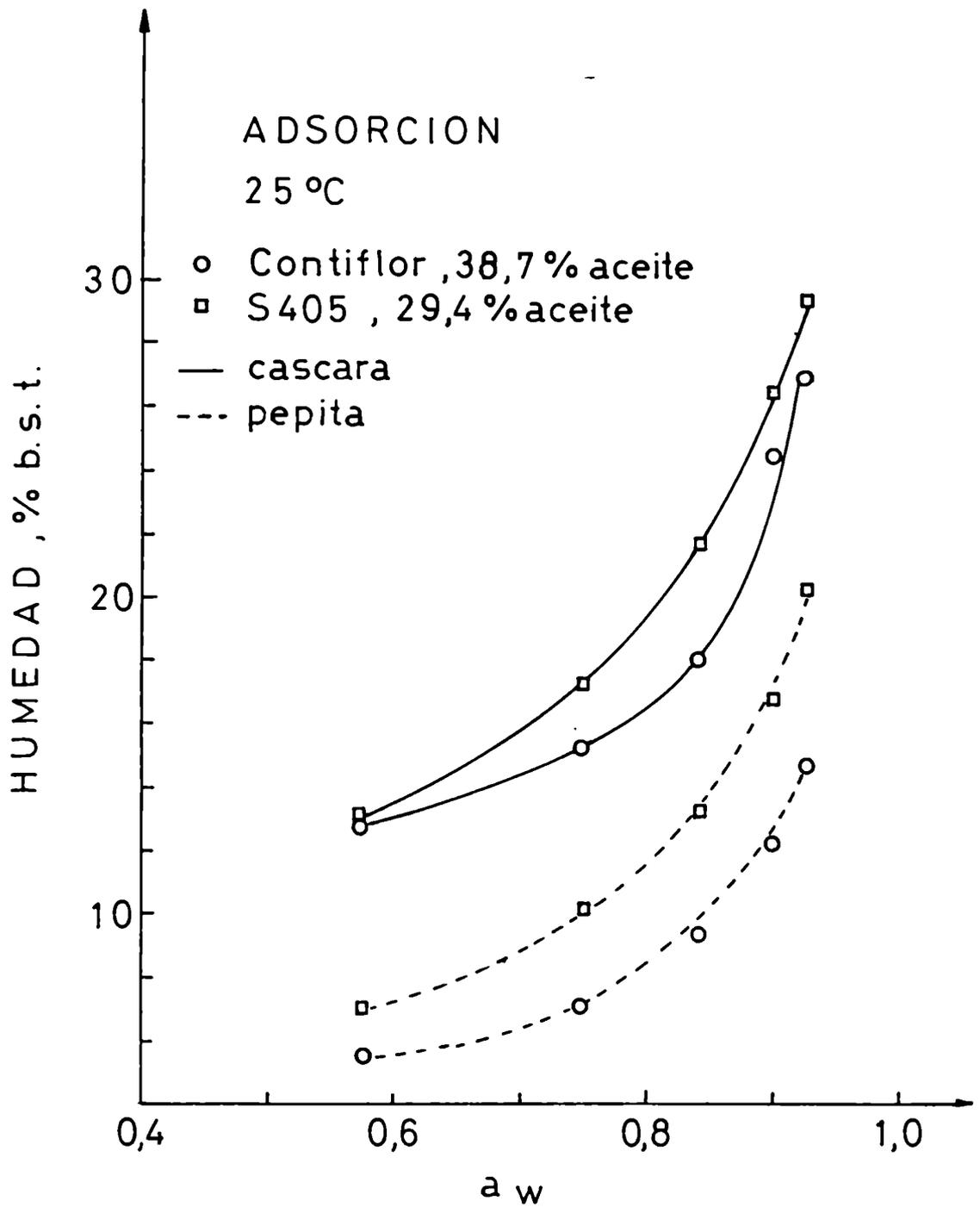


Figura 17: Comparación de las isoterms de cáscara y pepita de dos híbridos de girasol.

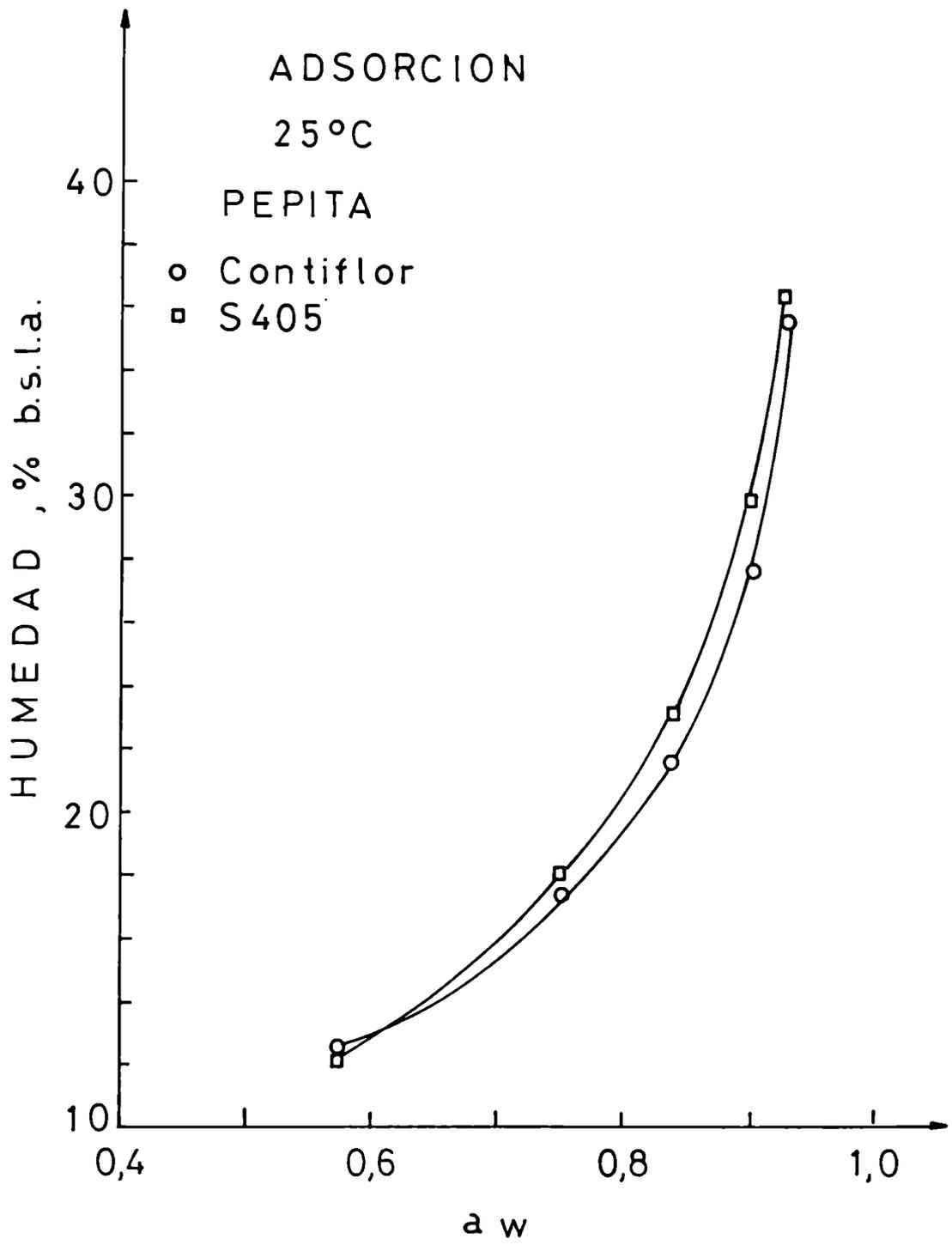


Figura 18: Comparación de las isothermas de adsorción de las pepitas de dos híbridos de girasol.

no graso y las moléculas de agua.

Con las isotermas obtenidas para cada uno de los constituyentes del grano de girasol y las composiciones porcentuales en base seca de pepita y cáscara para cada uno de los híbridos estudiados (Tabla 29) se calculó la contribución de los mismos a la sorción de agua del grano entero. Es interesante notar que las contribuciones de la pepita y de la cáscara a la sorción total de agua del grano entero son aproximadamente iguales para los dos híbridos analizados. En efecto, en el híbrido CONTIFLOR y dentro del rango de a_w estudiado la pepita adsorbe entre un 48 a 55% del total del agua mientras que en el S405 los valores correspondientes son del 51 al 57%.

En la Figura 19 se comparan las isotermas obtenidas experimentalmente y las calculadas por aditividad de las isotermas de la cáscara y la pepita. Se aprecia que hay una excelente concordancia entre los dos valores.

Para analizar el comportamiento de híbridos de girasol con distinto contenido de aceite frente a la adsorción de agua, las humedades de equilibrio se expresaron en por ciento en base seca libre de aceite (% b.s.l.a.). Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 20 y 21 para los híbridos SPS 894 y S405, respectivamente. Como se puede observar, las diferencias observadas en las humedades de equilibrio, a una dada a_w , son menores cuando las mismas se expresan en base seca libre de aceite que cuando las humedades de equilibrio se expresan en base seca total (Figuras 11 y 13). No obstante, aunque las hu-

Tabla 29: Composición del grano de dos híbridos de girasol.

	<u>Híbrido</u>	
	<u>CONTIFLOR</u> ⁽¹⁾	<u>S405</u> ⁽²⁾
Pepita (% b.s.)	68,6	66,6
Cáscara(% b.s.)	31,4	33,7

(1) 38,7% (b.s.) de aceite

(2) 29,4% (b.s.) de aceite

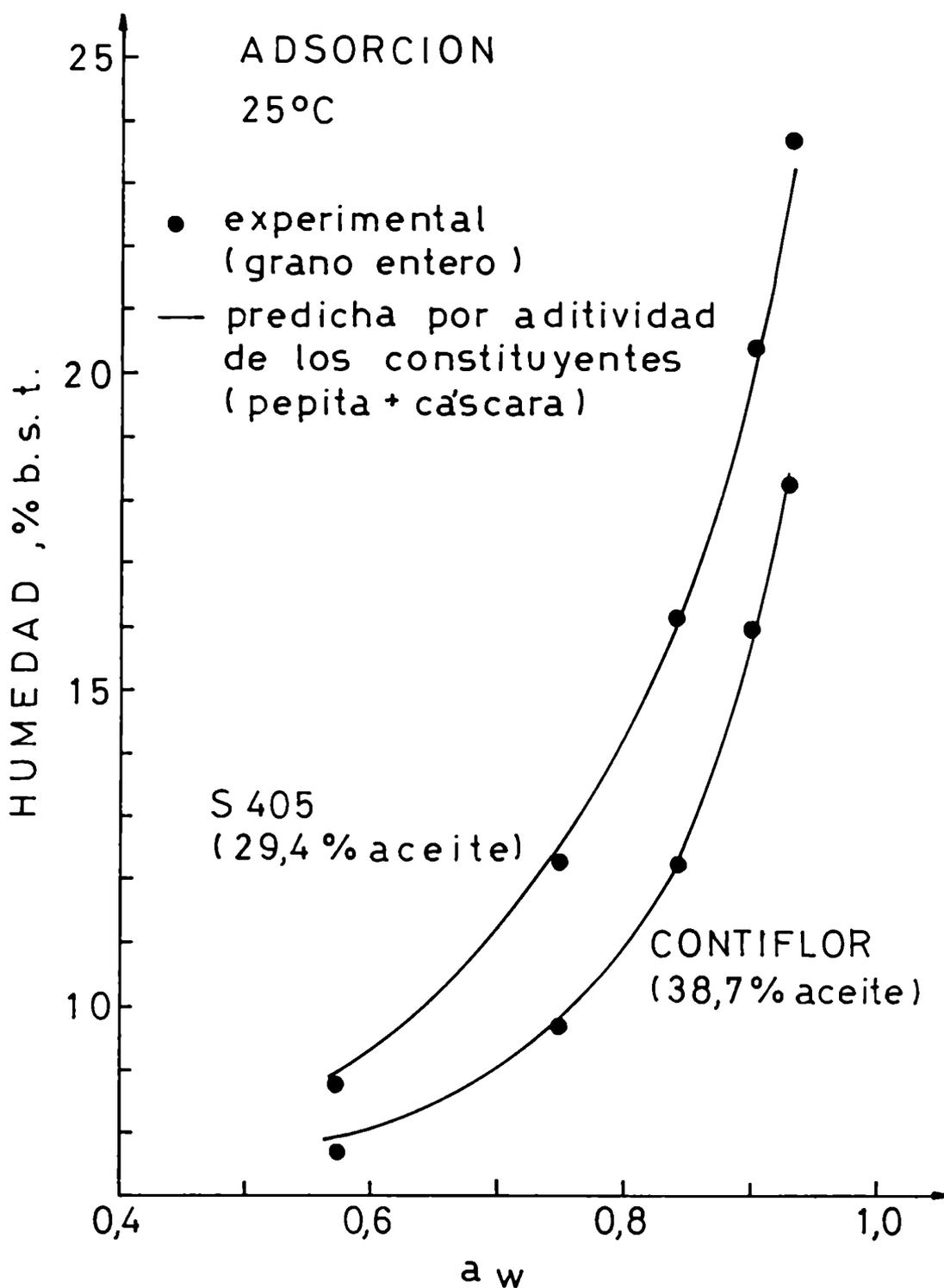


Figura 19: Verificación de la aditividad de las isothermas de cáscara y pepita para dos híbridos diferentes de girasol.

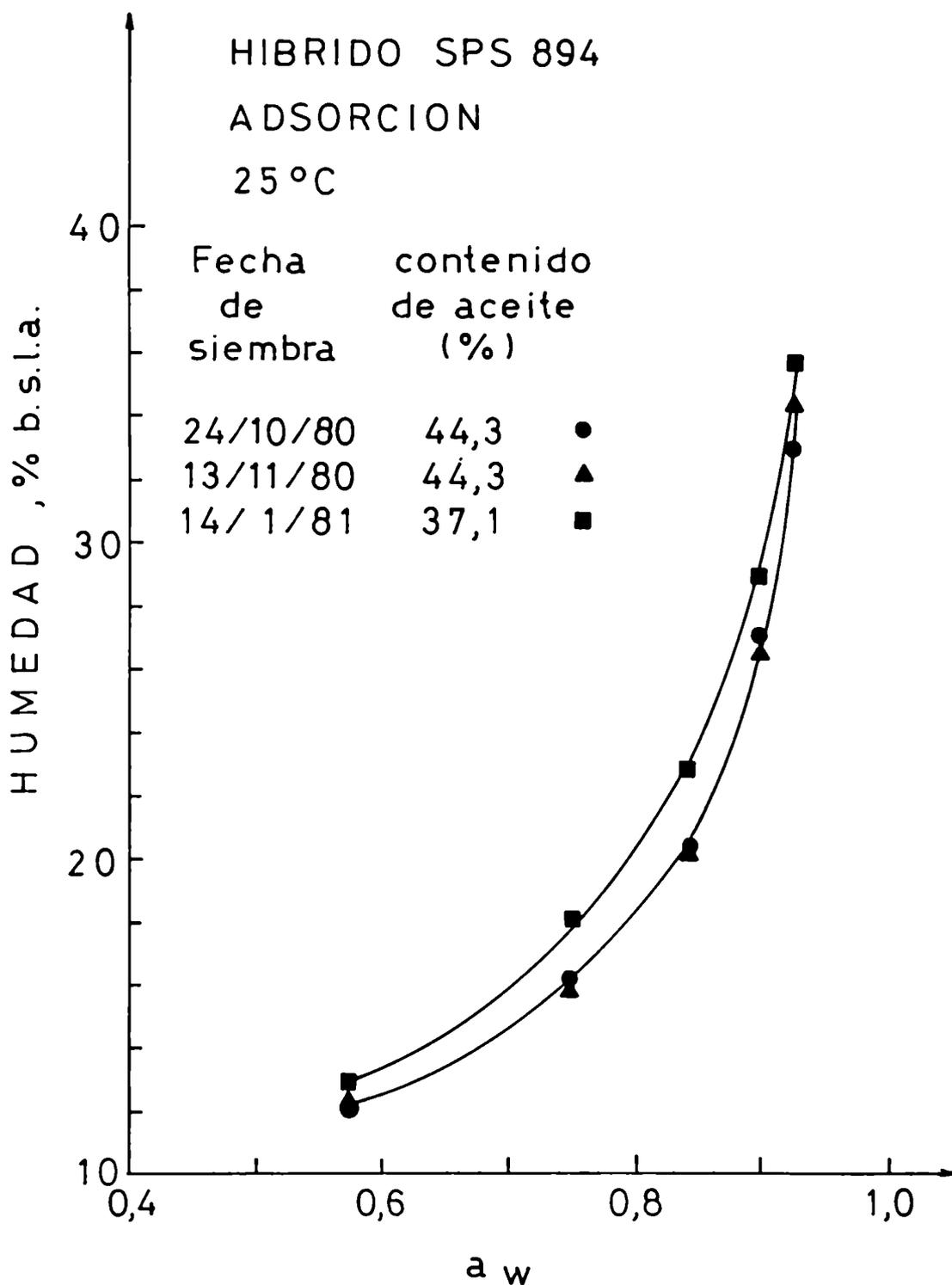


Figura 20: Isoterma de adsorción a 25°C del híbrido de girasol SPS 894.

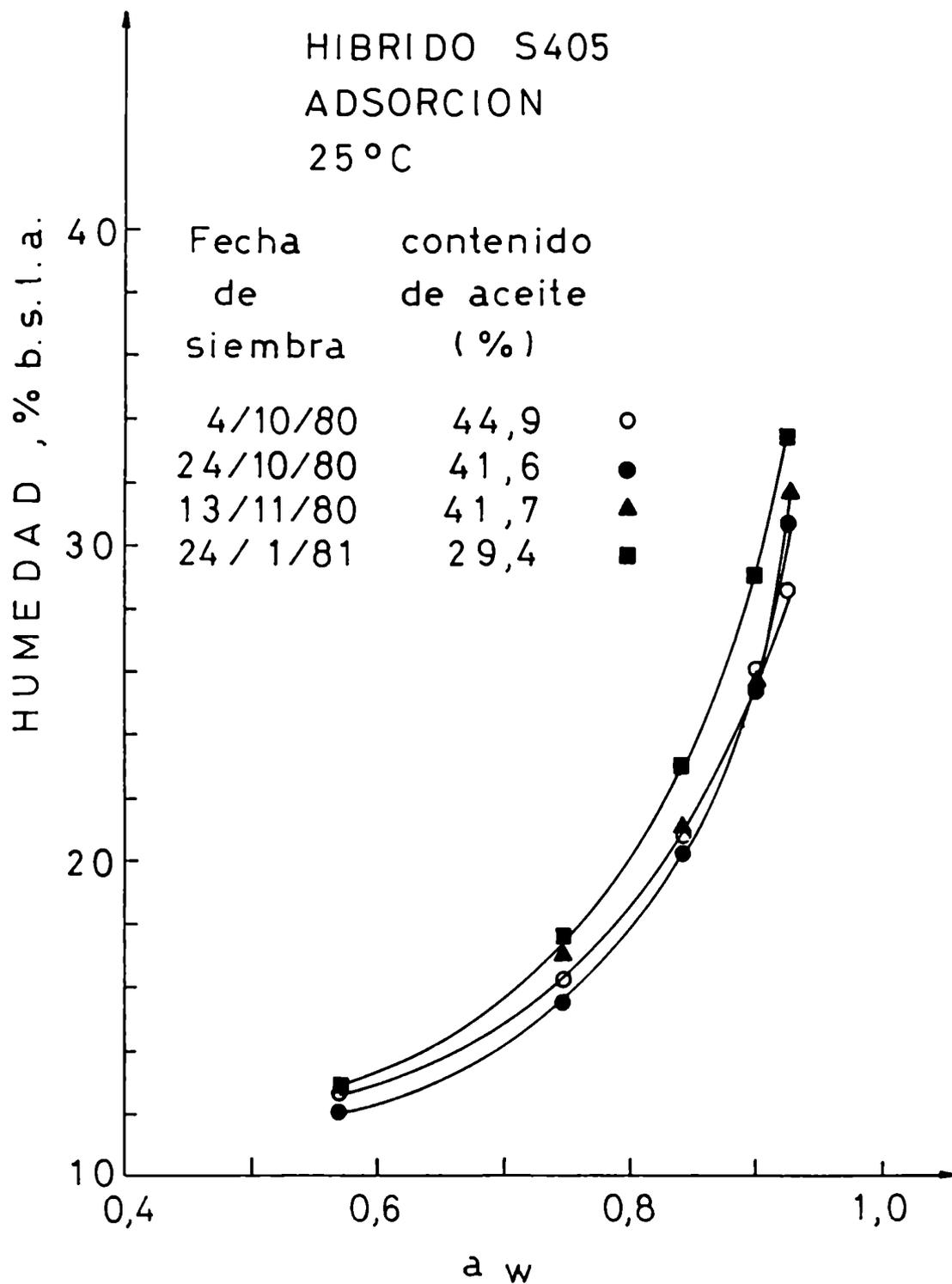


Figura 21: Isotherma de adsorción a 25°C del híbrido de girasol S405.

medades de equilibrio se expresen en base seca libre de aceite se sigue observando que las isotermas de muestras con mayor contenido de aceite presentan humedades de equilibrio algo menores que las de menor contenido de materia grasa. Esto confirma lo expresado anteriormente respecto a que el aceite no sólo no contribuye significativamente a la adsorción de agua (lo cual se demostró experimentalmente) sino que su presencia puede constituir un impedimento a la adsorción por los sitios hidrofílicos del sustrato.

4.3.1.1.2. Desorción

Las isotermas de adsorción y desorción obtenidas a 25°C para tres híbridos de girasol pertenecientes a distintas fechas de siembra se pueden ver en las Figuras 22, 23 y 24. En la primera de ellas se puede ver que para el híbrido SPS 894 (37,1% de aceite) la humedad de equilibrio a la que se llega para un dado nivel de a_w es la misma ya sea que el equilibrio se alcance partiendo de una humedad mayor o menor. Para los híbridos S405 (41,7% de aceite) y S400 (45,4% de aceite) no se observa el mismo resultado (Figuras 23 y 24, respectivamente), ya que la rama de desorción presenta humedades de equilibrio ligeramente mayores a una misma a_w que la de adsorción. Este pequeño efecto de histéresis parece estar asociado con los híbridos de mayor contenido de aceite. Para los otros híbridos estudiados se observaron resultados similares.

///

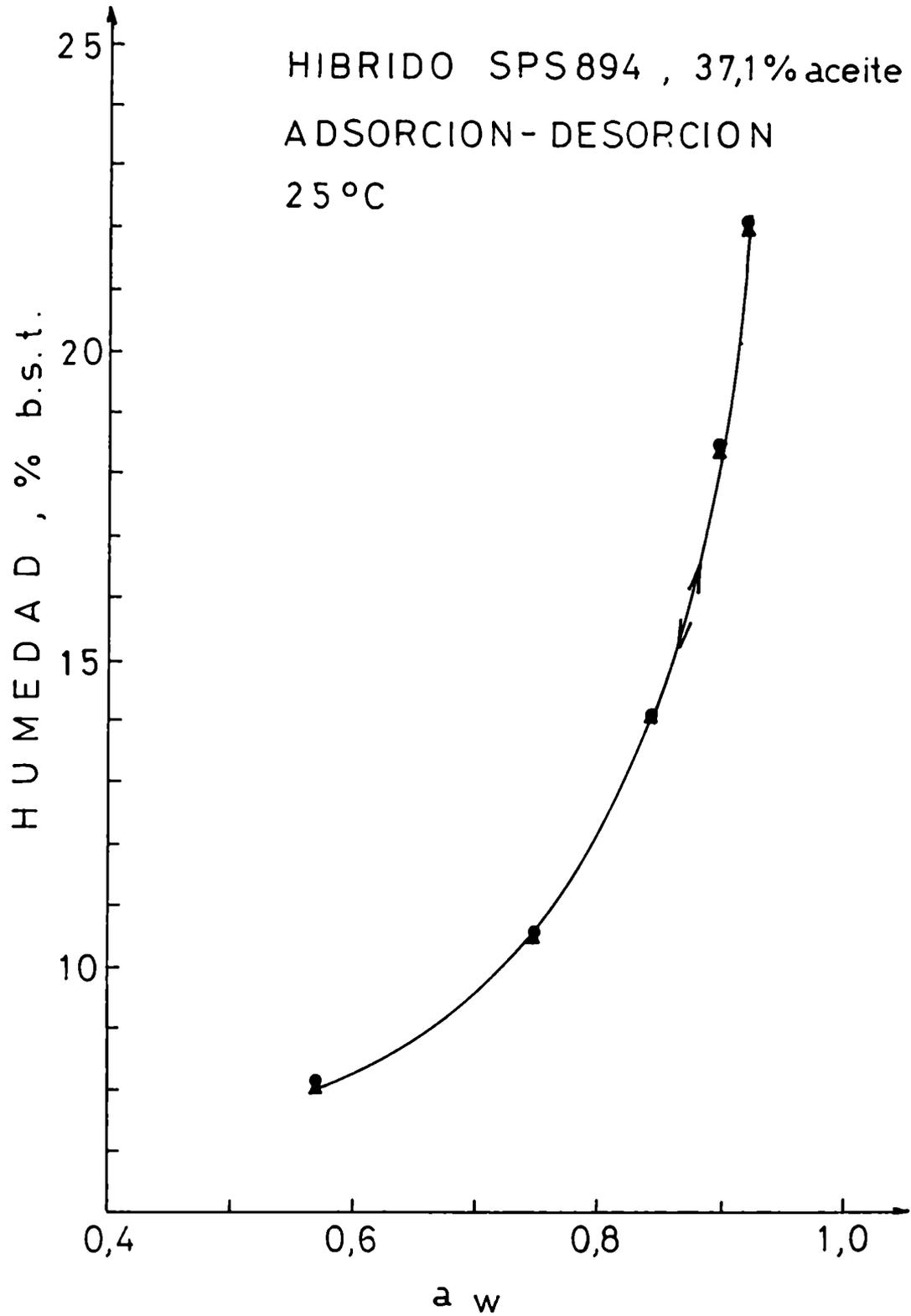


Figura 22: Isotermas de adsorción y desorción a 25°C del híbrido de girasol SPS 894 (fecha de siembra 14/1/81).

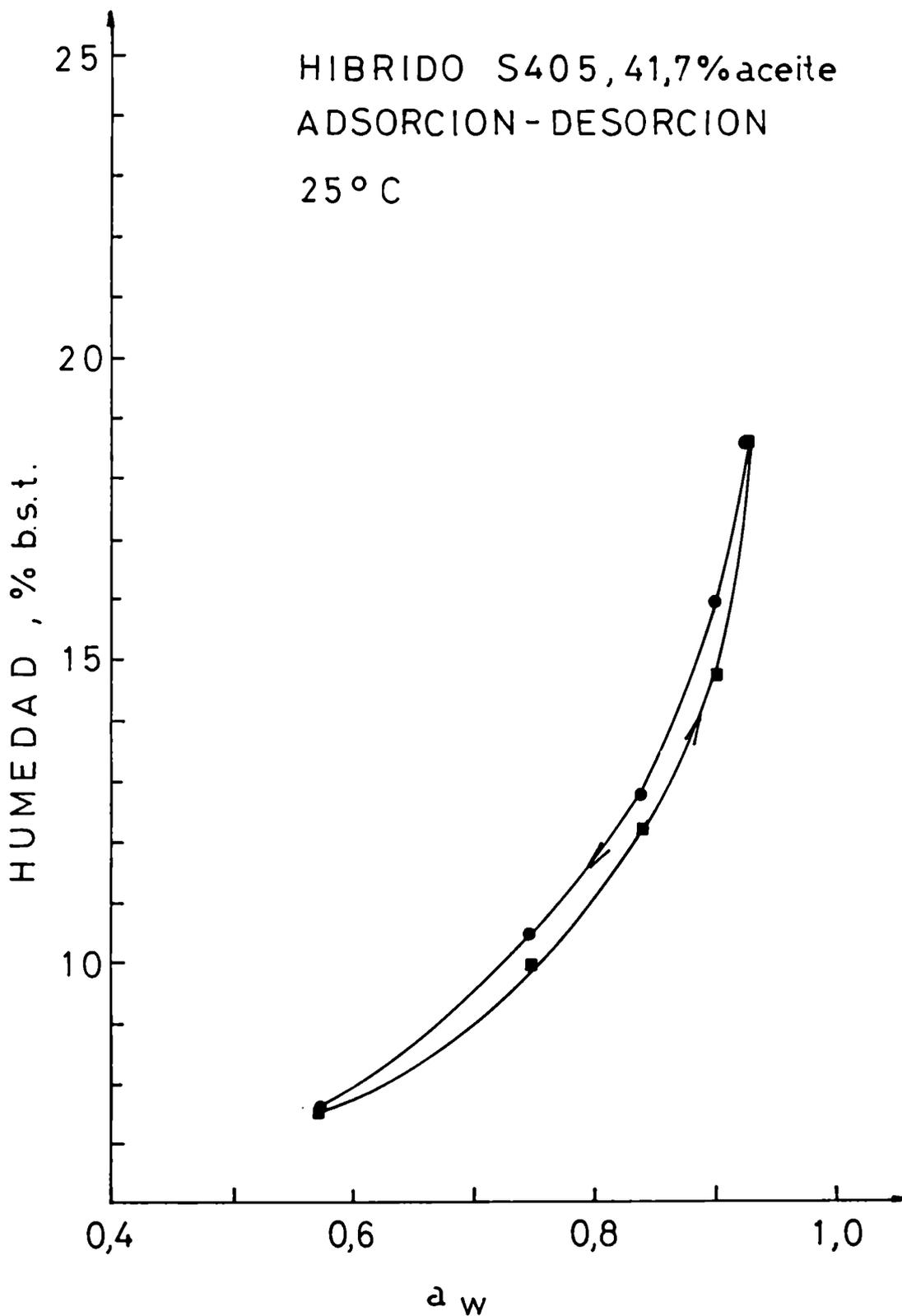


Figura 23: Isothermas de adsorción y desorción a 25°C del híbrido de girasol S405 (fecha de siembra 13/11/80).

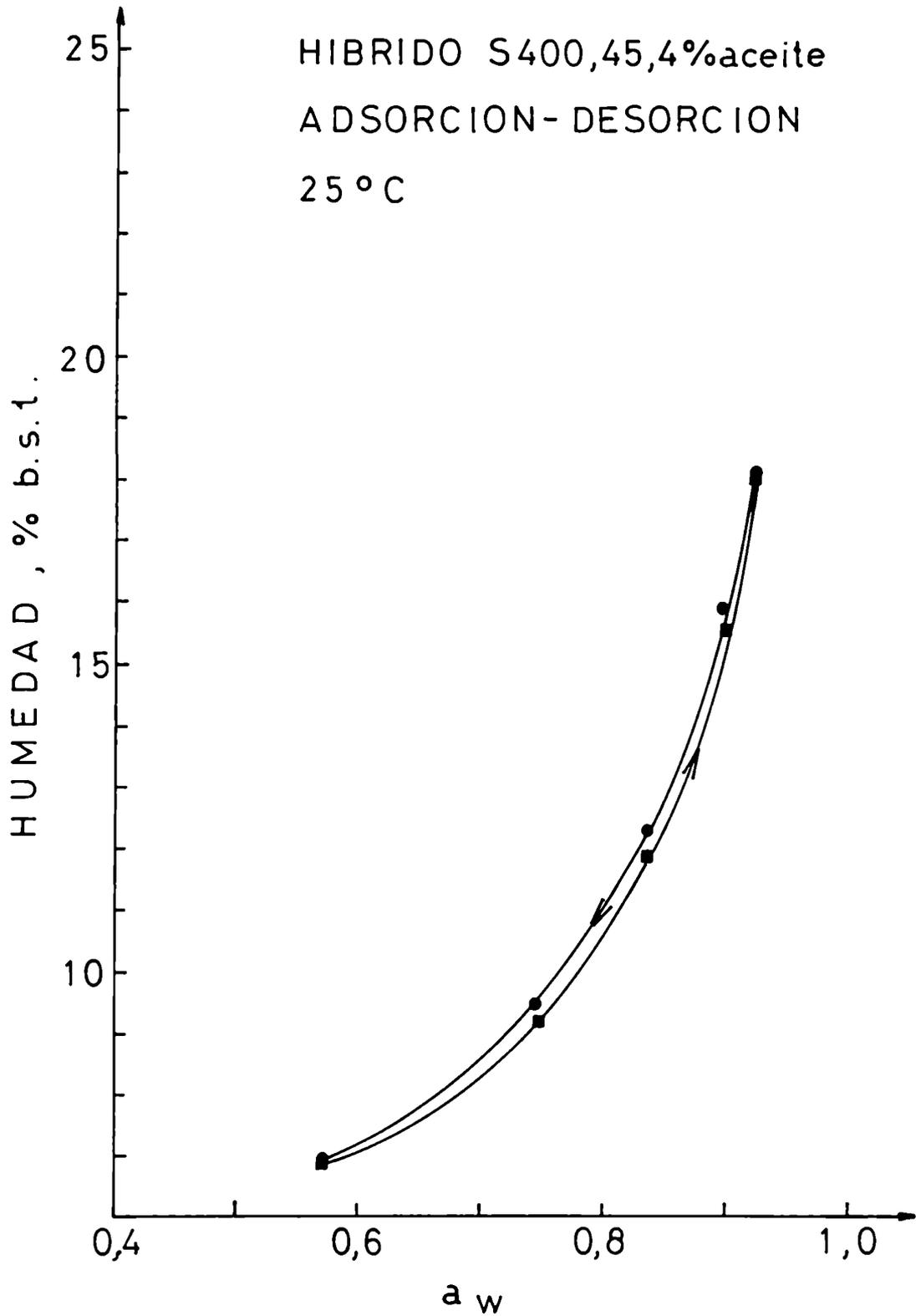


Figura 24: Isothermas de adsorción y desorción a 25°C del híbrido de girasol S400 (fecha de siembra 23/12/80).

Numerosas teorías han sido propuestas para interpretar el fenómeno de histéresis. Arnell y Mc Dermont (1957) clasificaron las distintas teorías en base a la naturaleza del sorbato en:

- a) histéresis en sólidos porosos. A esta categoría pertenecen las teorías basadas en la condensación capilar.
- b) histéresis en sólidos no porosos. Incluye las interpretaciones basadas en la sorción química parcial, cambio de fase, etc..
- c) histéresis en sólidos no rígidos. Incluye las interpretaciones basadas en los cambios de estructura.

En materiales biológicos, en relación a la sorción de agua se produce más de un proceso, especialmente los involucrados en a) y c).

Entre las distintas teorías que tratan de explicar el fenómeno de histéresis se pueden citar la de Zsigmondy (1911), la del cuello de botella, propuesta por Rao (1941) y la elaborada por Cohan (1938, 1944), que es una extensión de la anterior. Además de las teorías mencionadas anteriormente, existen otras interpretaciones para el fenómeno de histéresis que tienen especial aplicación en materiales biológicos. Las diversas interpretaciones, que no constituyen una teoría en el sentido estricto-

///

to de la palabra, atribuyen el fenómeno de histéresis a la deformación de las cadenas polipépticas dentro de la molécula de proteína en la que el adsorbato polar (agua) ocupa posiciones adecuadas para uniones hidrógeno o interacciones ión-dipolo. Seehof y col. (1953), atribuyen el fenómeno de histéresis a la existencia de grupos polares en donde las uniones involucran principalmente los grupos básicos libres de la proteína. Bettelheim y Ehrlich (1963) sugieren que en un polímero susceptible de hincharse la histéresis no puede explicarse por condensación capilar. Según estos autores, la histéresis parece depender bastante de la compresión mecánica favorecida por las propiedades elásticas del material y por la facilidad con la cual el polímero se hincha. En general, el fenómeno de histéresis parece ser el resultado neto de la competencia de variables entre el adsorbente y el adsorbato.

No obstante, las distintas interpretaciones y teorías propuestas para explicar el fenómeno de histéresis ninguna de ellas lo hace satisfactoriamente para alimentos. Según D'Arcy y Watt (1981) los estudios realizados sobre desorción demuestran que la magnitud de la histéresis observada no es una característica intrínseca del sistema y que las isoterms de desorción no representan verdaderas condiciones de equilibrio ya que el fenómeno se refiere a un sustrato que anteriormente fue modificado por la adsorción de agua. Como se deduce de lo expresado anteriormente la histéresis es un fenómeno que aún no ha

///

sido totalmente aclarado. De cualquier manera, en el caso del girasol, las diferencias entre la adsorción y la desorción es pequeña como para poder "despreciar" la histéresis a los efectos prácticos.

4.3.1.2. Descripción matemática de las isotermas de sorción de agua

En bibliografía existen numerosas ecuaciones matemáticas para describir las isotermas de sorción de productos alimenticios. Cada uno de los modelos propuestos, teóricos, semi-empíricos o empíricos han sido utilizados con diferente éxito para reproducir datos de contenido de humedad de equilibrio para un dado material y en un dado rango de a_w (Chirife e Iglesias, 1978). Sin embargo, hay que tener en cuenta que las isotermas de sorción de agua de muchos alimentos se pueden describir matemáticamente por más de una ecuación, por lo que es necesario, entonces, evaluar comparativamente la capacidad de varias ecuaciones cuando se trata de elegir una que describa el comportamiento frente a la adsorción de un dado producto. Van der Berg y Bruin (1981) recopilaron setenta y siete ecuaciones encontradas en bibliografía, muchas de las cuales, aunque aparentemente distintas, son equivalentes entre sí tal como lo demostraron Boquet y col. (1980). De esas ecuaciones se seleccionaron sólo las de dos parámetros para establecer cual ajustaba mejor las isotermas de sorción de agua de los granos de girasol.

///

Boquet y col. (1980), evaluaron la capacidad de varias ecuaciones a dos parámetros para ajustar las isotermas de sorción de agua de diversos alimentos. Dichas ecuaciones son las de Bradley (1936), Caurie (1978), Halsey (1948), Henderson (1952), Kuhn (1967) y Oswin (1946).

A continuación se describen cada una de ellas; a_w denota actividad de agua y M humedad.

Ecuación de Bradley

En su teoría Bradley (1936) asume que la superficie del solvente es de naturaleza polar. La primera capa se adsorbe por un fuerte dipolo inducido y este dipolo polariza la segunda capa, el cual polariza la tercera y así sucesivamente.

La ecuación es:

$$\ln (1/a_w) = K_2 K_1^M \quad (8)$$

donde K_2 es función de los grupos polares adsorbentes y K_1 es una función del momento dipolar del vapor adsorbido. Además K_1 incluye un término característico de las moléculas adsorbidas sobre los sitios sorbentes. Hoover y Mellon (1950) encontraron que esta ecuación ajusta bien los datos de sorción de agua en proteínas en un rango de 0,05 a 0,95 de a_w .

///

Ecuación de Caurie

Caurie (1970) propuso la siguiente ecuación basada en un desarrollo matemático:

$$\ln C = \ln A - r a_w \quad (9)$$

donde r y A son constantes y C es $((100 - \% \text{ de agua})/\% \text{ de agua})$. De acuerdo con Caurie esta ecuación es válida hasta 0,85 de a_w para la mayoría de los alimentos.

Ecuación de Halsey

Halsey (1948) desarrolló la siguiente ecuación para explicar la condensación en multicapas a distancias relativamente grandes de la superficie:

$$a_w = e^{-(a/R T \theta^r)} \quad (10)$$

donde a y r son parámetros y $\theta = M/M_m$ siendo M_m la humedad en la monocapa. Esta ecuación fue desarrollada sobre una base teórica, surgida de una revisión de la teoría BET. Halsey asume que la sorción en las capas superiores puede producirse con energías superiores a las de condensación del adsorbato puro. Iglesias y col. (1975) observaron que el término RT no elimina la depen-

///

dencia con la temperatura de los parámetros a y r por lo que simplificaron la ecuación de la siguiente forma::

$$a_w = e^{-(a'/\theta^r)} \quad (11)$$

donde a' es una constante.

Posteriormente Iglesias y Chirife (1976b) simplificaron la ecuación anterior en la forma:

$$a_w = e^{-(a''/M^r)} \quad (12)$$

donde a'' es una constante.

La ecuación de Halsey (1948) expresada en esta forma es la que se utiliza en este trabajo. Dichos autores encontraron que esta ecuación podía ser usada para ajustar razonablemente bien el comportamiento de las isothermas de sorción de sesenta y nueve alimentos diferentes en el rango de 0,10 a 0,80 de a_w .

Ecuación de Henderson

Uno de los modelos que mayor uso ha tenido para relacionar humedad y a_w es el propuesto por Henderson. La ecuación de Henderson (1952) es una expresión semiteórica basada en la ecuación de adsorción de Gibbs. La ecuación es:

$$1 - a_w = e^{-(k M^n)} \quad (13)$$

///

donde k y n son constantes.

Esta ecuación ha sido usada con diferente éxito para describir las isotermas de sorción de agua de alimentos.

Ecuación de Kuhn

Esta ecuación se basa en un análisis teórico del problema de adsorción y correlaciona la humedad con la a_w mediante la siguiente expresión:

$$M = \frac{a}{\ln a_w} + b \quad (14)$$

siendo a y b constantes.

La ecuación de Kuhn (1967) fue utilizada por Labuza y col. (1972) para describir los contenidos de humedad de equilibrio en leche deshidratada hasta una a_w de 0,5.

Ecuación de Oswin

La ecuación de Oswin (1946) es una relación empírica que puede ser descripta mediante la expresión:

$$M = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n \quad (15)$$

donde a y n son constantes.

///

Labuza y col. (1972) utilizaron esta ecuación para ajustar las isotermas de sorción de leche desgrasada y deshidratada y té liofolizado hasta una a_w de 0,5.

Boquet y col. (1978) utilizaron las ecuaciones mencionadas anteriormente para diversos tipos de alimentos y encontraron que la ecuación más versátil era la de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b), seguida de la de Oswin (1946). Dichos autores demostraron que para maíz, trigo, arroz cocido, etc., la que mejor ajustaba los datos experimentales era la ecuación de Oswin (1946) y para porotos, arvejas, lentejas, etc. se comportaba mejor la de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b).

Las ecuaciones descriptas se utilizaron para ajustar los datos de humedad de equilibrio obtenidos por adsorción a 25°C para girasol. 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 expresados en por ciento en base seca total. Utilizando los parámetros calculados por medio de la regresión lineal se calcularon los valores de contenido de humedad de equilibrio a cada valor de a_w .

Con el propósito de evaluar la calidad del ajuste obtenido se procedió a realizar un análisis estadístico. Para cada modelo teórico se calculó la desviación standard (DS)

$$DS = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (M_i - M'_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

donde: M_i = contenido de humedad experimental
 M'_i = contenido de humedad predicho
 n = número de puntos experimentales

Para apreciar más claramente la importancia de las discrepancias observadas entre los valores experimentales y predichos se calculó la desviación porcentual media relativa (DR) de acuerdo con la ecuación:

$$DR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - M'_i}{M_i} \quad (17)$$

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 isoterms de productos alimenticios.

Los valores de DS y DR obtenidos al aplicar las ecuaciones (8), (9), (12), (13), (14) y (15) a la isoterma de adsorción del híbrido de girasol S400 de fecha de siembra 23/12/80 se

///

observan en la Tabla 30. Como se puede ver con este ejemplo las ecuaciones de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b), la de Kuhn (1967) y la de Oswin (1946) parecieran ser las que mejor correlacionan los datos experimentales. Estos resultados se repitieron para la mayoría de las isoterms correspondientes a los diferentes híbridos y fechas de siembra.

Con los valores de DR de las veinticuatro isoterms ajustadas por esas tres ecuaciones se realizaron histogramas para seleccionar aquella que en promedio ajustara mejor todas las isoterms. Los histogramas se pueden observar en las Figuras 25, 26 y 27. Se grafica en ordenadas, el número de observaciones que cae en cada uno de los intervalos y en abscisas, el valor de DR. Se muestra también en dichas figuras el valor de DR medio. Como se puede apreciar la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) es la que mejor correlaciona los valores experimentales de contenido de humedad de equilibrio ya que la desviación porcentual media relativa (DR) promedio es menor.

En las Figuras 28 a 33 se muestran las isoterms de adsorción a 25°C predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para los seis híbridos de girasol analizados. Pixton y Howe (1983) utilizaron la ecuación de Halsey (1948), para modelar isoterms de sorción de agua de diversas oleaginosas como colza, lino y girasol y encontraron que dicha ecuación era la que daba valores predichos más cercanos a los experimentales. Para el caso de girasol, analizado en este trabajo, la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) ajusta los datos experi-

///

Tabla 30: Análisis estadístico del ajuste de las isotermas de adsorción de agua por diferentes ecuaciones, a 25°C, para el híbrido de girasol S400.

	Bradley(8)	Caurie(9)	Halsey(12)	Henderson(13)	Kuhn(14)	Oswin(15)
DS	0,3	1,9	0,2	0,7	0,4	0,4
DR	6,9	8,3	1,7	5,6	2,8	2,7

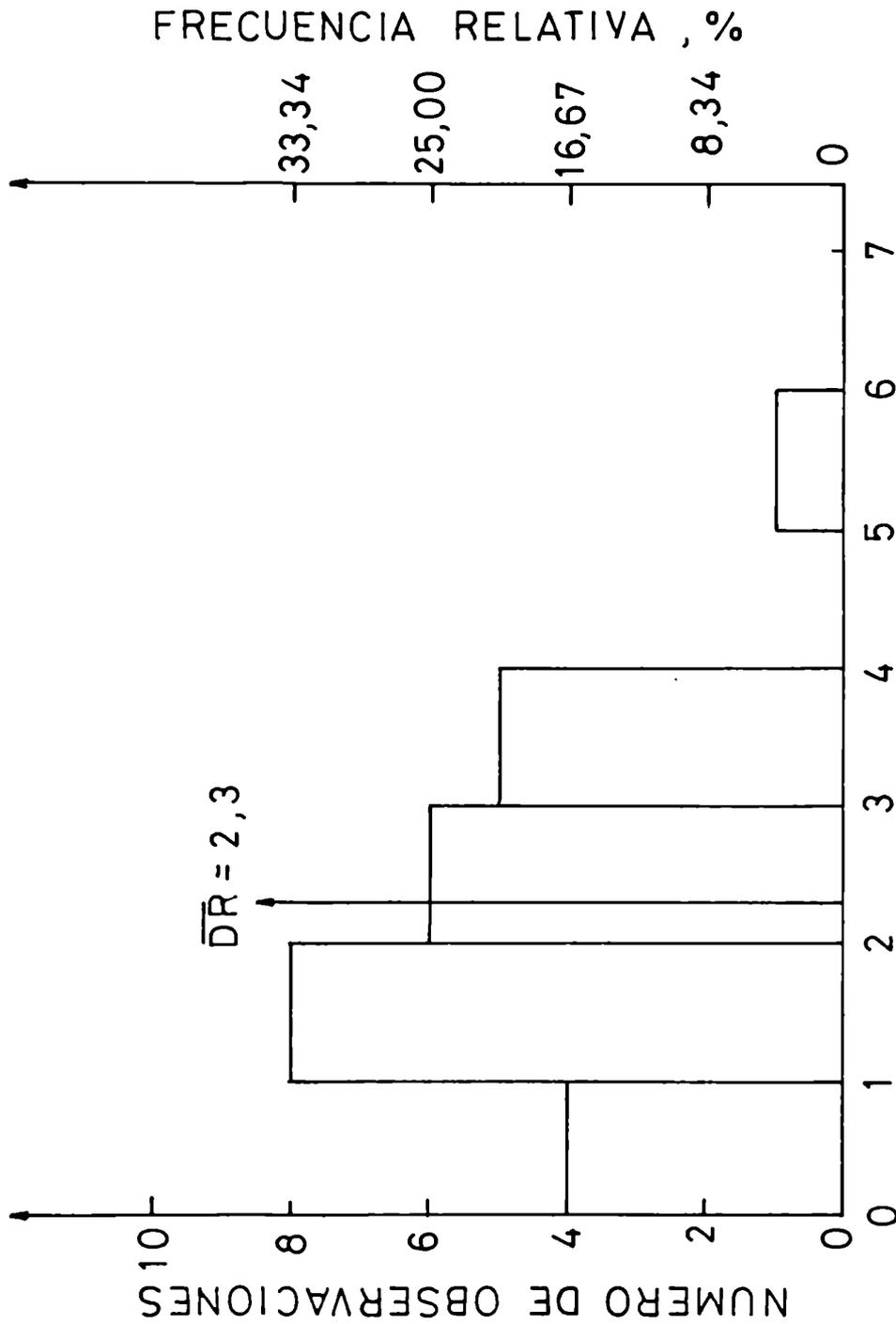
$$DS(\text{desviación standard}) = \left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (M_i - M'_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$DR(\text{desviación porcentual media relativa}) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - M'_i}{M_i}$$

donde: M_i = humedad experimental

M'_i = humedad predicha

n = número de datos experimentales



DESVIACION PORCENTUAL MEDIA RELATIVA, DR

Figura 25: Histograma de los valores de DR obtenidos del ajuste de los datos experimentales de adsorción de agua a 25°C con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b).

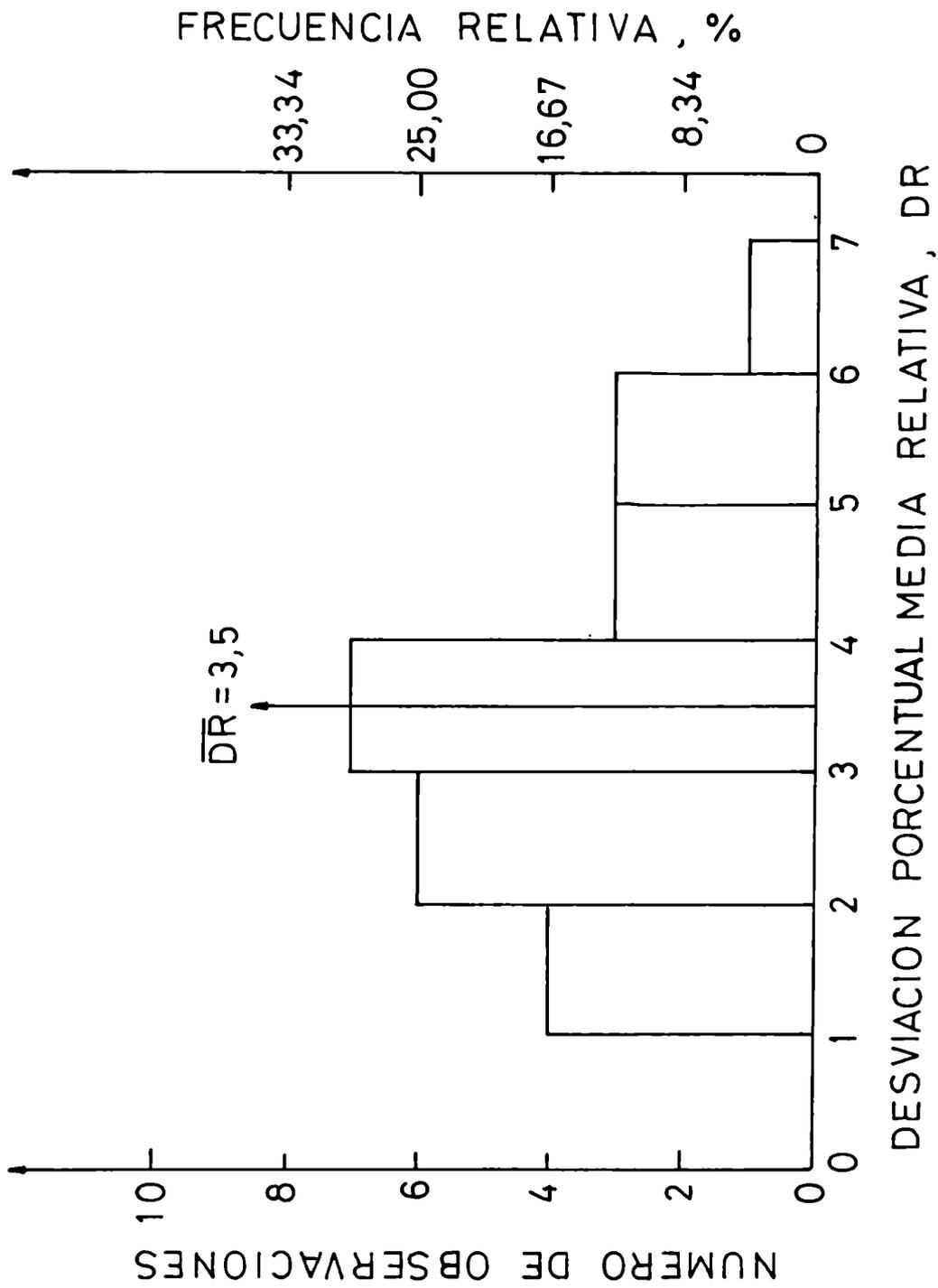


Figura 26: Histograma de los valores de DR obtenidos del ajuste de los datos experimentales de adsorción de agua a 25°C con la ecuación de Kuhn (1967).

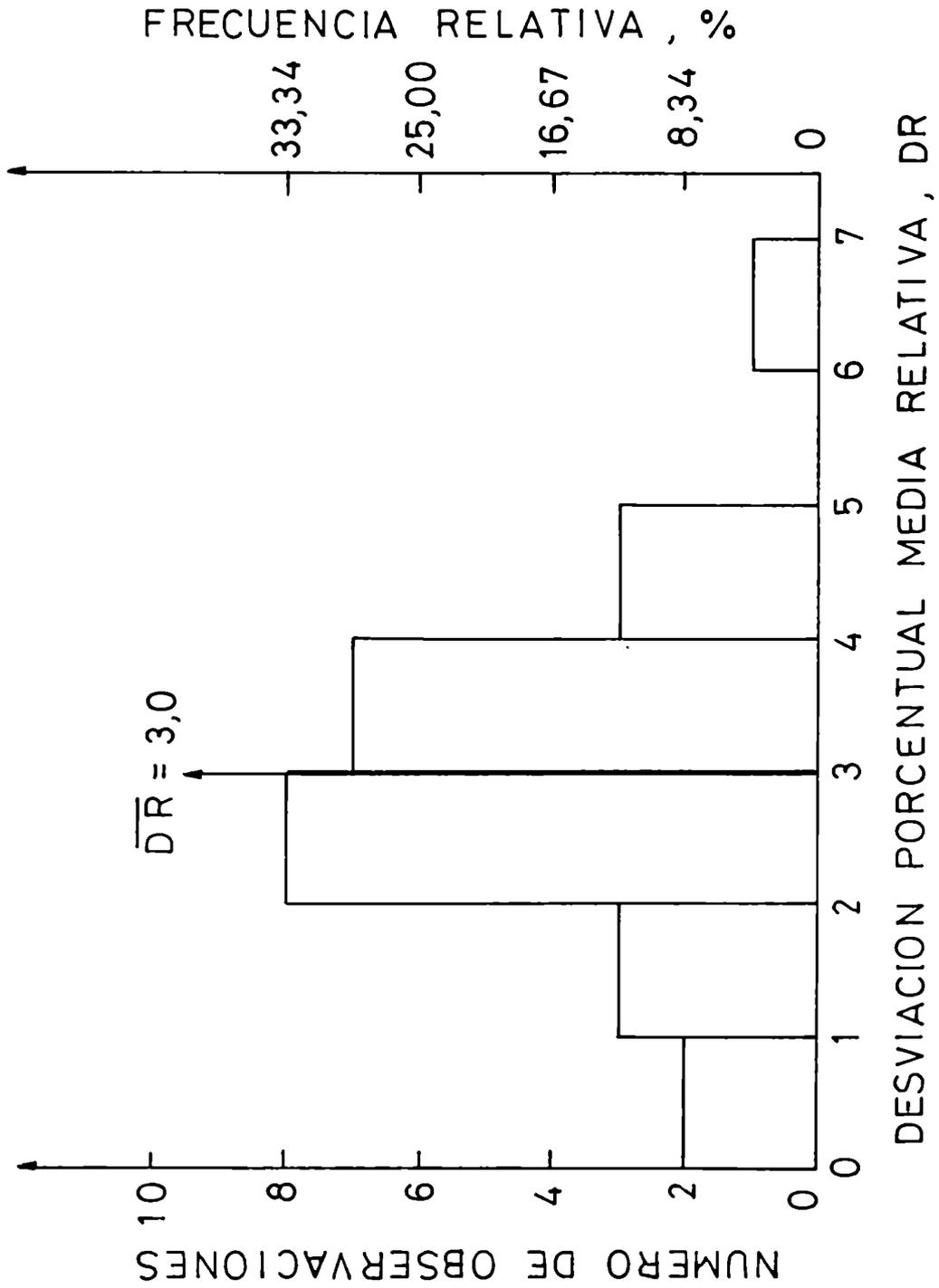


Figura 27: Histograma de los valores de DR obtenidos del ajuste de los datos experimentales de adsorción de agua a 25°C con la ecuación de Oswin (1946).

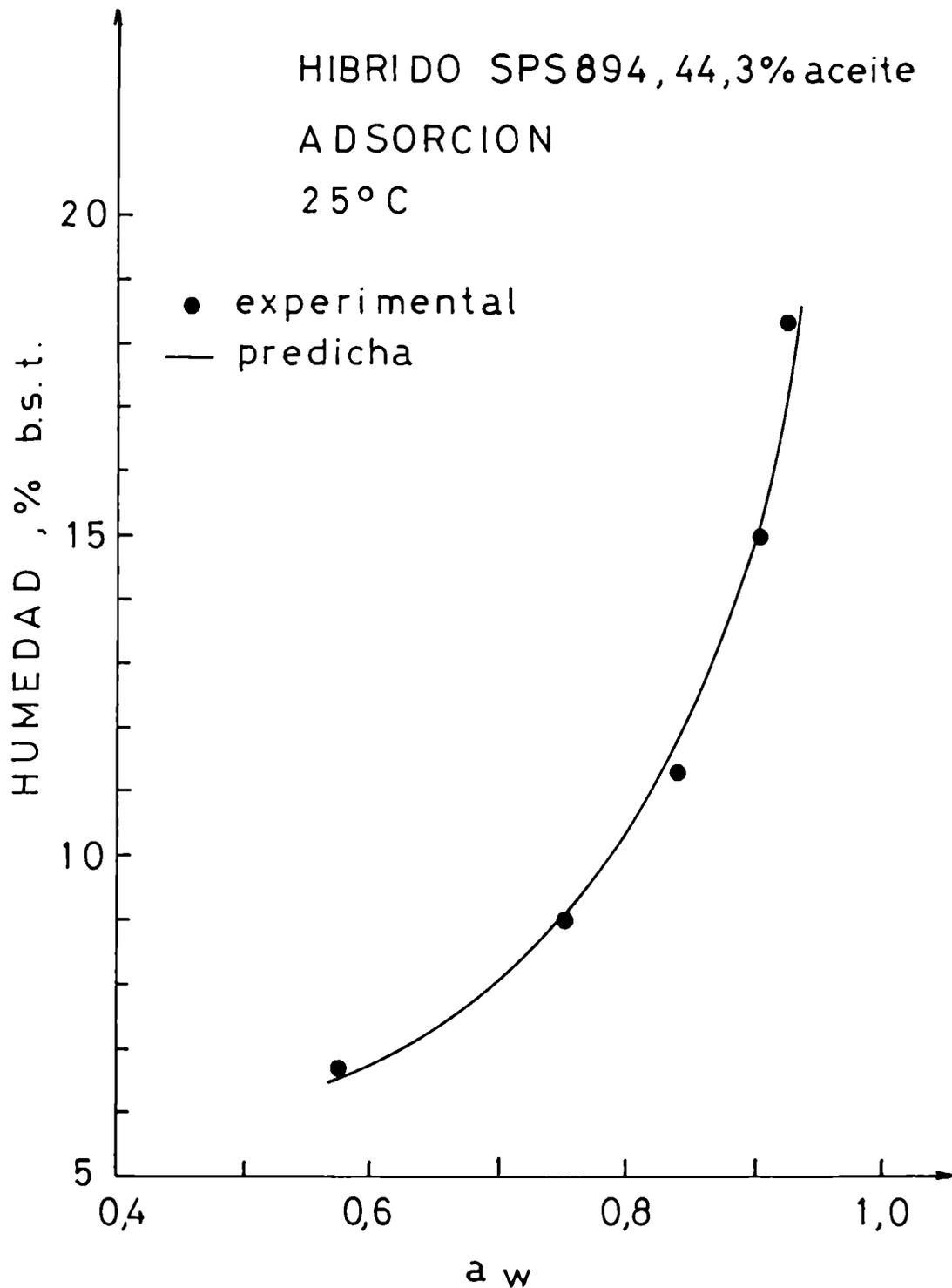


Figura 28: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol SPS 894.

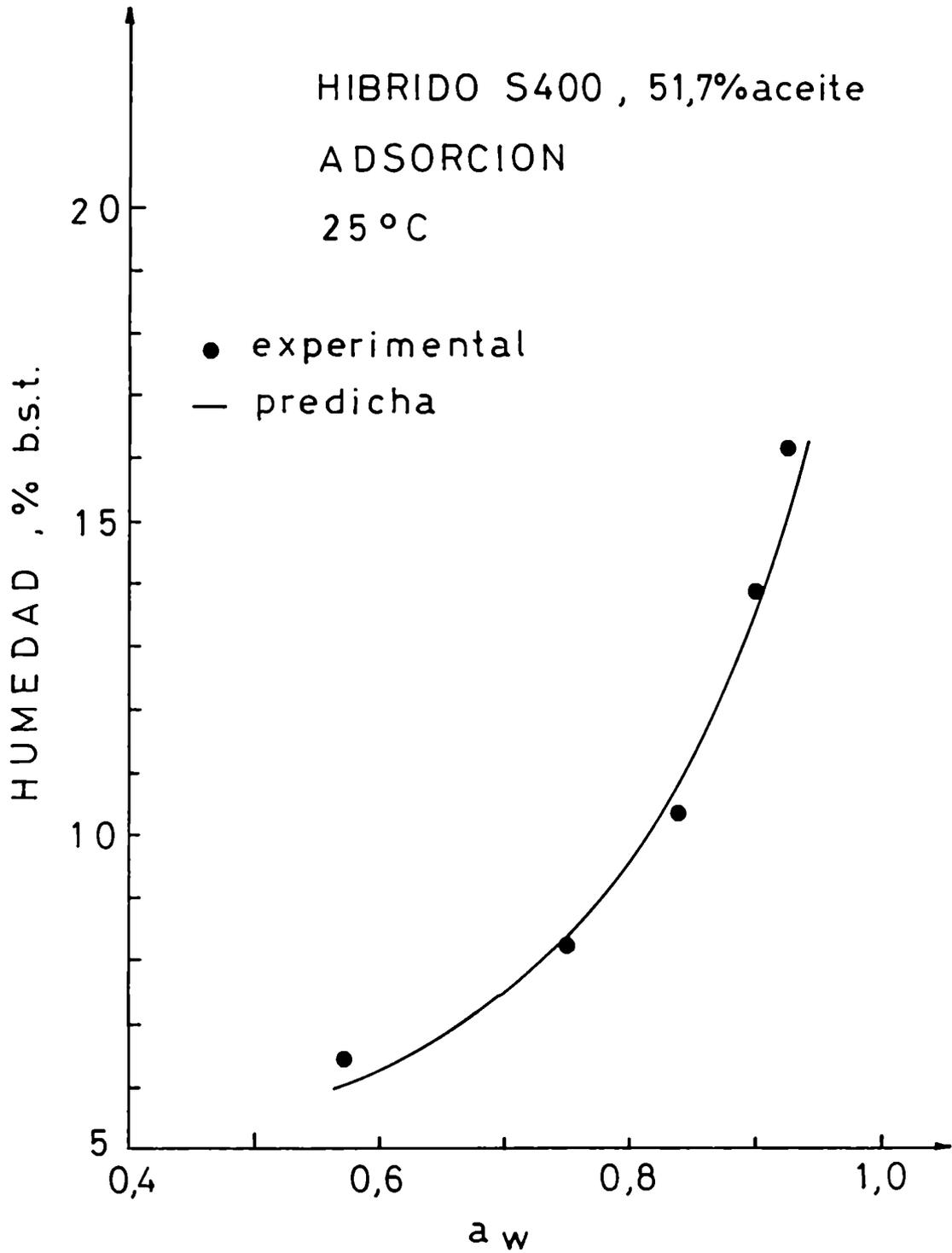


Figura 29: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol S400.

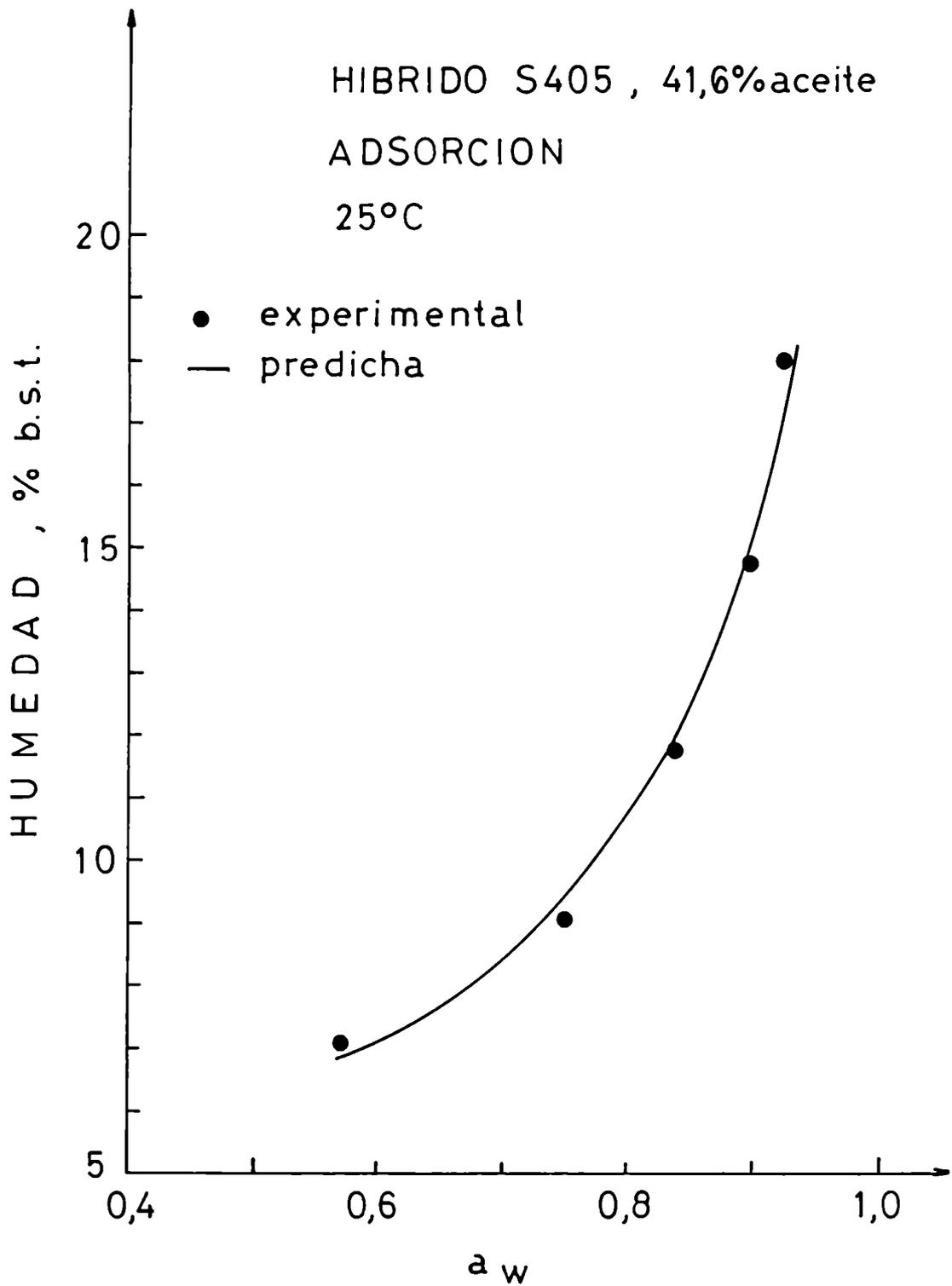


Figura 30: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol S405.

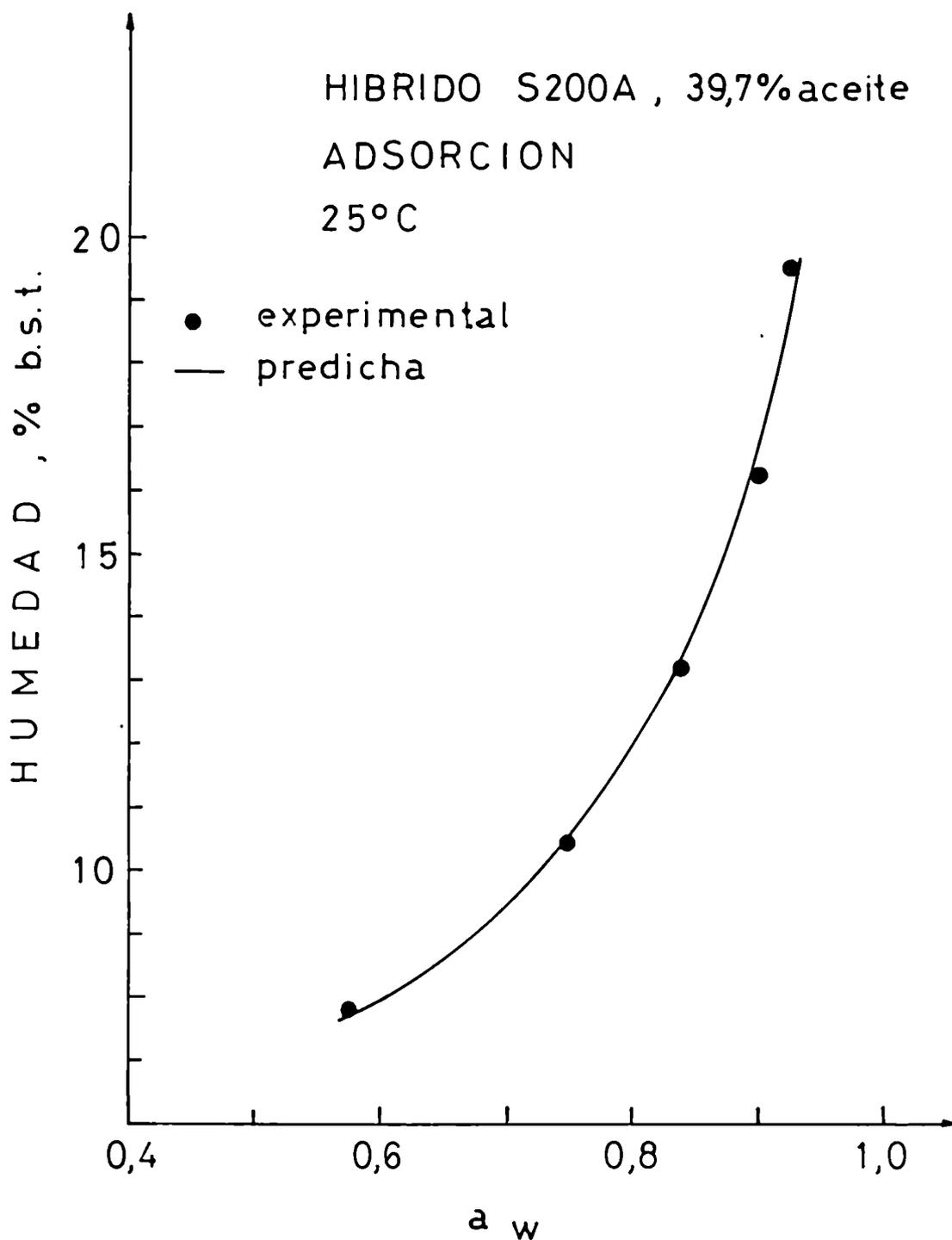


Figura 31: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol S200 A.

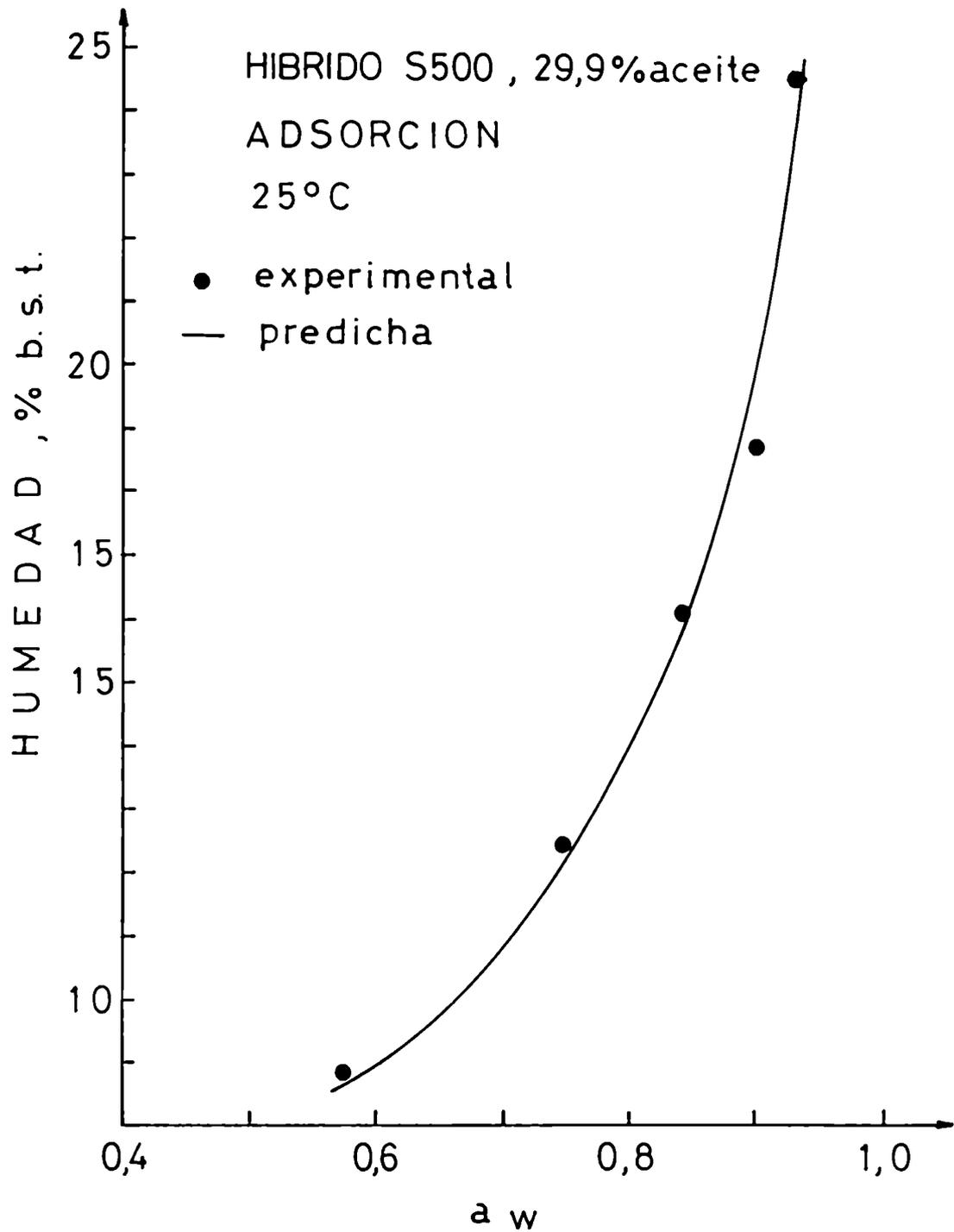


Figura 32: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol S500.

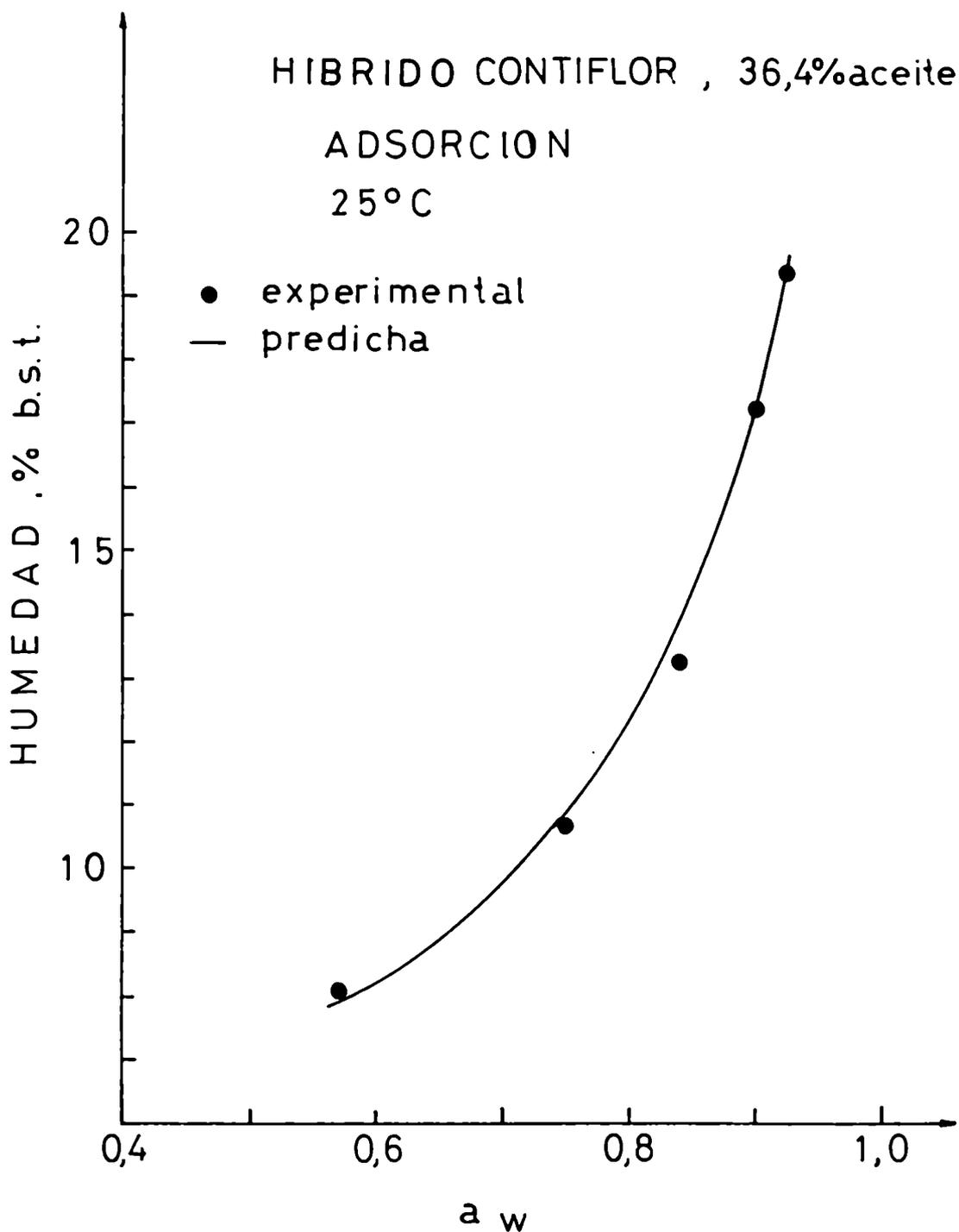


Figura 33: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido de girasol CONTIFLOR.

mentales en forma satisfactoria cualquiera sea el híbrido y el contenido de aceite del mismo. En la Tabla 31 se pueden observar los valores de los parámetros a'' y r de la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para las 24 muestras de girasol analizadas.

Como se vió anteriormente, en el punto 4.3.1.1.1. el comportamiento de los híbridos de girasol estudiados frente a la adsorción de agua está relacionado principalmente con su contenido de aceite. Es por ello que se agruparon los distintos híbridos de acuerdo a dicho contenido. Se utilizaron las isoterms predichas y no las experimentales en virtud del buen ajuste obtenido con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para todas las muestras. En las Figuras 34 a 38 se muestran las isoterms de adsorción a 25°C de los híbridos cuyos contenidos de aceite están comprendidos en el rango 44,3-45,8; 41,6-41,7; 38,7-39,7; 36,4-37,1 y 29,9-30,1 (%b.s.), respectivamente. Como se puede observar para cada uno de los rangos analizados las isoterms de adsorción modeladas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) están comprendidas dentro de una franja más o menos amplia según el rango de contenido de aceite. Es de notar el hecho, de que los híbridos con contenido de aceite menor (Figura 38) presentan humedades de equilibrio muy próximas entre sí, en todo el rango de a_w . Estos híbridos pertenecen a la fecha de siembra del 14/1/81. Para los otros casos analizados, existe una diferencia mayor en la humedad de equilibrio para un dado nivel de a_w , lo que indicaría que las propiedades de sorción de agua de los componentes no grasos del grano no son idénticas. Esto sugeriría una influencia del tipo de híbrido.

Tabla 31: Valores de los parámetros de la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para los híbridos de girasol a 25°C.

	<u>Híbrido</u>	<u>Contenido de aceite (%b.s.)</u>	<u>a"</u>	<u>r</u>
<u>Fecha de siembra 4/10/80</u>				
	S400	51,7	59,46	2,13
	S405	44,9	100,18	2,30
	S200 A	38,7	82,73	2,20
	S500	36,7	112,81	2,32
	CONTIFLOR	38,7	85,68	2,22
<u>Fecha de siembra 24/10/80</u>				
	SPS 894	44,3	36,01	1,94
	S400	45,8	74,77	2,20
	S405	41,6	57,75	2,11
	S200 A	37,1	116,21	2,30
	S500	38,5	186,21	2,46
	CONTIFLOR	37,1	84,22	2,18
<u>Fecha de siembra 13/11/80</u>				
	SPS 894	44,3	32,26	1,90
	S400	44,6	64,10	2,11
	S405	41,7	97,55	2,25
	S200 A	39,7	84,96	2,17
	S500	39,0	77,61	2,15
	CONTIFLOR	36,4	85,15	2,18

///

Tabla 31: Continuación.

Fecha de siembra 14/ 1/81

SPS 894	37,1	62,90	1,95
S400	35,6	38,55	1,86
S405	29,4	56,72	1,97
S200 A	30,1	70,87	2,06
S500	29,9	58,19	1,98
CONTIFLOR	28,2	68,49	2,04

Fecha de siembra 24/12/80

S400	45,4	50,44	2,02
------	------	-------	------

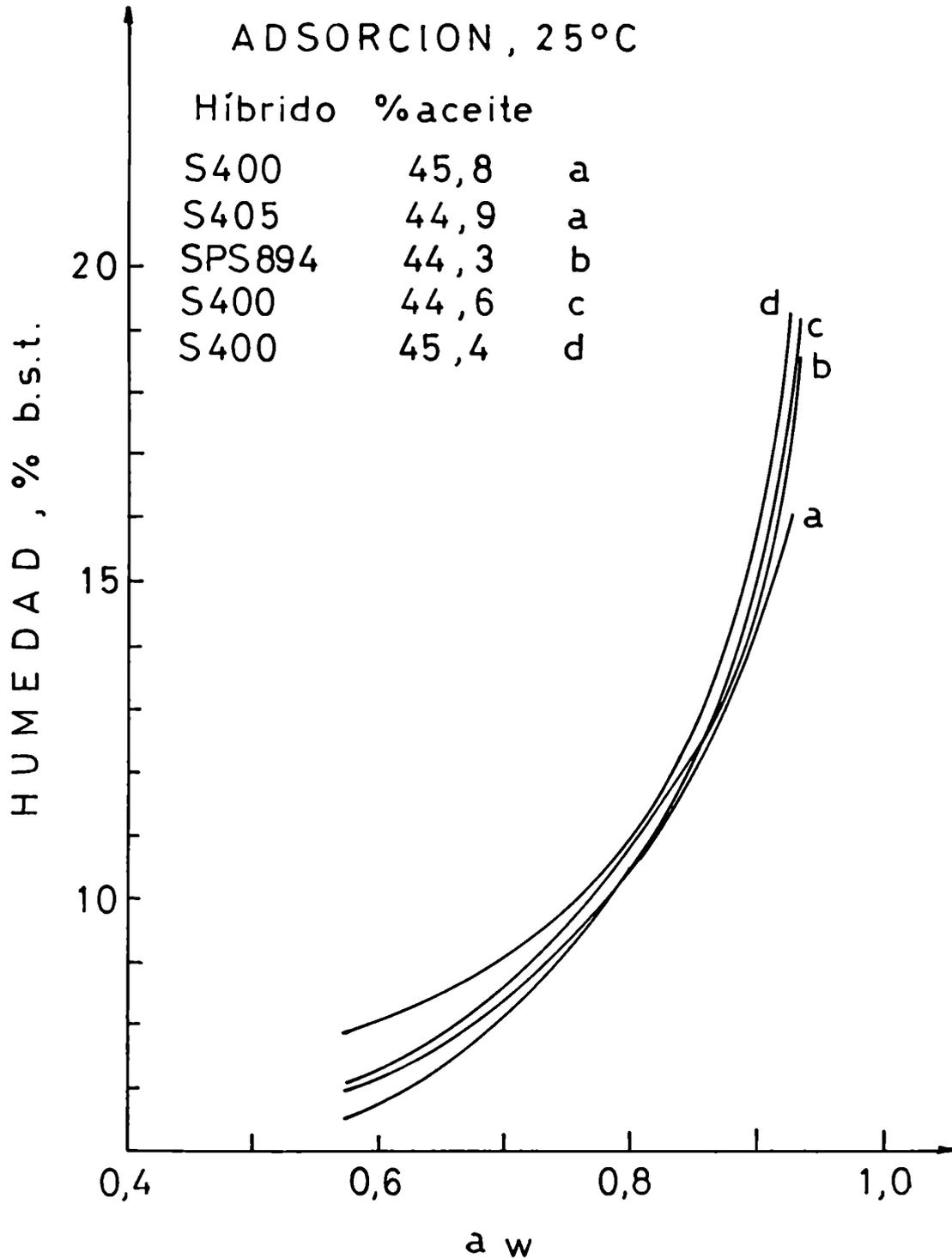


Figura 34: Isotermas de adsorción predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b); parámetros Tabla 31; para híbridos de girasol con contenido de aceite en el rango 44,3-45,8%.

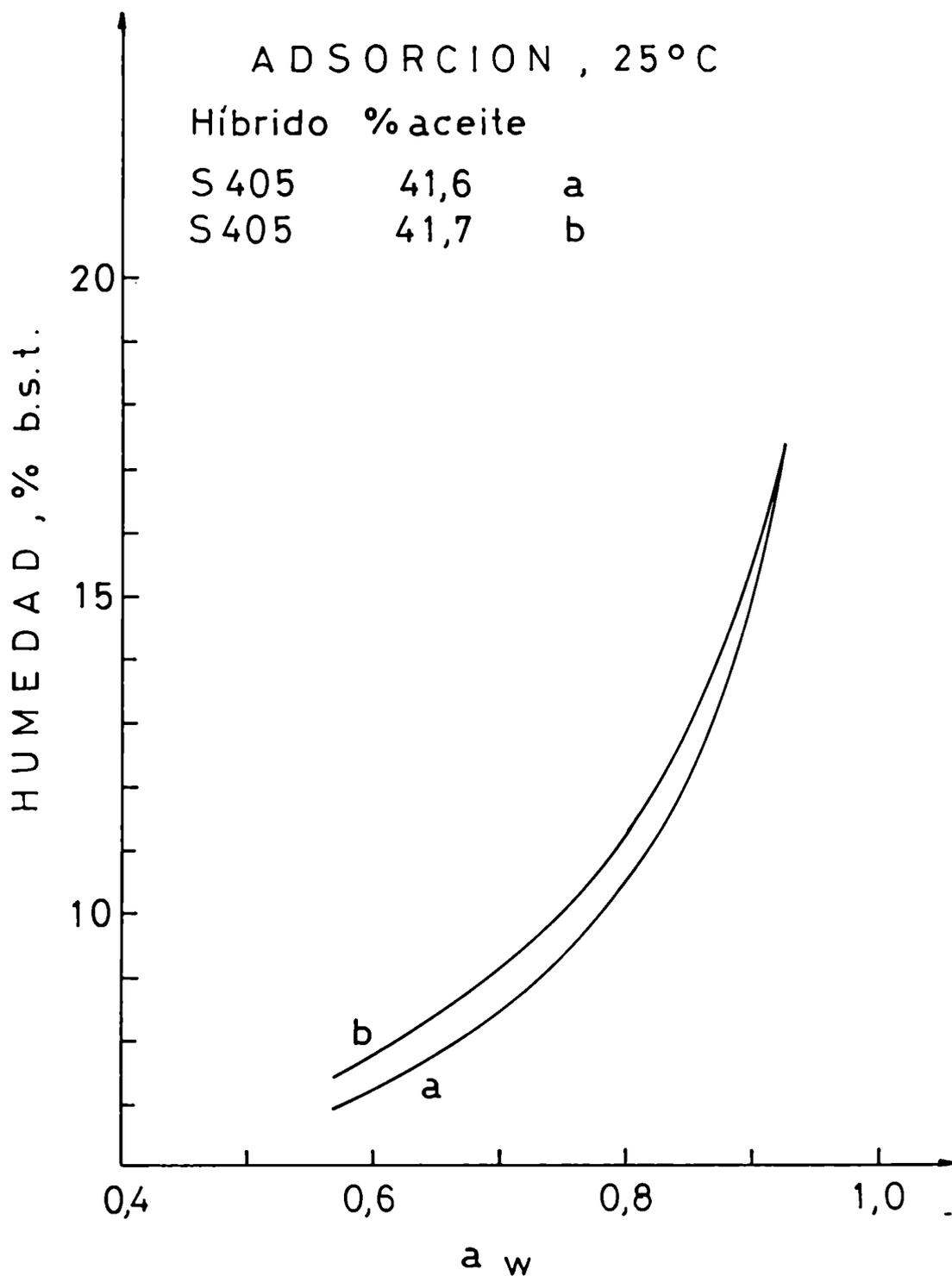


Figura 35: Isotermas de adsorción predichas con la ecuación de Halsey(Iglesias y Chirife, 1976b); parámetros Tabla 31; para híbridos de girasol con contenido de aceite en el rango 41,6-41,7%.

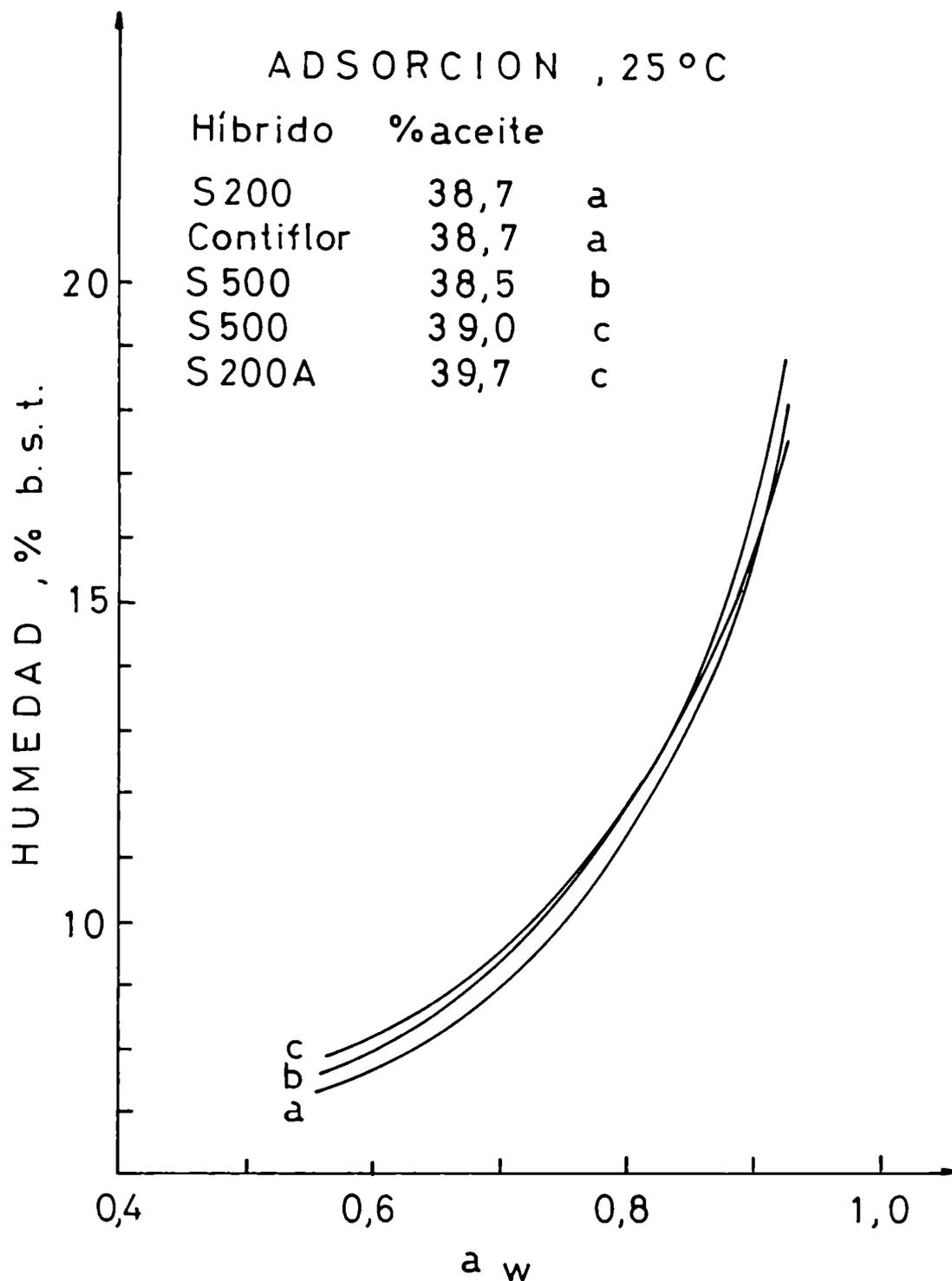


Figura 36: Isothermas de adsorción predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b); parámetros Tabla 3i; para híbridos de girasol con contenido de aceite en el rango 38,7-39,7%.

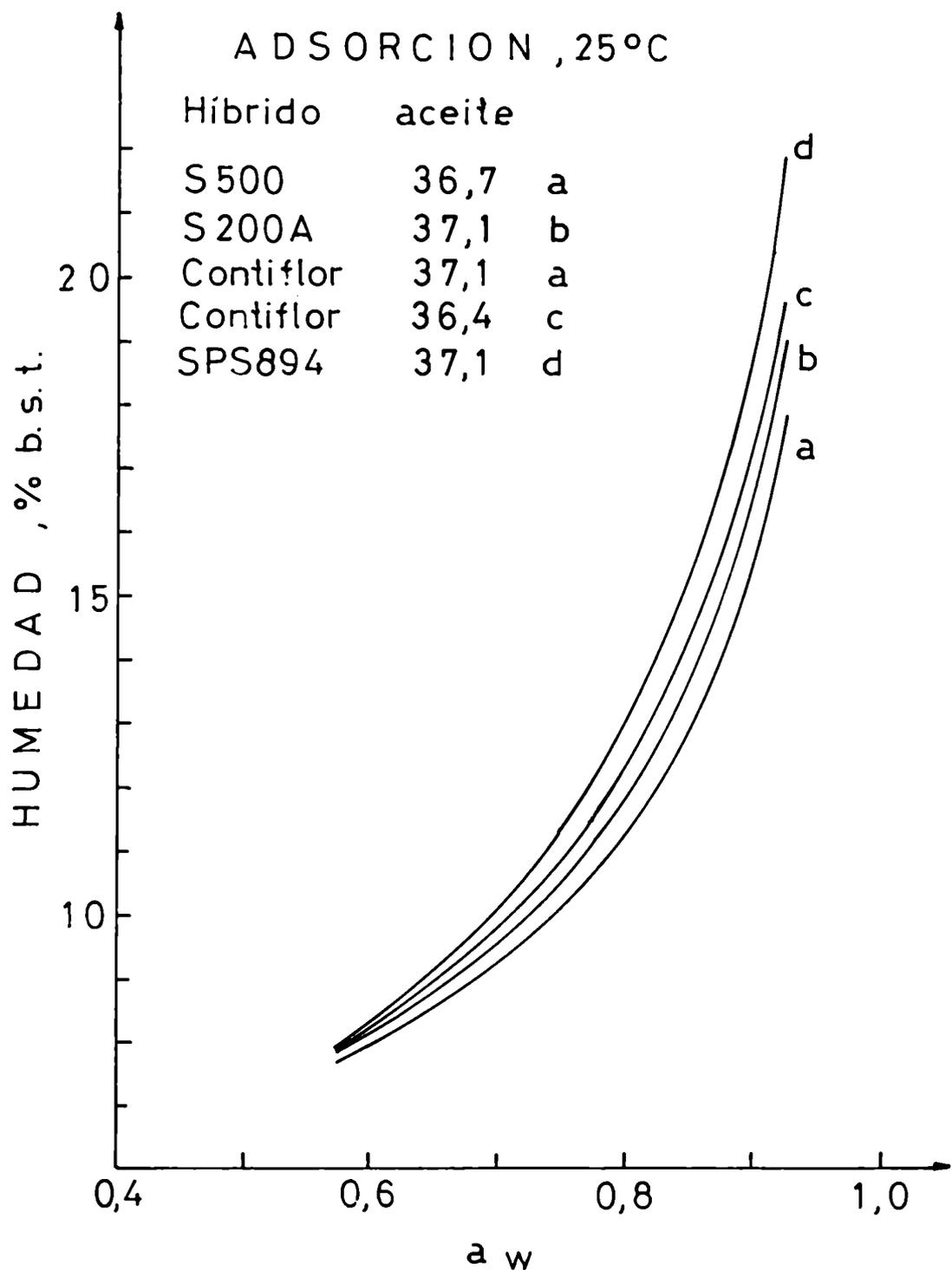


Figura 37: Isothermas de adsorción predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b); parámetros Tabla 31; para híbridos de girasol con contenido de aceite en el rango 36,4-37,1%.

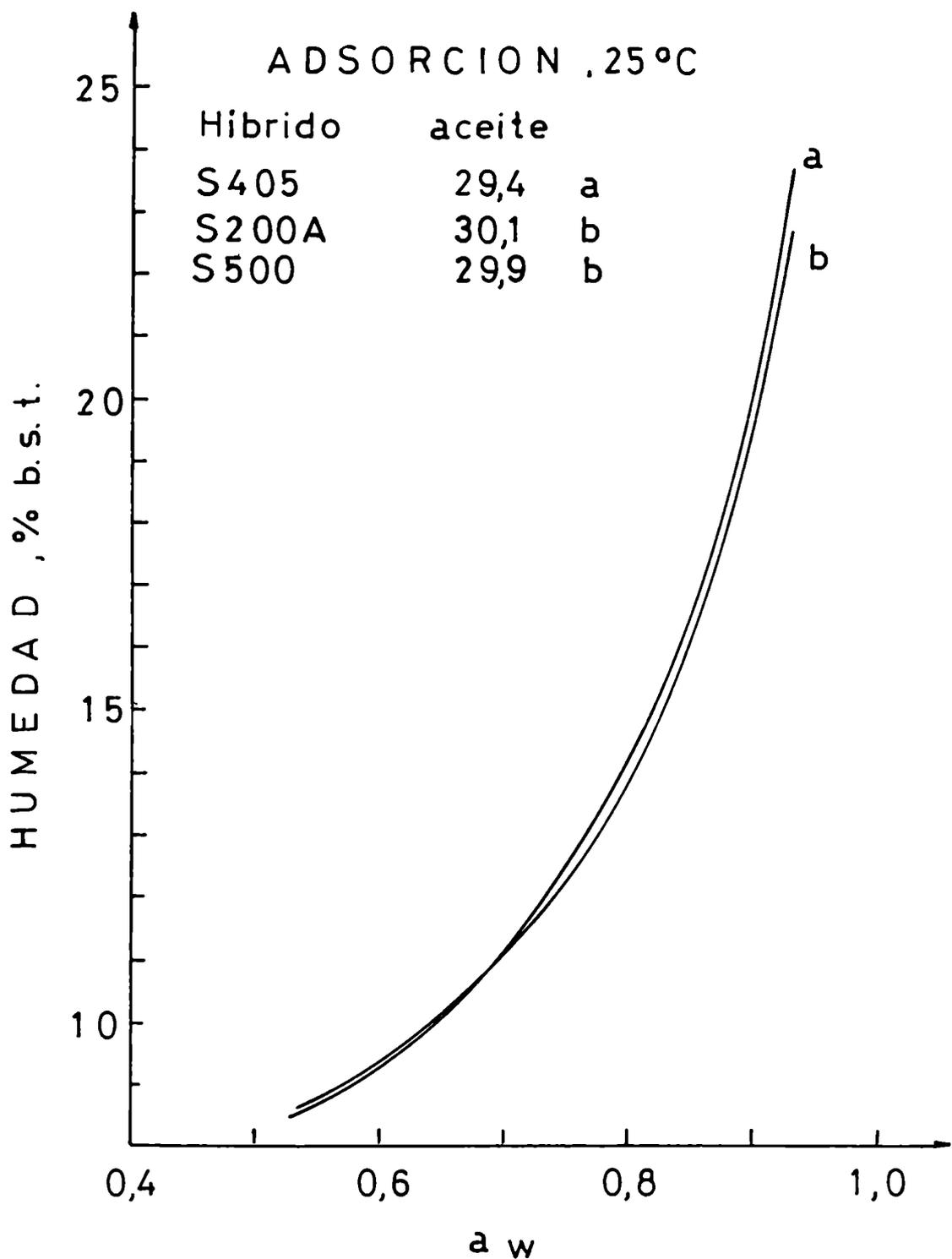


Figura 38: Isothermas de adsorción predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b); parámetros Tabla 31; para híbridos de girasol con contenido de aceite en el rango 29,9-30,1%.

4.3.1.3. Generalización de las isotermas de sorción de agua

Se vió anteriormente en el punto 4.3.1.1. que las isotermas de adsorción a 25°C para híbridos de girasol con distinto contenido de aceite, se aproximaban entre sí, si las humedades de equilibrio se expresaban en por ciento en base seca libre de aceite. Se trató, entonces, de modelar por medio de la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) todas las isotermas de adsorción obtenidas a 25°C como si se tratase de una única curva. Para ello, con los valores de humedad a cada a_w de las veinticuatro muestras analizadas, se calcularon los valores de los parámetros a'' y r de la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b). La ecuación obtenida es la siguiente:

$$a_w = e^{-(91,93/M^{2,05})} \quad (18)$$

La representación de la ecuación (18) se puede ver en la Figura 39. La línea llena corresponde a la isoterma predicha y los puntos a los valores experimentales. El valor de DR, que también se muestra en la Figura 39 indica que el error que se comete al tratar todas las isotermas de los híbridos de girasol estudiados en este trabajo como una sola es de un 4,8%. Es decir, que para predecir condiciones de estabilidad de almacenamiento se podría tomar como primera aproximación, la isoterma representada en la Figura 39, como representativa de los

///

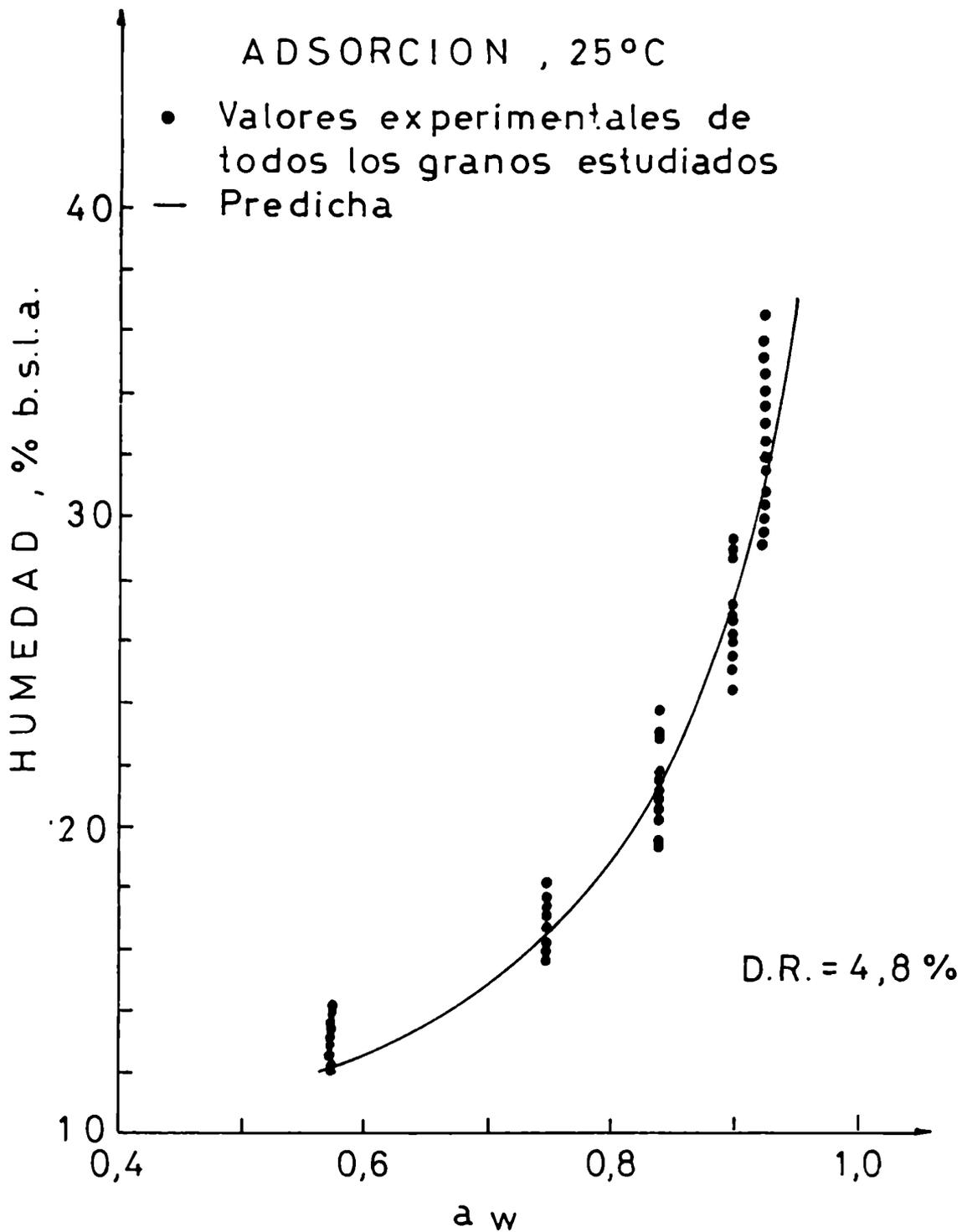


Figura 39: Isotherma de adsorción generalizada de todos los híbridos de girasol analizados (distinto contenido de aceite y fecha de siembra) predicha con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b).

híbridos de girasol analizados en este trabajo. Para mayor precisión, sin embargo, hay que referirse a los casos particulares.

4.3.1.4. Influencia de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de agua de los granos de girasol, se realizaron las isothermas de adsorción a 15° y 35°C de los híbridos pertenecientes a la segunda fecha de siembra (24/10/80). Los resultados obtenidos se pueden ver en las Figuras 40 y 41 para 15° y 35°C, respectivamente. Como se puede observar, las muestras con menor contenido de aceite presentan humedades de equilibrio mayores a una dada a_w que las de mayor contenido, tal como sucedía a 25°C.

Los valores de humedad de equilibrio experimentales se ajustaron utilizando la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b). Los resultados obtenidos para el híbrido CONTIFLOR, así como también el valor de DR obtenido a 15° y 35°C se pueden observar en la Figura 42. Como se puede ver, la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) correlaciona muy bien los valores de humedad de equilibrio experimentales en este caso particular. Para los otros casos, los resultados son similares.

En las Figuras 43 y 44 se pueden observar las iso-

///

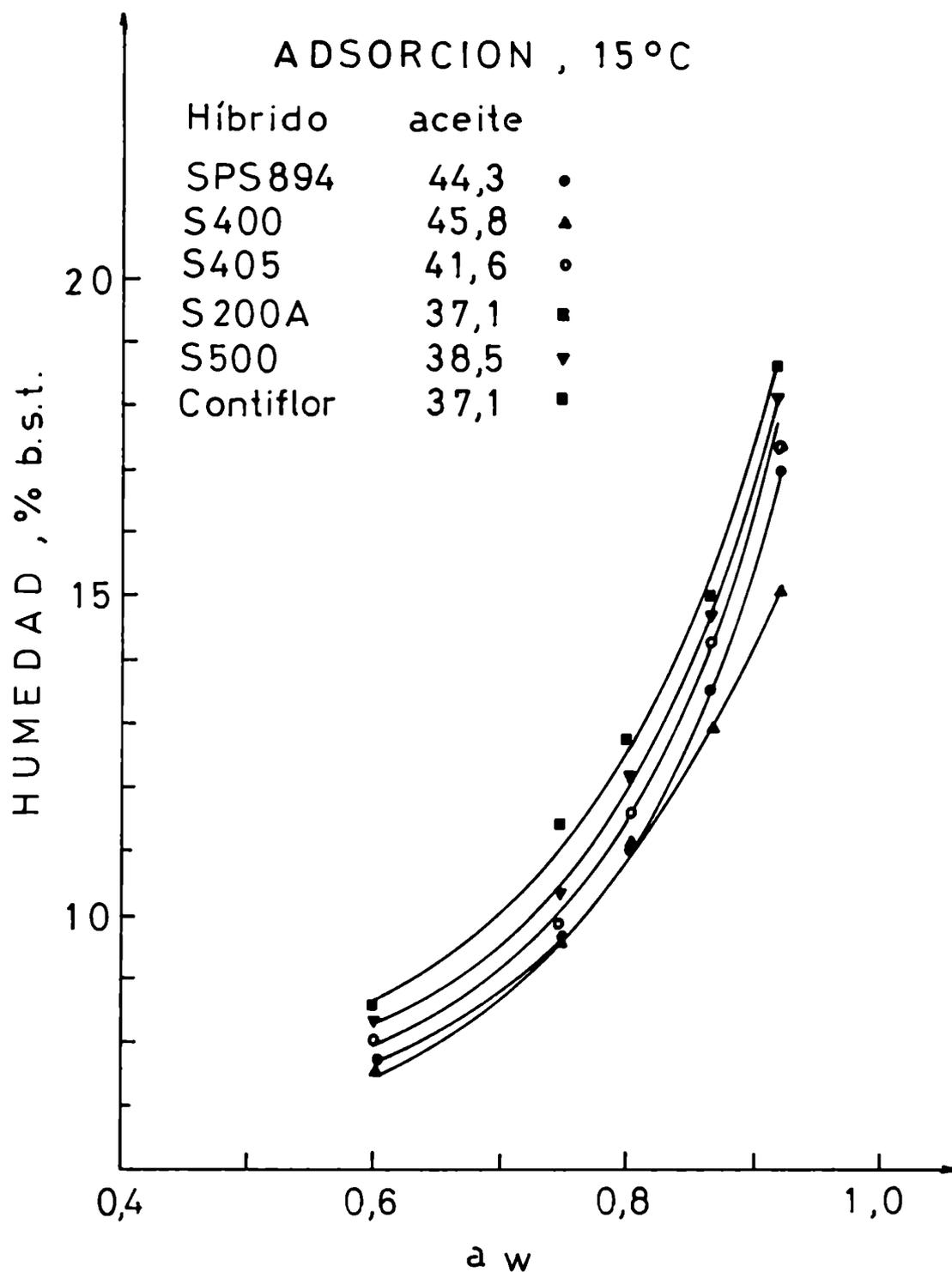


Figura 40: Isothermas de adsorción a 15°C de los híbridos de girasol pertenecientes a la fecha de siembra del 24/10/80.

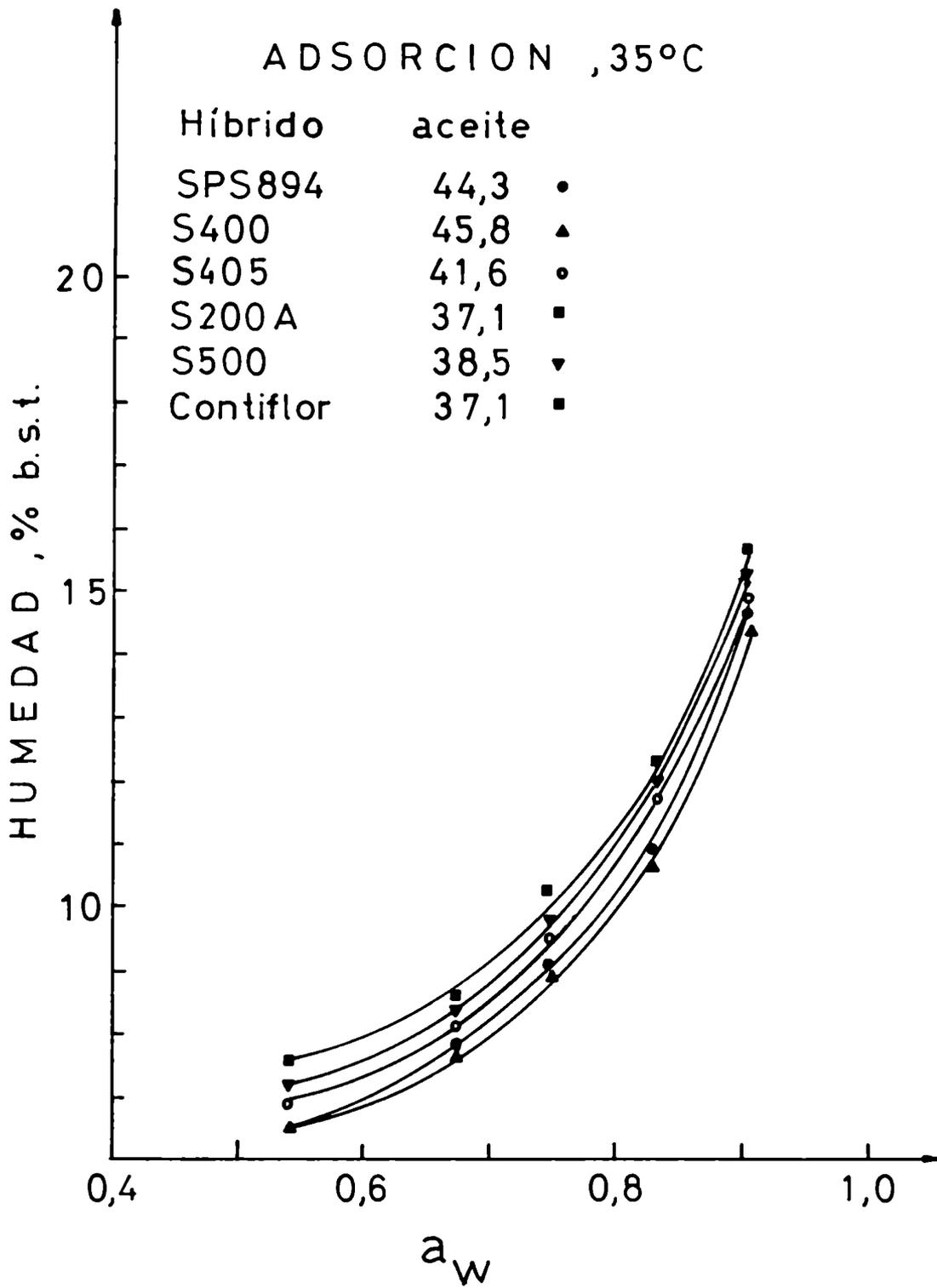


Figura 41: Isothermas de adsorción a 35°C de los híbridos de girasol pertenecientes a la fecha de siembra del 24/10/80.

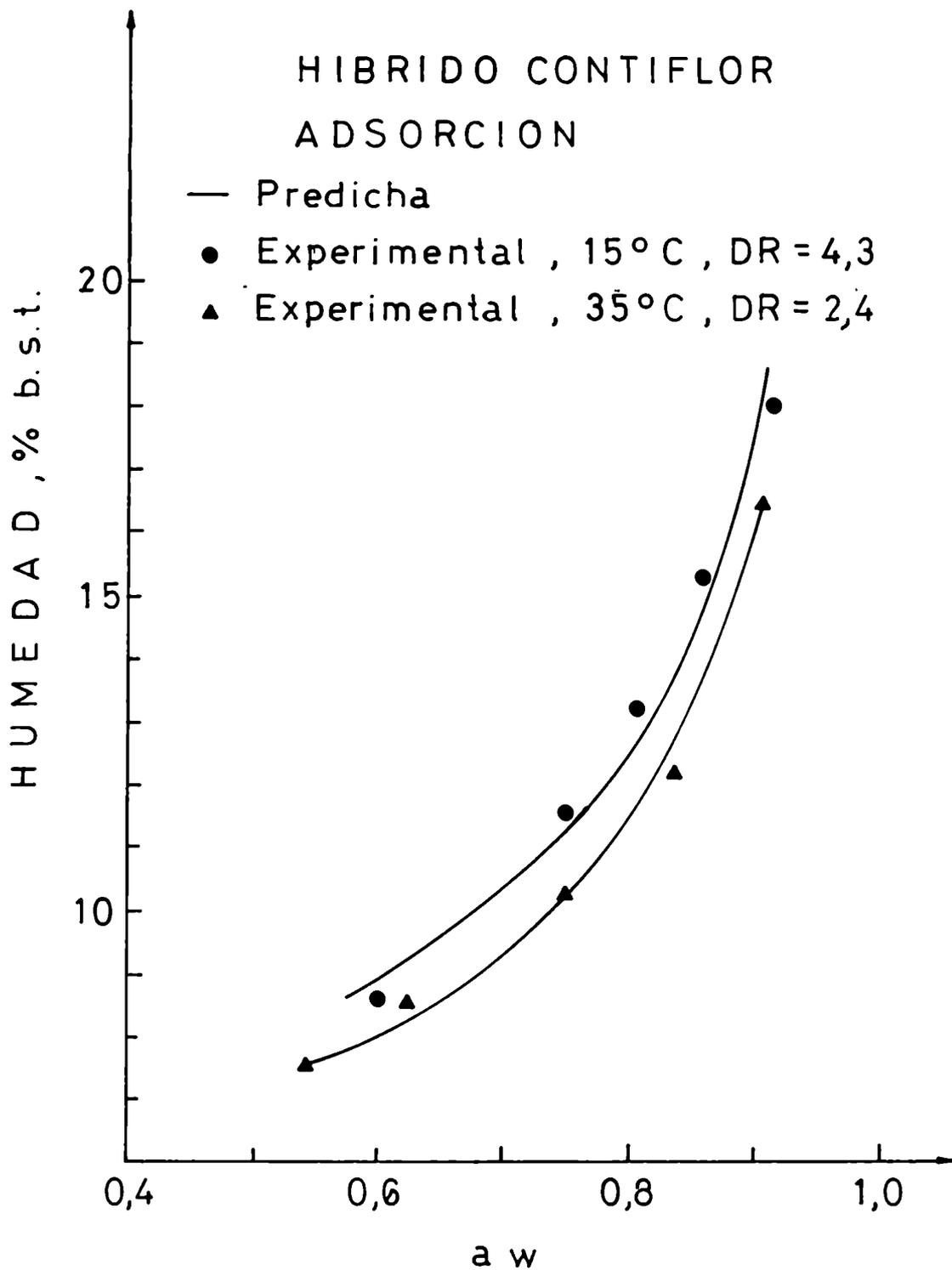


Figura 42: Isothermas de adsorción a 15° y 35° C predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido CONTIFLOR de 37,1% de aceite.

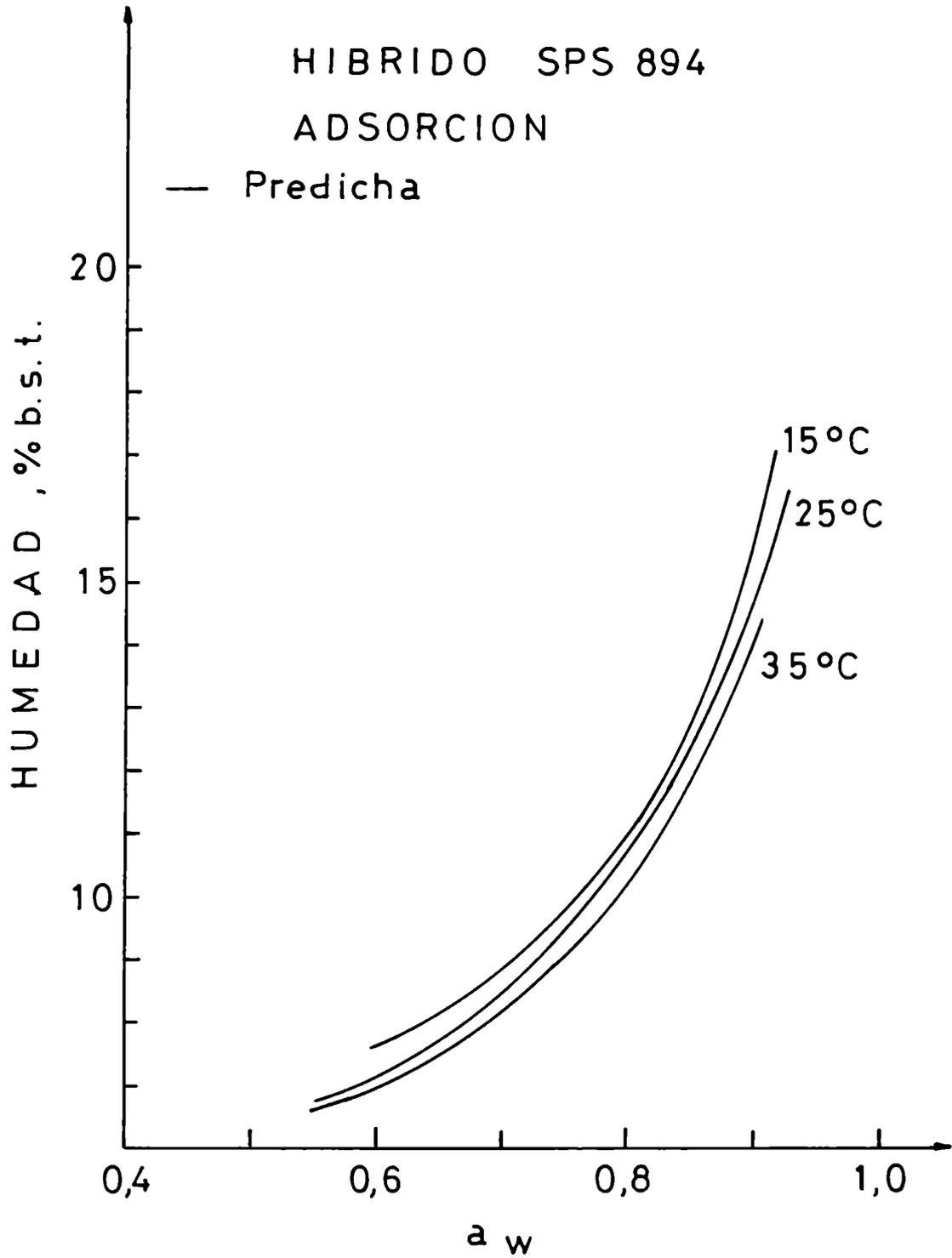


Figura 43: Isothermas de adsorción a 15°, 25° y 35°C predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido SPS 894 de 44,3% de aceite.

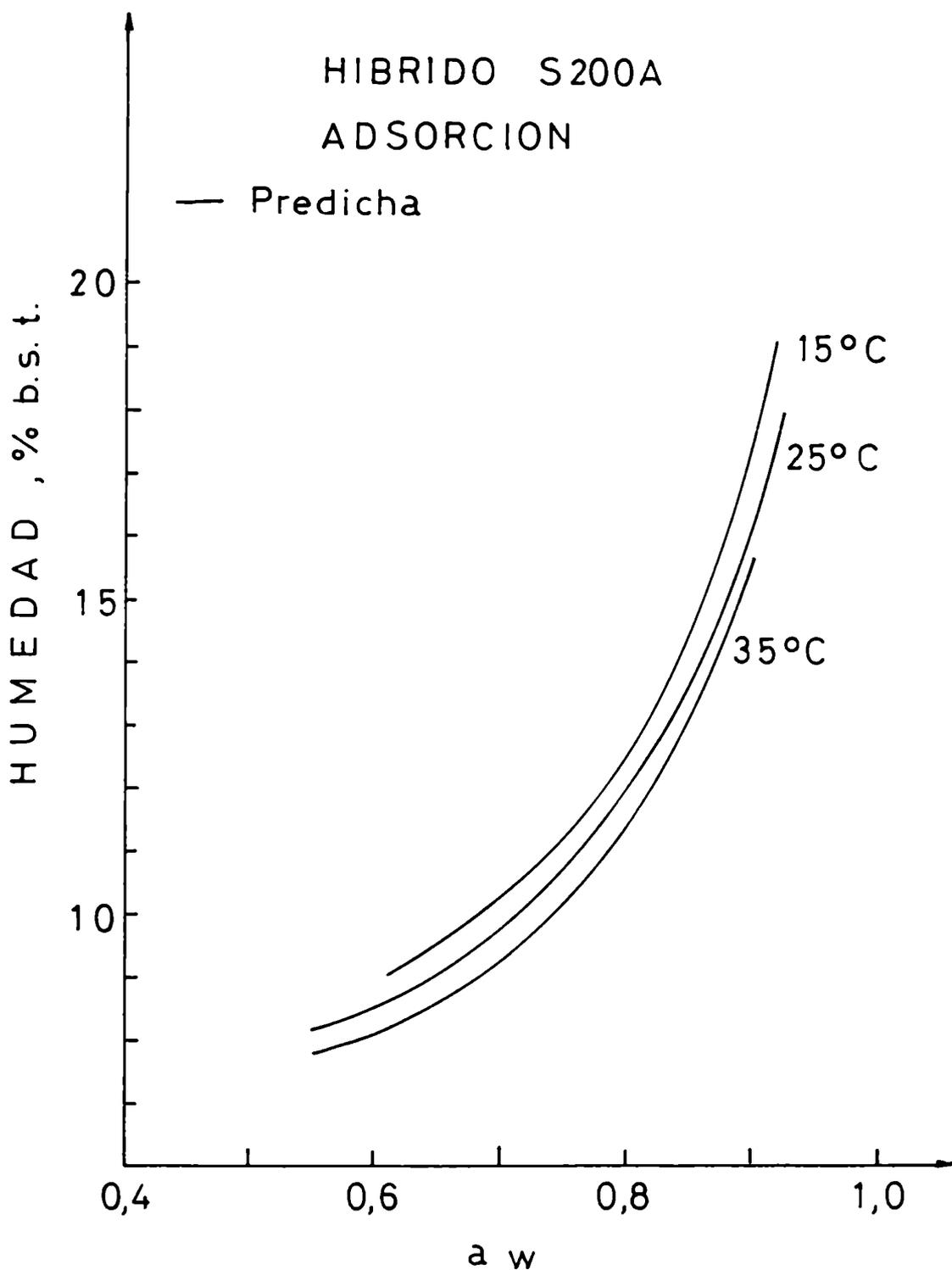


Figura 44: Isothermas de adsorción a 15°, 25° y 35°C predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para el híbrido S200 A de 37,1% de aceite.

termas predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) a 15°, 25° y 35°C para dos híbridos de girasol con distinto contenido de aceite, pertenecientes a la fecha de siembra del 24/10/80. Como se puede ver a medida que disminuye la temperatura, para una misma a_w , la humedad de equilibrio es menor o lo que es lo mismo, para una misma cantidad de agua adsorbida la a_w es mayor a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, en la Figura 44 (híbrido S200 A), para una a_w igual a 0,70 la humedad a 15°, 25° y 35°C es, respectivamente, 10,25%; 9,8% y 9,3%, expresadas en por ciento en base seca total. Así mismo, si se toma una humedad fija, 11% por ejemplo, la a_w de los granos será de 0,740; 0,765 ó 0,785 según sea la temperatura de 15°, 25° ó 35°C. Es decir, que una variación en la temperatura de la muestra puede hacer variar la estabilidad microbiológica de las mismas ya que se produce un cambio, aunque pequeño, en la a_w de las mismas.

Van der Berg y Leniger (1976) encontraron que para algunos cereales se producía una diferencia del orden de 0,0023 en a_w por grado centígrado de temperatura, es decir que para diez grados de aumento de temperatura la a_w aumenta en 0,023 unidades. En este trabajo se encontró una diferencia entre 0,01 y 0,03 en a_w al pasar de 15° a 25°C y entre 0,01 y 0,02 al pasar de 25° a 35°C.

En general, el proceso de sorción obedece a la ley de Clausius Clapeyron (Iglesias y Chirife, 1976c), que puede ser descrito mediante la expresión:

///

$$\left. \frac{d \ln p}{d T} \right)_{n_A} = - \frac{Q^{st}}{R T^2} \quad (19)$$

donde: n_A indica constancia de moles adsorbidos

Q^{st} = calos isostérico de sorción

R = constante de los gases

T = temperatura

P = presión de vapor de agua

Si se aplica esta ecuación para el agua pura, se tiene:

$$\frac{d \ln p_o}{d T} = - \frac{\lambda}{R T^2} \quad (20)$$

donde: λ = calor de condensación del agua pura

Restando (19) y (20) miembro a miembro, se obtiene:

$$\left. \frac{d \ln p/p_o}{d T} \right)_{n_A} = \left. \frac{d \ln a_w}{d T} \right)_{n_A} = - \frac{Q_n^{st}}{R T^2} \quad (21)$$

///

donde: Q_n^{st} es el calor isostérico de sorción neto.

Para el proceso de adsorción de agua, Q_n^{st} es menor que cero, por lo que se puede inferir que en condiciones normales un aumento de la temperatura se traduce en una disminución de la capacidad de sorción.

Los calores de sorción calculados con la ecuación (21), oscilan entre 174,5 y 94,1 cal/ g mol para un rango de humedad de 14 a 22%, en base seca libre de aceite. Para el rango de temperaturas analizado en este trabajo (15°-35°C) el error en la determinación de los calores netos de sorción es, según Iglesias y Chirife (1976c), del orden de ± 307 cal/ g mol. Los calores netos de sorción hallados en este trabajo son menores que dicho valor por lo que los resultados obtenidos no tienen significación práctica.

4.3.15. Relación entre el contenido de aceite y la humedad adecuada para el almacenamiento

Como se mencionó en el punto 1.3. uno de los factores que condicionan el crecimiento de hongos en granos y semillas es la a_w . Como parámetro para establecer condiciones de almacenamiento se usa comercialmente la humedad y no la a_w . Específicamente para girasol, las normas de comercialización de la Junta Nacional de Granos (resolución 23525 de Octubre de 1982) establece una humedad de 11% en base húmeda para la compraventa de girasol y un contenido de materia grasa del 42%. En el

punto 4.3.1.1.1. se vió que a medida que el contenido de aceite aumenta, para una dada humedad la a_w es mayor. Si se grafica contenido de humedad de equilibrio expresada en por ciento en base húmeda a una a_w de 0,70, versus el contenido de aceite de los granos se obtiene una línea recta. Los resultados se muestran en la Figura 45 en la cual se puede ver también el intervalo de confianza obtenido por un tratamiento estadístico de los datos experimentales (Steel y Torrie, 1960). El nivel de a_w se tomó igual a 0,70 ya que para períodos normales de almacenamiento a ese nivel de a_w no se produce infestación por hongos. Sin embargo, para períodos prolongados de almacenamiento, la a_w debería ser inferior a 0,70 ya que como se vió en la Tabla 2 hay especies capaces de crecer a una a_w de 0,68. Una relación lineal inversa entre humedad y contenido de aceite fue encontrada por Beuchat (1978) para nueces pecanas.

En la Figura 45 se puede ver que una muestra con 11% de humedad en base húmeda tendría que tener un contenido de aceite de 20% para que su a_w fuese 0,70. Evidentemente con 42% de materia grasa, la a_w va a ser mayor que 0,70 y puede producirse el ataque de los granos por hongos toxigénicos.

Los valores de humedad recomendados para el almacenamiento de girasol, en función del contenido de aceite de los granos son los que se muestran en la Tabla 32. Estos valores de humedad son los adecuados para la prevención del desarrollo de hongos productores de micotoxinas durante el almacenamiento.

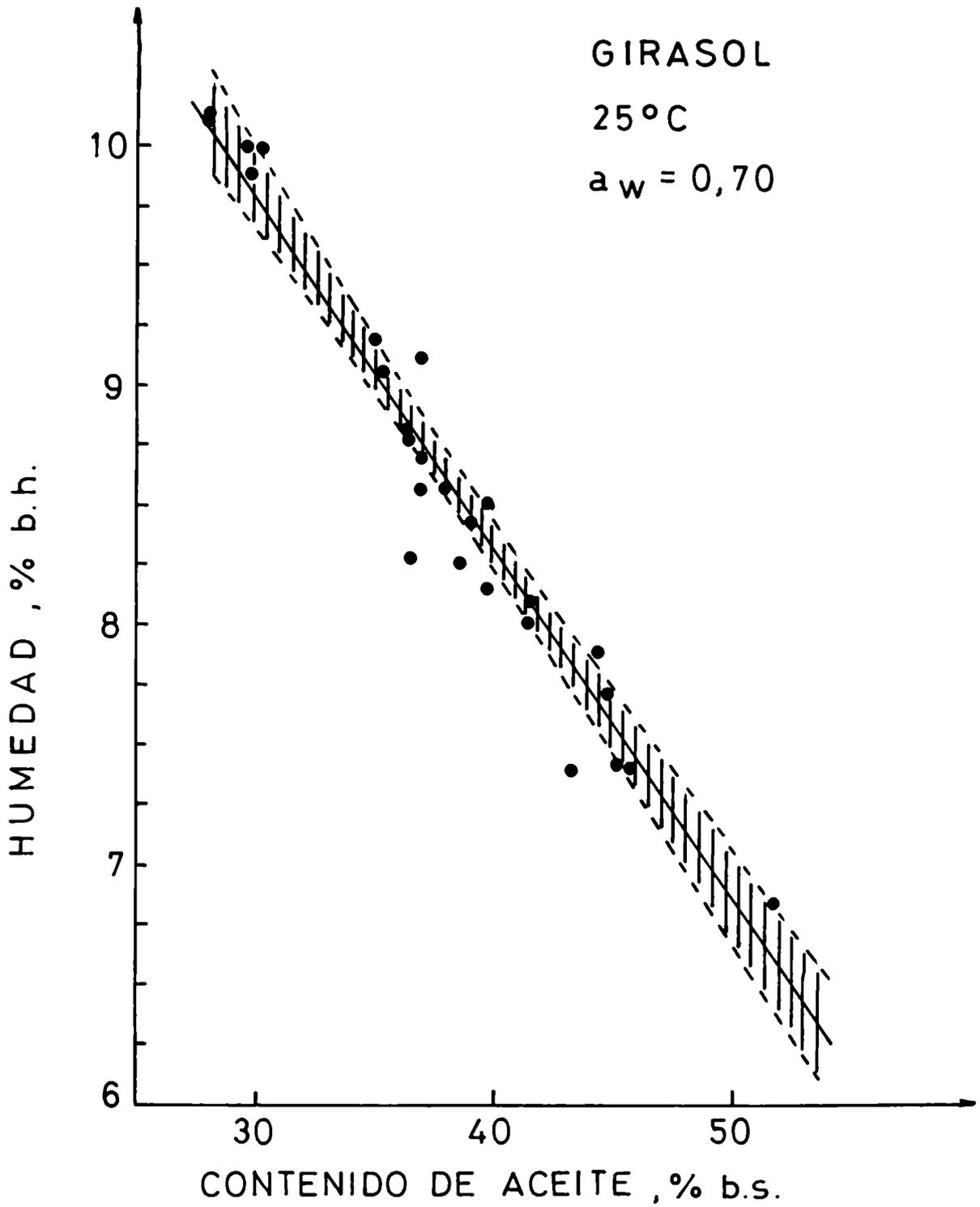


Figura 45: Valores de humedad de equilibrio a $a_w = 0,70$ y 25°C para granos de girasol de diferente contenido de aceite.

Tabla 32: Valores recomendados de humedad⁽¹⁾ para el almacenamiento de híbridos de girasol en función del contenido de aceite.

Contenido de aceite (% b.s.)	Humedad (% b.h.)
30	9,81 ± 0,18
35	9,07 ± 0,12
40	8,33 ± 0,10
45	7,59 ± 0,14
50	6,85 ± 0,21
55	6,11 ± 0,29
60	5,36 ± 0,37

(1) Correspondientes a una $a_w = 0,70$ a 25°C

4.3.2. Soja

4.3.2.1. Isotermas de adsorción a 25°C

Las isotermas de adsorción a 25°C obtenidas para las cinco variedades de soja estudiadas en este trabajo se muestran en la Figura 46. Como se puede observar, son muy similares entre sí, aunque como en el caso del girasol, las variedades con mayor contenido de aceite presentan humedades de equilibrio menores que las de menor contenido.

Para estudiar la influencia del aceite en la sorción de agua de las semillas de soja, se realizó la isoterma de adsorción a 25°C de aceite crudo de soja. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 33. Como se puede observar, la cantidad de agua adsorbida por el aceite es despreciable frente a la cantidad total de agua adsorbida por las semillas. Como sucedía con el girasol, el aceite se puede considerar casi inerte desde el punto de vista de la adsorción de agua por lo que la humedad de la semilla se debe entonces, a la adsorción de agua de los componentes no grasos de la misma. Debido a la menor diferencia entre las variedades, en cuanto a su contenido de aceite, si las humedades de equilibrio se expresan en por ciento en base seca libre de aceite (% b.s.l.a.), las isotermas resultan coincidentes tal como se aprecia en la Figura 47. Esto indicaría, que la porción no grasa de la semilla presenta iguales características de sorción, independientemente de la semilla considerada.

///

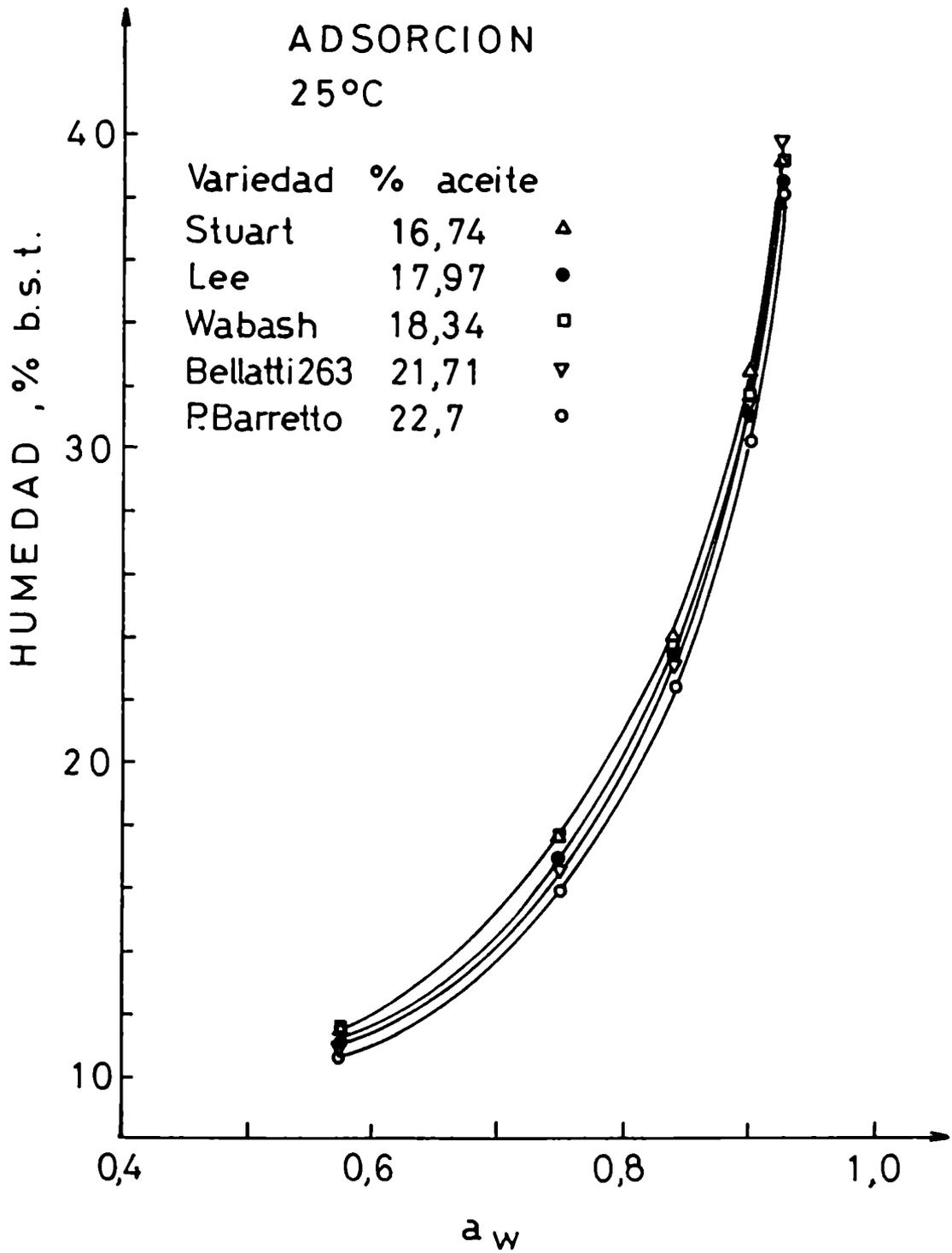


Figura 46: Isothermas de adsorción a 25°C de semillas de soja con distinto contenido de aceite.

Tabla 33: Valores de humedad de equilibrio para aceite
crudo de soja a 25°C.

a_w	humedad (% b.s.)
0,577	0,25
0,752	0,30
0,842	0,40
0,903	0,45
0,927	0,51

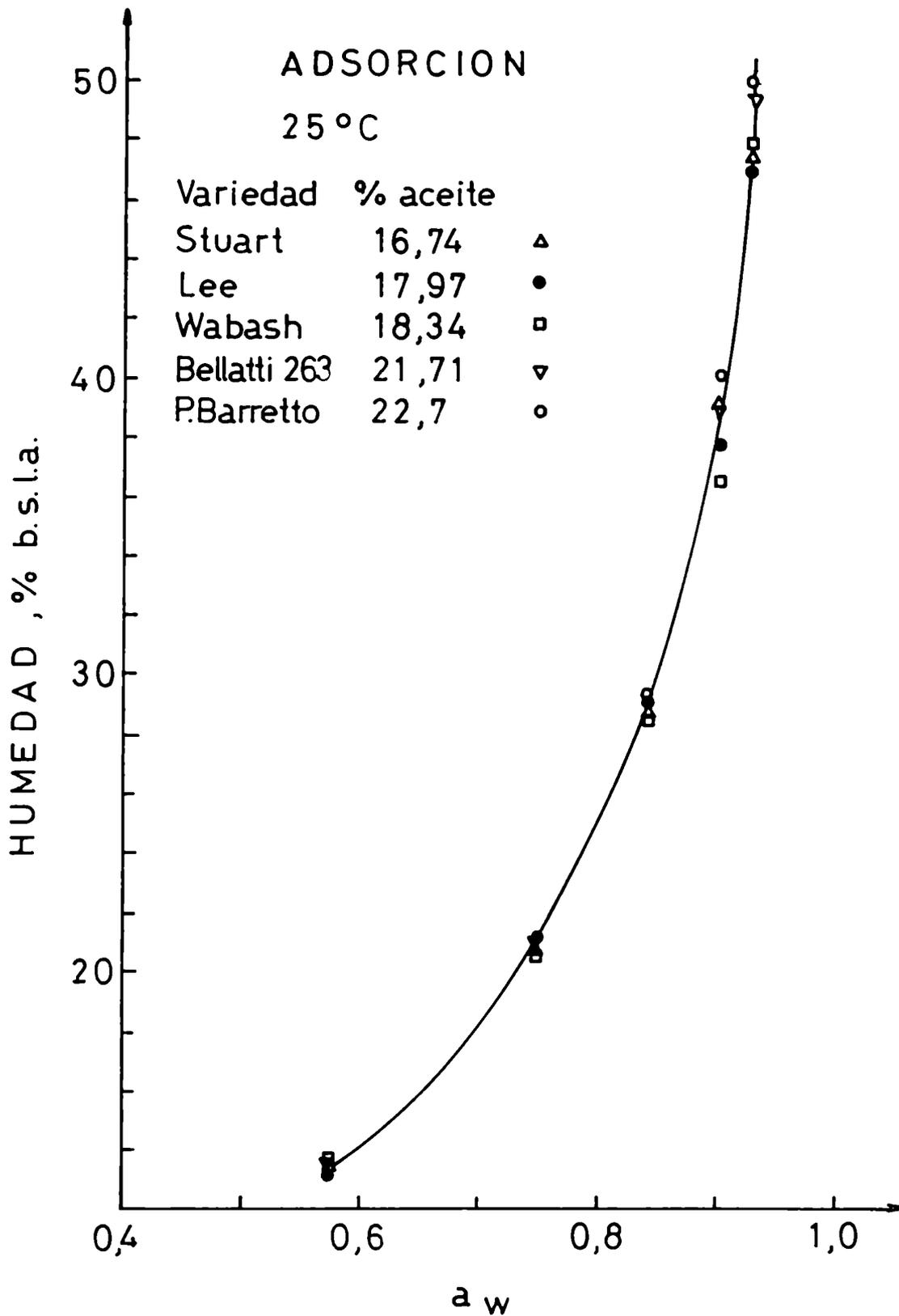


Figura 47: Isothermas de adsorción de 25°C de semillas de soja con distinto contenido de aceite.

4.3.2.2. Descripción matemática de las isotermas de sorción de agua

Las isotermas se ajustaron mediante las ecuaciones de Bradley (1936), Caurie (1970), Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b), Henderson (1952), Kuhn (1967) y Oswin (1946). Estas ecuaciones ya han sido descritas en el punto 4.3.1.2. así como también el procedimiento utilizado para el ajuste. El criterio utilizado para evaluar la calidad del ajuste obtenido por dichas ecuaciones fue el mismo que para el caso de girasol, la desviación porcentual media relativa (DR). Los valores de DR obtenidos al ajustar las isotermas de las semillas mediante las ecuaciones (8), (9), (12), (13), (14) y (15) se observan en la Tabla 34. Los valores de DR indican que la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) es la que mejor correlaciona los datos de humedad de equilibrio experimentales para cada una de las cinco variedades de soja. En la Figura 48, se puede ver la isoterma predicha con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) y la obtenida experimentalmente para la variedad Stuart. Como se puede comprobar, la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) ajusta muy bien los datos experimentales en este caso. Similares resultados se obtuvieron para las otras variedades de soja estudiadas en este trabajo.

Como las diferencias en las humedades de equilibrio a cada nivel de a_w no eran significativas, si la humedad se ex-

///

Tabla 34: Análisis estadístico del ajuste de las isotermas de adsorción de agua por diferentes ecuaciones, a 25°C, para semillas de soja.

Variedad	Desviación porcentual media relativa(DR)					
	Bradley(8)	Caurie(9)	Halsey(12)	Henderson(13)	Kuhn(14)	Oswin(15)
Stuart	9,3	8,4	0,3	5,3	4,1	1,5
Lee	8,4	7,3	2,0	4,3	5,6	1,3
Wabash	10,8	9,4	2,6	6,8	4,8	3,4
Bellatti 263	11,1	9,3	1,7	6,6	2,9	2,8
Pereira Barretto	11,0	8,8	1,4	6,0	4,1	2,1

$$DR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - M'_i}{M_i}$$

donde: M_i = humedad experimental

M'_i = humedad predicha

n = número de datos experimentales

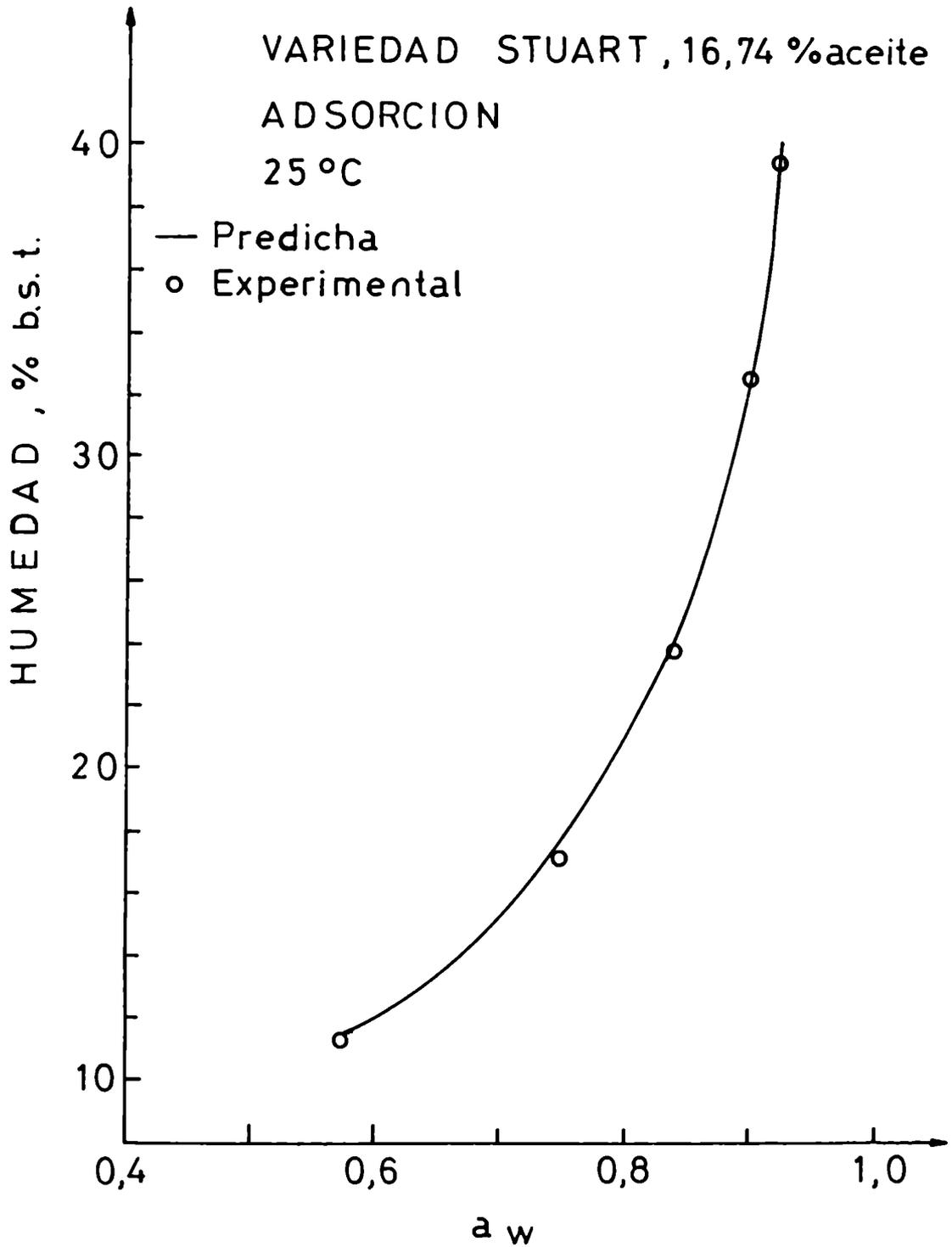


Figura 48: Comparación de los datos experimentales con los predichos con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para la variedad de soja Stuart.

presaba en por ciento en base seca libre de aceite, se calcularon los parámetros a'' y r de la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) tomando todos los valores de humedad de equilibrio a cada a_w de todas las semillas de soja analizadas. La ecuación obtenida es:

$$a_w = e^{- (31,37 / M^{1,55})} \quad (22)$$

En la Figura 49 se puede observar la isoterma de adsorción a 25°C predicha con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para todas las variedades de soja estudiadas. El valor de DR (2,2%) indica que esta ecuación ajusta adecuadamente bien el comportamiento de las semillas de soja a esta temperatura y que todas las variedades se pueden representar por medio de una única curva.

4.3.2.3. Influencia de la temperatura

Se realizaron isotermas de adsorción a 15°C de dos de las variedades de soja estudiadas a 25°C. A 35°C no se realizaron ensayos ya que no fue posible evitar el desarrollo de hongos a altos niveles de a_w sin afectar las condiciones iniciales de las semillas.

Las isotermas de adsorción obtenidas a 15°C para las

///

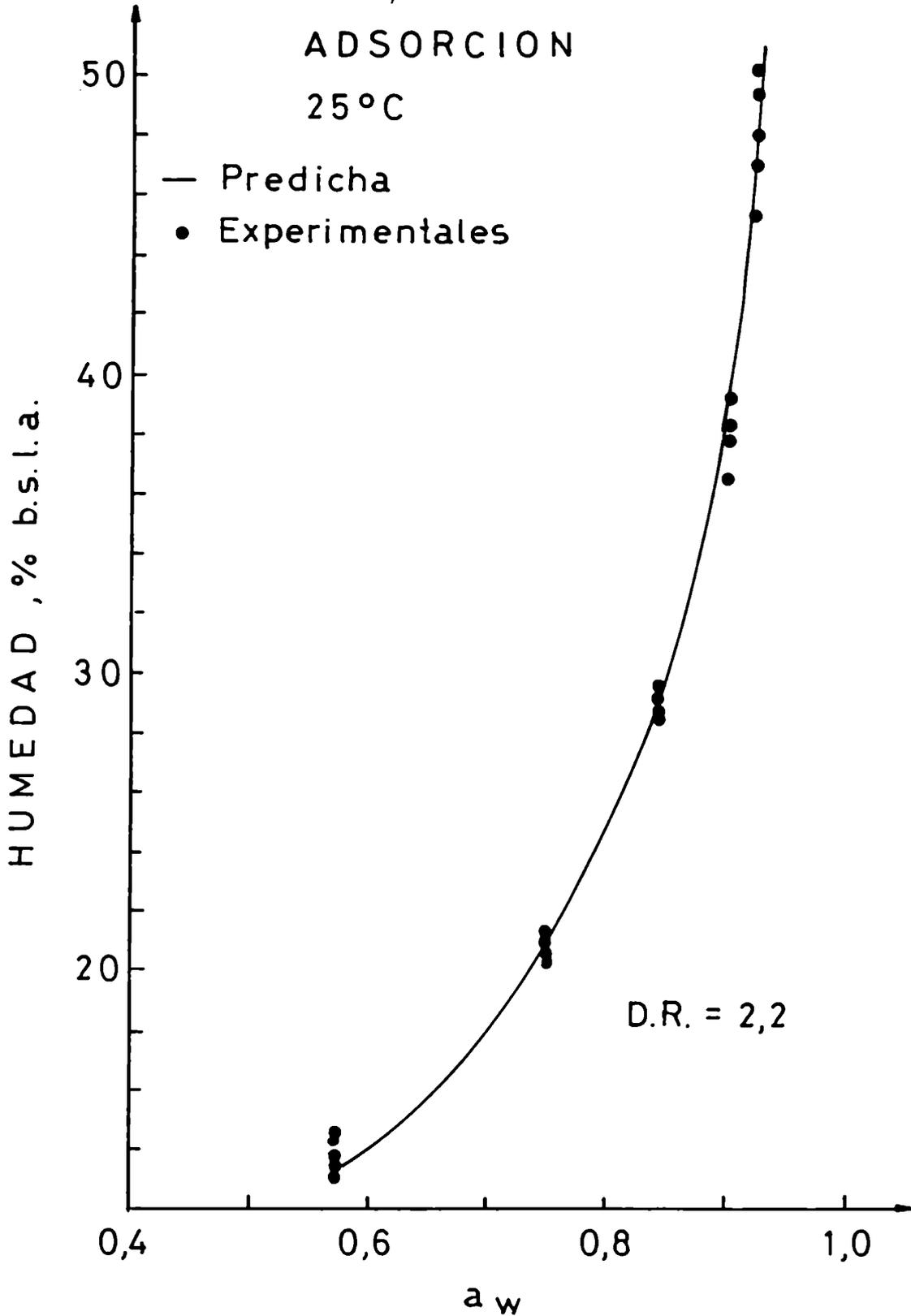


Figura 49: Isotherma de adsorción generalizada de todas las semillas de soja analizadas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b).

variedades Bellatti 263 y Wabash se muestran en la Figura 50. Como se puede observar, ambas isotermas son casi coincidentes, es decir, que ambas variedades (Bellatti 263 y Wabash) se comportan en forma muy similar frente a la adsorción de agua a pesar que su contenido de aceite es diferente (21,71 y 18,34%). Las dos isotermas de adsorción a 15°C se linealizaron utilizando la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) obteniéndose una muy buena concordancia entre los valores predichos y experimentales en los dos casos analizados. En la Figura 51 se puede ver lo expresado anteriormente para una de las variedades de soja estudiadas.

En la Figura 52 se pueden observar las isotermas a 15° y 25°C para las variedad Wabash, predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b). Como se aprecia en concordancia con lo expuesto en el punto 4.3.1.4., para una dada a_w , a menor temperatura la cantidad de agua adsorbida es mayor.

4.3.2.4. Relación entre el contenido de aceite y la humedad adecuada para el almacenamiento

Como se mencionó anteriormente en el punto 4.3.1.5. una a_w igual a 0,70 asegura que no se desarrollen hongos durante el almacenamiento, si el mismo se efectúa por períodos cortos de tiempo. En soja no se encontró una gran diferencia en el contenido de humedad para variedades con distinto conteni-

///

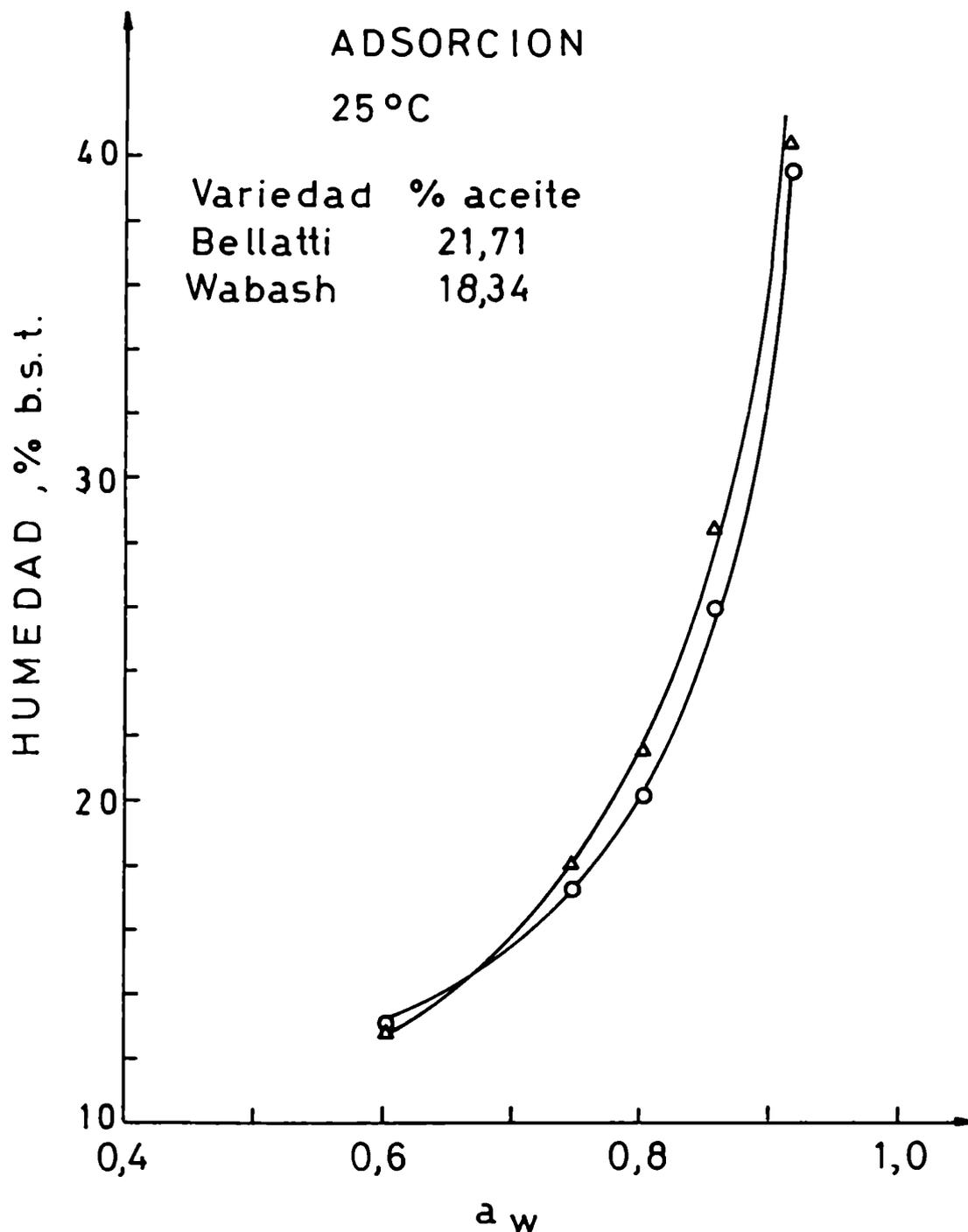


Figura 50: Isotermas de adsorción a 15°C de dos variedades de soja con alto y bajo contenido de aceite.

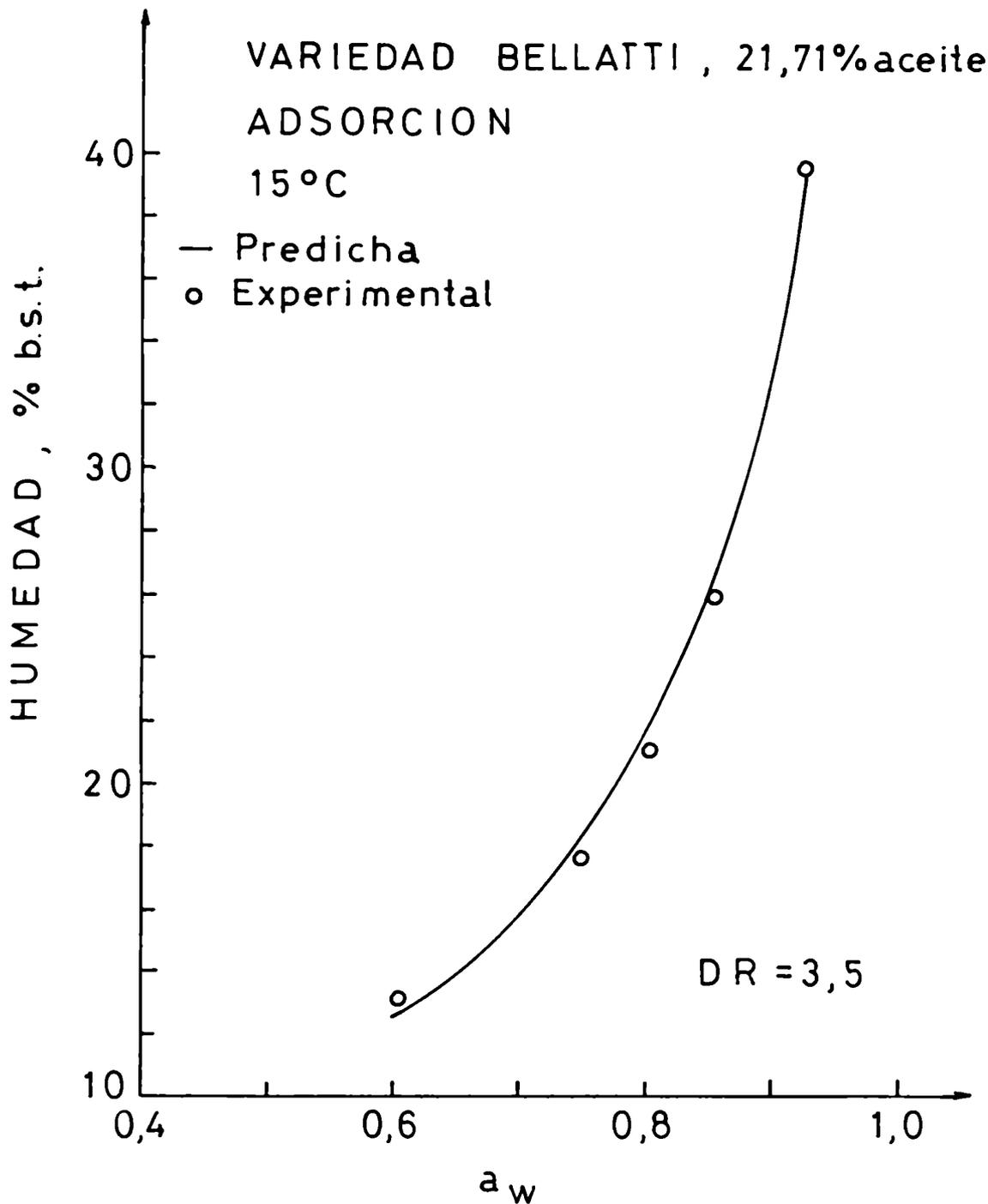


Figura 51: Comparación entre la isoterma predicha y experimental para la variedad de soja Bellatti 263.

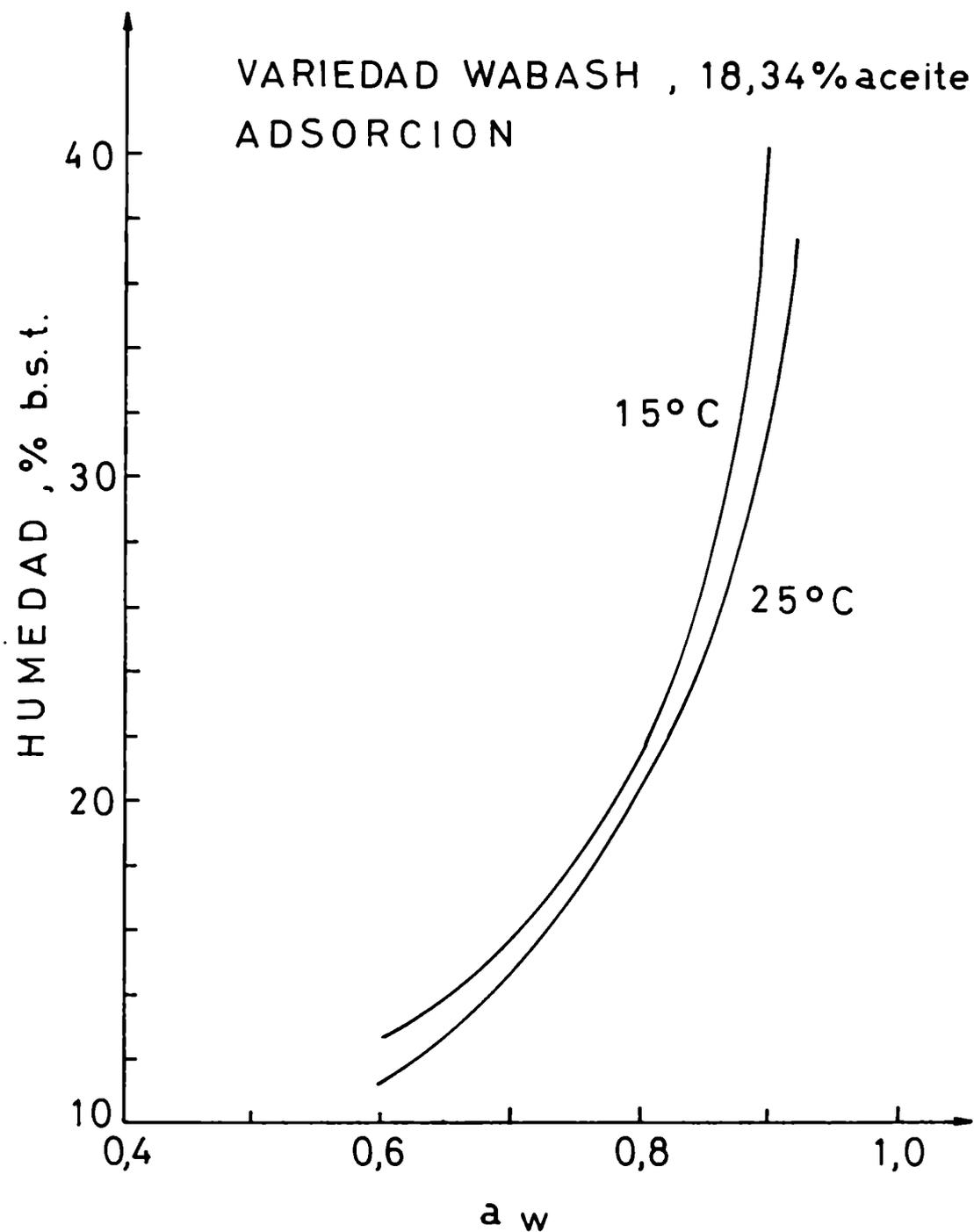


Figura 52: Isothermas de adsorción a 15° y 25°C predichas con la ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) para la variedad Wabash.

do de aceite no obstante lo cual el contenido de humedad permitido a una dada a_w va a ser ligeramente diferente según sea la cantidad de aceite de la semilla. Los valores de humedad a 25°C y 0,70 de a_w , recomendados para evitar el desarrollo de hongos toxicogénicos durante el almacenamiento de semillas de soja son los que se ven en la Tabla 35. Junta Nacional de Granos (Resolución 23882 de Marzo de 1983) establece como base de comercialización para la soja 13% de humedad sin especificar contenido de aceite. Como se puede ver este contenido de humedad es ligeramente superior a los permitidos para evitar el desarrollo de hongos para todo el rango de contenido de aceite más comunmente encontrado para semillas de soja. Para períodos largos de almacenamiento sería recomendable una humedad menor.

4.3.3. Comparación de las isoterms de adsorción de diversas oleaginosas

Con el objeto de analizar el comportamiento frente a la adsorción de agua de diversas oleaginosas se compararon las isoterms de adsorción de girasol y soja (determinadas en este trabajo), colza (Pixton y Warburton, 1977), almendras (Pixton y Henderson, 1979), lino y maní (Pixton y Warburton, 1971) y nueces (Beuchat, 1978). El contenido de aceite de las muestras varía entre 19,5 y 70,3%. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 53. Se puede ver que cuando las humedades

///

Tabla 35: Valores recomendados de humedad⁽¹⁾ para el almacenamiento de semillas de soja en función del contenido de aceite.

Contenido de aceite (% b.s.)	Humedad (% b.h.)
15 - 20	12,60
20 - 25	11,89

(1) Correspondientes a una $a_w = 0,70$ a 25°C

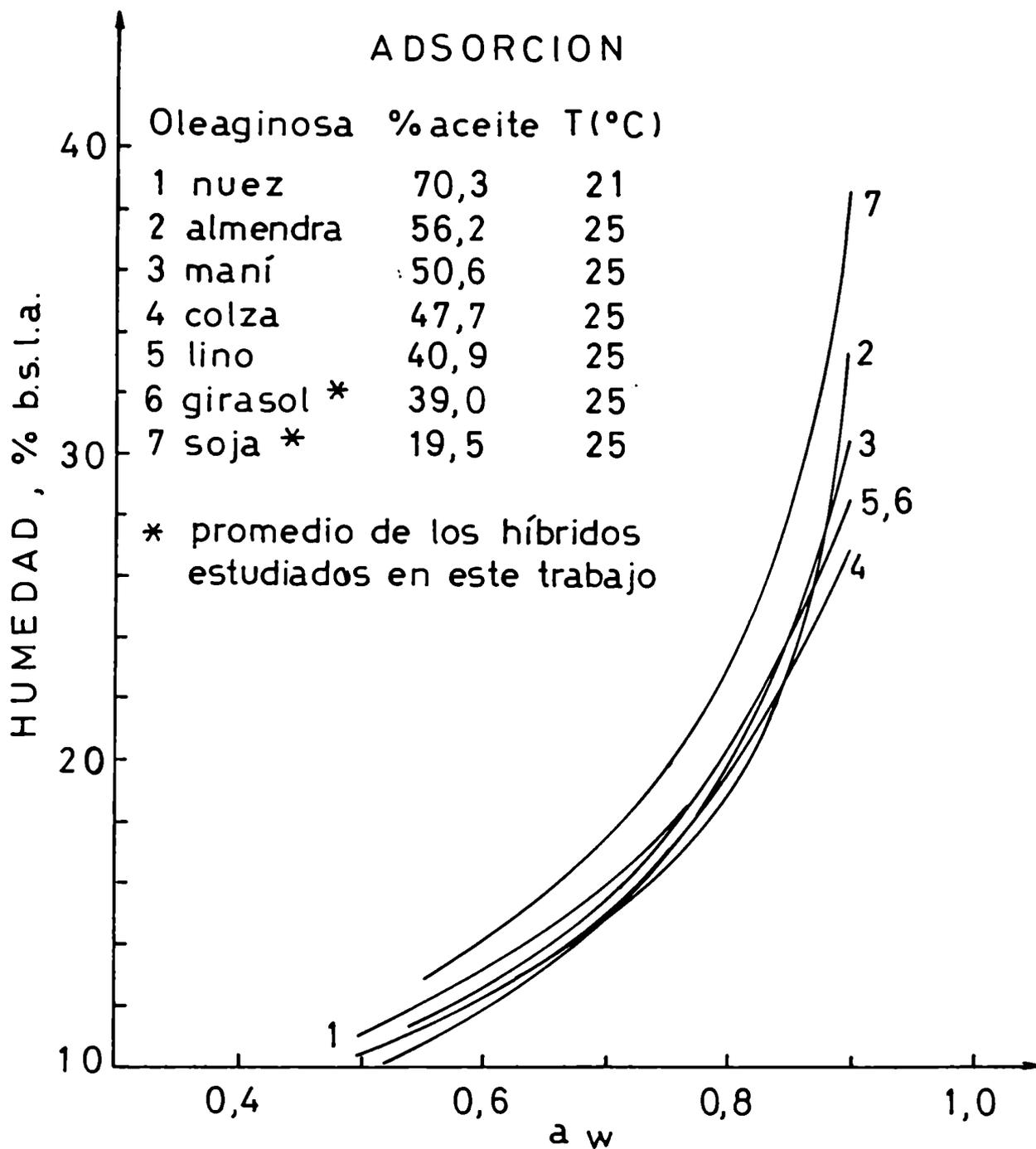


Figura 53: Comparación de las isotermas de adsorción de agua de diversas oleaginosas.

de equilibrio se expresan en base seca libre de aceite (% b.s.l.a.) las isoterms de adsorción de agua de las diversas oleaginosas (colza, girasol, lino, maní, nueces y almendras) son próximas entre sí, salvo la de soja, que presenta humedades de equilibrio mayores a todas las demás. Es de notar que esta oleaginosa es la que presenta menor contenido de aceite.

Debido a que las humedades de equilibrio son próximas entre sí (para el rango de a_w de 0,5 a 0,9 aproximadamente) se puede inferir que el comportamiento de la porción no grasa de estas oleaginosas frente a la adsorción de agua presenta características similares.

4.4. ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE ADSORCION DE AGUA

Con el objeto de estudiar el comportamiento de los distintos híbridos o variedades frente a la adsorción de agua, se realizó un estudio de la velocidad de adsorción de agua a 25°C en un ambiente de 90,2% de humedad relativa.

Suponiendo que los granos de girasol y las semillas de soja son materiales homogéneos y que la migración de agua en su interior se produce por un mecanismo difusivo es posible aplicar la ley de Fick como descripción matemática del proceso. La ecuación diferencial que describe dicho proceso en términos de contenido de humedad (m), suponiendo flujo unidireccional es:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m}{\partial z^2} \quad (23)$$

donde: t = tiempo

D = coeficiente de difusión de agua en el grano

z = dirección en la cual se produce el flujo

Becker (1959) realiza un análisis matemático de la difusión en estado no estacionario en sólidos de forma arbitraria. Considera que para un tiempo aproximadamente igual a

///

cero, los cambios de concentración en el sólido, bajo condiciones estáticas, está confinado a zonas próximas a la superficie. Por lo tanto, en el instante inicial, el fenómeno cerca de la superficie se aproxima al caso de una placa plana infinita. La solución de la ecuación (23) se puede expresar según Becker (1960) según:

$$\bar{M} = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} X + B X^2 \quad (24)$$

donde: $\bar{M} = \frac{\bar{m} - m_{\infty}}{m_0 - m_{\infty}}$ siendo m_0 = humedad inicial, uniforme
 \bar{m} = humedad media a un dado tiempo
 m_{∞} = humedad de equilibrio
 $X = \frac{S}{V} (D t)^{1/2}$ siendo D = coeficiente de difusión
 V = volumen
 S = superficie
 t = tiempo

cuyas condiciones de contorno son:

$$m = m_0 \text{ para } t = 0$$

$$m = m_{\infty} \text{ para la superficie y a } t > 0$$

y considerando D constante.

///

Para valores pequeños de X , esta expresión se reduce a (Becker, 1960):

$$1 - \bar{M} = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} X \quad (25)$$

Reemplazando X y \bar{M} por su valor y reordenando, se llega a:

$$\frac{m_o - \bar{m}}{m_o - m_\infty} = 2 \frac{S}{V} \left(\frac{D t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

que se puede escribir como:

$$\frac{m_o - \bar{m}}{m_o - m_\infty} = k_A t^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

donde $k_A = 2 \frac{S}{V} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$

Si se representa la ecuación (27) en el plano $(m_o - \bar{m}) / (m_o - m_\infty)$ versus $t^{\frac{1}{2}}$ se obtiene una recta, cuya pendiente, k_A , es directamente proporcional al coeficiente de difusión

///

de agua. Para poder aplicar la ecuación (27) es necesario estar en condiciones tales que la resistencia externa a la transferencia sea nula. Para comprobar si se cumplía esta condición, se realizaron ensayos con diferente velocidad de aire. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 54 a 56 para girasol y en las Figuras 57 y 58 para soja. En dichas figuras se puede apreciar que a medida que aumenta la velocidad del aire, la velocidad de adsorción de agua es mayor. Así mismo, se puede observar que para las condiciones de velocidad "media" y "alta" los resultados son coincidentes, lo que indica que la resistencia externa es despreciable, es decir, se está en presencia de control interno. Se pueden observar también los resultados obtenidos en condiciones de aire estanco.

En las Figuras 59 y 60 se pueden observar los resultados obtenidos cuando se grafica $(m_o - \bar{m}) / (m_o - m_\infty)$ versus $t^{\frac{1}{2}}$ en el caso de girasol y soja, respectivamente. Como se puede ver, se obtiene una línea recta, lo que confirma la aplicabilidad de la ecuación (27).

En la Tabla 36 se comparan los valores de k_A obtenidos por regresión lineal para los tres híbridos de girasol y las dos variedades de soja analizados en este trabajo. Como se puede ver, los valores de k_A para girasol son aproximadamente iguales para los tres híbridos. Lo mismo ocurre para soja. Esto indica que la velocidad de adsorción de agua es independiente del híbrido o variedad. Es decir, que si durante el almacenamiento de los granos y semillas se producen fluctuaciones de

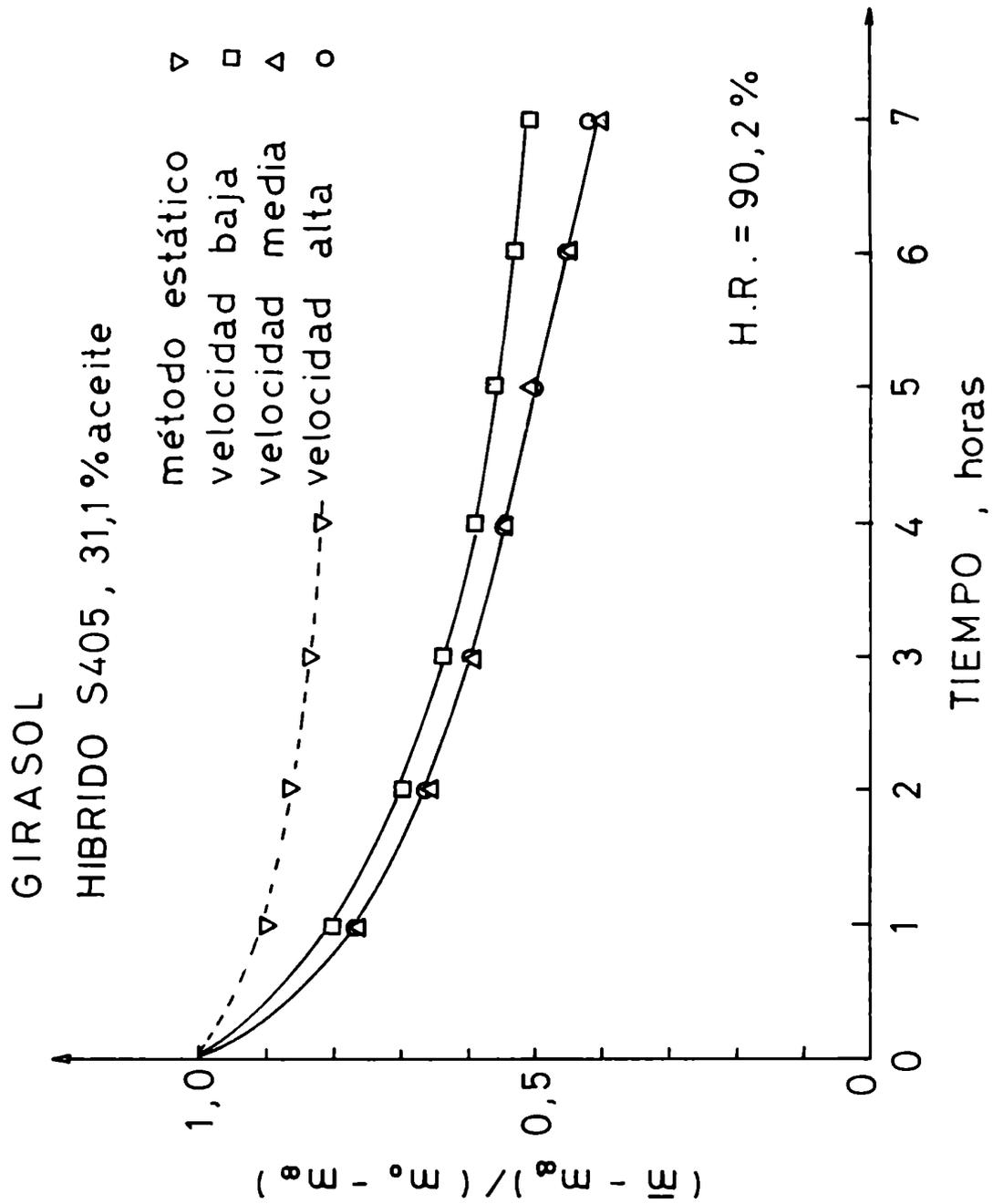


Figura 54: Efecto de la velocidad relativa del aire sobre la cinética de adsorción de agua a 25°C.

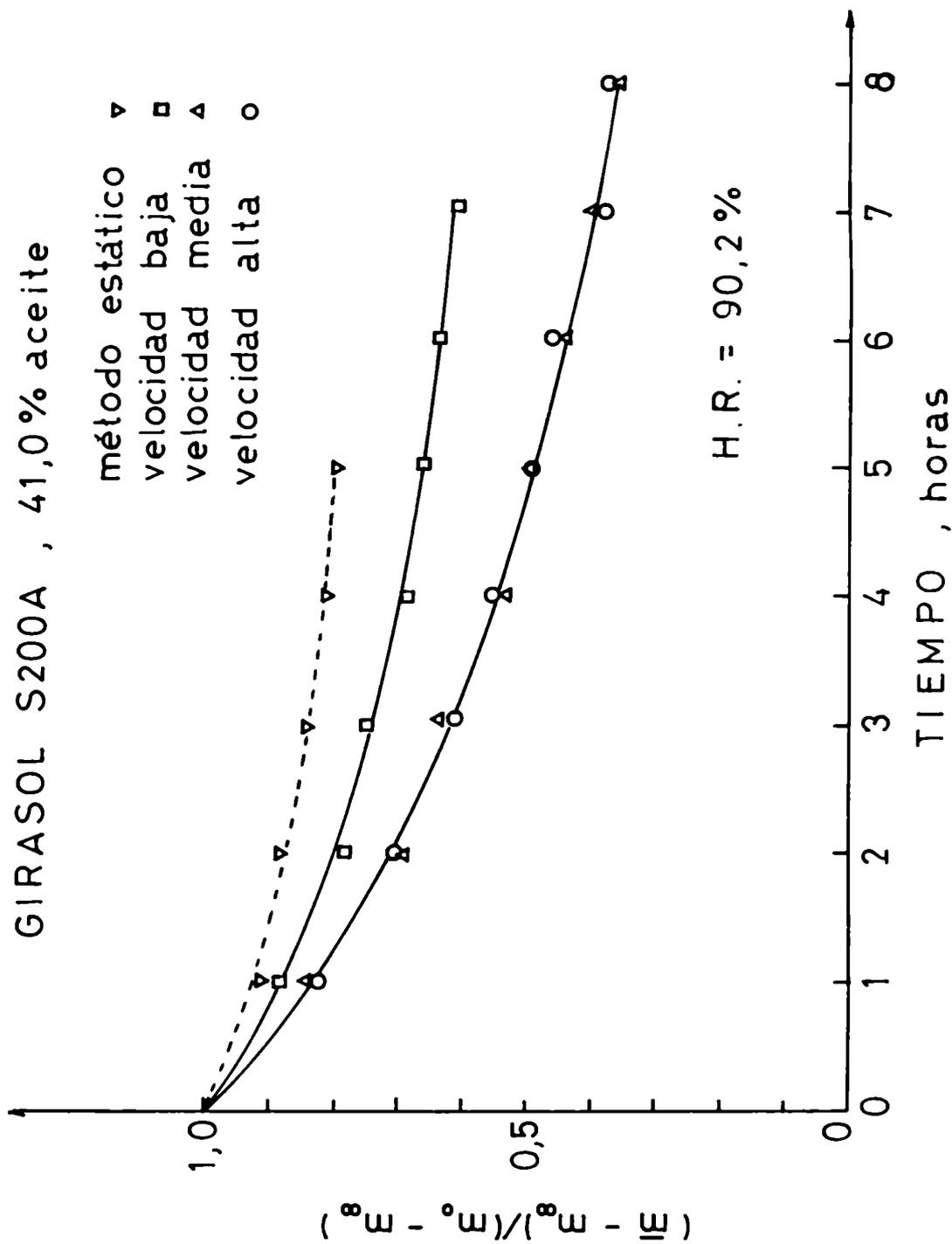


Figura 55: Efecto de la velocidad relativa del aire sobre la cinética de adsorción a 25°C.

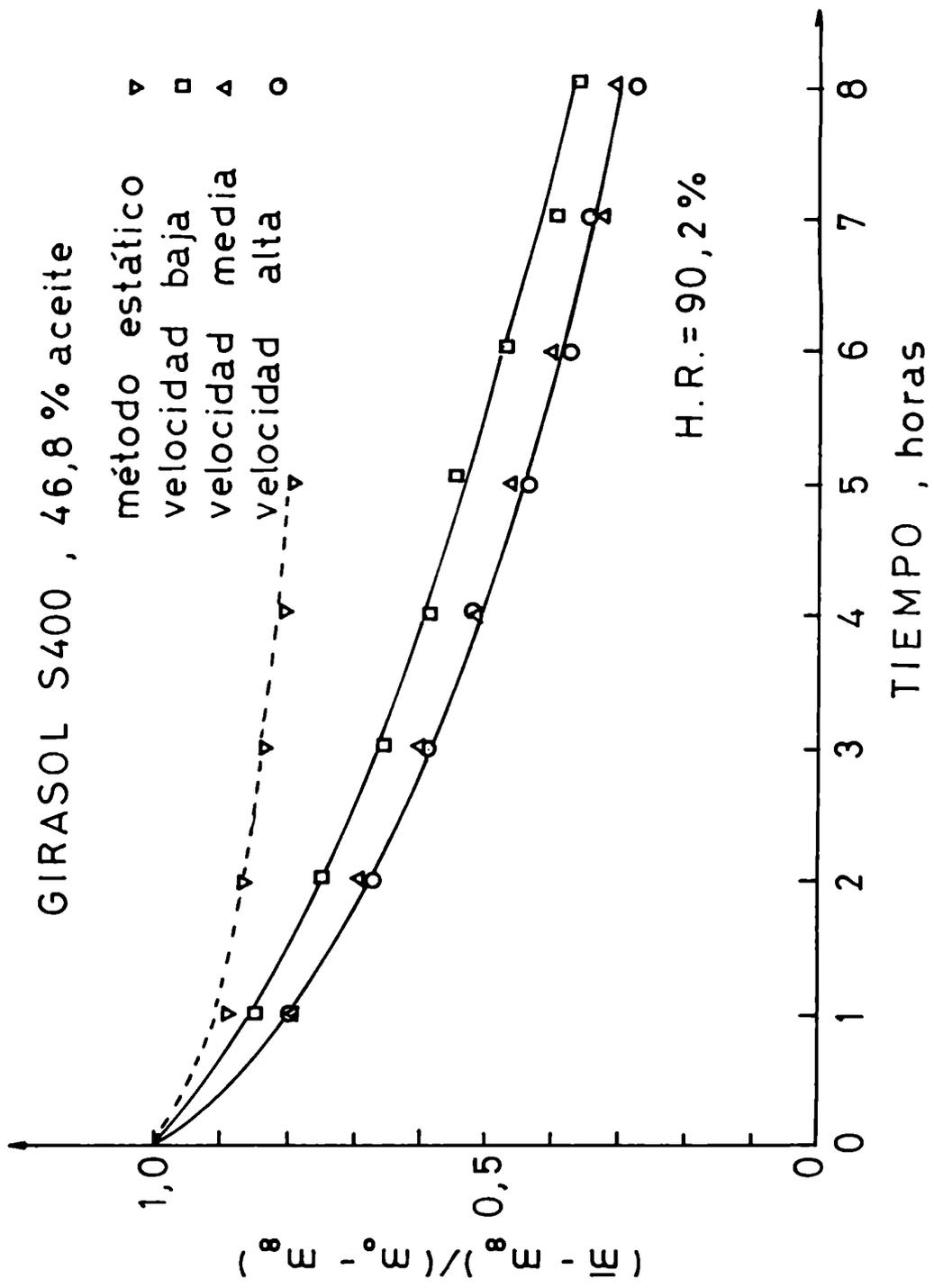


Figura 56: Efecto de la velocidad relativa del aire sobre la cinética de adsorción a 25°C.

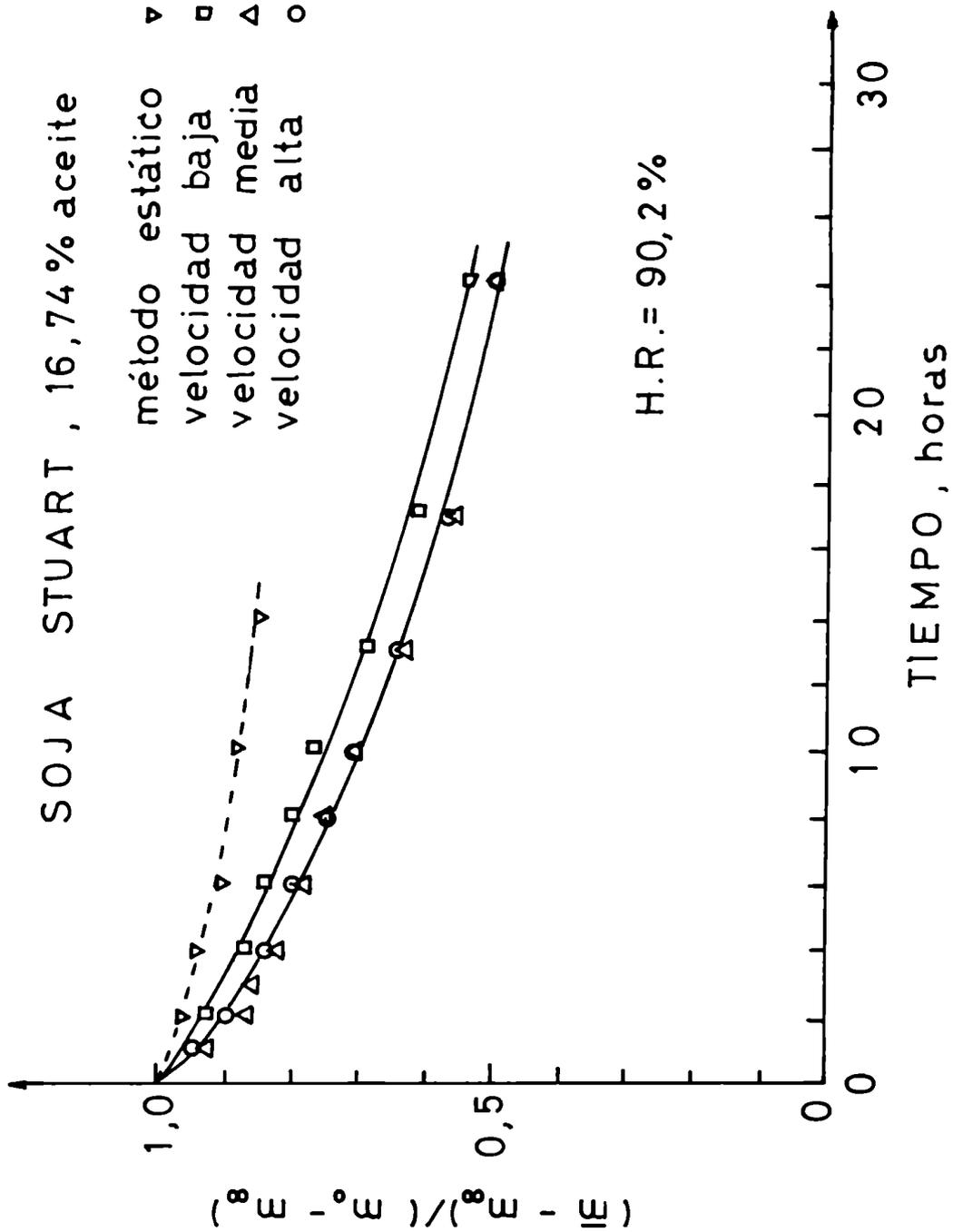


Figura 57: Efecto de la velocidad relativa del aire sobre la cinética de adsorción a 25°C.

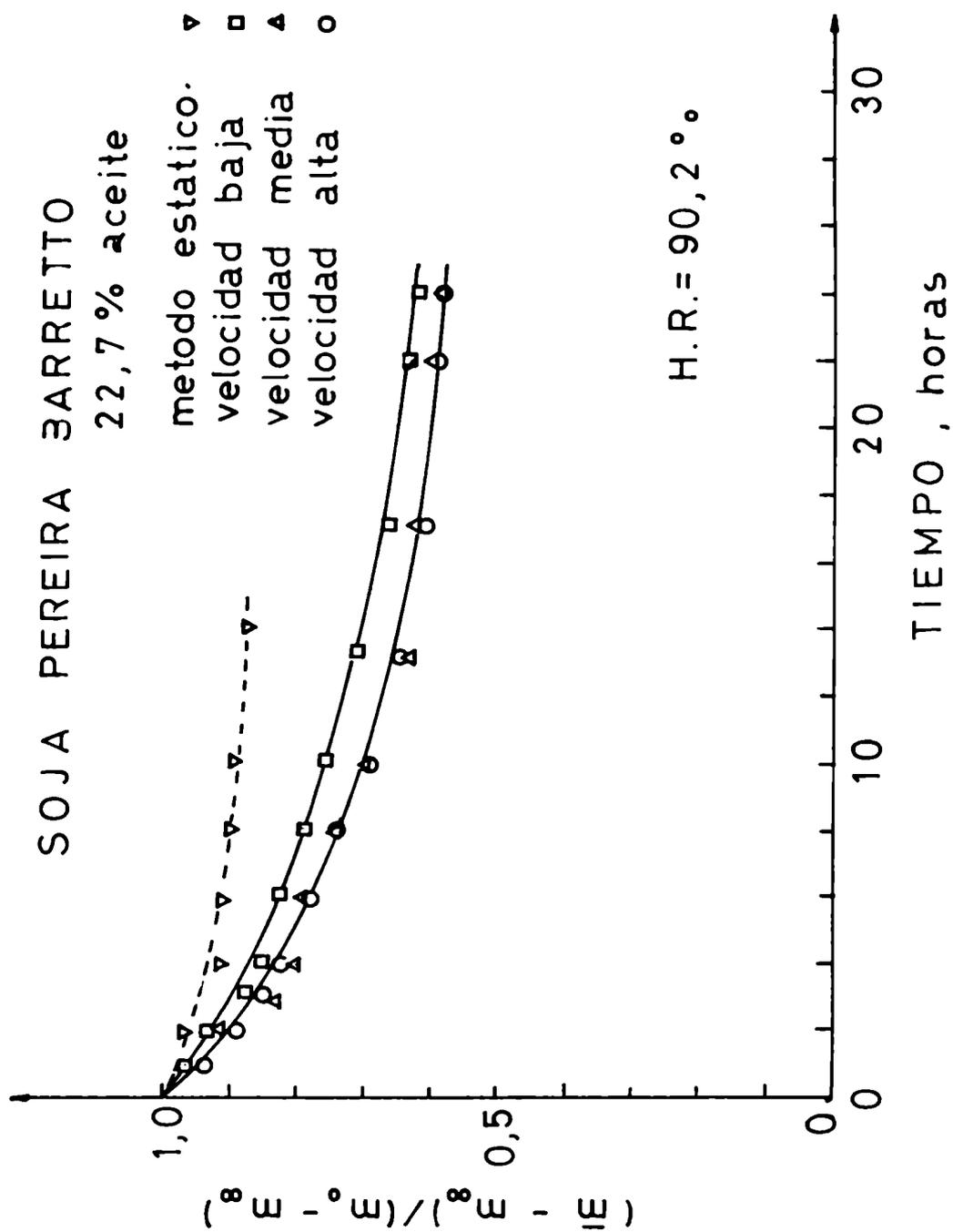


Figura 58: Influencia de la velocidad relativa del aire sobre la cinética de adsorción a 25°C.

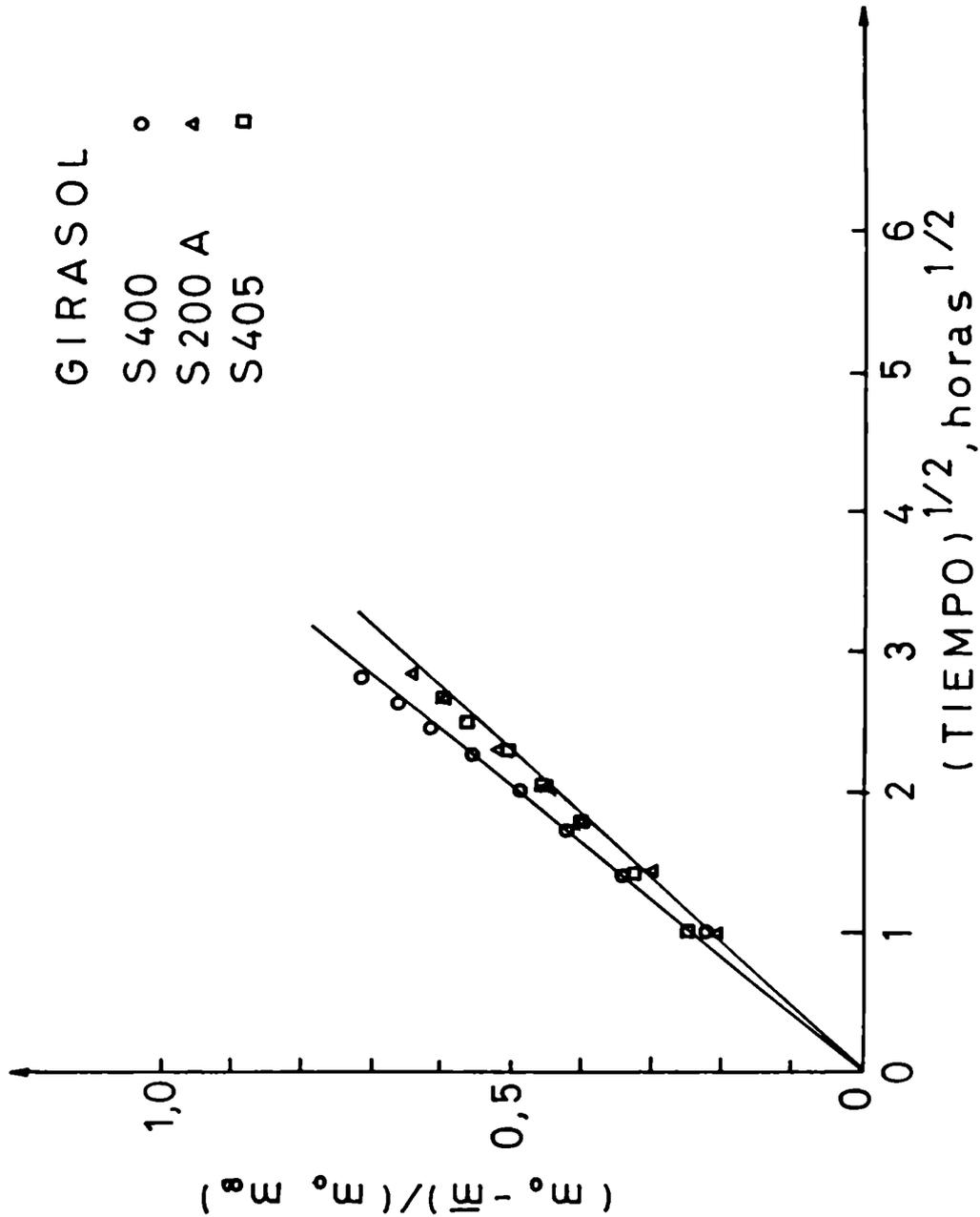


Figura 59: Ajuste de los datos cinéticos de adsorción de agua para girasol mediante la ecuación 27.

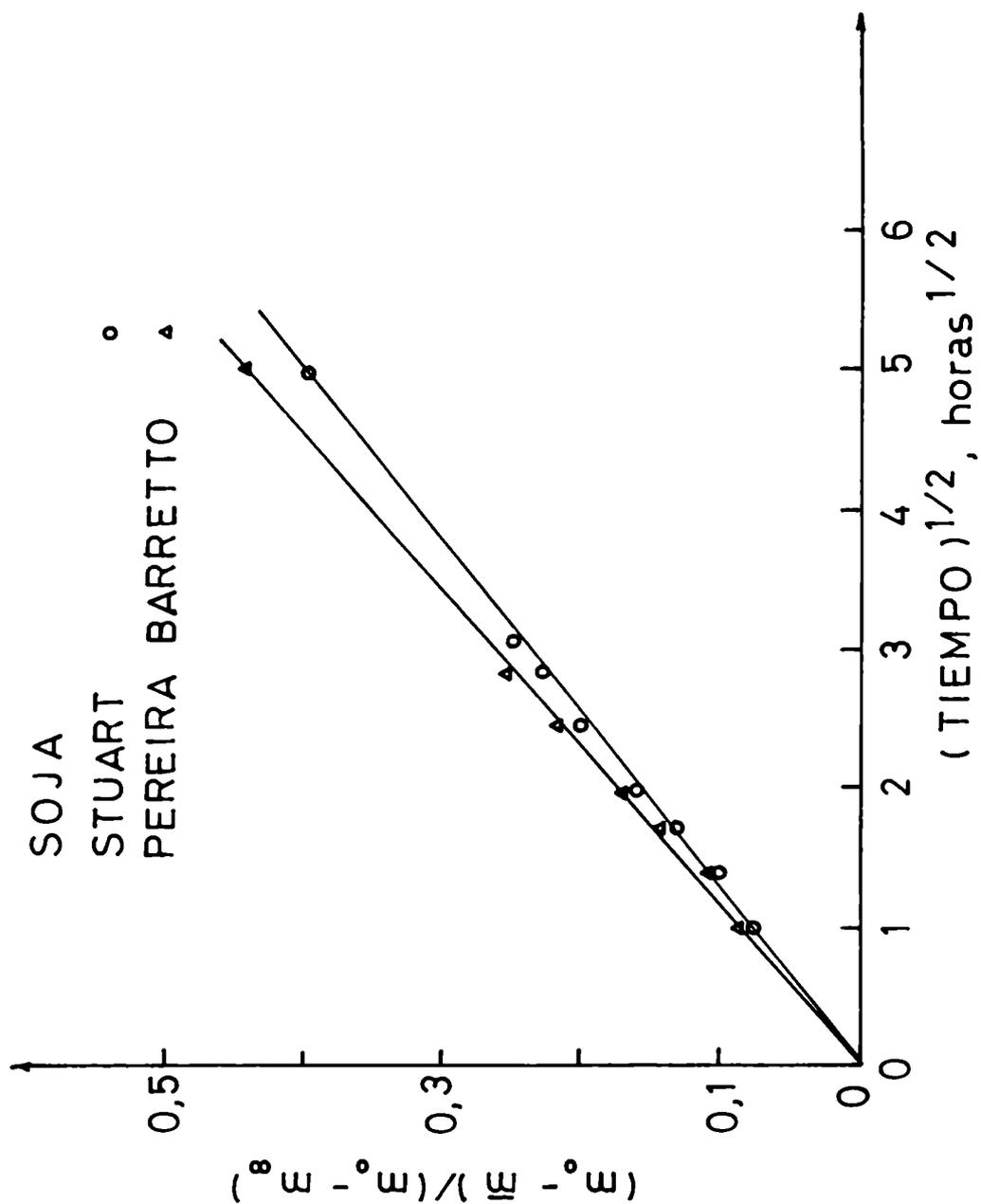


Figura 60: Ajuste de los datos cinéticos de adsorción de agua para soja mediante la ecuación 27.

Tabla 36: Valores de las constantes k_A obtenidas para girasol y soja a 25°C y 90,2% de humedad relativa.

<u>Girasol</u>	
Híbrido	k_A (hora $\frac{1}{2}$)
S400	0,25
S200 A	0,23
S405	0,22

<u>Soja</u>	
Variedad	k_A (hora $\frac{1}{2}$)
Stuart	0,083
Pereira Barretto	0,095

humedad relativa del aire que provoque una humectación de los mismos, éstos van a evolucionar hacia un mayor contenido de humedad con igual velocidad cualquiera sea el híbrido o variedad. Debido a que los valores de la constante k_A son mayores para girasol que para soja, los granos de girasol van a adsorber agua más rápidamente que las semillas de soja por lo que si se producen gradientes de humedad en el silo el girasol va a evolucionar más rápidamente que la soja para llegar al nuevo valor de equilibrio.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se determinaron las isoterms de sorción de agua de híbridos de girasol y variedades de soja cultivados en la Argentina para establecer condiciones adecuadas de almacenamiento que permitan evitar el desarrollo de hongos toxicogénicos durante el mismo. El trabajo comprendió también el estudio de diversos métodos de determinación de humedad, la determinación de la actividad de agua de las soluciones salinas saturadas utilizadas para mantener ambientes de humedad relativa constante a 15° y 35°C y la determinación de la cinética de adsorción de agua de los granos y semillas de girasol y soja respectivamente.

Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

Determinación de humedad

1) Los valores de humedad obtenidos para girasol por el método establecido por Junta Nacional de Granos son mayores que los obtenidos con varios métodos internacionales tales como BS 4289, ISO 665, NF V 03-903 y A.O.A.C..

Por otra parte, el tiempo estipulado por Junta Nacional de Granos no es suficiente para lograr constancia de peso. El método propuesto en este trabajo (100°C, 8 horas en estufa con circulación forzada de aire) coincide con los métodos mencionados anteriormente.

- 2) Para soja es indistinto utilizar cualquiera de los métodos de determinación de humedad propuestos en bibliografía (Junta Nacional de Granos, A.O.A.C., IRAM, A.O.C.S.) ya que ellos dan resultados equivalentes. Si bien los resultados son coincidentes para todas las condiciones, el valor de humedad obtenido no es estrictamente constante en el tiempo aumentando continuamente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Por esa razón se propone utilizar el método ensayado en este trabajo (80°C, 48 horas, en estufa con vacío) cuyos resultados son equivalentes a los de los otros métodos.
- 3) Los valores de humedad obtenidos en cualquiera de las condiciones ensayadas son independientes de la cantidad de muestra utilizada, tanto para girasol como para soja, si bien los resultados obtenidos con 10g de muestra muestran una menor dispersión.
- 4) La pérdida de peso que sufren los aceites crudos de girasol o soja es función de la temperatura aunque los valores son despreciables respecto a la variación de peso que sufre el grano o la semilla por evaporación del agua higroscópica. El efecto de la temperatura es mayor para el de girasol que para el de soja.

Determinación de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas

El enfoque teórico ensayado para la predicción de la actividad de agua de soluciones salinas saturadas a dos temperaturas (15° y 35°C) avala los valores obtenidos experimentalmente ya que existe una muy buena concordancia entre los valores medidos y predichos. Esto soluciona la divergencia entre los valores de actividad de agua dados en la literatura para las soluciones salinas saturadas usadas como referencia a 15° y 35°C

Determinación de las isoterms de sorción de agua

Girasol

1) Los valores de humedad de equilibrio para 25°C en el rango de 0,57-0,92 de actividad de agua muestran una dependencia con el contenido de aceite de los granos. Para cualquiera de los híbridos analizados los valores de humedad de equilibrio son iguales o próximos entre sí cuando el contenido de aceite es igual o similar, mientras que si los granos presentan distinto contenido de aceite las isoterms dejan de ser coincidentes; para una misma actividad de agua cuanto menor es el contenido de aceite, la humedad de equilibrio es mayor.

2) La cantidad de agua adsorbida por el aceite crudo de girasol a 25°C es despreciable frente a la cantidad total de agua adsor-

///

bida por los granos por lo que el mismo puede considerarse casi inerte desde el punto de vista de la adsorción. Esto indica que la cantidad de agua adsorbida depende de las características de sorción de los componentes no grasos del mismo (cáscara y pepita libre de aceite). Las diferencias observadas en las humedades de equilibrio para muestras con distinto contenido de aceite son menores si las mismas se expresan en base seca libre de aceite aunque se sigue observando que las muestras con menor contenido de aceite presentan una humedad algo mayor a la misma actividad de agua. Esto indicaría que si bien el aceite es inerte frente a la adsorción de agua, su presencia dificulta la adsorción por los sitios hidrofílicos del sustrato.

3) Las isotermas de adsorción a 25°C de las cáscaras presentan humedades de equilibrio mayores que las de las pepitas en todo el rango de actividad de agua analizado. La pepita y la cáscara contribuyen en aproximadamente el mismo porcentaje a la adsorción de agua por parte del grano entero.

4) La histéresis observada en el rango de actividad de agua analizado es pequeña en todos los casos estudiados, si bien parece estar asociada a los híbridos de mayor contenido de aceite.

5) De las ecuaciones a dos parámetros ensayadas para modelar las isotermas de sorción de agua de los híbridos de girasol la de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) es la que mejor corre-

///

laciona los datos experimentales.

6) No se encontró un efecto importante de la temperatura sobre las isotermas de adsorción de agua de girasol. Si bien al aumentar la temperatura disminuye la humedad de equilibrio a una dada actividad de agua, tal como predice la termodinámica, las variaciones son pequeñas en el rango de actividad de agua analizado en este trabajo.

7) Existe una relación lineal entre el contenido de aceite de los granos y la humedad de equilibrio a una dada actividad de agua (Figura 45) por lo que los valores de humedad recomendados para el almacenamiento de los mismos va a depender del contenido de aceite. Los granos de mayor contenido de aceite deben ser almacenados a una humedad menor que los de menor contenido para evitar el desarrollo de hongos durante el mismo.

8) Las especificaciones de humedad de la Junta Nacional de Granos para la comercialización de girasol son inadecuadas desde el punto de vista microbiológico ya que se dan sin tener en cuenta el contenido de aceite de los granos.

Soja

1) Las isotermas de adsorción obtenidas para las cinco variedades de soja son muy similares entre sí, aunque como sucedía con el girasol, las muestras con mayor contenido de aceite presentan

humedades de equilibrio algo menores que las de mayor contenido para una misma actividad de agua.

2) Si las humedades de equilibrio se expresan en base seca libre de aceite, las isotermas de las cinco variedades se pueden considerar iguales dentro del error experimental.

3) La ecuación de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976b) es la que mejor correlaciona las isotermas de adsorción de las semillas de soja.

4) El efecto de la temperatura, como en el caso del girasol, es pequeño.

5) La humedad permitida para asegurar estabilidad en el almacenamiento depende, como en el girasol, del contenido de aceite de las semillas, si bien en este caso, debido a la menor diferencia entre los contenidos de aceite de las distintas variedades, el efecto del contenido de aceite no es tan importante.

Velocidad de adsorción de agua

La velocidad de adsorción de agua no mostró diferencias significativas para los distintos híbridos de girasol o variedades de soja analizados en este trabajo. Sin embargo, el girasol es

///

más susceptible de sufrir variaciones en el contenido de humedad por fluctuaciones en la humedad ambiente ya que la velocidad de adsorción de agua es mayor para los granos de girasol que para las semillas de soja.

A large, stylized handwritten signature in black ink, featuring several loops and a long horizontal stroke extending to the left.A smaller, more compact handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops.

APENDICE A

Programa de cálculo: comparación de dos medias observadas

Si se dispone de dos muestras de n_1 y n_2 elementos, observadas en dos poblaciones, para comprobar si las medias de ambas poblaciones son iguales o diferentes, se calcula un "t" estadístico por medio de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y} - d}{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n_1 \bar{x}^2 + \sum_{i=1}^n y_i^2 - n_2 \bar{y}^2}{n_1 + n_2 - 2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

dónde: x_i e y_i = valor de la determinación de una variable dada en las dos poblaciones.

n_1 y n_2 = número de datos de una variable dada, en las dos poblaciones.

$$\bar{x} = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^n x_i ; \quad \bar{y} = \frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^n y_i$$

///

La hipótesis que se analiza es que

$$d = \mu_1 - \mu_2 = 0$$

dónde: μ_1 y μ_2 son las medias desconocidas de las dos poblaciones.

El "t" calculado con la hipótesis $d = 0$, se compara con el valor del t de Student para $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad, para la aceptación o rechazo de la hipótesis, para un nivel de confianza determinado. Es decir si " t " $> t_{n_1 + n_2 - 2}$ se rechaza la hipótesis (las medias de ambas poblaciones son distintas) (Giner y Romero, 1969).

BIBLIOGRAFIA

- AFNOR(1966). "Grains Oleagineuses: Determination de la teneur en eau et en matières volatiles: NF V 03-903". Association Francaise de Normalisation, Paris.
- Anderson, R.B. (1946). J. Am. Chem. Soc., 68-686.
- A.O.A.C. (1980). "Total solids (moisture, indirect methods): 14002, 14003 and 14004". Association of Official Analitical Chemist, Washington, D.C..
- A.O.C.S. (1983). "Official method Ac.2-41: moisture and volatile matter". American Oil Chemist's Society, Champaign, Illinois.
- Annell, J.C. and Mc Dermont, H.L. (1957). "Sorption hysteresis", in "Surface Activity", vol.2, ed.by Schulman, J.H.. Butterworths, London.
- Ayerst, G.(1965). "Determination of the water activity of some hygroscopic food materials by dew-point method". J. Sci. Fd. Agric., 16-71.
- Bakker-Arkema, F.W., Brook, R.C. and Lerew, L.E.(1977). In "Water activity: influences on food quality", ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F.. Academic Press, London.

- Becker, H.A. (1959). "A study of diffusion in solids of arbitrary shape, with application to the drying of wheat kernel". J. of Applied Polymer Science, 1(2)-212.
- Becker, H.A. (1960). "On the absorption of liquid water by wheat kernel". Cereal Chem., 37(3)-309.
- Becker, H.A. and Sallans, H.R. (1956). "A study of the desorption isotherms of wheat at 25°C and 50°C". Cereal Chem., 33-79.
- Bettelheim, F.A. and Ehrlich, S.H. (1963). "Water vapor sorption of mucopolysacharides". J. Phys. Chem., 67-1948.
- Beuchat, L.R. (1978). "Relationship of water activity to moisture content in tree nuts". J. Food Sci., 43-754.
- Bolsa de Cereales de Buenos Aires. Número estadístico 1984.
- Bonera, N., Fernández Pinto, V., Vaamonde, G. y Varsavsky, E. (1982). "Hongos toxicogénicos en la flora fúngica de semillas de soja". Anales Asoc. Qca. Arg., 70-773.
- Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1978). "Equations for fitting water sorptions isotherms of foods. III: Evaluation of two-parameters models". J. Fd. Technol., 13-319.

- Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1979). "Equations for fitting water sorptions isotherms of foods. III: Evaluation of 3,-parameters models". J. Food Technol., 14-527.
- Boquet, R., Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1980). "Technical note: on the equivalence of isotherms equations". J. Food Technol., 15-345.
- Bradley, R.S. (1936). "Polymolecular adsorbed films. Part 1". J. Chem. Soc., 1467.
- Bradley, D.J. and Pitzer, K.S. (1979). "Thermodynamics of electrolytes. 12: Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar". The J. of Physical Chem., 83(12)-1599.
- B.S.I. (1978). "British Standards Methods for the analysis of oilseeds:BS 4289, Part 3: Determination of moisture and volatile matter content". British Standard Institution, London.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers". J. Am. Chem. Soc., 60-309.

Caurie, M. (1970). J. Food Technol., 5-301.

Chirife, J., Favetto, G., Ferro Fontán, C. and Resnik, S.L. (1983). "The water activity of standards saturated salt solutions in the range of IM foods". Lebensm. Wiss. u Technol., 16-36.

Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1978). "Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I: a review". J. Food Technol., 13-159.

Chirife, J. and Resnik, S.L. (1984). "Unsaturated solutions of sodium chloride as references sources of water activity at various temperatures". J. Food Science, 49(6)-1486.

IV Congreso Argentino de Microbiología (1985, Buenos Aires, Argentina). Documento elaborado por el grupo de trabajo sobre micotoxinas.

Christensen, C.M. (1972). "Microflora and seeds deterioration", in "Viability of seeds", ed. by Roberts, E.H.. Chapman and Hall, London.

- Christensen, C.M. (1978). "Storage fungi", in "Food and Beverage Micology", ed. by Beuchat, L.R. Avi Publ. Co., Westport, CT.
- Christensen, C.M. and Kaufmann, H.H. (1969). "Grain storage. The role of fungi in quality loss". University of Minnesota Press, Minneapolis.
- Chulze, S., Dalcerro, A., Varsavsky, E. y Ramos, B. (1985). "Susceptibilidad de variedades e híbridos de girasol a la formación de aflatoxinas". Revista Argentina de Microbiología. A publicarse.
- Cohan, L.H. (1944). "Hysteresis and the capillary theory of adsorption of vapors". J. Am. Chem. Soc., 66-98.
- Cohan, L.H. (1983). "Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces". J. Am. Chem. Soc., 60-433.
- Dalcerro, A., Varsavsky, E., Chulze, S. y Ramos, B. (1981). "Hongos toxicogénicos y aflatoxinas en semillas de girasol". La Alimentación Latinoamericana, 130-58.
- D'Arcy, R.L. and Watt, I.C. (1981). "Water vapor sorption isotherms on macromolecular substrates". In "Water Activity: influences of food quality", ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F. Academic Press, London.

- De Boer, J.H. (1953). "The dynamical character of adsorption". Clarendon Press, Oxford (2nd.ed., 1968).
- Etcheverry, M., Chulze, S., Dalcerro, A. y Varsavsky, E. (1984). "Hongos toxicogénicos en semillas de girasol, maíz y soja, en la planta y almacenada". La Alimentación Latinoamericana, 19(148)-57.
- Favetto, G., Resnik, S.L., Chirife, J. and Ferro Fontán, C. (1983). "Statistical evaluation of water activity measurements obtained with the Vaisala Humicap Humidity Meter". J. Food Science, 48-534.
- Fernández Pinto, V. y Vaamonde, G. (1984). "Producción de aflatoxinas en diferentes variedades de soja". A publicarse.
- Ferro Fontán, C., Chirife, J. and Iglesias, H.A. (1982). "Analysis of a model for water sorption phenomena in foods". J. Food Science, 47-1590.
- Genel, M.R. (1966). "Almacenamiento y conservación de granos y semillas". Cia. Editora Continental S.A., México.
- Germann, C.E. (1980). "Cultivos industriales. Tomo I: Oleaginosas". Universidad Nacional de La Plata, Fac. de Agronomía, La Plata, Argentina.

- Giner, C. y Romero, R. (1969). "Apuntes de estadística". Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, Valencia, España.
- Gmellins (1925/28). "Handbuch: der Anorganische Chemie".
- Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions". J. Res. of the National Bureau of Standards, a physics and chemistry, 81 A(1)-89.
- Guggenheim, E.A. (1966). In "Applications of statistical mechanics". Clarendon Press, Oxford.
- Hailwood, A.J. and Horrobin, S. (1946). Trans. Faraday Soc., 42(B)-84.
- Halsey, G. (1948). "Physical adsorption of non-uniform surfaces". The J. of Chem. Physics, 16(10)-931.
- Haynes, B.C. (1961). In "Water activity: influences on food quality", ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F.. Academic Press, London
- Henderson, S.M. (1952). "A basis concept of equilibrium moisture". Agric. Engng., 33(1)-29.
- Holmes, H.F. and Mesmer, R.E. (1983). "Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkali metal chlorides to 250°C". J. Physical Chem., 87-1242.

- Hoover, S.R. and Mellon, E.F. (1950). In "Water Activity: influences on food quality"., ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F.. Academic Press, London.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J. (1976a). "Equilibrium moisture content of air dried beef. Dependence on drying temperature". J. Food Technol., 11-565.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J. (1976b). "Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of foods materials". J. Food Technol., 11-109.
- Iglesias, H.A. and Chirife, J. (1976c). "Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I: Analysis of the differential heat curves". Lebensm. Wiss. u. Technol., 9-116.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. and Lombardi, J.L. (1975). "An equation for correlating equilibrium moisture content in foods". J. Food Technol., 10-289.
- International Critical Tables of Numerical Data: Physics, Chemistry and Technol. (1926). Ed. by Washburn, E.W., 1st. ed.. Mc Graw Hill Co. Inc., New York.

IRAM (1983). "Semillas oleaginosas: método de determinación de la pérdida por calentamiento, 5-565". Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, Buenos Aires, Argentina.

ISO (1977). "Determination of moisture and volatile matter content, 665". International Standardization Organization, London.

Jakli, G. and Van Hook, W.A. (1972). "Osmotic coefficients of aqueous solutions of NaBr, NaI, KI and CaCl_2 between 0° and 90°C ." J. Chemical Eng. Data, 17(3)-348.

Junta Nacional de Granos. Resolución 23882 de Marzo de 1983: Bases estatutarias de soja.

Junta Nacional de Granos. Resolución 23525 de Octubre de 1982: Normas de clasificación de girasol.

Junta Nacional de Granos (1983). Comunicación de la Gerencia Técnica.

Károly, V. and Csontos, E. (1956). "A hidratació méréséről és jelentőségéről". Agrokémia és Talajtan, 5(4)-411.

- Kitic, D., Resnik, S.L. and Chirife, J. (1985). "Unsaturated salt solutions as references sources of water activity at various temperatures. Prediction of water activity of Lithium Chloride and Calcium Chloride solutions". J. Food Technol., a publicarse.
- Kuhn, I. (1967). "A new theoretical analyses. Introductory part: The characteristic expression of the main regular types of adsorption isotherms by a single simple equation". J. Colloid. Sci., 23-563.
- Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surface of glass. Mica and Platinum". J.Am.Chem.Soc., 40-134.
- Labuza, T.P., Acott, K., Tatini, S.R., Lee, R.Y., Flink, J.M. and Mc Call, W. (1976). "Water activity determination. A collaborative satudy of different methods". J. Food Science, 41-910.
- Labuza, T.P., Mizrahi, S. and Karel, M. (1972). "Mathematical models for optimization of flexible film packaging of food for storage". Trans. ASAE, 15-150.
- Mujica, M.T. y Bracalenti, B.J.C. de (1978). "Aflatoxinas en granos almacenados. II: Girasol, hongos productores". XI Jornadas Argentinas de Micología, Chaco.

///

- O'Brien, F.E.M. (1948). "The control of humidity by saturated salt solutions". J. Scientific Instrum., 25-73.
- Oswin, C.R. (1946). "The kinetics of package life;III: The isotherms". J. of the Society of Chemical Industry, 65-419.
- Pitt, J.I. (1975). "Xerophilic fungi and spoilage of foods of plant origin". In "Water relations of foods", ed. by Duckworth, R.B.. Academic Press.
- Pitzer, K.S. (1973). "Thermodynamics of electrolytes. I: Theoretical basis and general equations". J. Phys. Chem., 77-268.
- Pixton, S.W. (1967). "Moisture content, its significance and measurement in stored products". J. Stored Prod. Res., 3-35.
- Pixton, S.W. and Howe, R.W. (1983). "The suitability of various linear transformation to represent the sigmoid relationship of humidity and moisture content". J. Stored Prod. Res., 19(1)-1.
- Pixton, S.W. and Warburton, S. (1971). "Moisture content/relative humidity equilibrium, at different temperatures of some oil seeds of economic importance". J. Stored Prod. Res., 7-261.

- Pixton, S.W. and Warburton, S. (1977). "The moisture content/relative humidity equilibrium relationship and oil composition of rapeseed". J. Stored Prod. Res., 13-77.
- Pytkowicz, R.M. (1979). "Activity coefficients in electrolyte solutions". C.R.C. Press, Inc., Boca Raton, Florida.
- Rao, K.S. (1941). "Hysteresis in sorption, I:IV". J. Phys. Chem., 45-500.
- Resnik, S.L., Favetto, G., Chirife, J. and Ferro Fontán, C. (1984). "A world survey of water activity of selected saturated salt solutions used as standard at 25°C". J. Food Science, 49-510.
- Remussi, C., Pascale, A.J. y Saumell, H. (1978). "La soja- Su cultivo y utilización". Fac. de Agronomía (UBA).
- Robinson, R.A. and Stokes, R.M. (1965). "Electrolyte solutions". 3rd.ed., Reinhold, New York.
- Rockland, L.B. (1960). "Saturated salts solutions of static control of relative humidity between 5°C and 40°C". Anal. Chem., 32(10)-1375.

- Scott, W.J. (1957). "Water relation of food spoilaige microorganism"
Adv. Food Res., 7-83.
- Seehof, J.M., Keilin, B. and Benson, S.W. (1953). "The surfaces
areas of proyeins.V:The mechanism of water sorption".
J.Am.Chem.Soc., 75-2427.
- Seidell, A. (1965). "Solubilities of inorganic and metal-organic
compounds". Ed. by Linke, W.F..Americal Chemical
Society, Washington, D.C..
- Silvester, L.F. and Pitzer, K.S. (1977). "Thermodynamics of
electrolytes. 8: High temperatures properties,
including entalphy and heat capacity, with applications
to sodium chloride". The J. Physical Chem., 81(19)-1822.
- Smith, S.E. (1947). "The adsorption of water by high polymers".
J. Am. Chem. Soc., 69-646.
- Steel, R.G. and Torrie, J.H. (1960). "Principles and procedures
of statistics". Mc Graw Hill, New York (USA).
- Stokes, R.H. and Robinson, R.A. (1949). "Solutions for maintaining
constant relative humidity". Ind. Eng. Chem., 41-2013.

- Stoloff, L. (1978). "Calibration of water activity measuring instruments and devices: collaborative study".
J. Assoc. Anal. Chem., 61-1166.
- Troller, J.A. and Christian, J.H.B. (1978). "Water activity and foods". Academic Press, New York (USA).
- Van der Berg, C. and Bruin, S. (1981). "Water activity and its estimation in foods systems. Theoretical aspects". In "Water activity: influences on food quality". Ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F., Academic Press, London.
- Van der Berg, C. (1981). In "Vapor sorption equilibria and other water-starch interactions; a physico-chemical approach". Ed. by Agricultural University Wageningen, the Netherlands.
- Van der Berg, C. and Leniger, H.A. (1976). In "Water activity: influences on food quality". Ed. by Rockland, L.B. and Stewart, G.F., Academic Press, London.
- Varsavsky, E., Chulze, S., Rizzo, I. y Dalcero, A. "Presencia de aflatoxinas en semillas de girasol". 2° Simposio Internacional sobre micotoxinas, El Cairo, 1983.
- Varsavsky, E., Vaamonde, G. y Resnik, S.L. (1985). "Micotoxinas. Panorama actual en la República Argentina". Secretaría de Ciencia y Técnica. En prensa.

Wexler, A. and Hasegawa, S. (1954). "Relative humidity temperature relationship of some salt solutions in the temperature range 0° to 50°C". J. of Research of the National Bureau of Standards, 53(1)-19.

Young, J.F. (1967). "Humidity control in the laboratory using salt solutions". J.Appl.Chem., 17-241.

Zsigmondy, R. (1911). "Structure of gelation silic acid. Theory of dehydration". J. Anorg. Chem., 71-356.

Fe de erratas

Pag.47: Tabla 8: 51,7% de aceite; $a_w=0,752$

	n	$ \bar{x}-\mu $	ϵ (%)
dice	2	0,85	10,4
debe decir	2	1,04	12,7
dice		\bar{x} (n= número de terminaciones)	
debe decir		\bar{x} (n= número de determinaciones)	

Pag.54: Línea 24: dice satndards ; debe decir standards

Pag.74: Tabla 15:

		(g)
dice	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-
debe decir	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	81,1

Pag.80: Figura 7 y Pag.81: Figura 8

Abscisas:

dice	Tiempo, h
debe decir	Tiempo, min.

Pag.88: Ecuación (1)

dice	55,1
debe decir	55,51

Pag.89: Tabla 21:

	$ \bar{x}-\mu $	
dice		debe decir
0,0010		0,001
0,0020		0,002
0,0020		0,002
0,0010		0,001

Pag.90: Tabla 22:

dice	NaBr	S
		0,0001
debe decir	NaBr	
		0,001

	$ \bar{x}-\mu $	
dice		debe decir
0,0010		0,001
0,0020		0,002
0,0020		0,002
0,0010		0,001
0,0020		0,002

Pag.91: dice α y b =constante de valor 1,2 y 2 $\text{kg}^{\frac{1}{2}}\text{mol}^{-\frac{1}{2}}$ respectivamente,
 para todos los electrolitos
 debe decir α y b =constantes de valor 2 y 1,2 $\text{kg}^{\frac{1}{2}}\text{mol}^{-\frac{1}{2}}$ respecti-
 vamente, para todos los electrolitos

Pag.93: Ecuación (6)

dice
$$\phi = 1 - \frac{S}{A^3 i} (1 + Ai^{\frac{1}{2}} - 2 \ln(1 + Ai^{\frac{1}{2}})) - \frac{1}{1 + Ai^{\frac{1}{2}}} + Bm + Cm^2 + Dm^3$$

debe decir
$$\phi = 1 - \frac{S}{A^3 i} (1 + Ai^{\frac{1}{2}} - 2 \ln(1 + Ai^{\frac{1}{2}})) - \frac{1}{1 + Ai^{\frac{1}{2}}} + Bm + Cm^2 + Dm^3$$

Pag.96: Tabla 24:

		NaBr	KCl
rango de concentraciones			
dice		~ 1-9molar	~ 1-5molar
debe decir		~ 1-9molal	~ 1-5molal
KCl	B_1	B_2	
dice	1438,0	7,6311	
debe decir	-1438,0	-7,6311	

Pag.127: Línea 4: dice Caurie(1978) ; debe decir Caurie(1970)

Pag.132: Ecuación(17) y

Pag.134: Tabla 30 y

Pag.171: Tabla 34

dice	$DR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{M_i - M_i'}{M_i}$
debe decir	$DR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{ M_i - M_i' }{M_i}$

Pag.160: Línea 6: dice menor; debe decir mayor