

Evaluación de las isotermas de sorción de frutos de mistol (*Ziziphus mistol*)

Sandra M. Juárez¹, Mariano Barrionuevo¹, Mariana Farias¹ & Myriam E. Villarreal¹

(1) Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero.

juarez_sm@hotmail.com, michob_18@hotmail.com, mari19_11@hotmail.com & mevilla4@gmail.com

RESUMEN: El objetivo del presente trabajo fue determinar las isotermas de sorción de frutos completos de *Ziziphus mistol* y evaluar la aptitud de diversos modelos matemáticos para ajustar las isotermas obtenidas a 45°C. Las isotermas de adsorción-desorción se obtuvieron a través del método dinámico, en el cual las muestras se expusieron a entornos de humedades relativas (HR) controladas y se determinó su variación de peso y actividad de agua (a_w) en el tiempo. Se emplearon los modelos matemáticos de BET, Caurie, Henderson, Oswin y Smith para ajustar los datos experimentales. Los frutos exhibieron isotermas sigmoideas tipo II, con presencia de histéresis en las curvas de adsorción-desorción. El contenido de humedad de equilibrio en la adsorción fue significativamente ($P>0,05$) mayor que el de desorción a una misma a_w . Los modelos matemáticos ajustaron mejor la isoterma de adsorción que la de desorción. En el primer caso todos los modelos presentaron un buen ajuste de los datos ($R^2 > 0,90$ y error medio relativo inferior al 8%). Los resultados obtenidos aportan información preliminar para los procesos de secado de frutos completos de *Ziziphus mistol*.

1. INTRODUCCION

Los frutos de *Ziziphus mistol*, comúnmente designados como mistol, son frutos de leguminosas arbóreas, ampliamente difundidos en el monte Chaco-Santiagueño. Por sus propiedades nutricionales, medicinales y tintóreas fueron empleados ancestralmente por comunidades rurales y aborígenes para consumo humano y animal (Cardozo et al, 2011, Palacio et al, 2009). Sin embargo, son frutos subutilizados fuera de los periodos estivales de producción. Una alternativa para superar esta limitación es desarrollar procesos de secado y almacenamiento que permitan incrementar su vida útil para consumo seco o para la producción de harinas a partir de los frutos descarozados.

El establecimiento y la descripción matemática de las isotermas de sorción (adsorción-desorción) de humedad de los frutos de mistol proporcionaría información importante sobre la estabilidad de los mismos en relación a su actividad microbiana y enzimática Blahovec & Yanniotis (2009), para el diseño de equipos y procesos de deshidratación y para el estudio de vida útil y requerimientos de embalajes de productos deshidratados (Johnson & Brennam, 2000, Barbosa Canovas et al, 2007).

Distintos autores (Chen & Morey, 1989; Lomauro et al, 1985a; Lomauro et al, 1985b) propusieron diferentes modelos matemáticos para describir las isotermas de varios productos agrícolas, no encontrándose aún una ecuación universal que describa las relaciones entre la actividad de agua y el contenido de humedad de equilibrio.

Entre los modelos citados para el estudio de las isotermas de frutos se encuentran los modelos de Henderson (1952), Brunauer et al (1938), Smith (1947), Caurie (1970) y Oswin (1946), los cuales fueron seleccionados para realizar el ajuste de los datos experimentales de este estudio.

El objetivo del presente trabajo fue determinar las isotermas de sorción de frutos completos de *Ziziphus mistol* y evaluar la aptitud de diversos modelos matemático para ajustar las isotermas obtenidas a 45°C.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Se usaron frutos silvestres completos seleccionados (semilla y pericarpio) de mistol (*Ziziphus mistol*), recolectados en la localidad de San Andrés, Vilmer, provincia de Santiago

del Estero, Argentina entre diciembre de 2011 y enero de 2012.

2.2 Limpieza y almacenaje de los frutos

Los frutos fueron separados de todo material extraño y/o dañado (hojas, ramas, frutos partidos y/o atacados por insectos con signos de invasión y deterioro), posteriormente se limpiaron por frotación con un paño seco y se almacenaron en bolsas doble de papel y en recipientes plásticos de cierre hermético y se conservaron en un ambiente seco, a temperatura ambiente.

2.3. Preparación de las muestras

Previo al ensayo de adsorción-desorción se homogeneizó el contenido de humedad de las muestras. Para ello se dispusieron los frutos en bandejas construidas con marcos de madera y base de malla metálica de 68cm de largo x 48cm de ancho. Las bandejas fueron ubicadas en los rieles de la parte media del gabinete de una estufa de laboratorio de aire forzado marca DALVO-DHR/F/I a $45\pm 1^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 1 hora.

2.4. Determinación de humedad inicial

Luego de homogeneizadas las muestras se determinó el contenido de humedad inicial a partir del método 934.06 de la Association of Official Analytical Chemists (1995). La experiencia se llevó adelante en una estufa de vacío (DALVO, VHI/20) a 120mmHg y 45°C hasta pesada constante. Las pesadas se realizaron diariamente en una balanza analítica Marca ADVENTURE, OHAUS de $\pm 0,0001\text{g}$ de precisión.

Los contenidos de humedad instantánea sobre base seca (bs) se calcularon conforme a la ecuación 1:

$$X_t(\text{g agua/g ss}) = \frac{M_0 - M(t)}{M_{ss}} \quad (1)$$

Donde X_t es el contenido de humedad al tiempo t en base seca (b.s.) expresado en (g agua/g sólidos secos), M_0 es el peso inicial en (g), $M(t)$ es el peso al tiempo t en (g) y M_{ss} es el peso de sólidos secos (ss) en (g).

2.5. Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción (adsorción y desorción) se realizaron siguiendo los procedimientos que se detallan a continuación:

-Adsorción: se colocaron, por duplicado, $12\pm 0,5\text{g}$ de frutos en bolsitas confeccionadas de un tejido de seda ligero entrecruzado (tul) que forma una malla abierta. Las mismas fueron dispuestas sobre parrillas plásticas ubicadas en un recipiente contenedor con agua (las muestras no entraron en contacto con el agua). Los recipientes fueron cerrados herméticamente y colocados en estufa de cultivo marca O.R.L a $45\pm 1^\circ\text{C}$ durante 69h (Fig. 1). El dispositivo permitió que se genere una atmósfera saturada de vapor de agua que humidificó los frutos. Se realizaron controles periódicos de peso a los tiempos 0, 3, 21, 26, 30, 45, 51 y 69h y de actividad de agua (a_w) en un equipo ROTRONIC provisto de un baño termostatzado de control de temperatura diseñado para tal fin.

- Desorción: la determinación de las isotermas de desorción se realizaron a partir del método dinámico. En este procedimiento las muestras luego de humidificadas se llevaron a una estufa de vacío a $45\pm 1^\circ\text{C}$. Se realizaron controles periódicos de a_w durante 72h, luego se dejaron enfriar en desecador y se pesaron en balanza analítica.

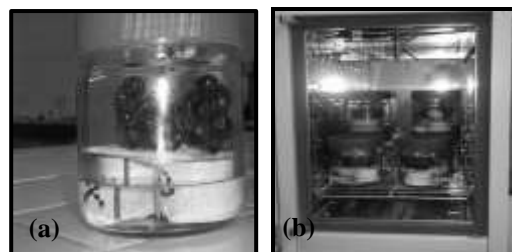


Figura 1. Frasco empleado en la humidificación (a), ubicación en la estufa de cultivo (b).

2.6. Modelado de las isotermas

Los datos experimentales se modelaron según las ecuaciones propuestas por Brunauer et al. (1938), Caurie (1970), Henderson (1952), Smith (1974) y Oswin (1946), las cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Modelos matemáticos de sorción

Modelos	Expresión Matemática
BET	$X_t = X_m C a_w / [(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)]$
Caurie	$X_t = \exp[a_w \ln r - 1/4,5 X_s]$
Henderson	$X_t = 0,01[-\log(1 - a_w)/10^f]^{1/n}$
Oswin	$X_t = A(a_w/1 - a_w)^B$
Smith	$X_t = B + A \log(1 - a_w)$

Donde X_t es la humedad de equilibrio al tiempo t (g agua /g de ss); a_w es la actividad de agua (adimensional), X_m es el contenido de humedad de monocapa en (g agua/g ss), C es constante característica del material, relacionada con el calor de sorción, f , n , A , B y r son constantes de cada modelo y características del producto y X_s es el contenido de humedad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento en (g agua/g ss).

2.7. Análisis estadístico

Los datos experimentales se trabajaron matemáticamente a fin de aplicar una rutina de regresión lineal ejecutada en INFOSTAT. Los estadísticos calculados para determinar la bondad de los ajustes fueron el coeficiente de determinación lineal (R^2) y el porcentaje de error medio relativo (E) calculado según la ecuación 2:

$$E(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{X_{ei} - X_{ci}}{X_{ei}} \quad (2)$$

Donde X_{ei} es el contenido de humedad experimental en (g agua/g ss), X_{ci} es el contenido de humedad calculada a partir de cada modelo (g agua/g ss) y n es el número de observaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Isotermas de sorción

En la Figura 2 se muestran los datos de humedad experimental en el equilibrio (X_e), en función de la actividad de agua a 45°C para la experiencia de adsorción-desorción. Los valores de X_e para cada a_w representan las medias de dos réplicas. La desviación estándar de cada punto experimental estuvo en el rango de 0,004 y 0,047.

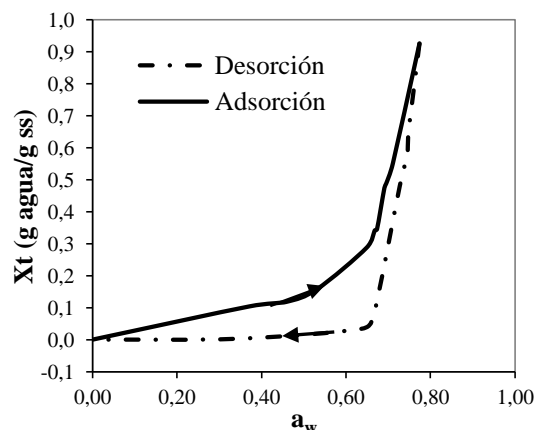


Figura 2. Isotermas experimentales de adsorción-desorción de frutos de *Ziziphus mistol* a 45°C.

Conforme se observa en la Fig. 2 los frutos exhibieron una mayor a_w a valores más altos de X_e . Este comportamiento se manifiesta en la forma sigmoideal de las curvas, lo cual permite clasificarla como isotermas S o tipo II (Bruanuer et al, 1940), característica de frutas y verduras (Debnath et al, 2002).

Las curvas evidenciaron, claramente, el efecto de histeresis de las isotermas de adsorción-desorción, observándose una X_e en la adsorción más alta que en la desorción, a una determinada a_w . La histeresis se manifestó en todo el rango de a_w estudiado. El análisis de variancia mostró que hubo diferencias significativas ($P \leq 0,05$) entre los valores de X_e para a_w entre 0,3 y 0,65.

El comportamiento de histeresis podría explicarse por los cambios termodinámicos irreversibles que pueden ocurrir durante la adsorción y/o desorción. Mohsenin (1986) expresa que los sitios polares de la estructura molecular del material son casi completamente ocupados por el agua adsorbida en la experiencia de adsorción, lo cual facilitaría la posterior desorción. Sin embargo, debido a que los frutos experimentan contracción durante la desorción se disminuiría su capacidad de liberar agua durante el proceso de desorción. Por otro lado, la presencia de los grupos polares (-OH y -H) de los azúcares, proteínas y componentes celulósicos de los frutos facilitarían su combinación con el agua en la etapa de adsorción (Gálvez et al, 2006).

3.2. Modelado matemático

En la Fig. 3 se muestran los datos de humedad experimental en el equilibrio, en función de la actividad de agua y las curvas obtenidas de

aplicar los diferentes modelos a 45°C para las etapas de adsorción y desorción.

Los modelos matemáticos ajustaron mejor la isoterma de adsorción que la de desorción. Las constantes de los diferentes modelos aplicados se detallan en la Tabla 2.

Para el caso de adsorción todos los modelos presentaron un buen ajuste de los datos ($R^2 > 0,90$ y E inferior al 8%).

La ecuación de BET proporcionó información valiosa en relación a los valores de humedad de monocapa ($X_m = 0,5043$ g agua / g ss). La ecuación de Henderson, a su vez, ajustó correctamente los datos de X_e de ambas isotermas en todo el rango de a_w , lo cual evidencia la utilidad de este modelo en productos con alto contenido de carbohidratos. Por su parte el modelo de Caurie, no ajustó adecuadamente los datos experimentales de la isoterma de desorción, lo cual implica profundizar los estudios a otras temperaturas a fin de obtener información acerca del contenido de humedad de seguridad (X_s) útil para el almacenamiento de productos deshidratados. En este estudio se obtuvieron valores de X_s de 0,0512 para adsorción y 0,0195 para desorción.

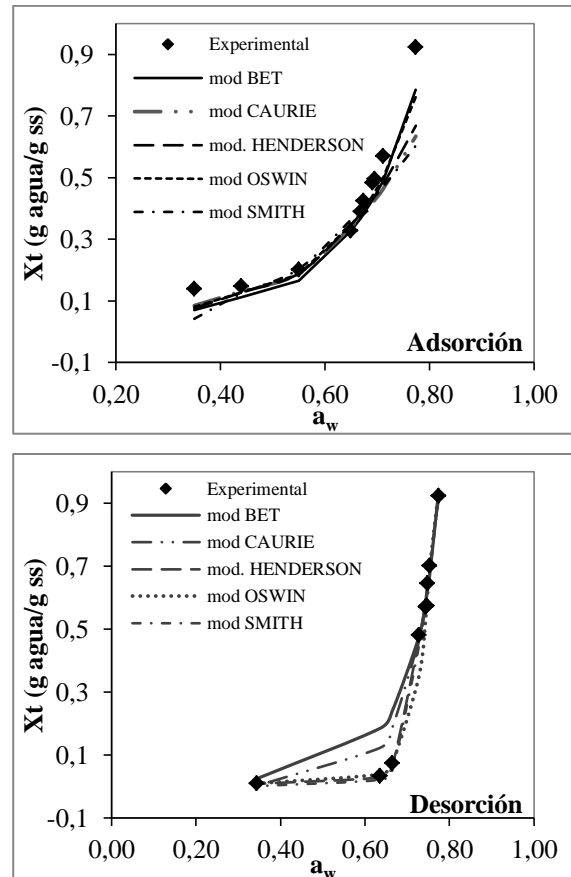


Figura 3. Isothermas experimentales y predictivas de adsorción y desorción de frutos de *Ziziphus mistol* a 45°C.

Los modelos de Henderson, Oswin y Smith representaron adecuadamente las isotermas de desorción en todo el rango de a_w , dando pequeños porcentajes promedios de E (menores al 4% y $R^2 > 0,95$). Lomauro et al (1985) expresa que un modelo puede considerarse aceptable si los valores de E son menores al 10%.

Tabla 2. Parámetros estimados de las isotermas de sorción de *Ziziphus mistol* a partir de diferentes modelos matemáticos

Modelo Matemático	Constantes	Adsorción	Desorción
<i>BET</i>	X_m	0,5043	-0,1723
	C	0,1588	-0,1606
	R^2	0,9001	0,8592
	E(%)	7,95	12,80
<i>Caurie</i>	X_s	0,0512	0,0195
	r	150,988	2,18
	R^2	0,9390	0,8627
	E(%)	4,67	3,62
<i>Henderson</i>	f	-1,1609	0,5664
	n	0,532	0,1911
	R^2	0,9280	0,9636
	E(%)	4,06	3,04
<i>Oswin</i>	A	0,1576	0,0021
	B	1,2801	5,1826
	R^2	0,9502	0,9776
	E(%)	3,07	2,99
<i>Smith</i>	A	.1,2679	-5,714
	B	-0,2147	-2,7817
	R^2	0,9030	0,9579
	E(%)	7,86	3,76

Los valores son las medias de dos réplicas (n=2).

CONCLUSIONES

Por lo expuesto, puede concluirse que los frutos de *Ziziphus mistol* presentan isotermas Tipo II según la clasificación de Brunauer. Las curvas de adsorción-desorción mostraron histéresis. El contenido de humedad de equilibrio en la adsorción fue significativamente ($P>0,05$) mayor que el de desorción a una misma a_w . Los cinco modelos estudiados fueron aptos para representar la isoterma de adsorción en todo el rango de a_w mientras que los modelos de Henderson, Oswin y Smith lo fueron para la isoterma de desorción.

REFERENCIAS

Association of Official Analytical Chemists. Official Methods of analysis of the AOAC, 16th Edition. Arlinton USA, 1995.
 Barbosa Canovas, G.V., Fontana, A.J., Schmidt, S.J. & T.P. Labuza, Water activity in Foods: Fundamentals and Applications, Blackwell publishing Ltda., 2007.
 Blahovec & YanniotisTosi, E.A.; E. Ré; H. Lucero & R. Masciarelli, Dietary fiber

obtained from amaranth (*Amaranth cruentus*) grain by differential milling, *Food Chemistry* 73, 441-443, 2009.

Brunauer, S., Emmett, P.H. & E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-315, 1938.
 Brunauer, S., Deming, L.s., Deming, W.E.& E. Troller, On the theory of Van der Wall's adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62: 1723-1732, 1940
 Cardozo, M.L., Ordoñez, R.M., Alberto, M.R., Zampini, I.C. & M.I., Isla, Antioxidant and anti-inflammantory activity characterization and genotoxicity evaluation of *Ziziphus mistol* ripe berries, exotic Argentinean fruit. *Food Research International*, 44: 2063-2071, 2011.
 Caurie, M., A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods, *journal of Food Technology*, 5, 301-307, 1970.
 Chen, C. & R.V. Morey, Comparison of four EMC/ERH equations. *Transactions of the American Society Agricultural Engineers*, 32: 983-990, 1989.

- Debnath, S., Hemavathy, J. & K.K. Bhat, Moisture sorption studies on onion powder, *Food Chemistry*, 78(4): 479-482, 2002.
- Gálvez, A.V., Aravena, E.L. & R.L. Mondaca, Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.), *Cienc. Tecnol. Alimentos, Campinas*, 26(4):821-827, 2006.
- Henderson, S.M. A basic concept of equilibrium moisture, *Agricultural Engineering*, 33, 29-32, 1952.
- Johnson, P.N.T & J.G. Brennam, Moisture sorption isotherm characteristic of plantain, *Journal of Food Engineering*, 44, 79-84, 2000.
- Labuza, T.P., Tannenbaum, S.R. & M. Karel, Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods, *Food Technology*, 24:543-549, 1970.
- Levine, I.N. *Physical Chemistry*, 4a Ed. Mc Graw- Hill, New York, 1995.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. & T.P. Labuza, Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and products, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 18: 111-117, 1985a.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. & T.P. Labuza, Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part II: milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 18: 118-124, 1985b.
- Martinez & Barbosa..... Whistler, Isolation and characterization of starch from amaranth flour. *Cereal Chemistry* 71(4): 392-393, 2010.
- Mohsenin, N., *Physical Properties of Plant and Animal Materials*, Ed. Gordon & Breach, New York, 1986.
- Oswin, C.R., The kinetics of package life III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry*, 65: 419-421, 1946
- Palacio, M. O., Carrizo, E. & M. Contreras, Wild plant uses by inhabitants of Abrita Grande and nearby localities (Santiago del Estero, Argentina), *Biocell*, 33(2), A135, 2009.
- Smith, S.E., The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69: 646, 1947.