

PANELA GRANULADA: ISOTERMAS DE SORCIÓN DE HUMEDAD, MODELOS DE AJUSTE Y CALOR DE SORCIÓN.

Lara, Nelly¹, Poaquiza, Delia^{1,2}, Acuña Oswaldo³

¹ Departamento de Nutrición y Calidad de Alimentos, Estación Experimental Santa Catalina, Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, Panamericana Sur Km 1, Quito, Ecuador. Telefax: 3007134. Email: nlara@interactive.net.ec

² Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Escuela Politécnica Nacional (EPN). Campus Politécnico "José Rubén Orellana", Pasaje Andalucía y Alfredo Mena Caamaño, Quito, Ecuador. Teléf.: 2507144. Email: deliarocio10@gmail.com

³ Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología (DECAB), Escuela Politécnica Nacional, Ladrón de Guevara E11-253, Quito, Ecuador. Teléfono: (005932)2507144. E-mail: oswaldo.acuña@server.epn.edu.

Palabras clave: Panela granulada, adsorción, desorción, BET, GAB, GDW, Peleg, calor de sorción.

RESUMEN

Se trabajó con muestras de panela granulada de exportación, provenientes de dos asociaciones paneleras diferentes. Las isotermas y el calor de adsorción y desorción de humedad fueron determinados a 26, 32 y 38 °C. El rango de actividad de agua utilizado fue de 0.10 a 0.90.

Las curvas experimentales de humedad de equilibrio en función de la actividad de agua fueron ajustadas mediante los modelos matemáticos de: BET, GAB, GDW y Peleg. Se determinó los valores de monocapa y multicapa y se aplicó análisis de varianza para establecer el nivel de variación por procedencia de muestras e influencia de la temperatura. Fue evaluada la relación entre la actividad de agua y la temperatura a diferentes niveles de humedad de equilibrio (HE) y con la ecuación de Clausius-Clapeyron, fue determinado el calor de sorción (Qs).

La tendencia de las isotermas de adsorción y desorción de humedad de panela granulada fue similar a la forma característica de las isotermas de sorción del tipo III, que se ha establecido para otros azúcares como lactosa. Los modelos de GDW y Peleg se ajustaron perfectamente a todo el rango de datos experimentales de la relación humedad de equilibrio (HE) actividad de agua con coeficientes de correlación (r) de 0.998 y de 0.999, respectivamente.

El valor de monocapa fue significativamente diferente ($p \leq 0.05$) entre procedencia de muestras y estadísticamente independiente ($p \geq 0.05$) de la temperatura, pero el valor de multicapa varió significativamente por efecto de los dos factores. Gráficamente, se observó diferencias entre los segmentos de las isotermas obtenidas a 26, 32 y 38 °C, correspondientes a la zona de condensación y en la zona de histéresis. Sobre el 5% y bajo el 20% de HE, la variación de la actividad de agua en función de la temperatura fue mínima y el calor de sorción fue positivo (Qs). Desde el 5% de HE hacia abajo, los valores de calor de sorción (-Qs) fueron negativos en la mayoría de tratamientos. El cambio de signo en el calor de sorción evidencia el punto de transición, de estado granular a estado amorfo, ubicado entre 4 y cerca del 9% de HE para las diferentes muestras de panela.

INTRODUCCIÓN

Panela granulada es un tipo de endulzante natural e integral, obtenido del jugo de la caña evaporado y concentrado térmicamente en sistema abierto hasta el punto de cristalización de los azúcares (Sandoval 1996). La panela granulada puede ser promocionada como azúcar artesanal, sin embargo a diferencia del azúcar blanca o refinada, este producto es altamente higroscópico (Uppal et al., 2002) y como para los tipos de azúcar morena (C&H Sugar Company, 2007), el tiempo de vida en anaquel no es ilimitado.

La actividad de agua y el contenido de humedad son parámetros considerados de importancia relevante en la estabilidad de alimentos, ya que, al estar expuestos a la humedad relativa del ambiente puede ganar o perder humedad hasta el nivel de equilibrio dado (Ronkart et al., 2006). Este movimiento de agua, en productos de baja humedad, para alcanzar el equilibrio con el ambiente circundante es identificado con el término sorción y si el proceso es conducido a temperatura constante es posible establecer las isotermas de sorción de humedad (Bell and Labuza, 2000). De ese modo, las isotermas pueden ser de adsorción o desorción de humedad (Yana et. al., 2008, Poaquiza, 2008; Sinija and Mishra, 2007; Ronkart et al., 2006; Mathlouthi & Roge, 2003) y gráficamente corresponden a la HE en función de la actividad de agua, a una determinada temperatura.

En la mayoría de productos, a un nivel específico de actividad de agua, el contenido de sorción de agua decrece cuando la temperatura aumenta (Bell and Labuza, 2000, Furminiak et al., 2007a). Sin embargo, esta regla incluye excepciones para los productos que se vuelven más higroscópicos con el incremento de la temperatura (Mathlouthi & Rogé, 2003).

En el caso de alimentos y edulcorantes en formas de polvo y granulado, las isotermas de sorción de humedad pueden ser utilizadas para predecir la compactación, considerada una forma de deterioro debido al fenómeno de aglomeración espontánea de partículas (Mathlouthi & Rogé, 2003), en la estimación de la HE durante el almacenamiento para limitar el desarrollo microbiano (Mandal et al. 2007) y en la optimización del sistema de empaquetado (Yana, et al., 2008).

La panela granulada, elaborada por dos organizaciones de productores pequeños de la parroquia Pacto, al noroccidente Quito, está destinada principalmente para la exportación al mercado justo europeo a través de la acción de ONG's de comercialización solidaria. En tal sentido, este trabajo proporciona información importante sobre la HE en panela granulada y los diferentes aspectos relacionados con las isotermas de sorción de humedad que favorecen a la estabilidad del producto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras de 1 kg de panela granulada de exportación fueron tomadas en las dos asociaciones de productores pequeños de Pacto, al noroccidente de Quito y trasladadas a la Estación Santa Catalina, donde se ejecuto el presente trabajo.

Preparación de las muestras

Se determinó el contenido inicial de humedad en las muestras y de forma paralela se manejó el secado de 250 g de cada muestra en estufa de aire forzado a 42 ± 2 °C. Las muestras secas fueron colocadas en frascos de vidrio con tapa esmerilada y, a la vez dentro de un desecador.

Determinación de las isotermas de sorción de humedad.

Las pruebas experimentales (tres réplicas) fueron conducidas con las muestras procedentes de las dos asociaciones paneleras a las temperaturas de 26, 32, y 38 °C. La humedad de equilibrio (HE) de las muestras de panela fue establecida para el rango de 0,1 a 0,9 de actividad de agua mediante un set de soluciones saturadas de actividad de agua conocida. Siguiendo el método estandarizado de Wolf et al., (1985) y descrito en Poaquiza, (2008), las isotermas de adsorción y desorción de humedad fueron determinadas a los niveles de temperatura propuestos.

Ajuste de curvas experimentales.

Se trabajó con cuatro modelos matemáticos, utilizados en varios trabajos (Furmaniak, et al., 2007a; Furmaniak, et al., 2007b; Sinija & Mishra, 2007; Timmermann et al., 2001), para determinar los parámetros con mayor ajuste a la forma experimental de las isotermas de adsorción y desorción de humedad de panela granulada.

Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

$$\frac{M}{m} = \frac{Ca_w}{(1-a_w)[1+(C-1)a_w]}$$

Donde:

M , contenido de humedad en equilibrio (% base seca)

a_w , actividad de agua.

m , contenido de humedad de la monocapa (% base seca)

C , constante cinética relacionada a la sorción en la primera capa de agua.

Restricciones: $C \geq 1$; $m \geq 1$.

Modelo de Anderson, de Boer y Guggenheim (GAB)

$$\frac{M}{m} = \frac{CKa_w}{(1-Ka_w)(1-Ka_w + CKa_w)}$$

Donde:

M , contenido de humedad en equilibrio (% base seca)

a_w , actividad de agua.

m , contenido de humedad de la monocapa (% base seca)

C , constante cinética relacionada a la sorción en la primera capa de agua.

K , constante cinética relacionada a la sorción de las capas subsiguientes a la primera capa.

Modelo Generalised D'Arcy and Watt (GDW)

$$M = \frac{kk'(a_w)}{1+k(a_w)} + C(a_w) + \frac{LL'(a_w)}{1-L(a_w)}$$

Donde:

M , contenido de humedad en equilibrio (% base seca)

a_w , actividad de agua.

m , contenido de humedad de la monocapa (% base seca)

C , constante cinética relacionada a la sorción en la primera capa de agua.

k, K, L, L' , constantes de GDW.

Modelo de Peleg

$$M = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2}$$

Donde:

M , contenido de humedad en equilibrio (% base seca)

a_w , actividad de agua.

$K_1; K_2; n_1; n_2$, constantes de Peleg

Restricciones: $n_1 > 1$; $n_2 < 1$ (Vélez Ruíz, 2001).

Determinación del calor de sorción

La ecuación de Clausius-Clapeyron (Yana et al., 2008; Bell & Labuza, 2000) fue utilizada para determinar el calor de adsorción y desorción desde la pendiente Q/R de la curva: $\ln(a_w)$ versus el inverso de la temperatura en °K, establecida para diferentes niveles de HE.

$$\frac{\partial \ln a_w}{\partial 1/T} = \frac{Q}{R}$$

Análisis matemático y estadístico

Los modelos de BET, GAB y Peleg fueron ajustados mediante la herramienta solver de Excel referida en trabajos anteriores (Lara y Cangás, 2004; Cangás, 2004) y la fijación de restricciones conceptuales para las constantes involucradas. El software Table Curve 2D, versión 5.01 fue utilizado para el ajuste con el modelo de GDW. El software STATGRAPHICS Plus 5.1 fue usado para obtener las tablas de análisis de varianza, y realizar la prueba de comparación múltiple de Tukey.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Isotermas de adsorción y desorción de humedad

Debido a la tendencia presentada en forma de J, las curvas establecidas para panela granulada corresponden al tipo III, descrito en Mathlouthi & Rogé (2003), forma que además caracteriza a las isotermas de sorción de humedad de lactosa en polvo (Bronlund and Paterson, 2004), lactosa cristalina (Mathlouthi & Rogé (2003); té, tanto en polvo como granular (Sinija & Mishra, 2007) o biscochos de avena (McMinn et al., 2007).

Modelos de ajuste de isotermas de sorción.

La utilidad de los modelos de ajuste se muestra a través de la predicción de nuevos valores al conocer las constantes y demás parámetros obtenidos desde los datos experimentales (Timmermann et al., 2001).

La aplicación de la ecuación de BET demostró la validez del modelo para ajustar los datos experimentales del segmento inicial de la curva de sorción de humedad

hasta niveles de actividad de agua de 0,70 a 0,75 (Figura 1). Los resultados del ajuste obtenidos para panela granulada evidenciaron las limitaciones del modelo de BET, reportadas en otros estudios (Timmermann et al., 2001). Para el segmento de la isoterma con aplicabilidad del modelo de BET, el coeficiente de correlación fue de 0,91 a 0,97 y el error relativo medio de 7,80 a 20,59%.

Los valores estimados con el modelo de GAB mostraron que el ajuste fue satisfactorio para el rango experimental de las isotermas de sorción de humedad de panela granulada (Figura 2). Respecto al ajuste de todas las curvas, el coeficiente de correlación fue de 0,93 a 0,97 y el error relativo medio fue de 1,93 a 8,78%. De acuerdo con varios autores (Bell and Labuza 2000; Timmermann et al., 2001) el modelo de GAB es aplicable para el rango de 0,1 a 0,9 de actividad de agua y para el caso de panela granulada se observó la variación entre valores estimados y experimentales aproximadamente a partir de 0,8 de actividad de agua.

Según Furmaniak et al., (2007a) y Furmaniak et al (2008b), el modelo GDW es el más general y más eficiente para el ajuste de isotermas de un amplio rango de alimentos de bajo contenido de humedad, y panela granulada no fue la excepción. El modelo se ajusta perfectamente a la tendencia de las isotermas desde 0,1 a 0,9 de actividad de agua (Figura 3) con coeficientes de correlación de 0,998 a 0,999 y error relativo medio de 1,24 a 1,90%.

Los resultados del ajuste de las isotermas de sorción de humedad con el modelo de Peleg son similares a los obtenidos con el modelo GDW. De acuerdo al error relativo medio de 0,25 a 0,32%, se podría inferir que el modelo Peleg es el más recomendado para el ajuste de las isotermas de sorción de humedad de panela granulada, especialmente al considerar el grado de sofisticación del modelo GDW.

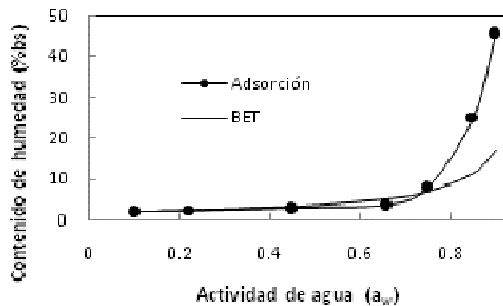


Figura 1. Isoterma de adsorción de humedad de panela granulada a 32°C, modelo de BET

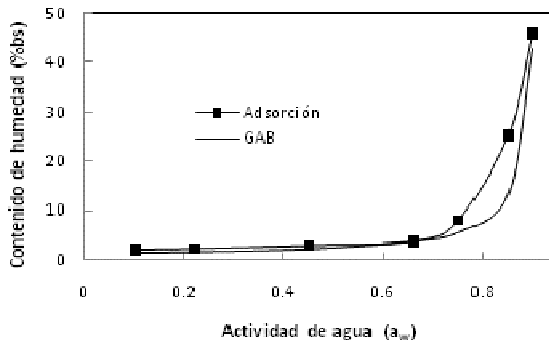


Figura 2. Isoterma de adsorción de humedad de panela granulada a 32°C, modelo de GAB

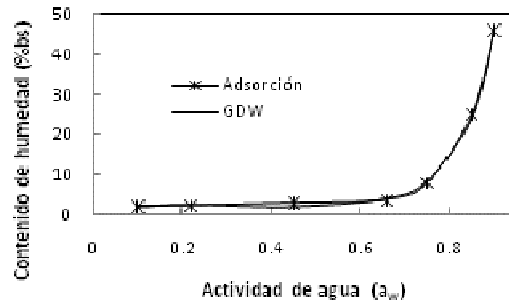


Figura 3. Isoterma de adsorción de humedad de panela granulada a 32°C, modelo GDW

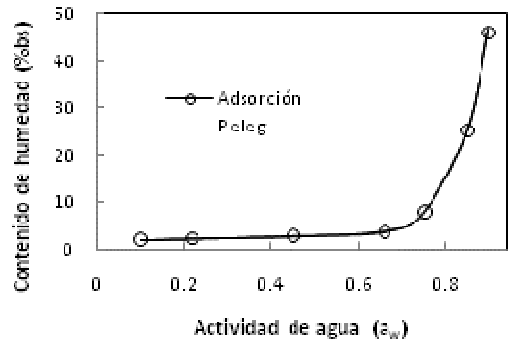


Figura 4. Isoterma de adsorción de humedad de panela granulada a 32°C, modelo de Peleg

Con base a la complejidad en la aplicación y resolución, el modelo GDW es más sofisticado que el modelo de Peleg y el de GAB y éste último es una versión compleja del modelo BET (Furmaniak et al., 2007a; Furmaniak et al., 2007b). La viabilidad de conocer el contenido de HE (m) a nivel de la región de monocapa de agua es una ventaja de los modelos de BET y de GAB frente a los otros modelos. En el segmento de la monocapa de agua, los dos modelos son de aplicación satisfactoria (Figuras 1 y 2). Sin embargo, la ecuación de GAB es recomendada en el método estandarizado para la determinación de isotermas de sorción de humedad de Wolf et al., (1985) en el marco del Grupo del proyecto europeo COST 90 sobre propiedades físicas de alimentos.

En panela granulada, los valores de HE de BET y GAB, en la región de la monocapa, están entre 1,34 y 1,83% en base seca, para las isotermas de adsorción de humedad y entre 1,36 y 1,75% en base seca, en las isotermas de desorción de humedad (Tabla 1).

Tabla 1. Humedad de equilibrio de BET y GAB a nivel de monocapa de agua en isotermas de sorción de humedad de panela granulada.

Modelo	T (°C)	Valor m (% bs) de monocapa	
		Adsorción	Desorción
BET	26	1.83	1.73
	32	1.71	1.75
	38	1.59	1.64
GAB	26	1.46	1.43
	32	1.44	1.47
	38	1.34	1.36

Efecto de la temperatura y procedencia de muestras

En la región de la monocapa, la variación de HE es debida a la procedencia de la muestra. En la zona de multicapas, la variación, tanto por procedencia de la muestra como por efecto de la temperatura se evidencia únicamente con el análisis de varianza y la prueba de comparación múltiple de Tukey, llevados a cabo con los valores de la constante K de multicapas.

Al graficar las isothermas de adsorción o desorción de humedad de 26, 32 y 38 °C, estimadas con el modelo de Peleg (Vélez Ruíz, 2001), se observa diferenciación entre las curvas por efecto de la temperatura, principalmente en la región de condensación y esta variación responde al patrón enunciado por Mathlothi and Rogé (2003), para los productos que se vuelven más higroscópicos a altas temperaturas (Figura 5).

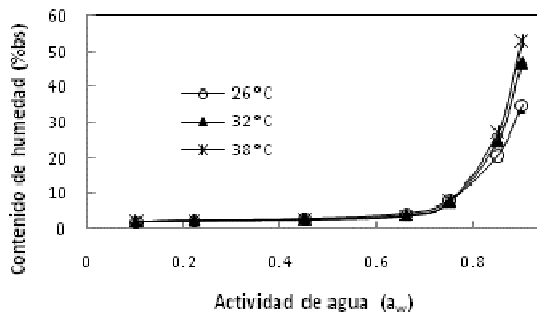


Figura 5. Variación de las isothermas de adsorción de humedad de panela granulada por incremento de la temperatura.

Zona de histéresis en las isothermas de sorción de humedad

La zona de histéresis que se observa al graficar la isoterma de adsorción y de desorción de humedad a una misma temperatura (Yana et al., 2008; Sinija and Mishra, 2007), está ubicada en la zona de condensación. Debido al fenómeno de histéresis, la humedad de equilibrio es mayor en desorción que en adsorción a un mismo nivel de actividad de agua (Figura 6).

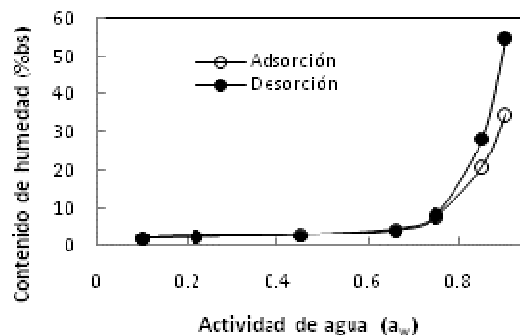


Figura 6. Fenómeno de histéresis entre isothermas de adsorción y desorción de humedad de panela granulada a 26 °C.

Regiones de las isothermas de sorción de humedad

En panela granulada, debido a la forma tipo III de las isothermas de adsorción y desorción de humedad, es identificable gráficamente el límite donde termina la región de multicapas e inicia la zona de condensación (Figuras 5 y 6). Se estima que este límite está sobre el

0.7 de actividad de agua. Analíticamente, se establece dicho punto con base al cambio pronunciado que experimenta la pendiente de la isoterma, pero el límite entre las regiones de monocapa y multicapa es factible determinar mediante un barrido a lo largo de todo el segmento con el software Curve Expert v 5, para detectar el punto de cambio de pendiente o derivada de la curva (Lara y Cangas, 2004).

Calor de sorción

La interpretación lineal de la ecuación de Clausius-Clapeyron evidencia que sobre el 5% y bajo el 20% de humedad de equilibrio (HE), la variación de la actividad de agua (a_w) en función de la temperatura es mínima (Figura 7), con valores de calor de sorción positivos (Q_s). Desde el 5% de HE hacia abajo, el cambio de signo de la pendiente por la tendencia decreciente del $\ln(a_w)$ en función del inverso de temperatura en grados Kelvin (Figura 7), genera valores de calor sorción negativos ($-Q_s$).

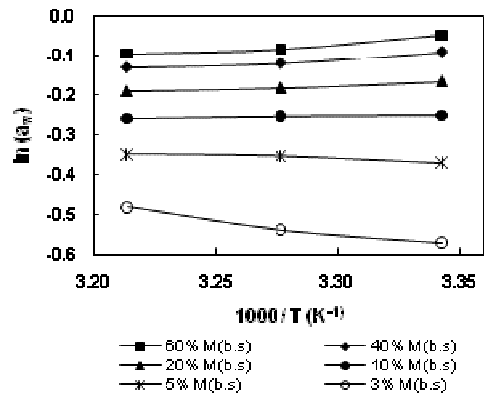


Figura 7. Variación de la actividad agua de la panela granulada en función de la temperatura mediante la expresión lineal de Clausius-Clapeyron

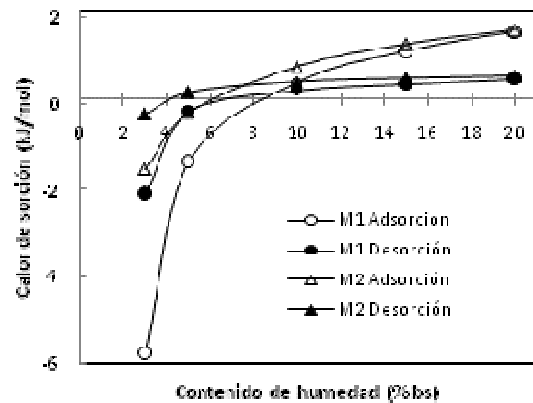


Figura 8. Correlación entre calor de sorción y el contenido de humedad de equilibrio en panela granulada

El patrón de correlación entre calor de sorción y contenido de humedad de equilibrio, observado en los tipos de té (Sinija and Mishra, 2007) o en biscochos de avena (Yana et al., 2008), no se cumple en panela granulada. En panela granulada se observa que el calor de sorción pasa de negativo a positivo y va en aumento

con el incremento de la humedad de equilibrio (Figura 8); concordando con el comportamiento diferente de las isotermas de sorción de humedad de panela granulada por efecto de la temperatura, lo cual cae dentro de la excepción que enuncia Mathlouthi and Rogé (2003). El cambio de signo en el calor de sorción denota el punto de transición entre estado granular y estado amorfo, analizado por varios métodos para inulina (Ronkart et al., 2006), en polvo de tomate (Goula et al., 2008), y que para las muestras panela granulada se ubicaría entre 4 y cerca del 9% de HE (Figura 8).

CONCLUSIONES

Las isotermas de sorción de humedad de la panela granulada corresponden al tipo III por su tendencia en forma de J. En el orden de mayor eficacia para el ajuste de los datos experimentales de las isotermas de sorción de humedad de panela granulada, se sugiere los modelos de Peleg, GDW, GAB y BET, siendo el de mayor sofisticación operativa GDW. El efecto de la temperatura sobre las isotermas de sorción de humedad evidencia que la panela granulada puede llegar a ser más higroscópica con el incremento de la temperatura, convirtiéndose este producto en otra de las excepciones a la regla general de disminución de la sorción de agua cuando la temperatura se incrementa. En panela granulada, la actividad de agua no debe sobrepasar el valor de 0.7 para evitar el fenómeno de histéresis ya que sobre dicho valor la humedad de equilibrio es mayor en las curvas de desorción de humedad al comparar con las de adsorción para un punto dado de actividad de agua. De manera concordante, el cambio de signo en el calor de sorción mostraría que el punto de transición del estado granular al estado amorfo está bajo el 0,7 de actividad de agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Estación Experimental Santa Catalina del INIAP por el apoyo institucional y por las facilidades en equipos, reactivos, e instalaciones para la obtención de este trabajo en el marco del proyecto "Aseguramiento de la calidad, sanidad e inocuidad de la panela granulada elaborada por organización de pequeños productores para el ingreso al mercado norteamericano".

REFERENCIAS

- Bell, L.N. and Labuza, T.P. 2000. *Moisture Sorption: Partial aspects of isotherms measurement and use* (2nd ed., AACC, pp.14-69) St. Paoul, Minnesota.
- Bronlund, J. and Paterson, T. 2004. Moisture sorption isotherms for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders. *International Dairy Journal*, 14 (3), 247-254.
- Cangás, A. 2004. Isotermas de sorción de humedad de grano reventado de amaranto y sus productos. Tesis de Pregrado, Ingeniería Agroindustrial, Universidad Técnica del Norte, Ibarra, Ecuador.
- C&h Sugar Company, 2007. Pure cane dark brown, http://www.chsugar.com/consumer/dark_brown.html, (Octubre 2007).
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P. and Gaudena, P.A. 2007a. The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *Journal Food Engineering*, 82 (4), 528-535.
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Gaudena, P.A. and Rychlickia, G. 2007b. Applicability of the generalised D'Arcy and Watt model to description of water sorption on pineapple and other foodstuffs. *Journal Food Engineering*, 79 (2), 718-723.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S. and Adamopoulos, K.G. 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85 (1) 73-83
- Lara, N. and Cangás, A. 2004. Moisture sorption isotherm of popped amaranth grain-based products. In: Nelly Lara (Ed.) Final Report of IFS Grant E/2468-2F, INIAP, Quito Ecuador, pp. 1-19.
- McMinn, W.A.M., McKee D.J. and Magee, T.R. 2007. Moisture adsorption behavior of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering*, 79 (2) 481-493.
- Mandal, D, Mitra, SR, De, GC. 2007. Effect of class II preservatives on keeping quality of semi-solid sugarcane-jaggery stored in edible-oil canister during rainy season. *Sugar Technology*, 9 (2-3): 2007.
- Mathlouthi, M. and Rogé, B. 2003. Water vapor sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry*, 82 (1), 61-71.
- Poaquiza, D. (2008). Determinación de isotermas y calor de sorción de humedad de panela granulada producida por las organizaciones paneleras de Ingapi y Pacto.
- Ronkart, S., Blecker, C., Fournier, C., Van Herck, J.C. Wouters, J. and Paquot, M. (2006). Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. *Carbohydrate polymers*, 63 (2) 210-217.
- Sandoval, G. 1996. Manejo de jugos, Limpieza, Clarificación, Evaporación y Concentración. Disponible en: <http://infoagro.net/shared/docs/a5/gtecno16.pdf>.
- Sinija, and Mishra, H.N. 2008. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules. *Journal of Food Engineering*, 86 (4), 494-500
- Timmermann, E.O., Chirife, J. Iglesias, H.A. 2001. Water sorption isotherms of food and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal Food Engineering*, 48 (1), 19-31.
- Uppal, SK, Sharma, S, Sidhu, GS. 2002. Effect of storage temperatures on jaggery (gur) quality of different sugarcane varieties. *Journal of Food Science and Technology*. 39 (5), 549.
- Vélez Ruíz, J.F. (2001). Actividad acuosa. En: Juan de Dios Alvarado, José Miguel Aguilera (Eds.), Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos, (1^{ra} Ed., pp. 237-262).
- Wolf, W. Spiess, W.E.L. and Jung, G. 1985. Standardization of isotherm measurements. In: Properties of Water in Foods, eds., D. Simatos and J.L. Multon. Martinus, Nijhoff Publisher, Dordrecht, the Netherlands, pp. 661-679.
- Yana, Z., Sousa-Gallagher, M.J. and Oliveira, F. 2008. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. *Journal of Food Engineering*, 86 (3) 342-348.