

Tesis de Posgrado

Deshidratación de maíz en corriente de aire

Tolaba, Marcela Patricia

1989

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:

Tolaba, Marcela Patricia. (1989). Deshidratación de maíz en corriente de aire. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2238_Tolaba.pdf

Cita tipo Chicago:

Tolaba, Marcela Patricia. "Deshidratación de maíz en corriente de aire". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2238_Tolaba.pdf

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Industrias

DESHIDRATACION DE MAIZ EN CORRIENTE DE AIRE

MARCELA PATRICIA TOLABA

DIRECTOR: Dr. Constantino SUAREZ

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
ORIENTACION QUIMICA INDUSTRIAL

2.238

A Tí, Dios mío, por concederme cada día de vida ,
te doy gracias y te ofrezco este trabajo .

A mis padres

A mi esposo

A mi hijo

Reconocimientos

Al Dr. Constantino Suárez por brindarme sus conocimientos, incentivándome y apoyándome incansablemente en la tarea de investigación emprendida.

Al Ing. Pascual Viollaz y al Dr. Roberto Aguerre por el interés demostrado y la valiosa colaboración prestada en la discusión de los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente han contribuído en la realización de esta tesis.

Este trabajo se realizó en las dependencias del Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, mediante subsidios otorgados por la Secretaría de Ciencia y Técnica y PID (CONICET).

	Página
INDICE	
INTRODUCCION	
I-Generalidades	1
II-Sorción de agua en granos	5
III-Cinética de secado en capa delgada	8
IV-Objetivos	12
1-EL GRANO DE MAIZ	
1.1-ESTRUCTURA Y COMPOSICION	14
1.2-MATERIAL UTILIZADO	18
1.2.1-Dimensiones características del grano	18
1.2.2-Acondicionamiento y preparación de las muestras	19
1.3-DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD	20
1.3.1-Descripción del método	21
2-DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE DESORCION	
2.1-PARTE EXPERIMENTAL	23
2.2-RESULTADOS Y DISCUSION	25
2.2.1-Modelado de las isotermas de desorción	32
2.2.2-Efecto de la temperatura	35
2.2.3-Aplicación del modelo B.E.T. a los datos de equilibrio	39
2.2.4-Cálculo del calor de desorción	41
2.2.5-Cálculo del calor isostérico	43
2.3-CONCLUSIONES	50
3-CINETICA DE DESHIDRATAACION	
3.1-PARTE EXPERIMENTAL	51
3.1.1-Descripción del equipo de secado	51
3.1.2-Experiencias realizadas	53
3.1.3-Medición de la temperatura del grano	55

3.2-RESULTADOS Y DISCUSION	59
3.2.1-Reproducibilidad de las curvas de secado	59
3.2.2-Efecto de la temperatura y velocidad del aire	63
3.2.3-Evolución de la temperatura del grano	63
3.2.4-Efecto de la velocidad del aire en la cinética de calentamiento	67
3.3-AJUSTE DE LOS DATOS CINETICOS MEDIANTE CORRELACIONES EMPIRICAS	70
4-ANALISIS DE LAS CURVAS DE SECADO EN BASE A LA LEY DE FICK	
4.1-FORMULACION DEL MODELO Y SU APLICACION	77
4.2-ANALISIS ESTADISTICO DE LA CORRELACION ENTRE LOS PARAMETROS OBTENIDOS	84
4.3-ESTIMACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION FIJANDO LA HUMEDAD FINAL DEL GRANO	88
4.4-DIFUSIVIDAD DE AGUA EN MAIZ Y SU COMPARACION CON DATOS DE BIBLIOGRAFIA	91
4.5-SENTIDO FISICO DE LA h.e.d.	93
4.6-SECADO CON AIRE DE ALTA HUMEDAD	95
4.7-EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL COEFICIENTE DE DIFUSION	100
4.8-DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	103
5-GENERALIZACION DEL MODELO DIFUSIONAL	
5.1-INTRODUCCION	105
5.2-FORMA GENERALIZADA DE LA ECUACION DE FICK	107
5.3-APLICACION DEL MODELO	115
5.4-CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION INTRINSECOS	120
5.5-CONCLUSIONES	121
6-EFECTOS TERMICOS	
6.1-INTRODUCCION	122
6.2-DESARROLLO DEL MODELO	123
6.3-CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION (6.5)	130
6.4-ESTIMACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS	133
6.5-CALCULO DEL Bi DE CALOR Y DEL Pd	134
6.6-PREDICCION DE LOS PERFILES DE TEMPERATURA EN EL GRANO	135

6.7-VERIFICACION DEL MODELO	137
6.8-INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICAS	141
6.9-EFECTO DEL CALOR DE DESORCION	143
6.10-CONCLUSIONES	148
7-DETERMINACION DE LA PERMEABILIDAD DEL PERICARPIO	
7.1-INTRODUCCION	149
7.2-FORMULACION DEL MODELO	151
7.3-CINETICA DE SECADO DEL GRANO SIN PERICARPIO	156
7.4-CALCULO DE LA DIFUSIVIDAD DEL PERICARPIO	160
7.5-COMPARACION CON VALORES DE BIBLIOGRAFIA	165
7.6-CALCULO DE LA PERMEABILIDAD DEL PERICARPIO	166
7.7-ANALISIS DE LAS DISCREPANCIAS ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y EL MODELO	167
8-CONCLUSIONES GENERALES	169
APENDICE A : METODO MARQUARDT	171
APENDICE B	
1-Test de homocedasticidad	175
2-Test F de bondad de ajuste	176
APENDICE C	
1-Cálculo de las propiedades físicas del grano	177
2-Cálculo del Bi de calor	177
APENDICE D	
1-Cálculo del coeficiente de transferencia de materia	179
2-Cálculo del Biot de materia	180
3-Cálculo de la pendiente de la isoterma	180

NOMENCLATURA

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

I-Generalidades

El secado artificial de cereales se origina a partir de la cosecha a granel, anticipada o húmeda, la cual se practica con el objeto de disminuir los riesgos a que está expuesto el cultivo (climáticos, biológicos, etc.). De este modo el secado pasa a integrar el último eslabón de una cadena de eventos que incluyen el cultivo, cosecha y preservación. Dicha operación tiene como fin reducir el contenido de humedad del grano hasta un nivel adecuado para su almacenaje por un período prolongado. Para los cereales la humedad de almacenamiento está comprendida entre 12% y 14%, base seca. Este nivel corresponde a un valor de actividad de agua de aproximadamente 0.65 por debajo del cual no se ha observado el crecimiento de hongos.

En general los procesos de preservación intentan evitar deterioros químicos y biológicos del material. En granos el deterioro químico más común se conoce como "ardido" o "agriado". Este se debe a la fermentación de los hidratos de carbono (alcohol, aldehído, ácido acético) que se produce según las condiciones de humedad y temperatura del grano. Por otra parte, los deterioros de tipo biológico son originados por un agente vivo (insectos, hongos) que infecta el grano produciendo eventualmente toxinas.

Durante el secado, almacenaje y transporte, el grano se ve expuesto a otros tipos de deterioro como lo son por ejemplo el mecánico (debido al manipuleo y movimiento del grano) y el ocasionado por un incorrecto proceso de secado. La minimización del deterioro mecánico pasa por el diseño de las plantas de secado y almacenaje, mientras que la optimización del proceso de secado permitirá disminuir y/o evitar los daños producidos por el mismo.

El secado de maíz usando aire caliente constituye una operación corriente en nuestro país, donde más del 70% de la cosecha se seca artificialmente. Como consecuencia de que la capacidad de secado no ha crecido

al mismo ritmo que la cosecha a granel anticipada, se consigue aumentar la capacidad de secado incrementando excesivamente la temperatura y/o velocidad del aire secante. Este procedimiento, el cual constituye un mal empleo del secado como proceso de preservación, ocasiona pérdidas en la calidad del grano. En otras palabras se aumenta la capacidad de secado a expensas de la calidad del producto seco. El incremento excesivo de la temperatura y velocidad del aire produce una fragilización del grano, lo cual puede posteriormente manifestarse o no en forma de fisuras y grano quebrado. La formación de grietas o fisuras en los granos ha sido objeto de análisis por parte de distintos investigadores (Gustafson y col., 1979; Le Bras, 1982). Cabe destacar que la presencia de grano quebrado o fisurado, aún cuando se trate de grano seco, favorece la entrada de microorganismos que en virtud de su actividad pueden alterar las condiciones de humedad y temperatura durante el ensilado, desencadenando reacciones fermentativas que son causa de explosión e incendio del silo. Otro de los efectos directos del secado usando altas temperaturas es el deterioro químico de sustancias contenidas en el grano, como los carotenoides del maíz, tan importantes en la formulación de alimentos balanceados ya que colorean la yema de huevo y la pata del pollo.

El deterioro de la calidad del grano no afecta solamente al grano entero exportable, sino que influye directamente en la calidad de los productos obtenidos industrialmente a partir del mismo. Por esta razón es tan importante la optimización del proceso de secado.

Para dar una idea de los problemas que ocasiona el cereal dañado a la industria maicera, señalaremos a modo de ejemplo los principales efectos de un secado excesivo en el proceso de molienda húmeda, estos son:

- difícil separación de los componentes del grano debido a la alteración del endosperma inducida por altas temperaturas de secado ($> 70^{\circ}\text{C}$).
- bajo rendimiento de aceite debido al quebrado del grano, el cual favorece la migración de aceite hacia el endosperma de donde no puede ser recuperado.

- baja viscosidad del almidón debido a altas temperaturas de secado, lo cual dificulta la obtención de pastas homogéneas.
- pérdida de pigmentación del glúten originada por la oxidación de compuestos xantofílicos por altas temperaturas de secado.

Este efecto multiplicativo del deterioro es aún mayor si se considera la gran variedad de aplicaciones que tienen los subproductos del maíz en las industrias textil, papelera, metalúrgica, petrolera y petroquímica. Cabe reflexionar aquí sobre la importancia de un secado eficiente que sin ocasionar pérdidas de calidad se sume a todo el esfuerzo realizado previamente durante el cultivo y la cosecha del grano.

Dos de las alternativas que han sido propuestas con el objeto de evitar el deterioro del grano durante el secado se describen a continuación. Utilizar aire a baja temperatura, recomendándose una temperatura máxima de 44 °C, 55 °C y 82 °C según que el grano se destine a semilla, obtención de almidón y elaboración de alimentos balanceados, respectivamente (Puzzi, 1978). La segunda alternativa es el proceso de secado-aireación, el cual tiene por objeto evitar la coexistencia de gradientes apreciables de humedad y temperatura en el grano. Brevemente, este procedimiento consiste en secar hasta un 17-18%, base húmeda, y almacenar en silos durante unas horas a fin de que se equilibren los perfiles de humedad en el grano caliente, procediendo luego a una aireación lenta con aire a temperatura ambiente. La etapa de equilibración que separa el secado del enfriamiento se conoce como "tempering".

Por lo general, la tendencia en el secado de granos es disminuir tanto la temperatura como la velocidad del proceso. De esta forma, al mismo tiempo que se preserva la calidad del grano se ahorra energía, lo cual es importante dado que los requerimientos energéticos constituyen otro de los aspectos básicos de la optimización de la operación de secado. Referido a este aspecto cabe señalar que la utilización de energía durante el secado es relativamente ineficiente. Casi un 25% del total de energía consumida puede perderse en distintas prácticas ineficientes y sólo el 50% del calor total suministrado se usa como calor latente, propiamente

dicho. El secado de granos requiere un mínimo de aproximadamente 2.50 a 2.67 MJ/Kg de agua removida, dependiendo de la temperatura a la cual se evapora el agua. Factores como el tipo y variedad del grano, contenido de humedad, propiedades físicas del grano, temperatura y velocidad del aire secante y el tipo de método de secado usado afectan la velocidad de secado y la cantidad de energía usada. Teóricamente la energía usada para evaporar el agua contenida en los granos puede recuperarse por condensación del vapor de agua. Sin embargo, en la práctica, sólo parte de ese calor latente puede recobrase.

Distintas alternativas han sido propuestas con el propósito de ahorrar energía. Estas están principalmente dirigidas al diseño y modo de operar el secadero. Algunas de estas propuestas se dan a continuación:

- reciclado parcial del aire
- secado en varias etapas
- recalentamiento del aire entre etapas
- recuperación del calor del aire por medio de condensadores aire-agua o aire-aire
- secado-aireación

En segundo término mencionaremos la eficiencia del combustible, la cual debe aumentarse por medio del control eficiente de la temperatura y el contenido de dióxido de carbono de los gases de combustión. Como asimismo mediante un control del contenido de humedad del grano ya que un pequeño exceso en el secado incrementa considerablemente el consumo de combustible.

Para concluir con estas generalidades puede decirse que el diseño óptimo del proceso de secado, respecto de la capacidad, calidad y requerimientos energéticos, necesita de la determinación precisa de todos los parámetros que describen la cinética del proceso de secado de granos. Sin embargo, a pesar de los diversos trabajos realizados por los investigadores, el conocimiento del tema resulta aún insuficiente.

II-Sorción de agua en granos

El estudio de las propiedades sorcionales comprende la determinación de las curvas de equilibrio, conocidas como isotermas de sorción, las cuales vinculan la actividad de agua con la humedad de equilibrio del sólido a temperatura constante. Dicha curva de equilibrio, característica de cada material, depende en el caso particular de los cereales de la variedad y grado de madurez del grano.

El fenómeno de sorción es el resultado de la interacción de las moléculas de agua con los biopolímeros (proteínas, almidón). Como consecuencia de esta interacción, la disponibilidad del agua para intervenir en reacciones de deterioro puede verse limitada. Una forma apropiada de medir la disponibilidad del agua en un material biológico ha sido el concepto de actividad acuosa, la cual ha resultado ser la variable de control más importante en la tecnología de preservación de alimentos (Scott, 1957).

Es sabido que para un dado material pueden obtenerse dos curvas de equilibrio, a la misma temperatura, según sea que este estado se alcance por adsorción o desorción. Este fenómeno se conoce como histéresis del material y establece que para un dado nivel de actividad de agua, el contenido de humedad correspondiente a la rama de desorción de la isoterma es mayor que el correspondiente a la rama de adsorción. El fenómeno de histéresis ha sido explicado por algunos autores como un fenómeno de llenado y vaciado irreversible de capilares (Kraemer y Taylor, 1931), mientras que otros autores lo han asociado a cambios estructurales de la matriz sólida (Chung y Pfoest, 1967; Smith, 1947).

Numerosos modelos teóricos, semi-empíricos y empíricos han sido propuestos para describir el comportamiento sorcional de los alimentos. Una reseña de los modelos teóricos de mayor relevancia en la bibliografía relacionada con el tema se da en la siguiente tabla:

Teoría	Autores	Rango de a_w
Condensación capilar	Kelvin (1871) Zigmondi (1911)	> 0.95
Cinética de adsorción	Langmuir (1918) B.E.T (1938) Anderson (1946)	no es válida para cereales < 0.5 < 0.75
Potencial	Polanyi (1928) Halsey (1948)	0.1 - 0.8
Polarización	Bradley (1936)	
Solución	Flory (1953)	> 0.5

Cabe destacar que ninguna de las teorías propuestas es capaz de modelar el rango completo de actividad de agua. Este hecho pone de manifiesto que el fenómeno de sorción resulta de la combinación de diversos mecanismos, con preponderancia de unos u otros según sea el rango de actividad de agua considerado.

Por otra parte, también han sido propuestos varios modelos que combinan las teorías expuestas, tales como el modelo de Ngoddy y Bakker-Arkema (1970) basado en la teoría B.E.T, el modelo potencial y el de condensación capilar. Cabe mencionar también, dentro de esta línea, el modelo de Smith (1947) que resulta de considerar la teoría de adsorción localizada y la de solución.

Diversas ecuaciones semiempíricas han sido también propuestas. Entre ellas podemos citar la ecuación de Henderson(1952), basada en la ecuación de adsorción de Gibbs, y la de Chung y Pfof (1967) basada en la teoría potencial y una ecuación de estado simplificada. Estas ecuaciones han sido usadas con buenos resultados para modelar las isothermas de sorción de diversos cereales (Brooker y col., 1974). Otras isothermas, también usadas para modelar valores de equilibrio sorcional de diversos cereales, son las de Oswin(1946), Haynes(1961) y Chen y Clayton(1971).

El efecto de la temperatura en el equilibrio higroscópico, de gran importancia en el campo del secado, ha sido también objeto de diversos estudios. Zuritz y col.(1979) modelaron el equilibrio sorcional no-isotérmico del grano de arroz mediante una ecuación a cuatro parámetros, lo cual la hace poco práctica a los fines computacionales. Una ecuación de complejidad análoga fue propuesta posteriormente por Iglesias y col. (1986). Basados en el efecto de compensación entalpía- entropía Aguerre y col.(1986) desarrollaron una ecuación a tres parámetros, la cual describe de manera simple el efecto de la temperatura en el equilibrio sorcional.

El presente estudio intentará un análisis de las propiedades sorcionales del grano de maíz, dentro del campo bibliográfico recientemente descripto.

III-Cinética de secado en capa delgada

Los ensayos de secado en capa delgada consisten en colocar el material a secar en forma de capa, de modo que este lo haga en condiciones de temperatura, humedad y velocidad de aire constantes. El seguimiento de la evolución del contenido de humedad de la muestra permite obtener la curva cinética correspondiente, cuya pendiente representa la velocidad de secado. En granos con una humedad inicial mayor que 70% puede observarse un período de velocidad de secado constante (Brooker y col.1974). Sin embargo, el estudio de este período es de poca relevancia dado que raramente los cereales se cosechan con ese contenido de humedad. Por el contrario, es un hecho que los granos se secan durante el período conocido como de velocidad decreciente. Dentro de este período suelen diferenciarse dos zonas denominadas como primero y segundo período de velocidad decreciente. El primer período transcurre desde que se alcanza la humedad crítica (aquella a partir de la cual la velocidad de secado deja de ser constante) hasta que toda el agua libre ha sido evaporada (límite higroscópico). En el segundo período, la disminución de la velocidad de secado se debe al efecto capilar, con el consiguiente incremento de la resistencia interna a la migración de agua (Keey,1973).

Diversos modelos teóricos han sido desarrollados para interpretar el proceso de secado. La teoría capilar enunciada por Buckingham(1907) fue uno de los primeros intentos para explicar el transporte de agua durante el secado de un sólido. Según esta teoría, la migración es el resultado de fenómenos de interacción molecular entre el líquido y el sólido. En el área de la tecnología de alimentos el flujo capilar ha sido aceptado como uno de los principales mecanismos de secado durante el primer período de velocidad decreciente.

Sherwood(1929,1931) propuso el modelo de difusión en fase líquida considerando como fuerza impulsora el contenido de humedad del sólido. Este modelo ha sido utilizado para diferentes geometrías ya sea suponiendo coeficiente de difusión constante o dependiente de la temperatura o del contenido de humedad (Becker y Sallans, 1955; Pabis y Henderson, 1961;

Bakker-Arkema y Hall, 1965; Chittenden y Hustrulid, 1966; Vaccarezza y col., 1974; Aguerre y col., 1985; entre otros).

La aplicación del modelo difusional al secado de granos ha sido objeto de controversias entre los investigadores. Una de ellas está relacionada con el valor asignado a la humedad superficial del grano, cuando el secado transcurre en condiciones de control interno para la transferencia de materia. Si bien para algunos autores dicha humedad superficial debe corresponderse con el valor de isoterma (humedad de equilibrio estática), también ha sido ampliamente usado el concepto de humedad de equilibrio dinámica (h.e.d.). Si bien este parámetro no ha sido debidamente interpretado por la mayoría de los investigadores, el uso del mismo permitió describir de manera satisfactoria la cinética de secado de cereales con difusividad constante. A su vez, el valor de la h.e.d. suele calcularse a partir de la propia curva de secado, resultando por lo general diferente del valor de isoterma.

Otra fuente de controversias en cuanto al uso del modelo difusional, esta referida al concepto de fuerza impulsora para la transferencia de materia. Si bien el uso del gradiente humedad está muy difundido en la bibliografía, este concepto ha sido extensamente discutido por Babbit (1950). Según este autor la verdadera fuerza impulsora está dada por el gradiente de presión, el cual es proporcional al de humedad sólo si la isoterma de sorción del material es lineal.

El modelo difusional fue usado por King (1968) para predecir la velocidad de secado de alimentos de bajo contenido de humedad. Este modelo supone que la migración de agua en el medio poroso tiene lugar por difusión en fase vapor.

Si bien los modelos citados se basan en suponer condiciones de isotermia para el sólido, existen en bibliografía diversos modelos que contemplan la transferencia simultánea de calor y materia durante el secado (Henry, 1939; Whitney y Porterfield, 1968; Harnathy, 1969; Young y Whitaker, 1971; Vaccarezza y col., 1974).

La teoría de evaporación-condensación enunciada por Henry (1939) ha sido la base de varios modelos posteriores. La misma describe la difusión

de una sustancia a través de un sólido poroso teniendo en cuenta la transferencia simultánea mencionada. Esta teoría supone que la difusión es exclusivamente en fase vapor y adopta arbitrariamente una relación lineal entre presión, contenido de humedad y temperatura a fin de simplificar matemáticamente el problema. Posteriormente fue mejorada por Harmathy(1969) quien desarrolló un modelo de transferencia simultánea de calor y materia para el estado pendular de líquidos en materiales porosos. Cabe aclarar que el estado mencionado corresponde al segundo período de velocidad decreciente.

Un enfoque distinto, basado en los principios de la termodinámica irreversible, fue planteado por Luikov(1966) para representar la transferencia simultánea de calor y materia. Este modelo ha sido poco aplicado en el área de materiales biológicos por los investigadores occidentales debido fundamentalmente a su complejidad (Johnson y Hassler, 1968; Chen y Johnson, 1969; Husain y col., 1973; Rossen y Hayakawa, 1976). La principal desventaja del modelo de Luikov (1966) radica en la dificultad de evaluar los distintos parámetros que resultan de considerar diferentes mecanismos de transporte.

Finalmente citaremos el modelo multimecanístico de Krischer(1963), el cual supone que durante el secado el agua migra por capilaridad y por gradientes de presión. Este modelo fue mejorado por Berger y Pei(1973) quienes consideraron que la migración en fase líquida también podía deberse a gradientes de concentración. Estos autores relacionaron las variables humedad, presión de vapor y temperatura usando la ecuación de Clausius-Clapeyron y la isoterma de sorción. El modelo de Krischer(1963) ha sido aplicado por Görling(1958) para describir el secado de alimentos de alto contenido de humedad. Un modelo tendiente a describir el secado de sólidos en un amplio rango de contenido de humedad ha sido recientemente desarrollado por Chen y Pei(1989). El mismo contempla la migración de agua libre por capilaridad, el movimiento del agua ligada y flujo en fase vapor.

Cabe destacar que los distintos modelos descritos resultan útiles dentro de ciertos rangos de humedad del sólido. La razón de esto radica en que la migración de agua es producida por diferentes mecanismos,

cada uno de los cuales prevalece bajo diferentes condiciones. En otras palabras, el contenido de humedad, la temperatura y las propiedades higroscópicas del sólido afectan la contribución de cada mecanismo y consecuentemente la velocidad de secado.

IV-Objetivos

Con el propósito de estudiar la cinética de secado de maíz en corriente de aire, se llevaron a cabo las siguientes determinaciones experimentales:

- a - Obtención de los valores de equilibrio correspondientes a las isotermas de desorción del grano entero, grano sin pericarpio (descascarado) y pericarpio, dentro del rango de temperaturas en que se realizó el secado del grano.
- b - Obtención de las curvas de secado del grano de maíz en corriente de aire cubriéndose el rango de temperaturas comprendido entre 40°C y 70°C . Cabe aclarar que estos ensayos se realizaron tanto para grano entero como para grano descascarado.
- c - Determinación de las curvas de cinética de calentamiento del grano durante el secado del mismo a 50°C y 70°C .

Estos resultados experimentales serán utilizados con el propósito de concretar los siguientes objetivos:

- 1 - Determinar las propiedades higroscópicas del grano y sus componentes (pericarpio y endosperma + germen), evaluando el comportamiento sorcional por medio de modelos teóricos y semi-empíricos. Predecir el efecto de temperatura en las propiedades sorcionales del grano de maíz.
- 2 - Calcular el calor isostérico y su variación con el contenido de humedad y la temperatura.
- 3 - Estimar el coeficiente de difusión de agua en el grano utilizando el modelo difusional basado en la ecuación de Fick.
- 4 - Hacer una evaluación crítica de las hipótesis del modelo difusional de Fick, estableciendo las ventajas y limitaciones del mismo.
- 5 - Predecir la evolución de la temperatura del grano durante el secado.

6 - Determinar la influencia del pericarpio en la cinética de secado del grano, como así también formular un modelo para calcular la permeabilidad del mismo.

1-EL GRANO DE MAIZ

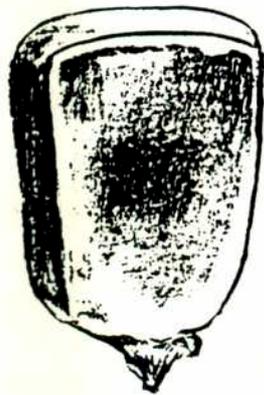
El grano de maíz es un fruto compuesto por un pericarpio que encierra una única semilla. Este tipo de fruto, en el cual el pericarpio no se abre para liberar la semilla es característico de los cereales y se conoce como cariopse. Los granos están dispuestos en una espiga o mazorca, a la cual se unen a través de un apéndice inferior (tip-cap), el cual a menudo se pierde durante el desgranado mecánico. El tamaño y la forma de los granos en la mazorca depende de la posición del grano en la misma. Así, por ejemplo, los granos de los extremos son redondeados mientras que los restantes son más o menos planos tal como se muestra en la Figura 1.1. Este hecho se debe a las diferencias de presiones que soportan los granos durante el desarrollo según sea su posición en la mazorca.

1.1-ESTRUCTURA Y COMPOSICION

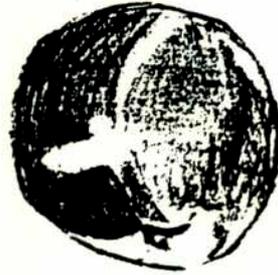
En el grano de maíz existen tres partes bien diferenciadas: pericarpio, endosperma y germen (ver Figura 1.2.a). El principal componente es el endosperma (80%-85% en peso) seguido por el germen (10%-15%) y finalmente el pericarpio (5%-6%). Cabe destacar, de acuerdo con Newber (1981), que la estructura física del grano es prácticamente independiente del contenido de humedad. El pericarpio que recubre el grano está formado por un conjunto de capas discontinuas adheridas unas a otras más o menos firmemente. Se distinguen 4 capas las cuales se muestran en la Figura 1.2.b epidermis, mesocarpio y las capas de células transversales y tubulares. La superficie externa de la epidermis está cutinizada dado que está impregnada con ceras, lo cual la hace bastante impermeable al agua. De hecho la función de esta cutícula es evitar la pérdida de humedad durante el desarrollo del grano. El mesocarpio está compuesto por células más o menos elongadas de pared gruesa (fibrosas) que forman una estructura compacta prácticamente sin espacios intercelulares. Por el contrario las capas internas de células transversales y tubulares exhiben numerosos espacios intercelulares debido a que las células contactan parcialmente

entre sí. Debido a estas características se genera entre el mesocarpio y las capas internas del pericarpio una línea de debilitamiento a lo largo de la cual se separa fácilmente el pericarpio de la semilla. Este desprendimiento se ve favorecido por absorción de agua, dado que la misma agranda los espacios intercelulares debilitando la unión entre el mesocarpio y las capas internas del pericarpio. Por otra parte, dado que la epidermis y el mesocarpio constituyen un tejido compacto y resistente el pericarpio se desprende en grandes pedazos casi sin romperse. El pericarpio se continúa hacia la base del grano donde desaparece la epidermis y encontramos el punto de unión con el marlo. Si se desprende la tip-cap aparece un disco oscuro (hilar layer) que representa el cierre del sistema conductor que brinda nutrientes para el desarrollo de la semilla. El espesor del pericarpio es variable siendo más grueso en la base del grano que en las regiones central y superior, alcanzando su menor espesor sobre el germen.

El endosperma, en contraste con el pericarpio, es un tejido continuo en el cual podemos diferenciar una zona externa formada por células que contienen proteínas y aceite, la cual se conoce con el nombre de aleurona. El resto del tejido, conocido como endosperma amiláceo, contiene preponderantemente almidón y muy poca proteína. Dentro del endosperma amiláceo se distinguen además dos regiones, una externa cercana a la aleurona de consistencia dura donde hay cierta cantidad de proteínas (endosperma duro) y otra interna rica en almidón conocida como endosperma harinoso. Finalmente, el germen está compuesto por el embrión y el escutelo; este órgano contiene enzimas que son capaces de degradar las sustancias almacenadas en el endosperma, las cuales servirán como nutrientes del embrión durante la germinación. El germen contiene poco almidón pero es rico en aceite y proteínas.

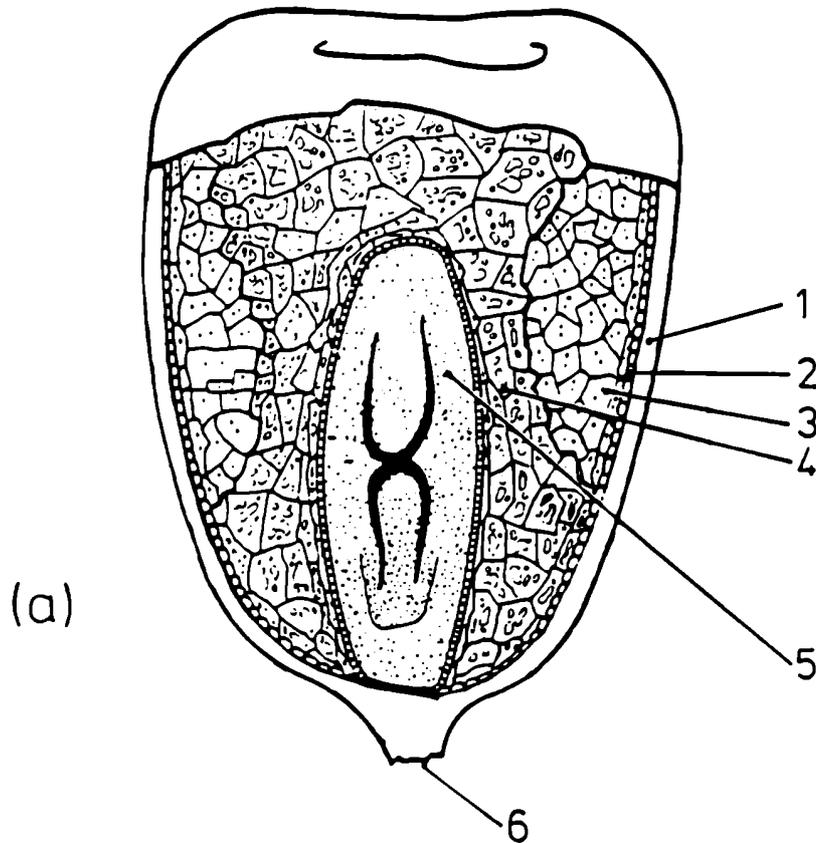


a)



b)

Figura 1.1: Grano de maíz: geometría característica
a) grano plano
b) grano esférico



1. Pericarpio
2. Aleurona
3. Endosperma duro
4. Endosperma harinoso
5. Germen
6. Apéndice inferior (tip-cap)

7. Cutícula
8. Epidermis
9. Mesocarpio
10. Células transversales
11. Células tubulares
12. Envoltura de la semilla

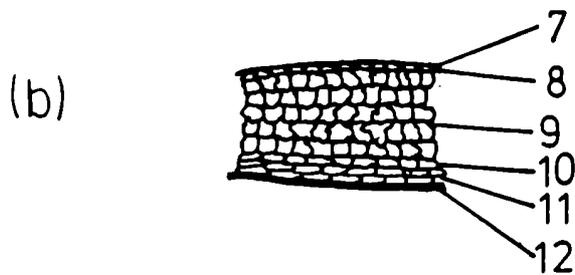


Figura 1.2 : a) - Sección transversal del grano de maíz
 b) - Sección transversal del pericarpio

1.2-MATERIAL UTILIZADO

El maíz utilizado en las experiencias, perteneciente a la variedad DEKALB 3F.21, fue provisto por la estación experimental "9 de Julio". El grano se cosechó con un contenido de humedad de aproximadamente 20% en base seca recibiendo en forma de espigas. Dichas espigas se desgranaron manualmente almacenándose el grano en bolsas CRIO-VAC a -25°C hasta su empleo.

1.2.1-Dimensiones características del grano

Con el fin de obtener muestras de tamaño y forma lo más uniforme posible, los granos fueron tamizados en mallas metálicas de orificios perforados, separándose la fracción retenida entre mallas de 7.5 y 8 mm. De esta fracción fueron separadas manualmente dos fracciones de granos, los cuales diferían notablemente en su forma; una constituida por granos con superficies planas (grano plano) y otra de granos más redondeados o esféricos. Muestras de aproximadamente 50 granos, tanto planos como esféricos, se usaron para medir mediante calibre (± 0.05 mm) el espesor y el ancho máximos de cada grano. Cabe destacar que en la determinación de la longitud máxima del grano no se incluyó la tip-cap. Para los granos planos los valores medios fueron: longitud(l_1)=10.8mm, ancho(l_2)=8.6mm y espesor(l_3)=4.2mm mientras que para los esféricos estas dimensiones resultaron 7.8, 7.3 y 5.9mm, respectivamente.

Se realizaron, además, una serie de ensayos para determinar el volumen de ambos tipos de grano. Para ello se pesaron muestras de ambos lotes, de aproximadamente 10 g cada una en aire y sumergiendo los granos en clorobenceno. A partir de estas mediciones y aplicando el principio de Arquímedes se calculó el volumen medio de cada lote y a partir de éste el radio de la esfera equivalente, siendo dichos valores 3.4 mm y 3.6 mm para los granos esféricos y planos, respectivamente. Cabe mencionar que los datos consignados corresponden a los granos con el contenido de humedad de cosecha.

1.2.2-Acondicionamiento y preparación de las muestras

Dado que en el transcurso de este trabajo se realizaron experiencias con granos desprovistos de pericarpio (descascarados) se procedió a implementar un método para descascarado de granos. Este se hizo en forma manual teniendo especial cuidado en no dañar al grano. Para ello fue necesario sumergir a los granos en agua fría durante un minuto, dado que sin la inmersión previa se hacía prácticamente imposible. Cabe destacar que la inmersión en agua de los granos no modificó la humedad inicial de los mismos dado, por un lado, el breve tiempo de inmersión y además la baja permeabilidad al agua de la epidermis cutinizada. Además, según lo dicho en el punto 1.1, la inmersión en agua provoca el debilitamiento de las paredes de las células internas del pericarpio, favoreciendo la separación del mismo. El espesor del pericarpio así extraído se midió con un micrómetro cuya precisión era de $0.5 \mu\text{m}$, resultando el promedio de 50 determinaciones igual a 0.12 mm . La densidad de este tejido se determinó por picnometría usando silicona 704 como solvente; el valor de la misma fue en promedio de 1.30 g/cm^3 .

1.3-DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Si bien existen en la bibliografía diversos métodos para determinar el contenido de humedad de los cereales se eligió, dada su sencillez y disponibilidad de equipo, el secado en estufa. Un inconveniente de este método es que suelen utilizarse altas temperaturas, lo cual puede ocasionar la descomposición del material. De hecho se ha comprobado que el secado de maíz a 120 °C en estufa de convección forzada (CF) provocaba un intenso pardeamiento del grano. Pollio y col.(1987) han presentado una reseña de los métodos propuestos en bibliografía para la determinación de humedad en maíz; un resumen de los mismos se muestra en la siguiente tabla :

Tabla 1.1 : Métodos de determinación de masa seca propuestos en bibliografía

Método	T (°C)	Tiempo (hs)	Estado del grano	Cantidad de muestra (g)
A.A.C.C (1)	130	72	entero	15
A.F.N.O.R (2)	130	38	entero	25-40
A.O.A.C (3)	130	1	molido	2
A.S.A.E (4)	103	72	entero	15
J.N.G (5)	103	72	entero	10

Referencias :

- (1) : American Association of Cereal Chemistry
- (2) : Association Française de Normalisation
- (3) : Association of Official Analytical Chemist
- (4) : American Society of Agricultural Eng.
- (5) : Junta Nacional de Granos

Puede verse que casi todos los métodos de determinación de masa seca parten de grano entero. El uso de grano molido es poco aconsejable ya que tal como lo indicara Mattheus (1962) suele introducir error en la determinación de masa seca, como consecuencia del calentamiento del

material durante la molienda. Esto, claro está, conduce a alteraciones en el contenido de humedad de la muestra. Dado que no hay un único criterio para determinar el contenido de humedad de los granos, en este trabajo se optó por una modificación del método propuesto por la J.N.G., el cual pasaremos a describir a continuación.

1.3.1-Descripción del método

Los ensayos de masa seca se realizaron en una estufa de CF marca Memmert modelo VL 30-800093. Las variaciones de peso de las muestras se midieron en una balanza analítica marca Mettler H-72 con una precisión de ± 0.1 mg. Para estas determinaciones las muestras se colocaron en envases de aluminio. Previo a cada pesada, los recipientes una vez retirados de la estufa, se mantuvieron en desecador con perclorato de magnesio durante varios minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron a 100°C con muestras de grano entero de aproximadamente 10 g. Se siguió la evolución del peso de las muestras, encontrándose que prácticamente al cabo de cinco días se alcanza la constancia de peso tal como se ve en la Figura 1.3. De estos ensayos se concluye que el tiempo indicado por la J.N.G. dista mucho de ser el que corresponde a constancia de peso. Por otro lado, uno de los inconvenientes de los métodos que adoptan un tiempo fijo como criterio de masa seca, es que dependen del contenido de humedad inicial del grano (es por esta razón que suelen estar estandarizados para la humedad de cosecha del grano). El hecho de tener que determinar la humedad de granos con distinto contenido de humedad inicial, hace que los métodos estandar sean poco precisos. Es por esta razón que se optó en este trabajo por usar un método basado en la constancia de peso. Dado que dicha constancia se alcanzó a los cinco días de tratamiento, se adoptó dicho período y una temperatura de 100°C como método de determinación de masa seca. Con similar criterio, la determinación de la humedad del pericarpio se hizo a 100°C y durante 48 hs en estufa de tiro forzado.

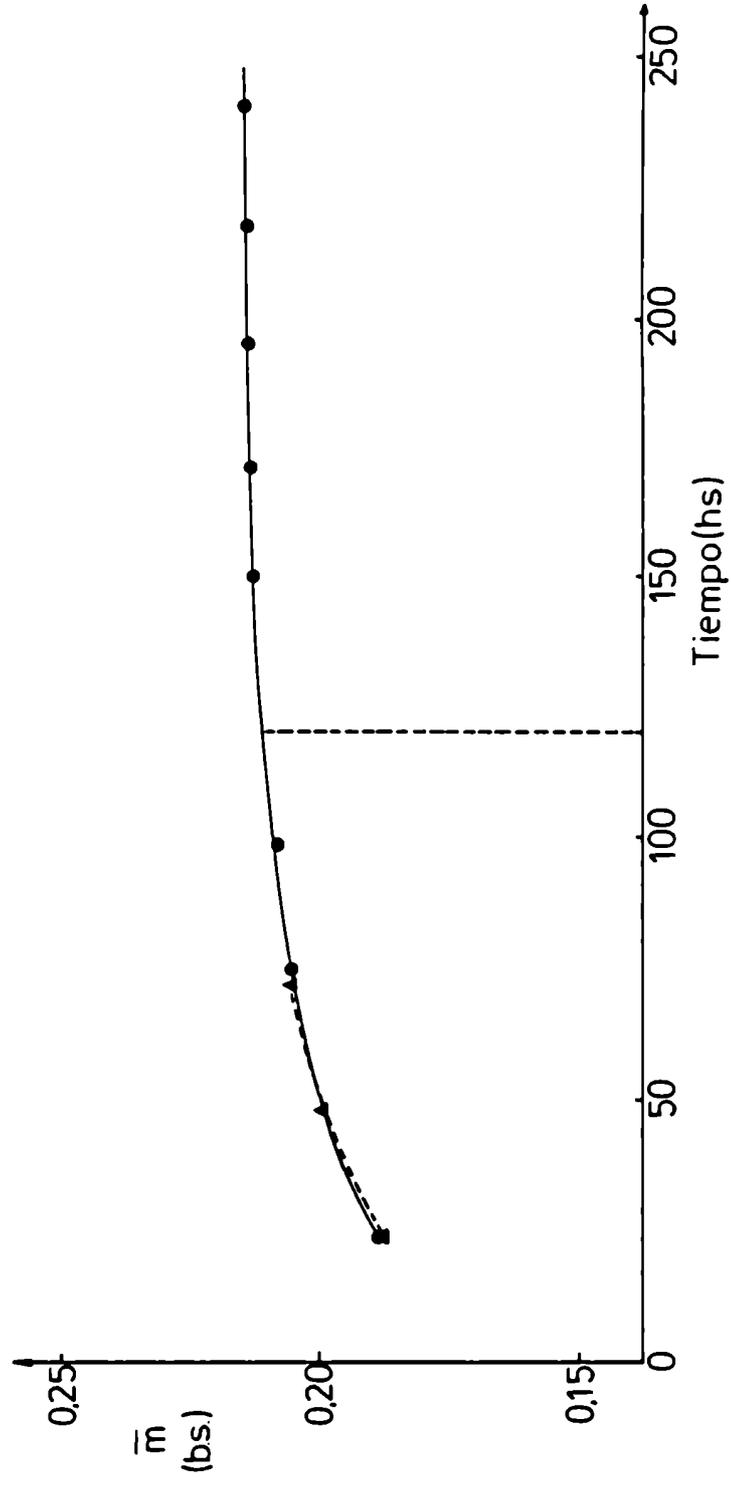


Figura 1.3: Variación de la humedad del grano según el tiempo de determinación de masa seca

● (promedio de tres muestras)

▲ (promedio de diez muestras)

2-DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE DESORCION

2.1-PARTE EXPERIMENTAL

Con el fin de obtener las isotermas de desorción en un amplio rango de actividades fue necesario rehumectar los granos previamente. La rehumectación de los mismos se llevó a cabo con vapor de agua y a temperatura de aproximadamente 5 °C. Para ello las muestras se colocaron en un desecador al vacío con agua pura en el fondo del mismo para suministrar una atmósfera saturada en vapor de agua. El contenido de humedad alcanzado por los granos en estas condiciones fue del 25% (b.s.) no observándose crecimiento de hongos durante el tiempo en que duró la rehumectación.

La metodología usada para medir las isotermas de sorción de un dado material ha sido ampliamente discutida en la bibliografía (Karel, 1974; Labuza, 1968), por lo cual no será analizada aquí.

A continuación se describen los dos métodos más utilizados. Uno de ellos, conocido como gravimétrico, consiste en determinar el contenido de humedad que el sólido alcanza en presencia de soluciones salinas saturadas que suministran una actividad de agua conocida y constante a una dada temperatura. El otro método se basa en medir la actividad acuosa de un sólido a un dado contenido de humedad (métodos higrométricos, manométricos, etc.). En este trabajo por razones de factibilidad y simplicidad ha sido utilizado el método gravimétrico.

Las isotermas de desorción del grano entero, del grano descascarado y del pericarpio fueron determinadas a 40 °C, 50 °C y 60 °C cubriéndose un rango de actividad acuosa entre 0.04-0.81. Se determinó también la isoterma del grano entero a 70 °C, para actividades de agua menores que 0.50. Para ello se usaron muestras de 3-4 g de grano entero y descascarado y de 2 g para el pericarpio. Las muestras, por triplicado, se colocaron en desecadores, donde la actividad acuosa se mantuvo constante por medio de soluciones salinas saturadas. Los valores de las actividades de agua correspondientes a las soluciones salinas saturadas usadas en este trabajo

fueron obtenidas de bibliografía (Greenspan,1977). Los desecadores fueron luego evacuados con el fin de acelerar la llegada al equilibrio y colocados en estufas con control de temperatura ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$). La llegada al equilibrio se determinó siguiendo la evolución del peso de las muestras en una balanza analítica (± 0.1 mg). Se consideró que las mismas alcanzaban el equilibrio cuando la variación en peso de las muestras entre dos o más pesadas sucesivas era igual o menor a 0.2%, tomándose como intervalo entre pesadas un lapso de aproximadamente una semana.

2.2-RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 2.1 muestra las isotermas de desorción del grano entero a distintas temperaturas. La forma sigmoidea de las curvas (característica común con la de otros cereales) corresponde a isotermas tipo II según la clasificación B.E.T.. Puede apreciarse asimismo que el aumento de la temperatura reduce la higroscopicidad del material. Cada uno de los valores graficados en la Figura 2.1 representa el promedio de tres determinaciones. El error relativo porcentual de los valores de equilibrio está comprendido entre 0.34 y 1.73%.

Las humedades de equilibrio de grano entero se comparan en en la Figura 2.2 con datos obtenidos de bibliografía, pudiendo observarse una gran discrepancia no sólo con los valores obtenidos en este trabajo sino también entre los diferentes autores. Resultados de esta naturaleza son frecuentemente encontrados cuando se trabaja con materiales biológicos. Tal variabilidad puede deberse, según Dietrich (1957), a factores tales como el grado de madurez y variedad del grano, las condiciones de almacenamiento del mismo, como así también los métodos usados en la determinación de las isotermas y del contenido de humedad del grano. En la Tabla 2.1 se da una breve reseña de los métodos usados por los autores citados en la Figura 2.2 a los fines de una mejor comparación entre los mismos. Puede verse en esta tabla que si bien Rodríguez-Arias y col. (1963) no especifican el tipo de grano, las isotermas se obtuvieron en condiciones similares a las de este trabajo, lo cual justificaría la relativamente buena concordancia con los valores obtenidos en este trabajo. Por otra parte, la semejanza entre los datos de equilibrio encontrados por Haynes (1961) y Chung y Pfof (1967) (ver Figura 2.2), a pesar de haber utilizado estos autores distintos métodos higrométricos pero igual criterio para la determinación de masa seca, hace pensar que este último, tiene una gran incidencia en los valores de equilibrio. Puede verse asimismo que cuando se usan diferentes métodos de determinación de masa seca, aún cuando se trate del mismo método para determinar los valores de equilibrio (ver caso de Chung y Pfof respecto de Rodríguez-Arias o este trabajo),

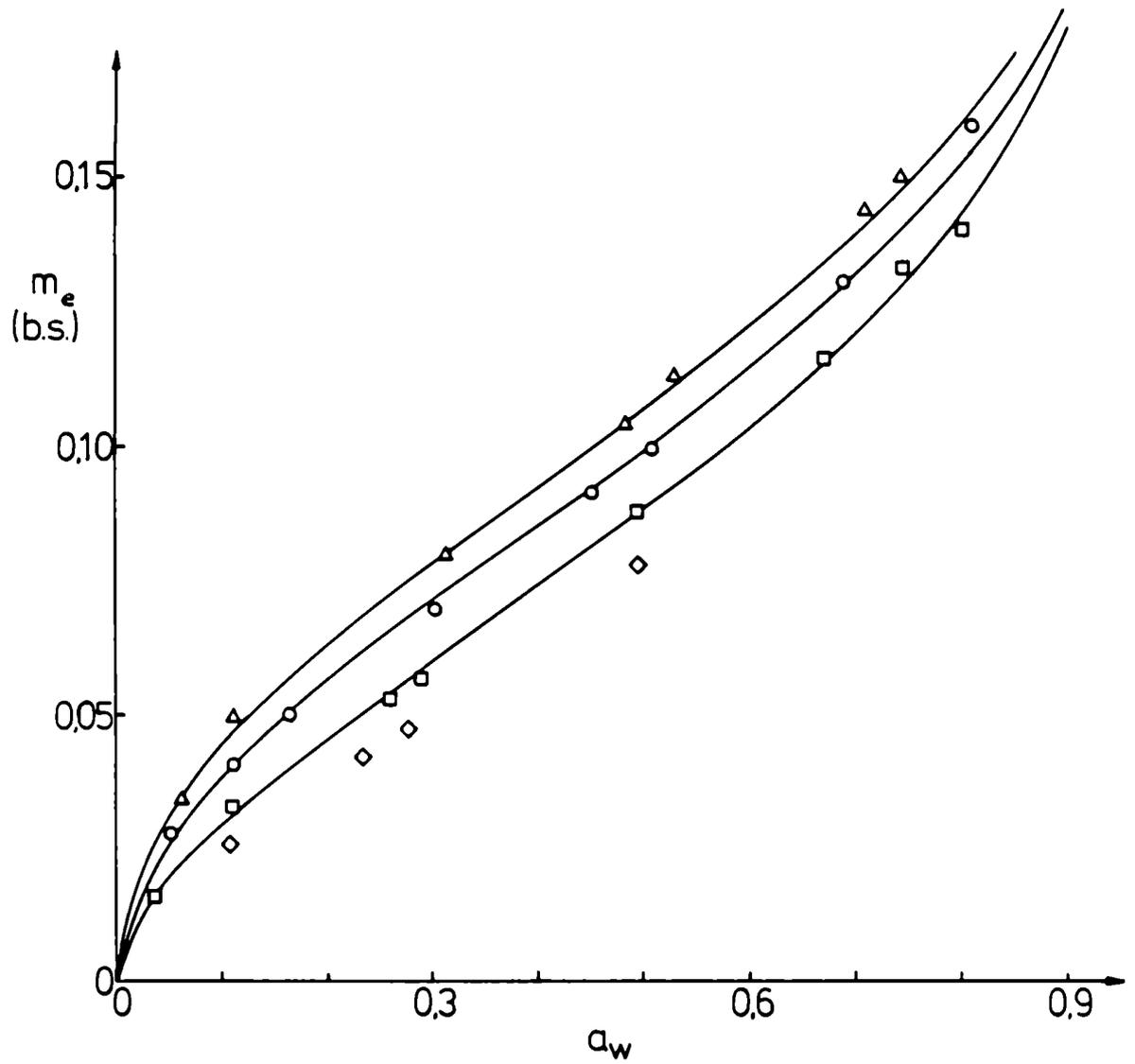


Figura 2.1: Isothermas de desorción del grano entero.
 Datos experimentales: Δ , 40°C; \circ , 50°C; \square , 60°C; \diamond , 70°C
 Ecuación (2.1), —

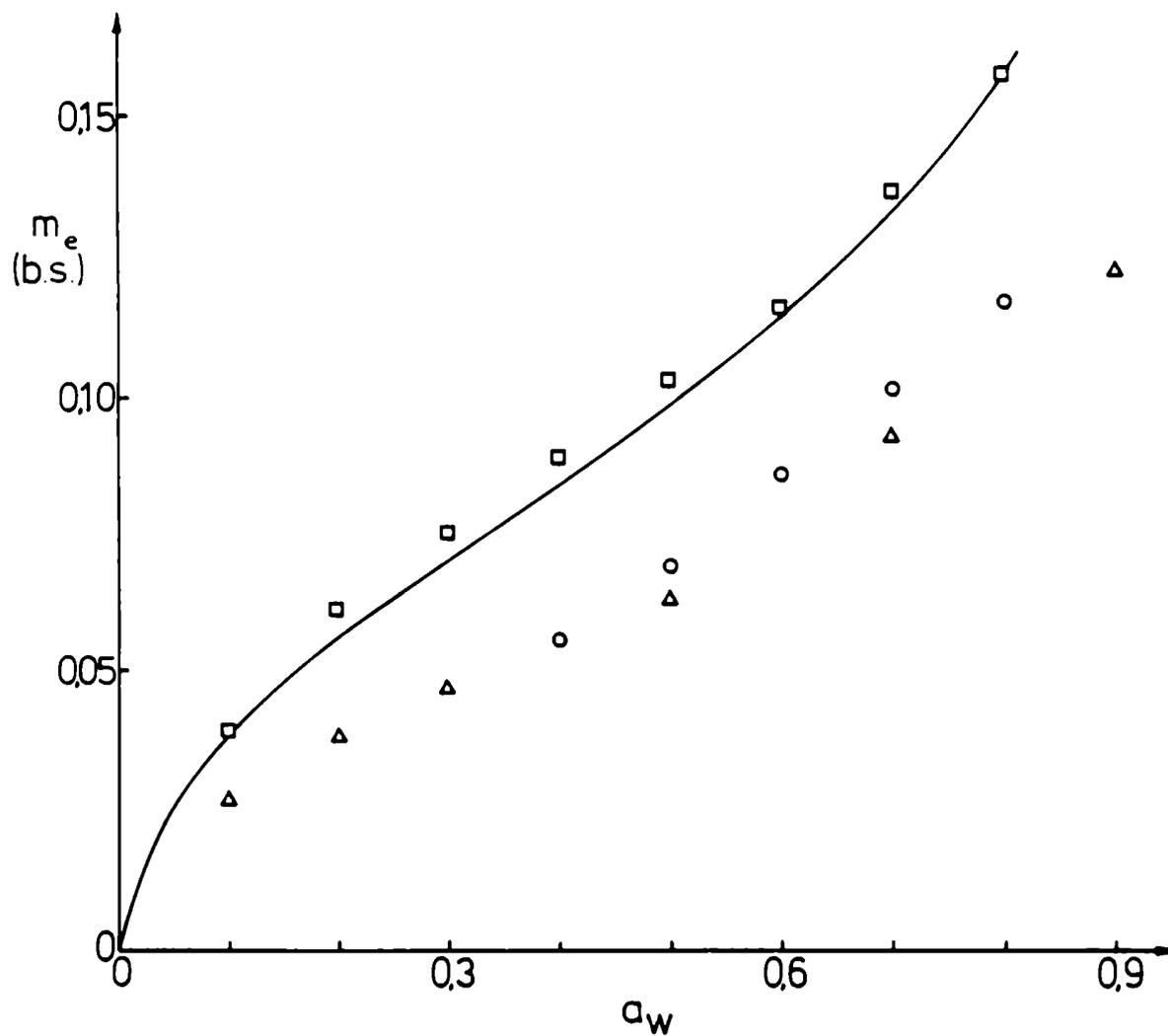


Figura 2.2: Isotherma de desorción de maíz a 50°C y su comparación con bibliografía.

○, Haynes (1961); □, Rodríguez-Arias y col. (1963);

△, Chung y Pfoest (1967); —, este trabajo

Tabla 2.1: Isotermas de desorción de maíz de bibliografía

Autor	Variedad	Pretratamiento	Método de determinación de los valores de equilibrio	Método de determinación de la masa seca
Haynes (1961)	no específica	no específica	manométrico, discontinuo y directo	estufa 130°C, 2 h.
Rodríguez, Arias y col. (1963)	maíz amarillo dentado	almacenamiento a 4.4°C y $m_0 = 25\%$	gravimétrico, discontinuo y estático control de a_w : soluc. salinas saturadas	estufa 100°C, 72-80 h.
Chung y Pfof (1967)	DEKALB 3.1 (maíz dentado)	rehumectado durante 24 hs en atmósfera de $a_w = 1$	gravimétrico, discontinuo y estático control de a_w : soluc. de H_2SO_4	estufa 50°C, 24 h. 130°C, 2 h.
Este trabajo	DEKALB 3F.21 (maíz duro)	almacenamiento a -15°C y $m_0 = 25\%$	gravimétrico, discontinuo y estático control de a_w : soluc. salinas saturadas	estufa 100°C, 5 días

dichos valores pueden diferir significativamente entre sí. Como resultado de estas consideraciones puede concluirse que las discrepancias entre las isotermas publicadas en bibliografía pueden atribuirse, fundamentalmente, a los diferentes métodos de determinación de masa seca.

La comparación entre las isotermas de grano entero y descascarado se muestran en la Figura 2.3a y b. De esta comparación resulta que si se toma como el error de determinación de la humedad de equilibrio un valor medio entre el mayor y menor ($\pm 1.0\%$), las isotermas de uno y otro material resultan prácticamente coincidentes. El hecho de que las propiedades higroscópicas del grano entero y descascarado sean prácticamente las mismas no es de extrañar si se tiene en cuenta que el pericarpio representa tan sólo un 6% del peso total del grano. Dada su baja proporción es de esperar que su contribución a las propiedades sorcionales del grano entero sean poco significativas. Sin embargo, tal como veremos más adelante, el rol del pericarpio en la cinética de secado es de fundamental importancia. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos se decidió tomar como equivalentes las isotermas del grano entero y descascarado.

Las isotermas de desorción del pericarpio y su comparación con las correspondientes al grano entero se muestran también en la Figura 2.3a y b. Puede observarse de las mismas que las propiedades de sorción de ambos materiales difieren significativamente entre sí. La capacidad higroscópica del pericarpio resulta ser sensiblemente menor que la del grano entero, al menos dentro de un amplio rango de a_w . Resultados análogos fueron encontrados por Chung y Pfoest (1967), quienes encontraron que las isotermas de los componentes del grano de maíz siguen el siguiente orden decreciente: endosperma, grano entero, pericarpio, germen y glúten. En cuanto a los resultados obtenidos aquí podemos decir que la diferencia entre las isotermas del grano entero y pericarpio revela la diferencia en composición de ambos materiales, tal como se comentó en la Sección 1.1.. En tanto que en el grano entero la capacidad higroscópica está fundamentalmente dada por el endosperma (85% en peso y rico en almidón), el pericarpio tiene entre sus componentes sustancias céreas que reducen la higroscopicidad del mismo.

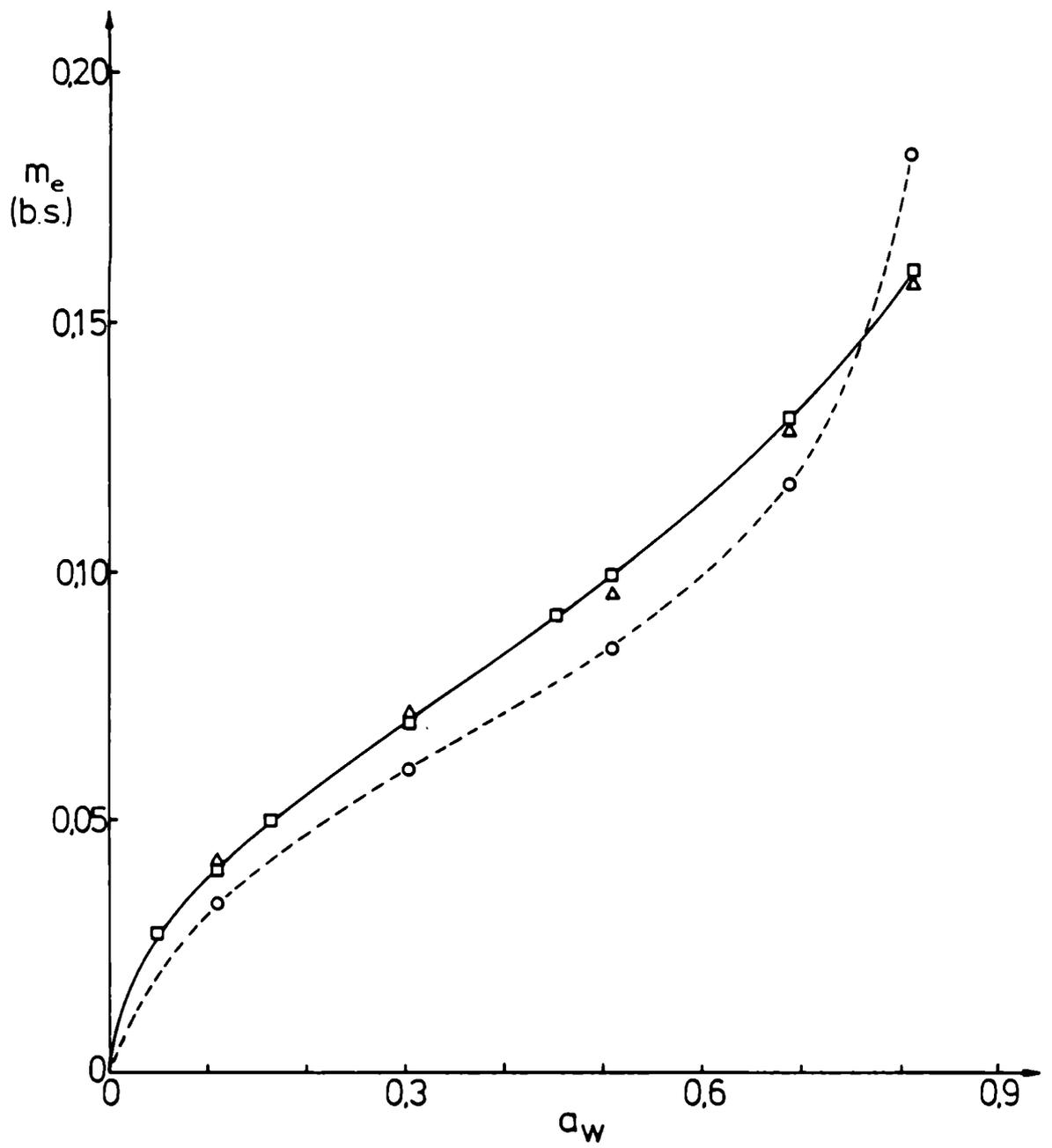


Figura 2.3a: Isothermas de desorción a 50°C de grano entero (□), descascarado (△) y pericarpio (○).

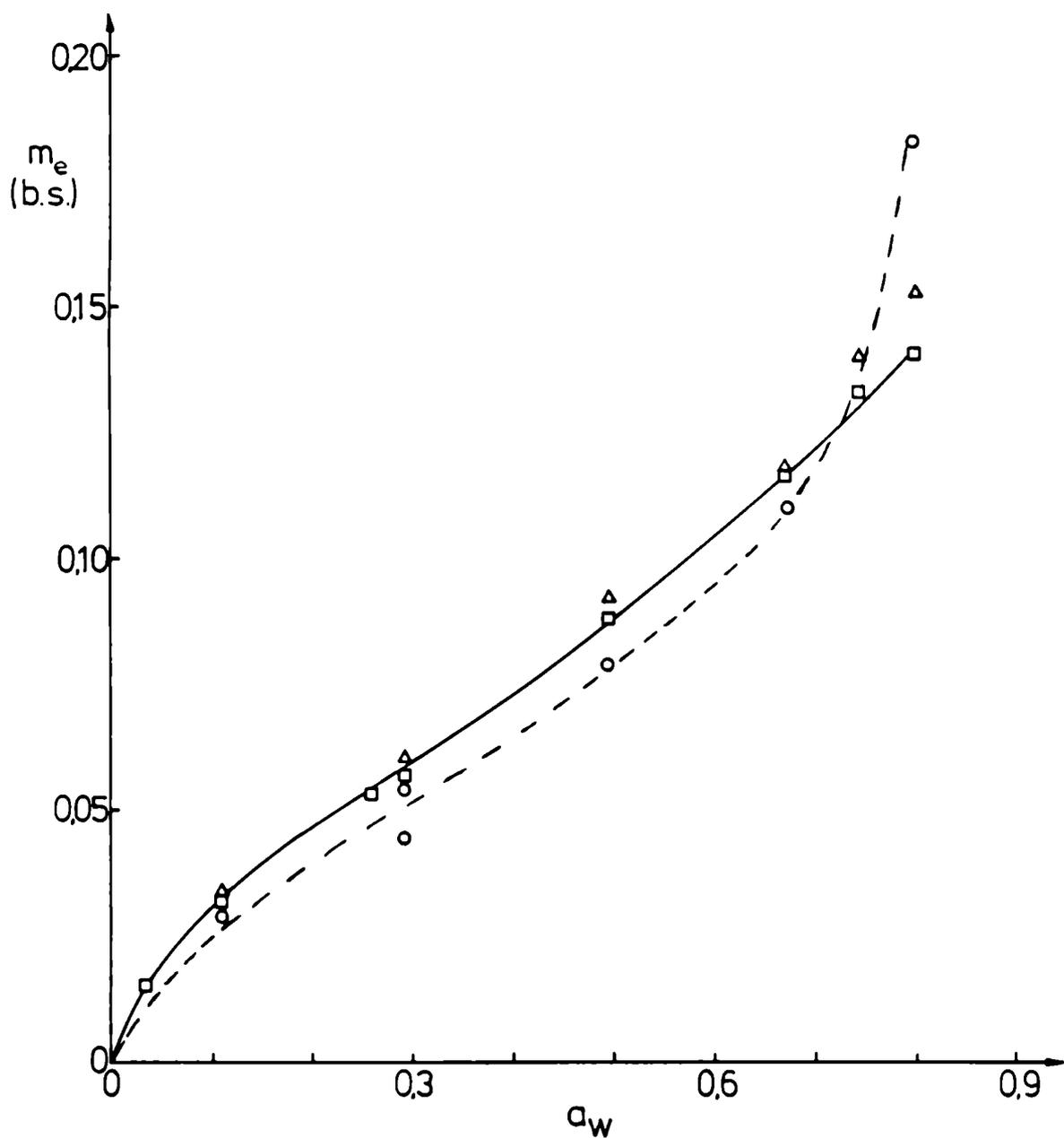


Figura 2.3b: Isotermas de desorción a 60 °C de grano entero (\square), descascarado (Δ) y pericarpio (\circ)

2.2.1-Modelado de las isothermas de desorción

Las isothermas del grano entero y del pericarpio fueron analizadas en base a los modelos que se describen a continuación. Henderson (1952) ha postulado un modelo semi-empírico basándose en la ecuación de adsorción de Gibbs. La ecuación biparamétrica es la siguiente:

$$1 - a_w = \exp(-A m_e^B) \quad (2.1)$$

Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada en bibliografía para modelar las isothermas de sorción de diversos cereales (Henderson, 1952; Pichler, 1956; Boquet y col., 1978; Aguerre, 1984).

Halsey (1948) ha desarrollado un modelo para la sorción en multicapa que considera la existencia de interacción lateral de las moléculas adsorbidas. La versión simplificada de la ecuación de Halsey, utilizada por Iglesias y Chirife (1976 a) para describir el comportamiento sorcional de diversos alimentos es la siguiente:

$$a_w = \exp(-A/m_e^B) \quad (2.2)$$

Esta ecuación ha resultado útil en el área de alimentos dentro del rango $0.1 \leq a_w \leq 0.8$.

La ecuación empírica de Oswin (1946) permite describir isothermas tipo II. Fue usada por Aguerre y col. (1983) para describir isothermas de arroz y tanto Boquet y col. (1978) como Lomauro y col. (1985) han encontrado que es la ecuación que mejor ajusta las isothermas de cereales. La expresión matemática de la ecuación de Oswin es:

$$m_e = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (2.3)$$

Las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) fueron linealizadas y los parámetros A y B se determinaron por regresión de los datos experimentales mediante cuadrados mínimos. Los datos correspondientes a 70 °C no se incluyeron en este análisis dado el estrecho rango de a_w en el que fueron determinados. Las Tablas 2.2 y 2.3 muestran los valores de los parámetros A y B para cada modelo y temperatura, tanto para grano entero como pericarpio. En dichas tablas se han incluido también los valores de la desviación media relativa porcentual (DMR%), definida por la siguiente expresión:

$$DMR \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|m_{e_i} - \hat{m}_{e_i}|}{m_{e_i}} \quad (2.4)$$

siendo m_{e_i} y \hat{m}_{e_i} los valores experimentales y predichos, respectivamente. Este criterio estadístico ha sido usado por Boquet y col. (1978) y permite evaluar la bondad del ajuste obtenido. Para el cálculo del mismo, los valores de las humedades de equilibrio predichas se obtuvieron a partir de las ecuaciones mencionadas y de los valores de A y B dados en las Tablas 2.2 y 2.3. Como criterio de buen ajuste se utilizó el recomendado por Lomauro y col.(1985), quienes han sugerido para el mismo un valor de $DMR\% \leq 6\%$. De acuerdo con este criterio puede verse de la Tabla 2.2 que para el grano entero las ecuaciones de Henderson y Oswin son las que mejor correlacionan los datos de equilibrio. Resultados similares fueron encontrados por Aguerre (1984) al describir las isotermas de grano entero de arroz con las ecuaciones mencionadas. En la Figura 2.1, a los fines de una mejor visualización del ajuste obtenido, se comparan las isotermas experimentales y predichas mediante la ecuación de Henderson.

Finalmente, podemos ver de la Tabla 2.3 que en el caso del pericarpio la ecuación de Halsey es la que mejor modela los datos de equilibrio. La versatilidad de este modelo para describir las isotermas de distintos alimentos fue señalada por Boquet y col.(1978), si bien en este trabajo no resultó la más adecuada para predecir las isotermas de grano entero.

Tabla 2.2: Ajuste de las isotermas de grano entero

Ecuación	T(°C)	A	B	DMR %
Henderson ec. (2.1)	40	77.86	2.11	2.98
	50	68.54	1.99	1.74
	60	45.41	1.72	2.14
Halsey ec. (2.2)	40	0.0175	1.57	7.22
	50	0.0141	1.60	10.74
	60	0.0220	1.32	16.71
Oswin ec. (2.3)	40	0.1027	0.38	1.89
	50	0.0946	0.40	2.95
	60	0.0820	0.47	6.48

Tabla 2.3: Ajuste de las isotermas del pericarpio

Ecuación	T(°C)	A	B	DMR %
Henderson ec. (2.1)	50	35.67	1.65	8.57
	60	25.39	1.46	12.43
Halsey ec. (2.2)	50	0.0178	1.45	4.83
	60	0.0264	1.25	3.43
Oswin ec. (2.3)	50	0.0866	0.46	4.27
	60	0.0797	0.53	6.98

2.2.2-Efecto de la temperatura

El objeto de este análisis es presentar un modelo que permita correlacionar los datos de equilibrio a distintas temperaturas. La bibliografía referente al tema abunda en ecuaciones más o menos empíricas con diferente número de parámetros. Así por ejemplo, Chung y Pfof (1967) propusieron la siguiente ecuación de 4 parámetros para describir el efecto de la temperatura en las isothermas del maíz y sus componentes:

$$a_w = \exp(K_1 T^{K_2} \exp(K_3 T^{K_4} m_e 100)) \quad (2.5)$$

Los parámetros de esta ecuación se determinaron mediante el método Marquardt de regresión no lineal (ver Apéndice A), el cual minimiza las diferencias relativas entre los valores predichos y experimentales. La comparación entre isothermas experimentales y predichas se muestra en la Figura 2.4. Si bien el grado de ajuste resulta satisfactorio, un inconveniente de este modelo es claramente el gran número de parámetros involucrados.

Un modelo más simple desde el punto de vista matemático fue propuesto por Aguerre y col. (1986), para modelar el efecto de la temperatura en las isothermas de sorción (ad/desorción). Basándose en el efecto de compensación entalpía-entropía, Aguerre y col. (1986) han obtenido una ecuación que describe el efecto de la temperatura sobre las isothermas de sorción de agua en alimentos. Dicha ecuación es de la forma:

$$\Psi_T \ln a_w = \phi(m) \quad (2.6)$$

dónde $\Psi_T^{-1} = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T}\right)$

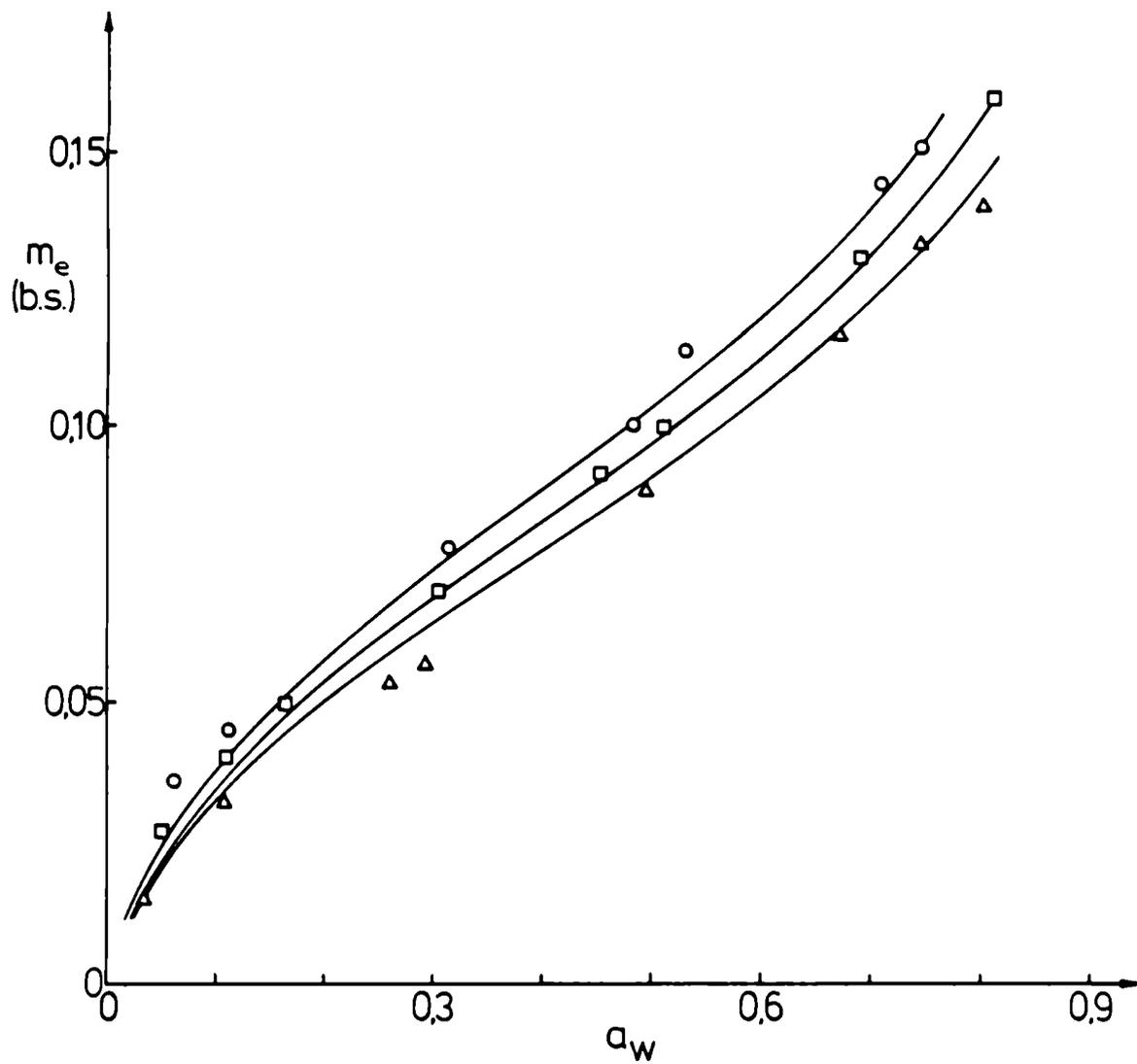


Figura 2.4: Ajuste de las humedades de equilibrio a 40°C (O), 50°C (□) y 60°C (Δ) mediante la ecuación 2.5 (—).

El término Ψ_T tiene en cuenta el efecto de la temperatura en los valores de equilibrio, siendo T_β una constante con dimensión de temperatura absoluta. El valor de T_β fue determinado por dichos autores a partir de datos de equilibrio sorcional de diversos productos naturales. La función $\phi(m)$ representa la funcionalidad de la isoterma con el contenido de humedad. Una característica interesante de esta ecuación es que la misma puede aceptar distintos tipos de funcionalidades con el contenido de humedad, sin que esto modifique la funcionalidad explícita con la temperatura, la cual está dada por el parámetro Ψ_T .

Con el fin de determinar para este trabajo la funcionalidad con el contenido de humedad más adecuada, se postularon diversas expresiones matemáticas para $\phi(m)$ encontrándose finalmente la siguiente expresión como la más satisfactoria:

$$\phi(m) = K_1 K_2^{m_e} \quad (2.7)$$

Reemplazando la expresión de $\phi(m)$ en la ecuación (2.6) la expresión que resulta es la siguiente:

$$\Psi_T \ln a_w = K_1 K_2^{m_e} \quad (2.8)$$

Vale la pena destacar que la ecuación (2.8) es similar a la isoterma obtenida por Bradley (1936), particularmente si T_β es mucho mayor que T . Los parámetros K_1 y K_2 se evaluaron por regresión no lineal a partir de los datos de equilibrio a distintas temperaturas. Como una primera estimación de T_β se usó el valor obtenido por Aguerre y col. (1986), si bien este valor fue ligeramente modificado en función de un mejor ajuste de los valores experimentales. La comparación entre los valores predichos y experimentales se muestra en la Figura 2.5, observándose que la ecuación (2.8) predice satisfactoriamente el efecto de la temperatura en los valores de equilibrio. Claramente, la ecuación (2.8) resultó más conveniente que la propuesta por Chung y Pfof (1967) no

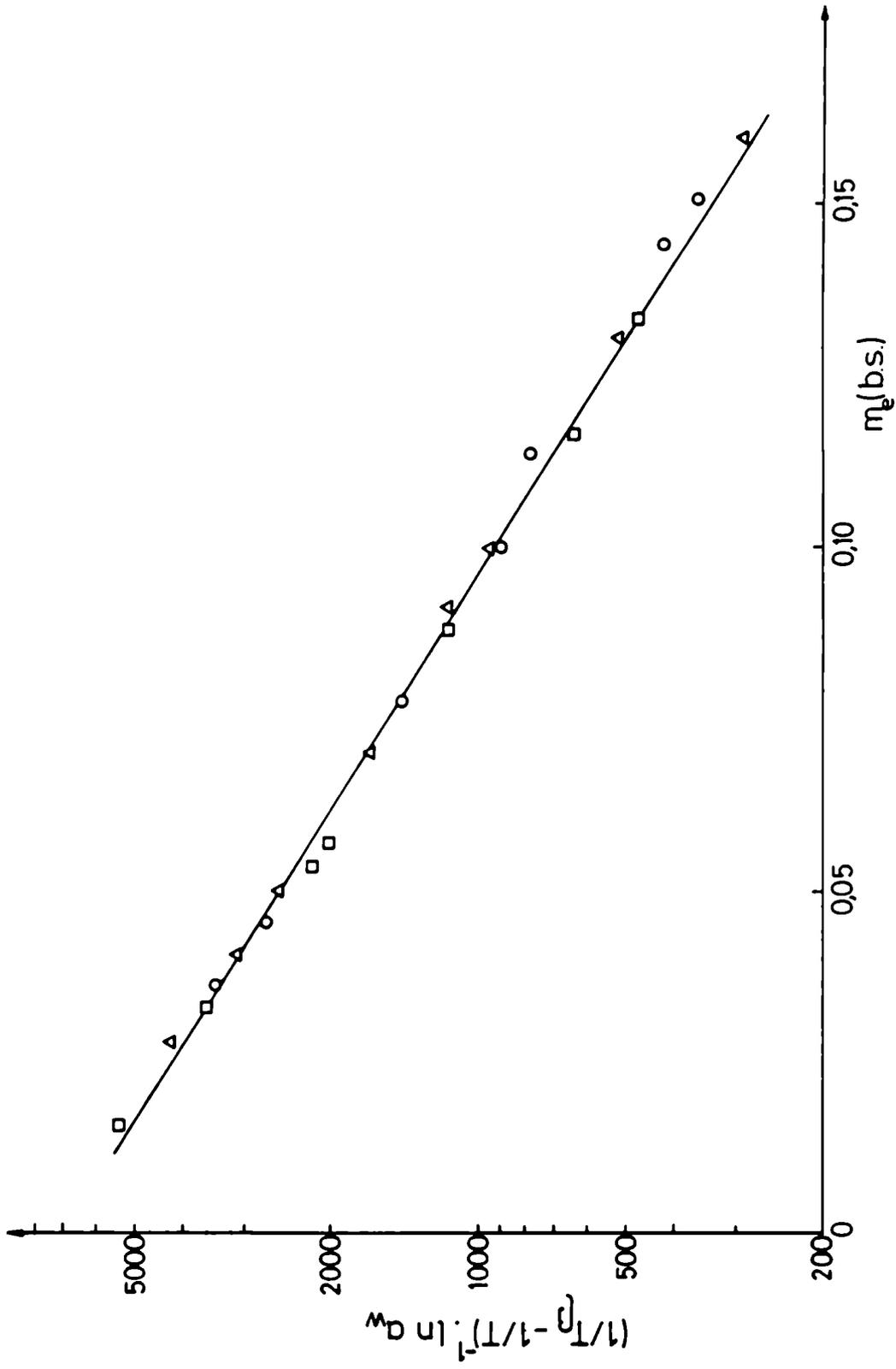


Figura 2.5: Ajuste de las humedades de equilibrio mediante la ecuación 2.8 (—).
○ , 40°C; △ , 50°C; □ , 60°C

sólo por la baja dispersión con que predice los datos de equilibrio, sino también por la simplicidad matemática de la misma.

2.2.3-Aplicación del modelo B.E.T. a los datos de equilibrio

Las isotermas de desorción del grano entero fueron también analizadas en términos de la ecuación B.E.T.. Este modelado tuvo como objeto calcular las humedades de equilibrio correspondientes al valor de monocapa como así también estimar los calores de sorción a esos niveles de humedad. La forma lineal de la ecuación B.E.T. (1938) está dada por la expresión:

$$\frac{a_w}{m_e(1 - a_w)} = \frac{1}{C m_m} + \frac{C - 1}{C m_m} a_w \quad (2.9)$$

El ajuste de los valores de equilibrio mediante la ecuación (2.9), para $a_w < 0.5$ se hizo por regresión lineal. En la Figura 2.6 se comparan los valores experimentales y predichos, para distintas temperaturas de trabajo. En la Tabla 2.4 se dan los valores de humedad de monocapa y de la constante C de B.E.T. a diferentes temperaturas junto con los coeficientes de correlación.

Tabla 2.4: Valores de los parámetros de la ecuación B.E.T.

T (°C)	m_m	C	Rango a_w	r^*
40	0.059	18.68	0.0626 - 0.3160	0.9989
50	0.054	17.93	0.0494 - 0.4544	0.9992
60	0.048	12.28	0.0361 - 0.4966	0.9999
70	0.043	8.60	0.1075 - 0.4970	0.9997

r^* : coeficiente de correlación

Se observa que la humedad de monocapa disminuye con el aumento de la temperatura. Este efecto de la temperatura en la humedad de monocapa ha sido observado también en otros cereales como puede apreciarse en

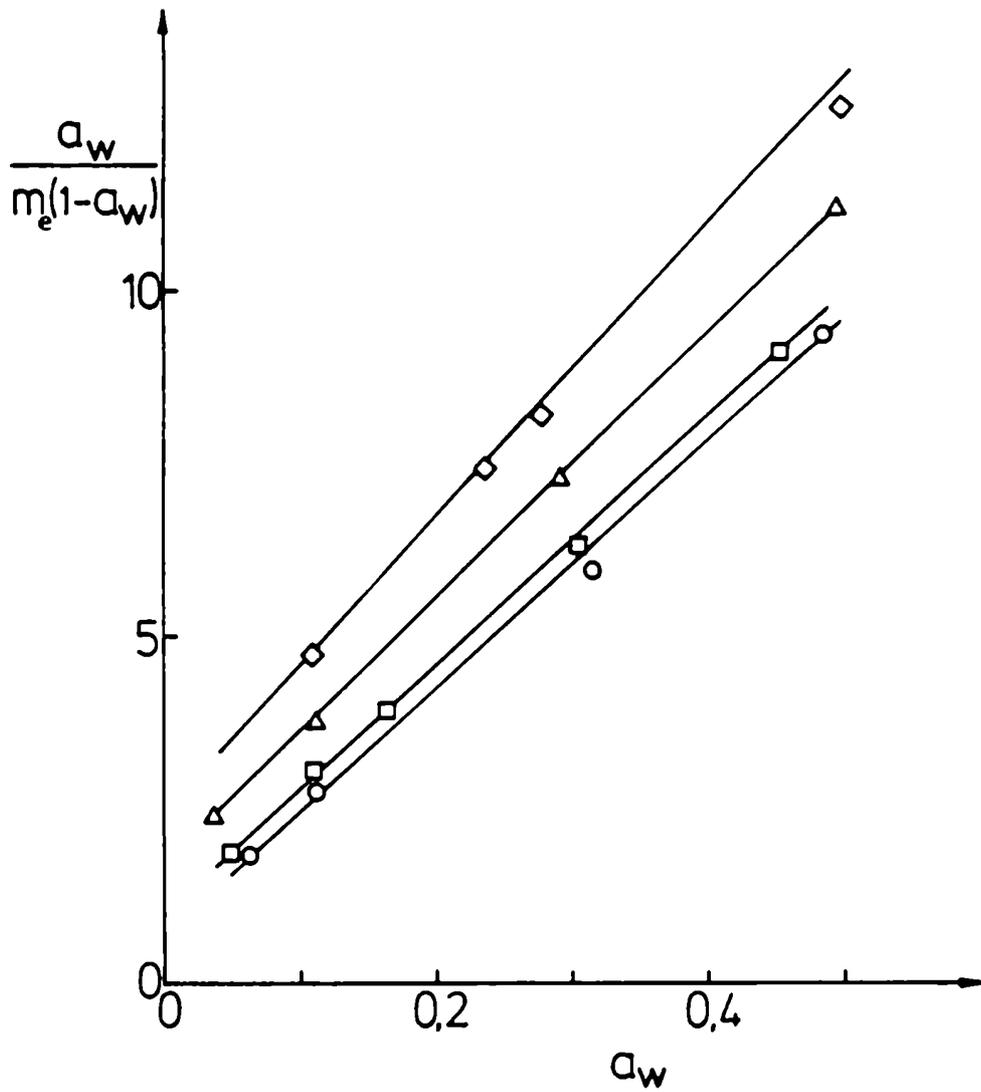


Figura 2.6: Ajuste de las humedades de equilibrio mediante la ecuación B.E.T. (—). ○, 40°C; □, 50°C; △, 60°C; ◇, 70°C.

la Figura 2.7. Según Brunauer, Emmett y Teller (1938) este efecto de la temperatura sobre la humedad de monocapa es consecuencia de la disminución de la densidad de la fase adsorbida. Sin embargo Iglesias y Chirife (1976b) consideraron que si bien esta explicación era válida para la adsorción de gases y vapores en sustancias inorgánicas, no alcanzaba por sí sola a justificar los valores obtenidos durante la adsorción de agua en alimentos. Estos autores sugirieron que la disminución de la humedad de monocapa se debía a una reducción del número total de centros activos provocada por cambios físicos y/o químicos que eran inducidos por la temperatura. Un posible cambio físico-químico en la estructura polimérica del gránulo de almidón que ha sido postulado por Shimazu y Sterling(1961) es la variación del grado de cristalinidad del almidón. Si bien la hipótesis de cambios estructurales inducidos por la temperatura parece ser satisfactoria, es probable que la variación de la humedad de monocapa sea el resultado de otros fenómenos como la capacidad de hinchamiento del material y la heterogeneidad de los sitios de sorción, además del previamente mencionado.

2.2.4-Cálculo del calor de desorción

El calor neto de sorción de la primera capa adsorbida ($E_1 - E_L$) puede determinarse según la teoría B.E.T. a partir de la expresión:

$$C = K \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{R_g T} \right] \quad (2.10)$$

siendo K una constante, la cual suele considerarse en la bibliografía igual a uno. Aguerre y col. (1984) encontraron que K no es constante para los distintos alimentos, encontrando, de acuerdo a resultados de Kemball y Schreiner (1950) que K puede variar desde 10^{-5} a 10. De acuerdo con estos autores la ecuación (2.10) provee una mejor estimación del calor de sorción que el método clásico basado a una única

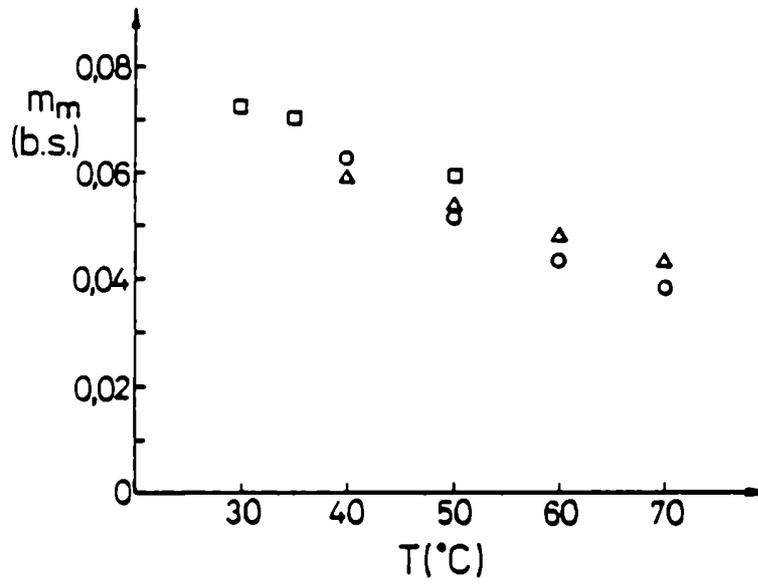


Figura 2.7: Humedad de monocapa y su variación con la temperatura para distintos cereales. \circ , arroz (Aguerre y col, 1984); \square , trigo (Day y Nelson, 1965); \triangle , maíz (este trabajo)

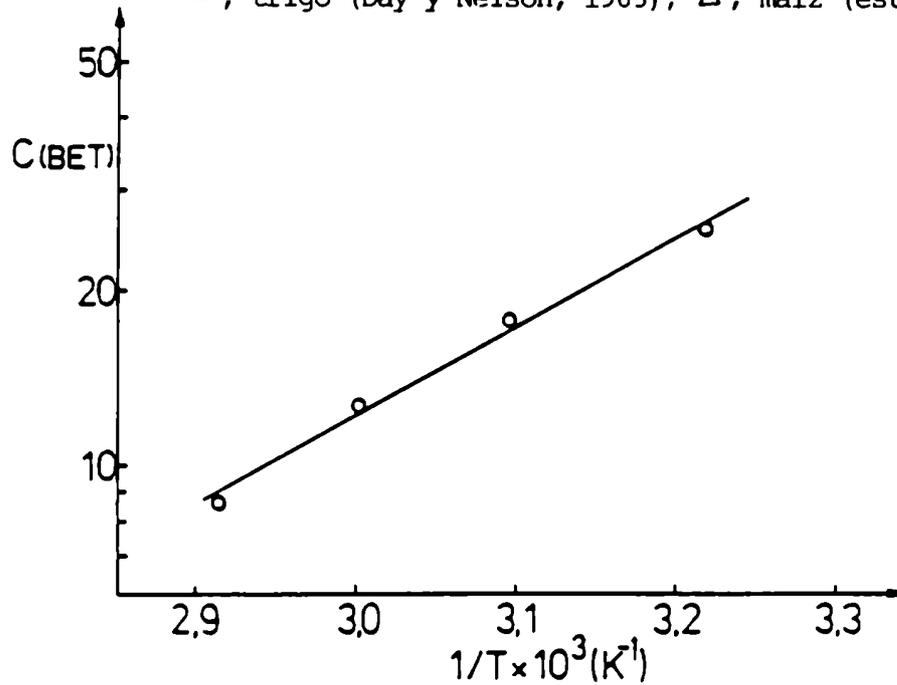


Figura 2.8: Dependencia de la constante de B.E.T. con la temperatura \circ , experimental; —, ecuación (2.10)

isoterma, lo cual es equivalente a suponer $K = 1$ en la ecuación (2.10). El valor de $E_1 - E_L$ fue determinado de la pendiente de la recta $\ln C$ vs $1/T$ obtenida mediante cuadrados mínimos (ver Figura 2.8). En la Tabla 2.5 se dan los valores de $E_1 - E_L$ y K obtenidos mediante la ecuación (2.10), para el grano de maíz y se comparan estos valores con los de otros cereales calculados según la ecuación (2.10).

Tabla 2.5: Calores de sorción de B.E.T.

Cereal	$E_1 - E_L$ (Kcal/mol)	K	$(E_1 - E_L)^* (\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$	Referencias
maíz	5.85	1.43×10^{-3}	2.0	Rodriguez-Arias y col. (1963)
	4.30	2.04×10^{-2}	---	este trabajo
trigo	7.87	7.09×10^{-5}	1.9	Day y Nelson (1965)
arroz	9.02	1.04×10^{-5}	---	Aguerre y col. (1984)

$$(E_1 - E_L)^* = RT \ln C$$

En todos los casos los valores de K resultaron diferentes de la unidad, lo cual hace suponer que el uso de una sola isoterma como método para calcular calores netos de sorción no es conveniente. Tal como puede verse en la Tabla 2.5 dicha aproximación conduce a calores de sorción significativamente menores.

2.2.5-Cálculo del calor isostérico

El calor isostérico y su variación con el contenido de humedad puede calcularse utilizando la ecuación diferencial de Clausius-Clapeyron:

$$\left. \frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right|_m = - \frac{Q_s}{R_g} \quad (2.11)$$

Esta ecuación ha sido ampliamente usada en bibliografía para estimar el calor de sorción de agua en alimentos (Becker y Sallans, 1956; Rodriguez-Arias y col., 1963; Chung y Pfof, 1967; Iglesias y Chirife, 1976c). Para estimar la variación de Q_s con el contenido de humedad se determinaron las pendientes de las curvas $\ln a_w$ vs $1/T$ para distintos contenidos de humedad del grano; la curva resultante se muestra en la Figura 2.9. Puede observarse que el calor de desorción disminuye con el contenido de humedad, siendo del orden del calor de vaporización del agua pura para un contenido de humedad del grano por encima del 18%. Por debajo de este valor se observa que el calor isostérico se incrementa, lo cual resulta de la interacción creciente entre las moléculas de agua y el sustrato. Puede observarse que para muy bajos niveles de humedad, del orden de 4%, el calor isostérico del grano es 1.5 veces el calor de vaporización del agua pura. En la Figura 2.9 se graficó también el valor de $E_1 - E_L$, pudiendo observarse que es comparable con el calor isostérico correspondiente a la humedad de monocapa. Una correspondencia similar fue también encontrada por Suárez y col. (1983) en el caso del grano de arroz. En la Figura 2.9 se comparan además las curvas de calor isostérico de distintos cereales, calculadas mediante la ecuación (2.11), con la obtenida en este trabajo para maíz. Es interesante destacar que cereales típicos como sorgo, arroz y trigo presentan calores isostéricos que son significativamente mayores que los correspondientes al grano de maíz, particularmente para bajos niveles de humedad.

Si bien la ecuación de Clausius-Clapeyron permite, mediante un cálculo sencillo, estimar la variación de Q_s con el contenido de humedad su uso supone considerar que dicho valor es independiente de la temperatura. Con el propósito de evaluar el efecto de esta variable

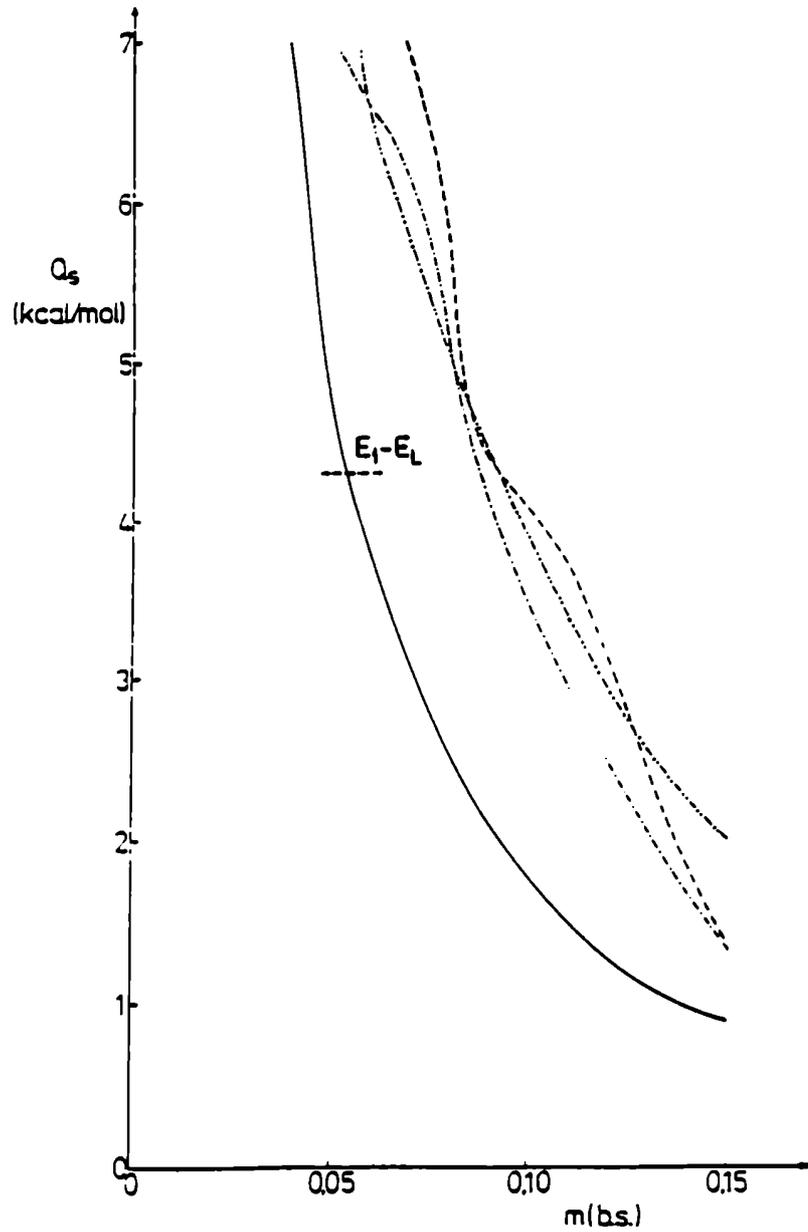


Figura 2.9: Calor isostérico de desorción vs contenido de humedad
----, arroz (Aguerre,1984);-·-·-, sorgo (Rizvi y Benado,
1983-84);-·-·-,trigo (Day y Nelson, 1965);—, maíz
(este trabajo)

en el calor isostérico se decidió usar un método alternativo desarrollado por Othmer (1940). A partir de la ecuación (2.11) Othmer (1940) obtuvo la siguiente expresión:

$$\frac{\partial \ln p_v}{\partial \ln p_v^o} = \frac{\Delta H'(T)}{\lambda(T)} \quad (2.12)$$

Esta ecuación es fácilmente integrable si se supone que el cociente $\Delta H'(T) / \lambda(T)$ es independiente de la temperatura, lo cual es en esencia la base del método y de ahí su diferencia con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Operando por lo tanto sobre la ecuación (2.12) resulta:

$$\ln p_v = \frac{\Delta H'(T)}{\lambda(T)} \ln p_v^o + \text{cte} \quad (2.13)$$

En base a la ecuación (2.13) el gráfico $\ln p_v$ vs $\ln p_v^o$, para distintos contenidos de humedad, deberá ser una línea recta con pendiente $\Delta H'(T) / \lambda(T)$ la cual se designa con el nombre de isósteras. Los valores de equilibrio del grano entero para distintas humedades se graficaron de acuerdo a la ecuación (2.13). Las isósteras resultantes se muestran en la Figura 2.10, pudiendo observarse que los puntos caen sobre líneas rectas. Estos resultados corroboran la hipótesis de Othmer de que las pendientes de las isósteras son independientes de la temperatura. En otros términos podemos decir que tanto el calor de desorción como el de vaporización del agua pura varían de la misma manera con la temperatura.

La ecuación (2.13) ha sido usada por Aguerre y col. (1988) para determinar la influencia de la temperatura en el calor isostérico. Basándose en el hecho experimental de que el cociente $\Delta H'(T) / \lambda(T)$ es independiente de T , dichos autores propusieron la siguiente ecuación que permite determinar el efecto de la temperatura en el calor isostérico:

$$Q_s = \left[\frac{\Delta H'(T)}{\lambda(T)} - 1 \right] \lambda(T) \quad (2.14)$$

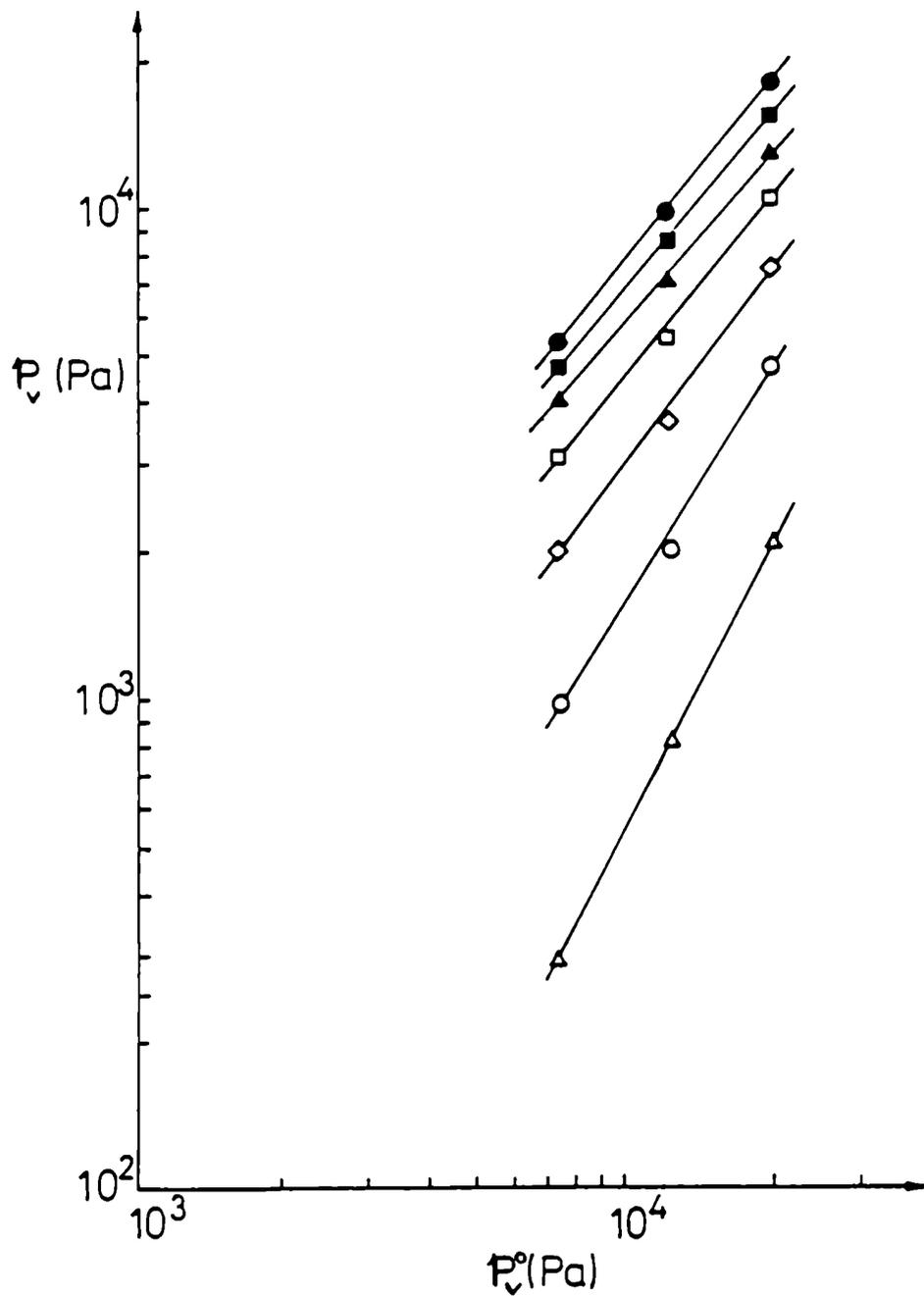


Figura 2.10: Isósteras del grano entero para distintos valores del contenido de humedad
 ● , 0.15; ■ , 0.13; ▲ , 0.11; □ , 0.09; ◇ , 0.07;
 ○ , 0.05; △ , 0.03

El cociente $\Delta H'(T)/\lambda(T)$ se calculó a partir de las isósteras graficadas en la Figura 2.10. Para evaluar la función $\lambda(T)$ se usó la expresión empírica propuesta por Wexler (1976), donde T indica la temperatura en K:

$$\lambda(T) \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) = 1.47 \cdot 10^{-4} - 22.5 \cdot T + 4.24 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 4.86 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (2.15)$$

En la Figura 2.11 se muestran las curvas de calor isostérico a 40 °C y 60 °C, pudiendo observarse que la temperatura tiene en realidad un efecto poco marcado sobre el calor isostérico. La máxima diferencia, del orden de 140 cal/mol, se observa para niveles muy bajos de humedad (menores de 3%).

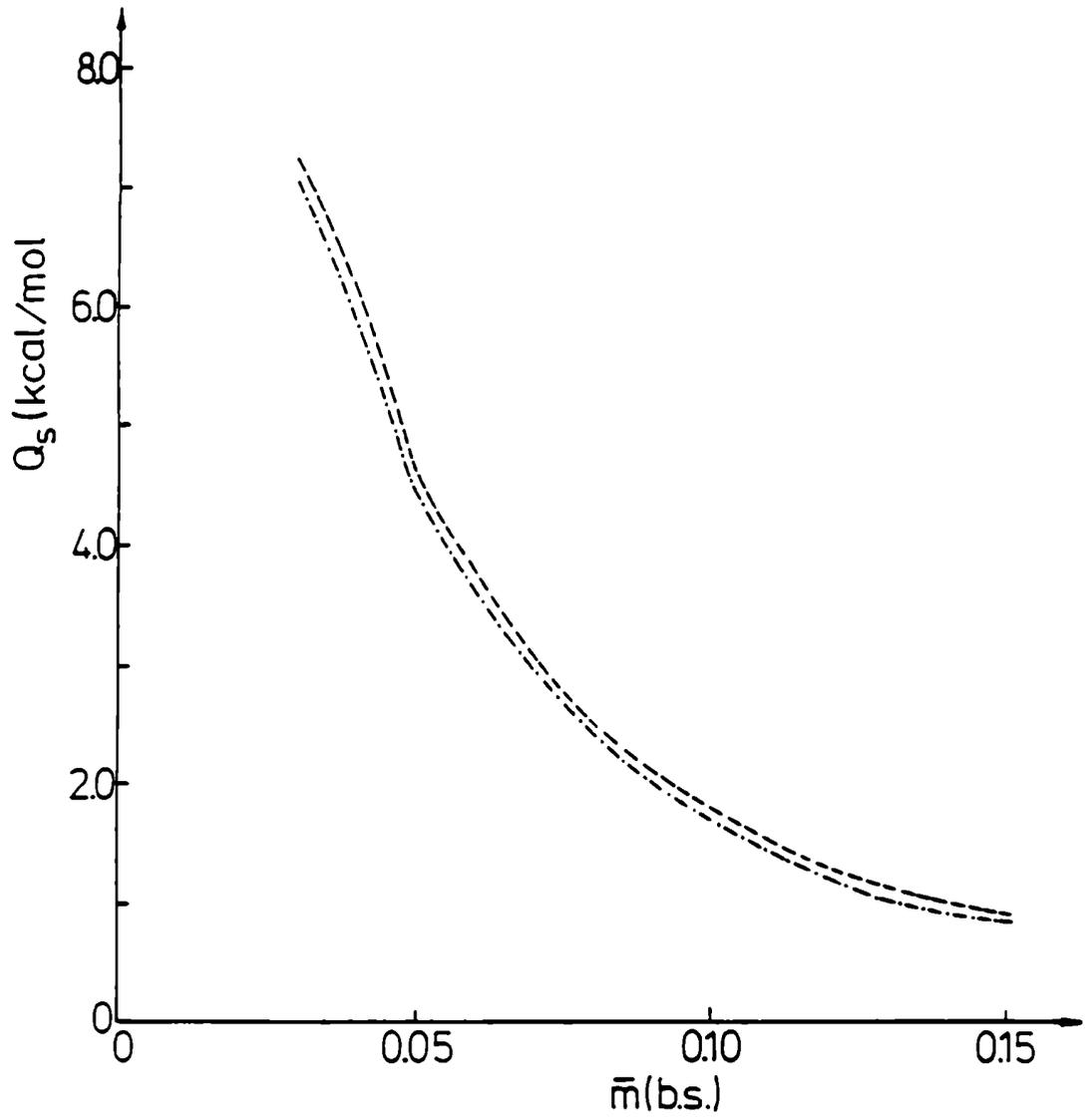


Figura 2.11: Calor isostérico y su variación con la temperatura
---, 40°C; - · - · -, 60°C

2.3-CONCLUSIONES

De los resultados presentados hasta aquí podemos efectuar las siguientes conclusiones parciales:

- Si bien existen diversos factores capaces de explicar la diferencia encontrada en este trabajo entre isotermas de maíz, se desprende del mismo que el método de determinación de masa seca es preponderante. En trabajos de investigación es recomendable el método basado en constancia de peso, frente a los que fijan "a priori" el tiempo de tratamiento.
- Se ha encontrado que el pericarpio del maíz tiene menor capacidad higroscópica que el grano entero, si bien contribuye muy poco a las características sorcionales del mismo dada la escasa diferencia que existe entre las isotermas del grano con y sin pericarpio. Estos resultados tienen un interés concreto en lo referente a los estudios sobre cinética de deshidratación. De hecho, el valor de la humedad de equilibrio entre el grano y el aire juega un rol importante durante el proceso de secado.
- De las distintas ecuaciones propuestas en bibliografía para el modelado de isotermas, se encontró que la ecuación biparamétrica de Henderson es la que mejor describe las curvas de equilibrio sorcional del grano de maíz entero.
- Tal como ha sido observado en otros cereales, la humedad de equilibrio correspondiente al valor de monocapa varía ligeramente con la temperatura, encontrándose además cierta concordancia entre el calor isostérico al valor de monocapa y el calor de B.E.T..
- La determinación de los calores isostéricos por medio de las ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Othmer, permitió establecer que la temperatura tiene poco efecto en el calor isostérico y que el calor obtenido a partir de la primera ecuación representa un valor medio que, dado el rango de trabajo, pondera razonablemente bien el efecto de temperatura.

3-CINETICA DE DESHIDRATAACION

3.1-PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos de cinética de secado se llevaron a cabo con tres lotes de granos, a saber: a) grano entero plano, b) grano entero esférico y c) grano descascarado plano. La obtención y el acondicionamiento de cada lote se llevó a cabo según lo descrito en la sección 1.2.

3.1.1- Descripción del equipo de secado

Los diferentes ensayos tendientes a determinar las curvas de secado del grano se llevaron a cabo en un secadero experimental tipo túnel. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del equipo utilizado. El flujo de aire provisto por el ventilador centrífugo fue regulado por medio de un diafragma y acondicionado en la cámara de calentamiento y humidificación. Para tal fin dicha cámara cuenta con seis resistencias calefactoras blindadas de 2 KW cada una y una entrada regulable de vapor. El contenido de humedad de la corriente de aire de secado se ajustó en cada ensayo inyectando en la cámara calefactora vapor saturado proveniente de una caldera. Para evitar el arrastre de condensado hacia la cámara calefactora fueron colocados un separador de condensado y una trampa de vapor. La corriente de aire calefaccionada y acondicionada se hacía fluir hacia la zona de secado propiamente dicha, pasando previamente por un lecho relleno para favorecer el mezclado de la misma. La cámara de secado puede describirse como un conducto vertical de sección circular donde se calzaba el portamuestras de aluminio con base y tapa de tela metálica.

Termómetros graduados a la décima de grado de bulbo seco y bulbo húmedo, fueron colocados en el conducto debajo del portamuestras. La temperatura de bulbo seco fue regulada en $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ por medio de un controlador electrónico proporcional conectado a dos de las resistencias calefactoras, en tanto que la de bulbo húmedo pudo regularse sólo al $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Ambas lecturas permitieron determinar la humedad relativa del aire usado en cada ensayo, con ayuda de una carta psicrométrica

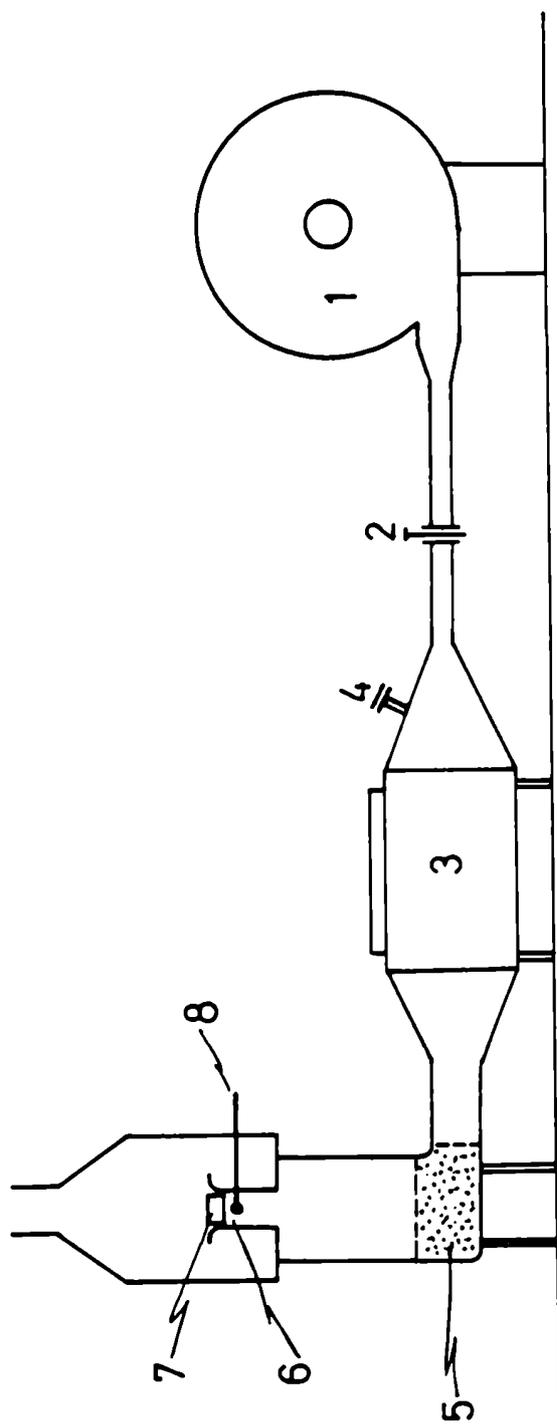


Figura 3.1: Equipo de secado

- | | |
|--|--------------------|
| 1-ventilador centrífugo | 5-lecho relleno |
| 2-válvula | 6-cámara de secado |
| 3-cámara de calentamiento y humidificación | 7-portamuestras |
| 4-entrada de vapor | 8-termómetros |

para el vapor de agua.

La velocidad de la corriente de aire se midió mediante un velómetro marca ALNOR, con una precisión de aproximadamente 3%. El equipo permitió variar dicha velocidad en un rango comprendido entre 0.5 y 20 m/s, medidas correspondientes a la sección de prueba del portamuestras.

3.1.2-Experiencias realizadas

Se llevaron a cabo distintos ensayos con el fin de evaluar la influencia de diversas variables en la cinética de secado del maíz en capa delgada. Todos los ensayos cinéticos se hicieron en capa delgada. El efecto de la velocidad del aire fue estudiado sobre muestras de grano entero plano, variándose la velocidad en el rango de 0.5 a 20 m/s. El efecto de la forma geométrica del grano fue analizado en base a ensayos de secado realizados con grano entero plano y esférico. La influencia de la temperatura y la humedad relativa del aire se estudió sobre lotes de grano plano, entero y descascarado. La temperatura de bulbo seco del aire se varió entre 40 °C y 70 °C, en tanto que la humedad relativa lo hizo en un rango comprendido entre 4 y 60%.

El material utilizado así como también las condiciones empleadas en cada ensayo se dan en la Figura 3.2. En dicha figura los ensayos indicados con humedad relativa del aire por encima de 30%, se llevaron a cabo inyectando vapor en la corriente y se designarán (para diferenciarlos de aquellos en que no se inyectó vapor) con el término de secado de alta humedad relativa. En todos los ensayos se partió de un peso inicial de granos de aproximadamente 15g, cantidad suficiente para formar una capa delgada y uniforme de granos. La evolución de la humedad del grano durante el secado se siguió pesando la muestra periódicamente en una balanza Stanton Instruments Unimatic CL 41, cuya precisión es de $\pm 0.0001g$.

Figura (3.2): Material y condiciones empleadas en los distintos ensayos de secado.

GRANO	FORMA GEOMETRICA	HR %	v del aire (m/s)	T (°C)
ENTERO	DENTADO	menor que 30%	0.5	50, 70
			2.0	40
			10.0	40, 50, 60, 70
			20.0	40
		mayor que 30%	10.0	40, 50, 60, 70
	ESFERICO	mayor que 30%	10.0	50, 60
DESCASCARADO	DENTADO	menor que 30%	10.0	50, 60

3.1.3-Medición de la temperatura del grano

La evolución de la temperatura del grano durante el secado se midió por dos métodos diferentes, ambos frecuentemente usados en bibliografía. Uno de ellos, al que llamaremos "método directo", consiste en medir la temperatura del grano propiamente dicha, cuando éste está expuesto a la corriente de aire. El segundo, "indirecto" o "calorimétrico", se basa en medir la temperatura del aire intersticial de un lecho de granos. Ambos serán detallados a continuación, como así también las ventajas e inconvenientes de los mismos.

Método directo

Este método consiste en medir la temperatura del grano por medio de una termocupla insertada en el mismo. Fue utilizado por Simmonds y col.(1953) y por Becker y Sallans (1955) para determinar la evolución de la temperatura del grano durante el secado de trigo. La temperatura del grano de maíz se midió por medio de finas termocuplas de cobre-constantan de 0.5 mm de diámetro, cuyo extremo o junta de medición se introdujo en un orificio practicado en el grano con este propósito de aproximadamente igual diámetro que la termocupla. Los primeros ensayos se realizaron colocando la termocupla con el grano en la corriente de aire, tal como se muestra en la Figura 3.3a, observándose que la temperatura del grano alcanzaba de manera casi instantánea la temperatura de bulbo seco del aire. Este hecho hizo pensar que tal rápida evolución en la temperatura del grano podría deberse a un "efecto de aleta" causado por el propio alambre de termocupla, como consecuencia del cual habría un flujo de calor hacia la punta de medición que haría elevar muy rápidamente la temperatura. Para reducir este "efecto de aleta", se decidió enhebrar varios granos en el alambre de termocupla expuesto a la corriente de aire, encontrándose después de varias pruebas que cinco granos eran suficientes. En la Figura 3.3b se muestra la termocupla tal como finalmente fue usada. A su vez entre los granos se aplicó una resina sintética con el fin de mantenerlos fijos y evitar, en lo posible, el flujo calórico proveniente de la corriente de aire en los espacios entre granos. Con

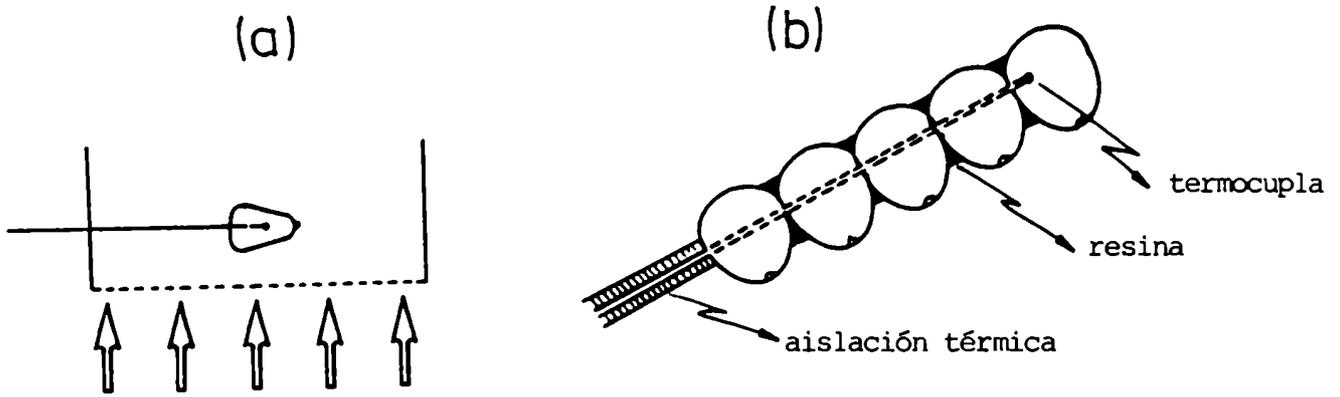


Figura 3.3: Esquema de medición de la temperatura del grano
 a) termocupla sin aislación
 b) termocupla de prueba

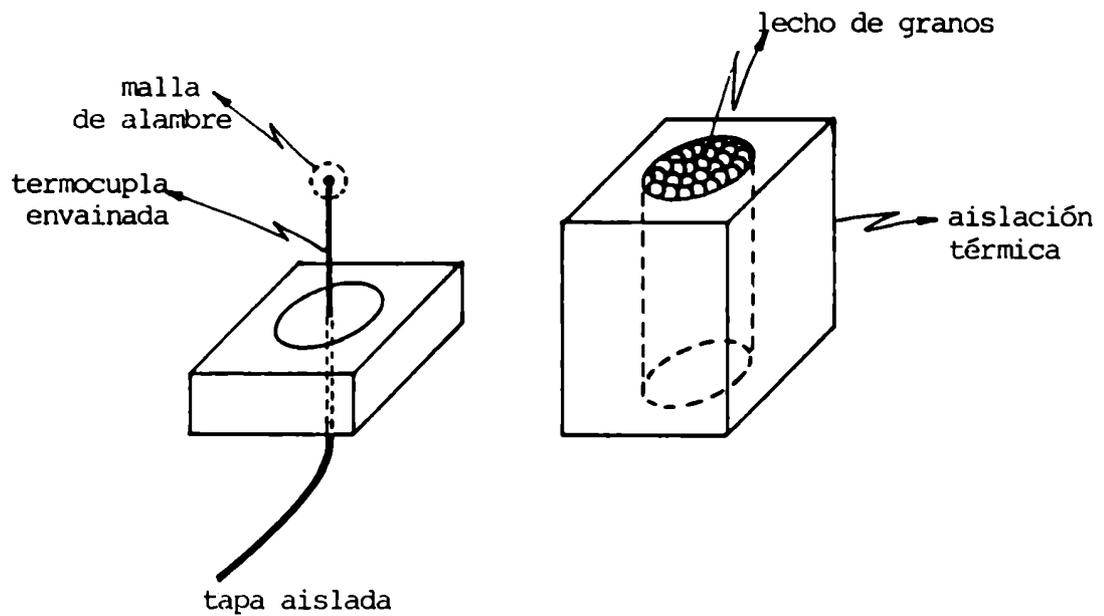


Figura 3.4: Calorímetro usado para medir la temperatura del grano

el objeto de verificar uniformidad de temperatura en toda la sección de prueba, se colocaron tres sistemas de medición como los descritos en la Figura 3.3b. La variación de la temperatura del grano con el tiempo se siguió por medio de un termómetro digital marca OMEGA 2176 A, el cual contaba con varios canales de medición; dicha temperatura se midió con una precisión de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$.

Método calorimétrico

Este método se basa en la formulación del balance de calor que tiene lugar entre los granos retirados del equipo de secado a un dado tiempo después de iniciado el secado y el aire intersticial, una vez que la masa de granos era trasvasada a un recipiente adiabático (ver Figura 3.4). Para medir la transferencia de calor desde los granos al aire, se insertó una termocupla envainada entre los intersticios que dejan los granos una vez trasvasados al calorímetro. Con el fin de asegurar una correcta medición del aire retenido en los intersticios, el extremo de la termocupla se protegió con una fina malla de alambre evitándose de esta manera el contacto entre la termocupla y los granos. Dado que la temperatura del aire y de los granos deberá evolucionar hasta alcanzar el equilibrio térmico, es posible plantear durante este transiente el siguiente balance de calor para el sistema aire-granos, suponiendo adiabaticidad:

$$0 = m_1 c_{p1} (T_f - T_1) + m_2 c_{p2} (T_f - T_2) + m_3 c_{p3} (T_f - T_2) \quad (3.1)$$

En esta ecuación m_1 , m_2 y m_3 representan respectivamente la masa de granos, de aire y del recipiente en tanto que c_{p1} , c_{p2} y c_{p3} los calores específicos respectivos, T_1 , T_2 las respectivas temperaturas iniciales del grano y del aire y T_f la temperatura final o de equilibrio entre el grano y el aire. La base de este método como manera de determinar la temperatura del grano, consiste en suponer que la capacidad calorífica del aire y del recipiente es mucho menor que la del grano. De esta manera resulta lícito tomar como temperatura del grano la temperatura de equili-

brio en el calorímetro o sea $T_1 = T_f$.

Para estos ensayos se usaron aproximadamente 40g de muestra, la cual alcanzaba a formar una única capa de granos en el portamuestras. A distintos intervalos, los granos fueron retirados del secadero y rápidamente transferidos a un recipiente de 4.5 cm de diámetro interno y 6.5 cm de altura, que hacía las veces de un calorímetro (ver Figura 3.4). Cabe destacar que previo a cada ensayo, se tuvo la precaución de mantener el sistema de medición (termo + termocupla) a la temperatura del aire de secado para minimizar los errores de la medición.

Un inconveniente que se observó durante los ensayos previamente descritos fue la formación de pequeñas gotas de agua sobre la termocupla. Esto se produjo como consecuencia del reducido volumen de aire contenido en el recipiente, el cual se saturaba rápidamente de vapor de agua proveniente de los granos. Con el propósito de evitar la saturación del aire y por consiguiente el condensado sobre la termocupla, se propuso la siguiente modificación. Las mediciones de temperatura se hicieron usando el portamuestras que contenía a los granos como recipiente adiabático. De esta manera la corrida de secado era interrumpida a un dado instante y se seguía la evolución de la temperatura del aire retenido en los intersticios del lecho mediante una termocupla insertada en el mismo. Cabe destacar que la misma cámara del equipo de secado donde estaba insertado el portamuestras hizo las veces de calorímetro, dada su excelente aislación térmica. La ventaja de esta modificación consistió en evitar la saturación del aire intersticial como resultado de tener un volumen de aire mayor que cuando se operó con un termo como sistema adiabático. Los resultados obtenidos y el análisis de los mismos serán discutidos en la siguiente sección.

3.2-RESULTADOS Y DISCUSION

3.2.1-Reproducibilidad de las curvas de secado

Ensayos típicos de reproducibilidad se muestran en la Figura 3.5 a dos temperaturas diferentes. Cabe destacar que la mayor dificultad para obtener idénticas condiciones de secado entre diferentes réplicas radicó en reproducir los valores de la humedad relativa de la corriente de aire. Así por ejemplo, entre las réplicas de los ensayos llevados a cabo sin inyección de vapor se observaron variaciones en la humedad relativa de hasta 5% debido a que la misma estaba fijada por las condiciones ambiente.

La dispersión de los datos se calculó en términos del error relativo porcentual $ER(\%)$, para distintos tiempos de secado. Este criterio es el comúnmente usado en bibliografía en lo referente al estudio de reproducibilidad de datos cinéticos (Box y col., 1978). Los valores de $ER(\%)$ calculados se muestran en la Tabla 3.1. Puede observarse que si bien los mismos van incrementándose con el tiempo de secado, el test de homocedasticidad descrito en el Apéndice B permite corroborar que las diferencias observadas no son significativas. Más aún los valores de $ER(\%)$, que en todos los casos resultaron menores que 4%, son un reflejo de la pequeña dispersión de las réplicas.

Otro de los aspectos analizados ha sido la metodología empleada para obtener los datos cinéticos. El método más usual para obtener curvas de secado consiste en seguir la evolución en el tiempo del peso de una dada muestra, lo cual implica retirar el portamuestras del secadero, pesar la muestra y devolverla al equipo. Si bien el tiempo transcurrido para esta operación no excedió en ningún caso los 30 s y a su vez era descontado del tiempo de corrida, se decidió ensayar otro método de experimentación con fines comparativos. Dicho método consistió en operar con diferentes muestras cada vez. Para ello se prepararon diferentes muestras de un mismo lote de granos y cada una de ellas se secó a distintos intervalos. La curva cinética resultante se compara en la Figura 3.6

con la correspondiente a la obtenida usando una única muestra. La concordancia entre ambas curvas cinéticas (el valor de ER fue del orden de 4%), permite concluir que ambos métodos son equivalentes, con lo cual todos los ensayos se realizaron partiendo de una única muestra dada la conveniencia práctica de este método.

Tabla 3.1: Error relativo porcentual (ER%) para distintos tiempos de secado.

T (°C)	Θ (min)	ER%
50	10	0.90
	240	2.87
	480	3.50
70	10	1.07
	240	1.26
	480	3.48

$$ER\% = t_{w-1(1-\alpha/2)} \cdot \frac{S}{\sqrt{w}} \cdot \frac{100}{\bar{y}^*}$$

$$\bar{y}^* = \frac{1}{w} \sum_{i=1}^w y_i^* \quad y_i^* = \bar{m}_i / m_0$$

$$S = \frac{\sum_{i=1}^w (\bar{y}_i^* - y_i^*)^2}{(w-1)}$$

Nota: los cálculos se hicieron para un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$), siendo w el número de réplicas que en todos los casos fue igual a tres.

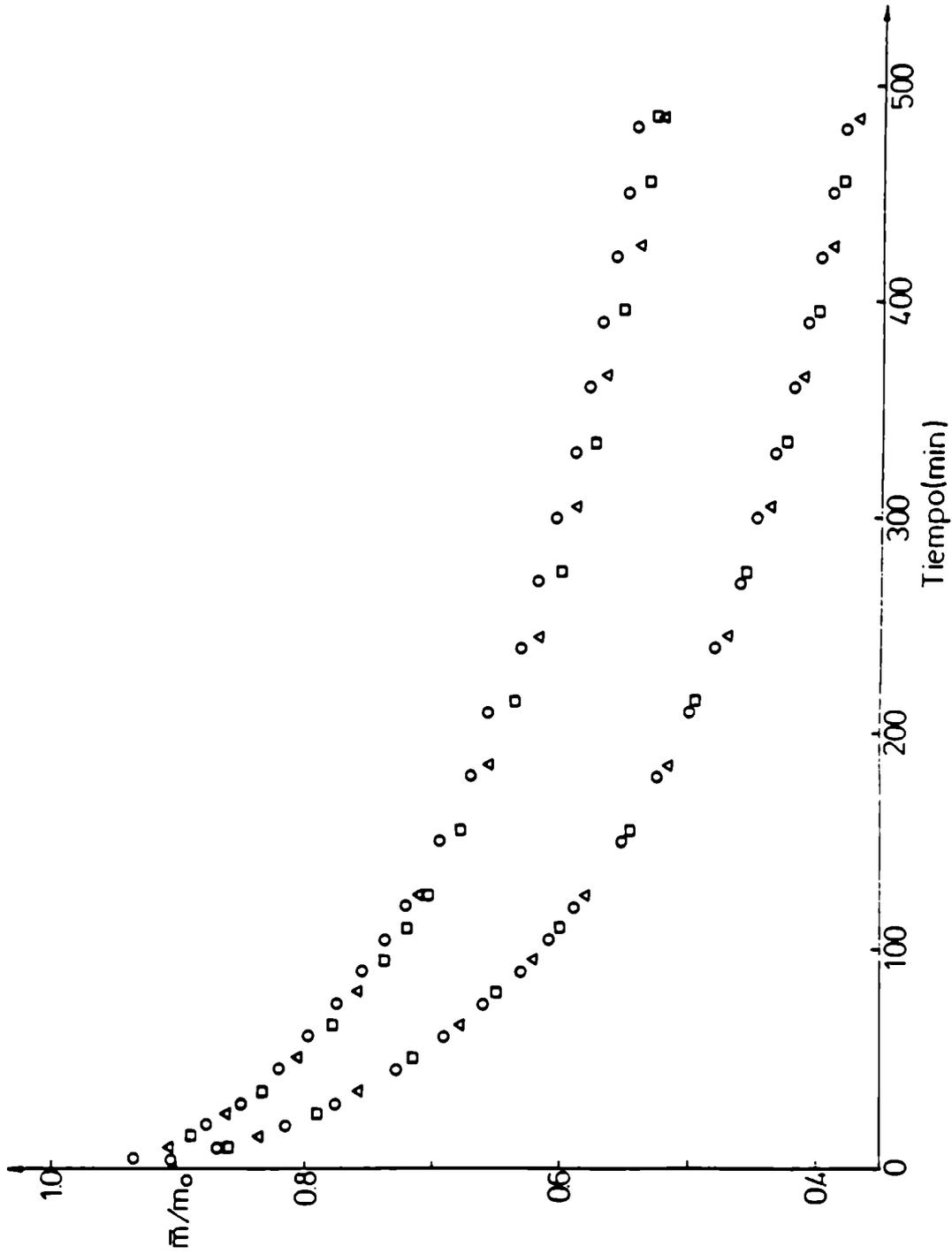


Figura 3.5 :
 Reproducibilidad de los ensayos cinéticos
 50°C : O , H.R.=16% ; □ , H.R.=13% ; Δ , H.R.=11%
 70°C : ○ , H.R.=8% ; ◇ , H.R.=4% ; □ , H.R.=4%

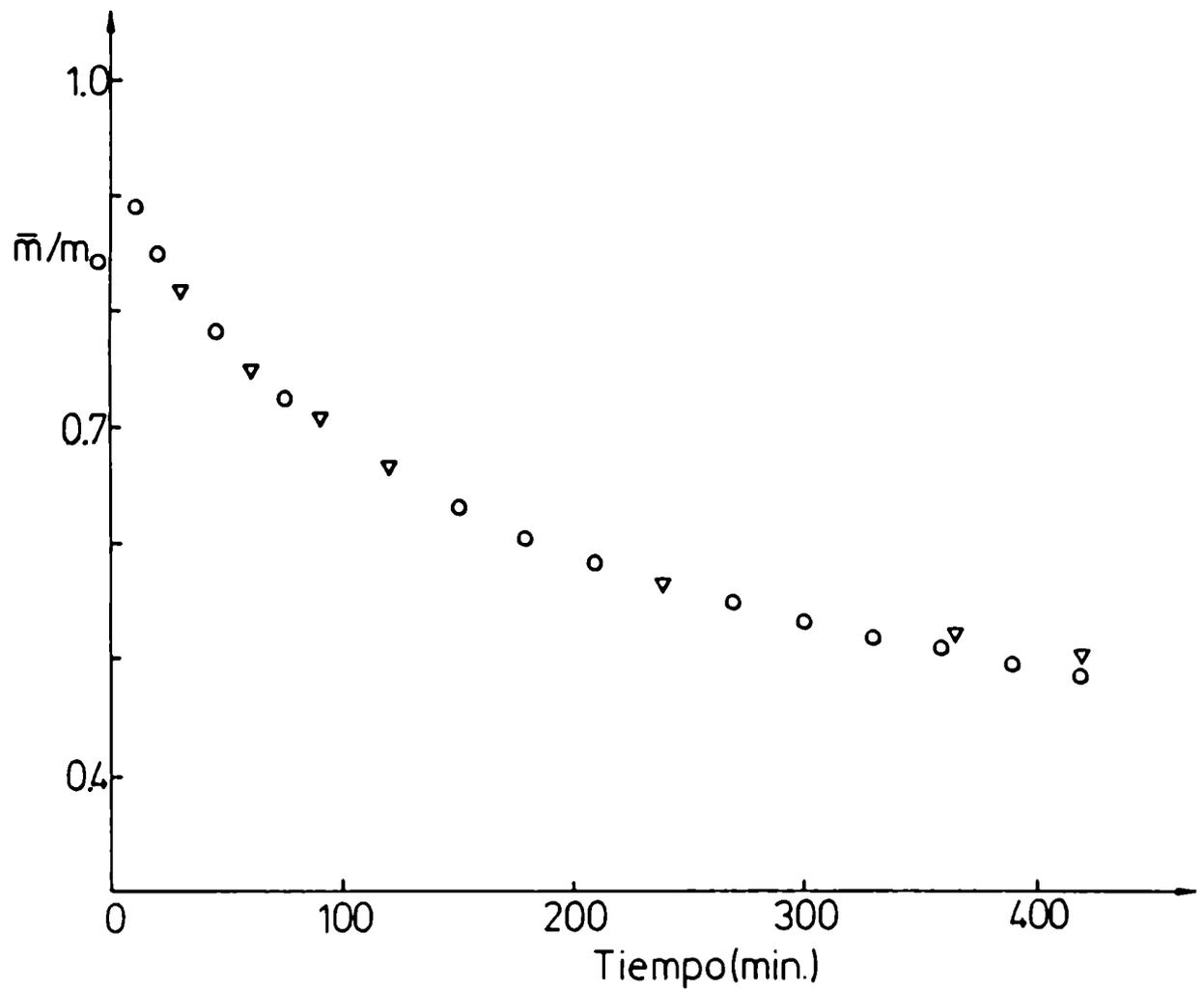


Figura 3.6: Curva de secado: comparación entre métodos de obtención
 \circ , una sola muestra
 ∇ , una muestra para cada tiempo de secado

3.2.2-Efecto de la temperatura y velocidad del aire

El efecto de la temperatura en la cinética de secado se muestra en la Figura 3.7. Estos ensayos se realizaron a una velocidad de aire de 10 m/s. Las curvas muestran claramente el efecto esperado de la temperatura en la cinética de deshidratación.

Se realizaron además una serie de experiencias con el objeto de determinar el efecto de la velocidad del aire en la cinética de secado. Estos ensayos tuvieron como fin identificar el rango de velocidades donde el secado está controlado exclusivamente por la migración interna del agua en el grano. Esta condición acota las variables de trabajo y como se verá más adelante permite una estimación más sencilla de la difusividad efectiva del agua en dicho material. En la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos, concluyéndose que la velocidad del aire por encima de los 0.5m/s no tiene efecto en la velocidad de secado. Esto implica que para las condiciones ensayadas la resistencia pelicular externa es prácticamente despreciable y el proceso de secado está controlado por la migración de humedad dentro del grano. Con posterioridad se analizará con más detalle este problema y se establecerán los criterios de control interno o mixto en base al valor del Biot de materia.

3.2.3-Evolución de la temperatura del grano

La variación de la temperatura del grano obtenida mediante los métodos directo y calorimétrico modificado se muestran en la Figura 3.9. Estos ensayos se realizaron con una velocidad de aire de 10 m/s. Puede observarse que hay una buena concordancia entre las mediciones obtenidas a partir de ambos métodos. Con fines comparativos se han incluido también en esta figura los resultados obtenidos usando el método calorimétrico con trasvasamiento de los granos desde el secadero al termo. Puede verse de esta comparación que la temperatura del grano resulta sensiblemente menor que la obtenida por el método directo y el calorimétrico modificado. La causa de error más significativa en el método calorimétrico con

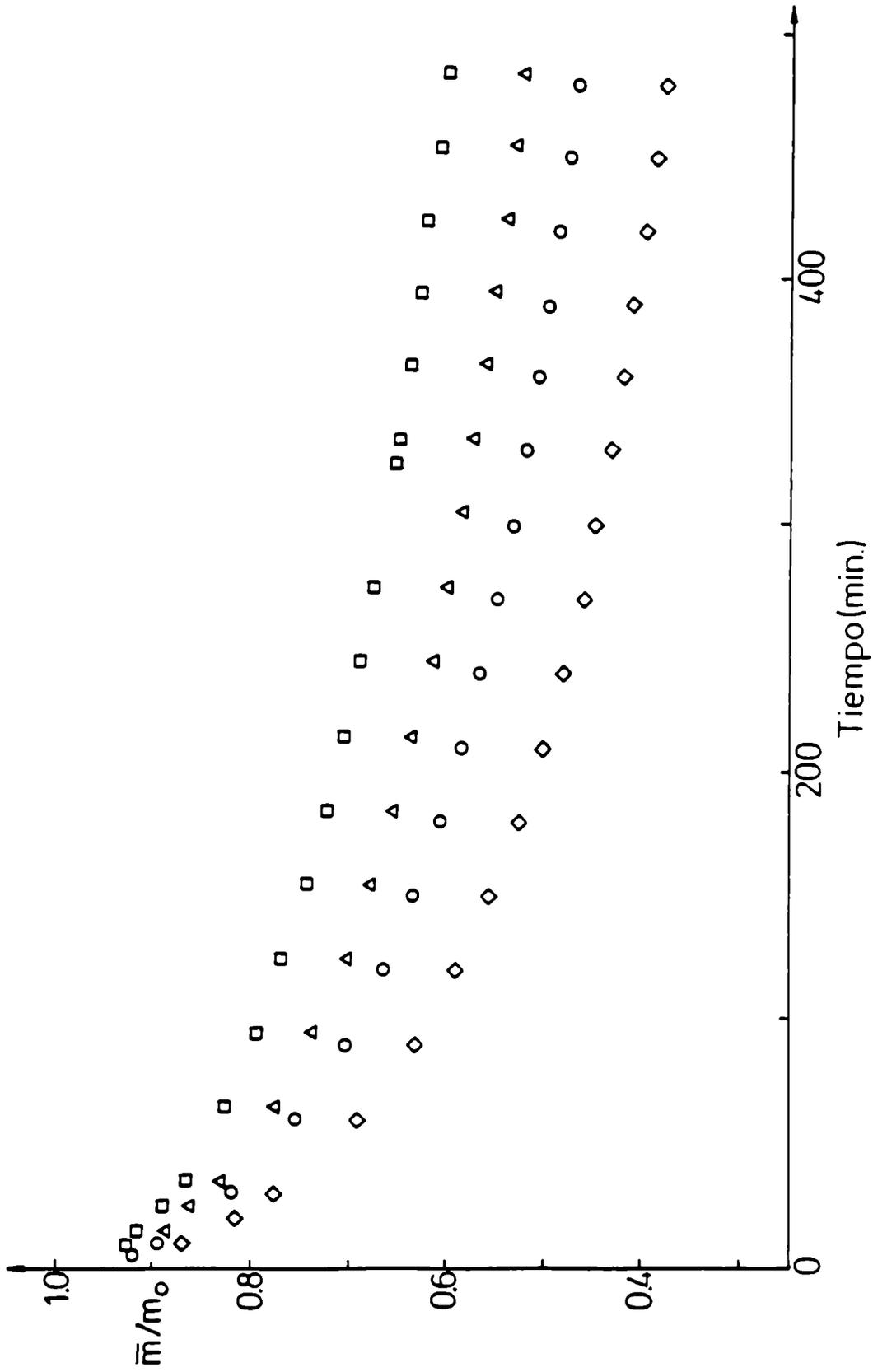


Figura 3.7 :
Efecto de la temperatura en la cinética de secado
□ , 40°C ; △ , 50°C ; ○ , 60°C ; ◇ , 70°C

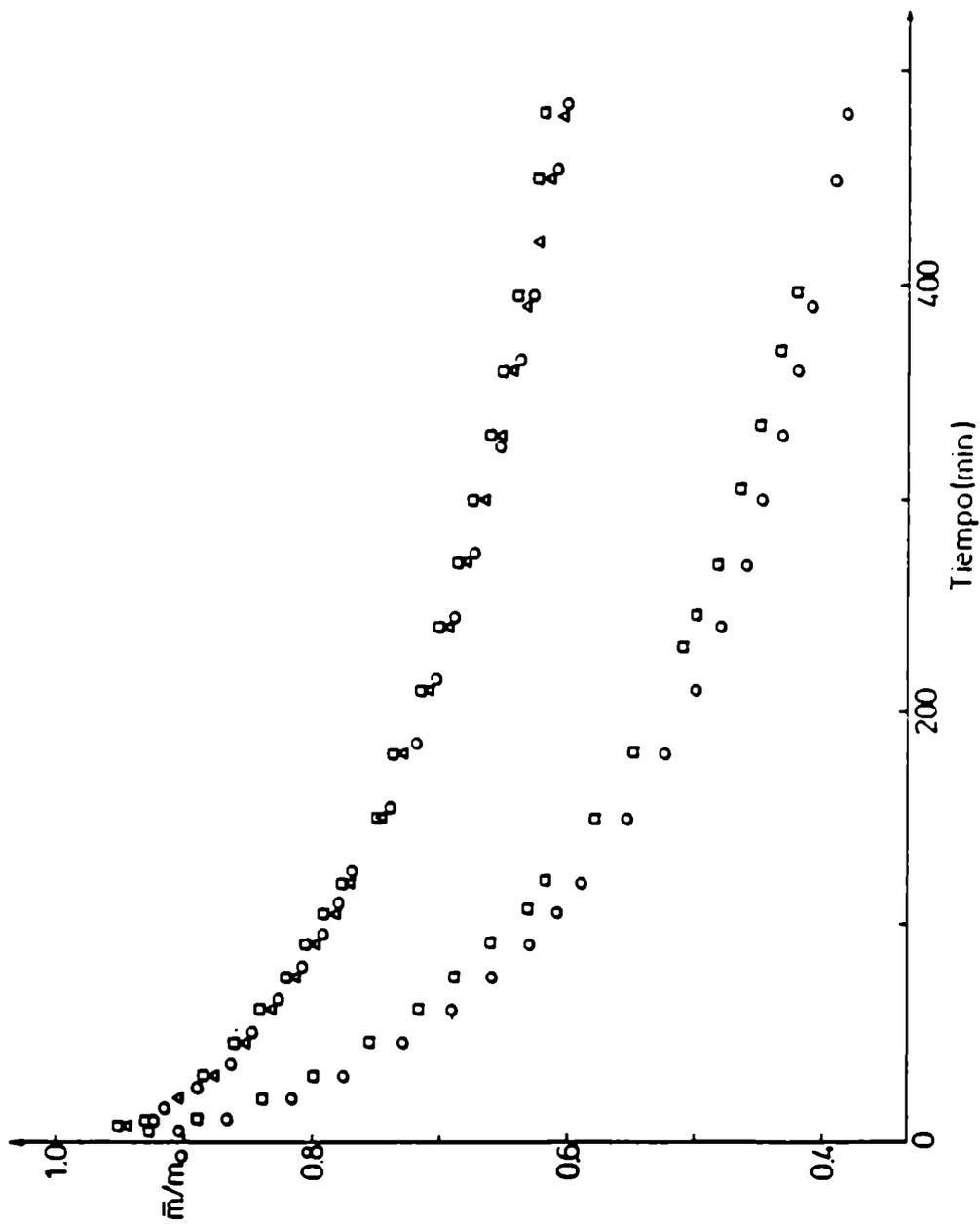


Figura 3.8:

Influencia de la velocidad del aire en las curvas de secado

40°C ; □ , 2m/s; ○ , 10m/s; △ , 20m/s

70°C : □ , 0.5m/s; ○ , 10m/s

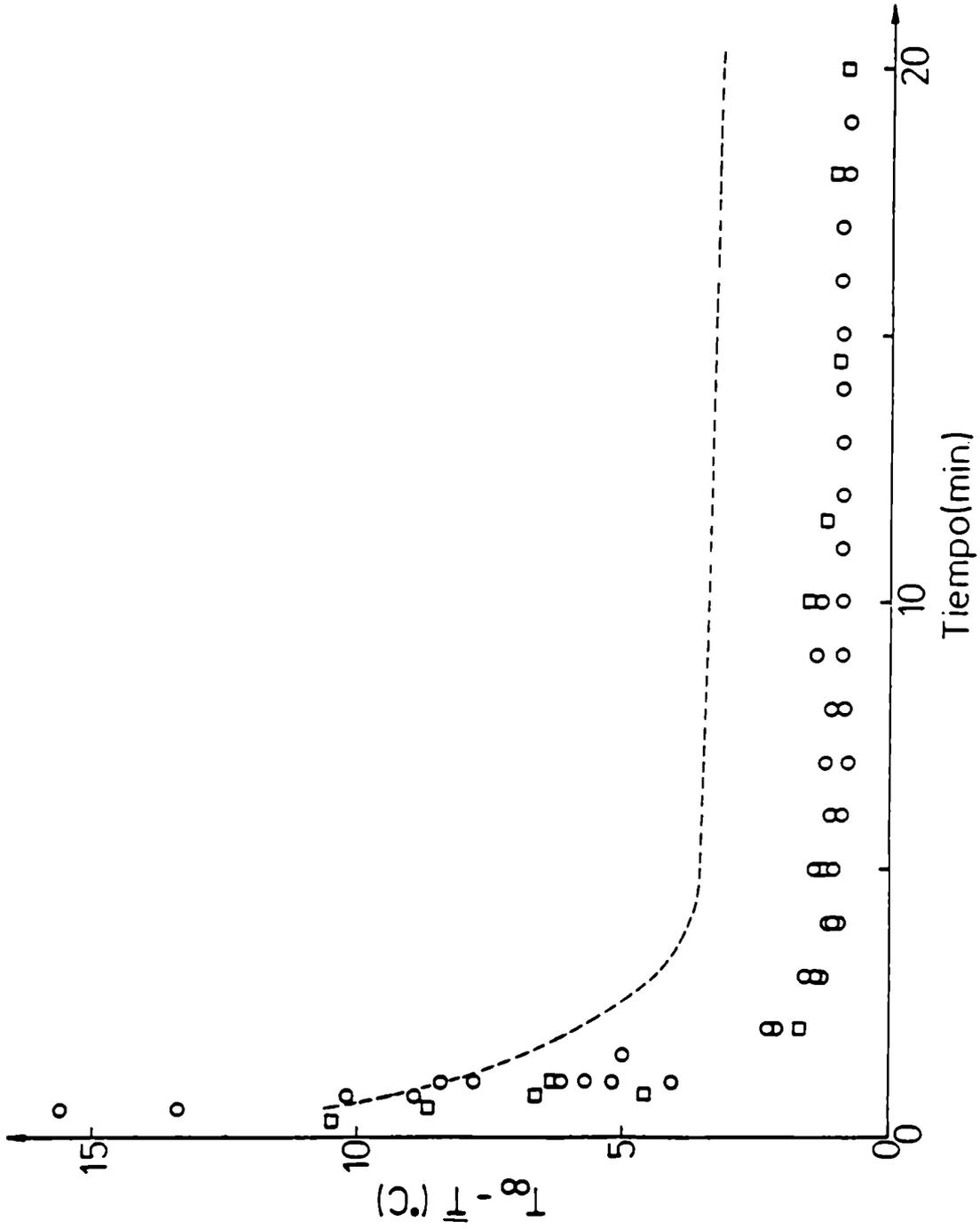


Figura 3.9 :
Variación de la temperatura del grano durante el secado : comparación entre métodos de medición
O ,directo ; - - -,calorimétrico ; □ , calorimétrico modificado

trasvasamiento se debe al calor perdido por el grano en este procedimiento.

La buena concordancia entre el método directo y el calorimétrico modificado hace que este último sea particularmente útil en aquellos casos en que el directo es difícil de implementar, tal como ocurriría para pequeñas partículas (sorgo, trigo). Por otra parte, dado el tamaño del grano de maíz y la sencillez del método directo, se adoptó éste como método de medición de temperatura.

3.2.4-Efecto de la velocidad del aire en la cinética de calentamiento

Para determinar la influencia de la velocidad del aire en la evolución de la temperatura del grano se llevaron a cabo ensayos cinéticos usando velocidades de aire de 10 y 0.5 m/s. Esta última se adoptó pues es representativa de las velocidades usadas en lechos de granos. En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los resultados para las temperaturas de bulbo seco del aire de 50°C y 70°C, respectivamente. Puede apreciarse que la velocidad de calentamiento disminuye significativamente a medida que decrece la velocidad del aire. Este hecho revela el efecto de la resistencia pelicular externa en la transferencia de calor del aire hacia el grano. Puede verse también que para la velocidad de aire de 10 m/s, la temperatura del grano evoluciona rápidamente hacia la temperatura de bulbo seco del aire alcanzando el 98% de esta última aproximadamente a los 4 minutos de secado. Paralelamente, durante este breve intervalo de solo 0.8% del tiempo total de secado, se evapora el 5% del contenido inicial de humedad del grano.

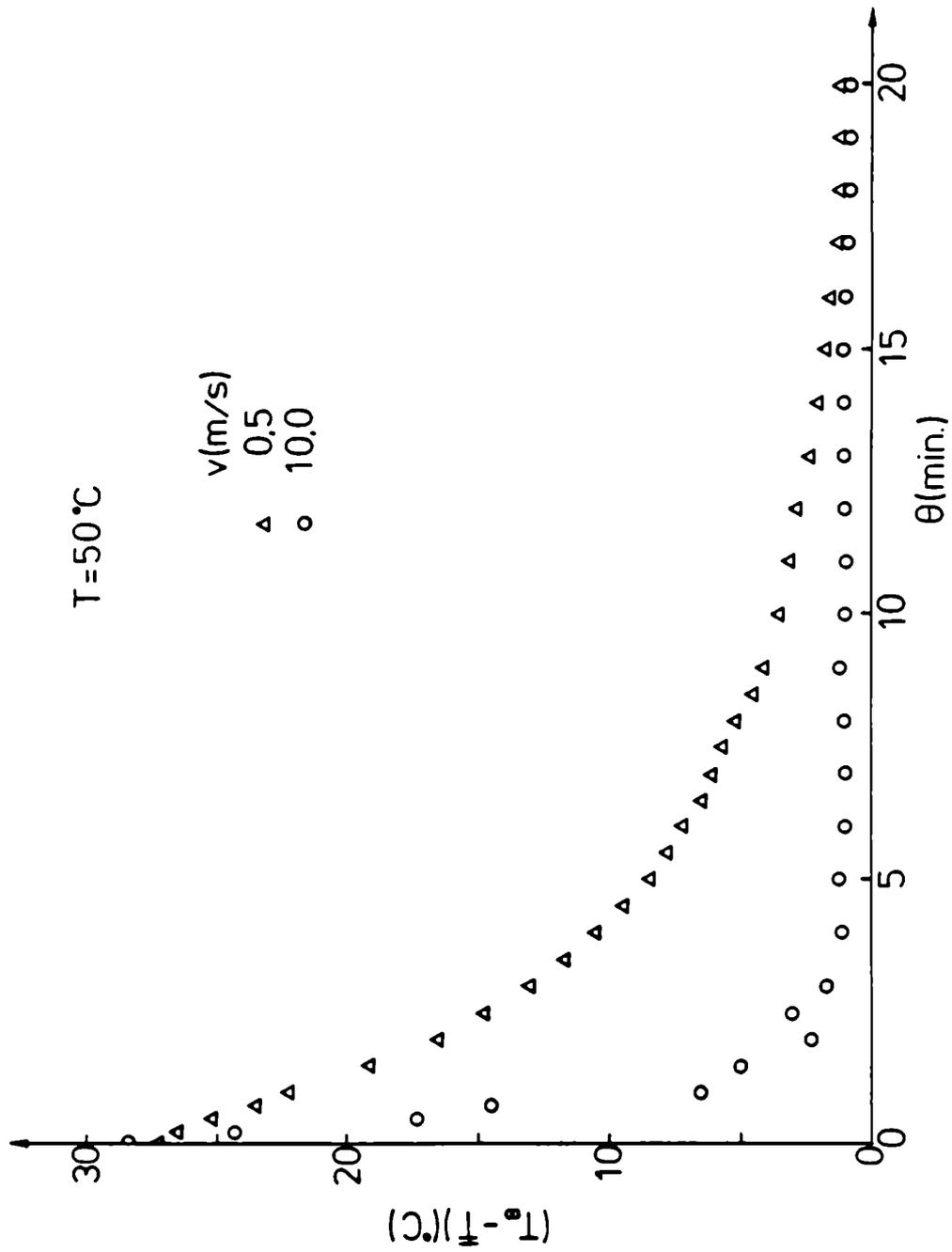


Figura 3.10: Efecto de la velocidad del aire en la evolución de la temperatura del grano.

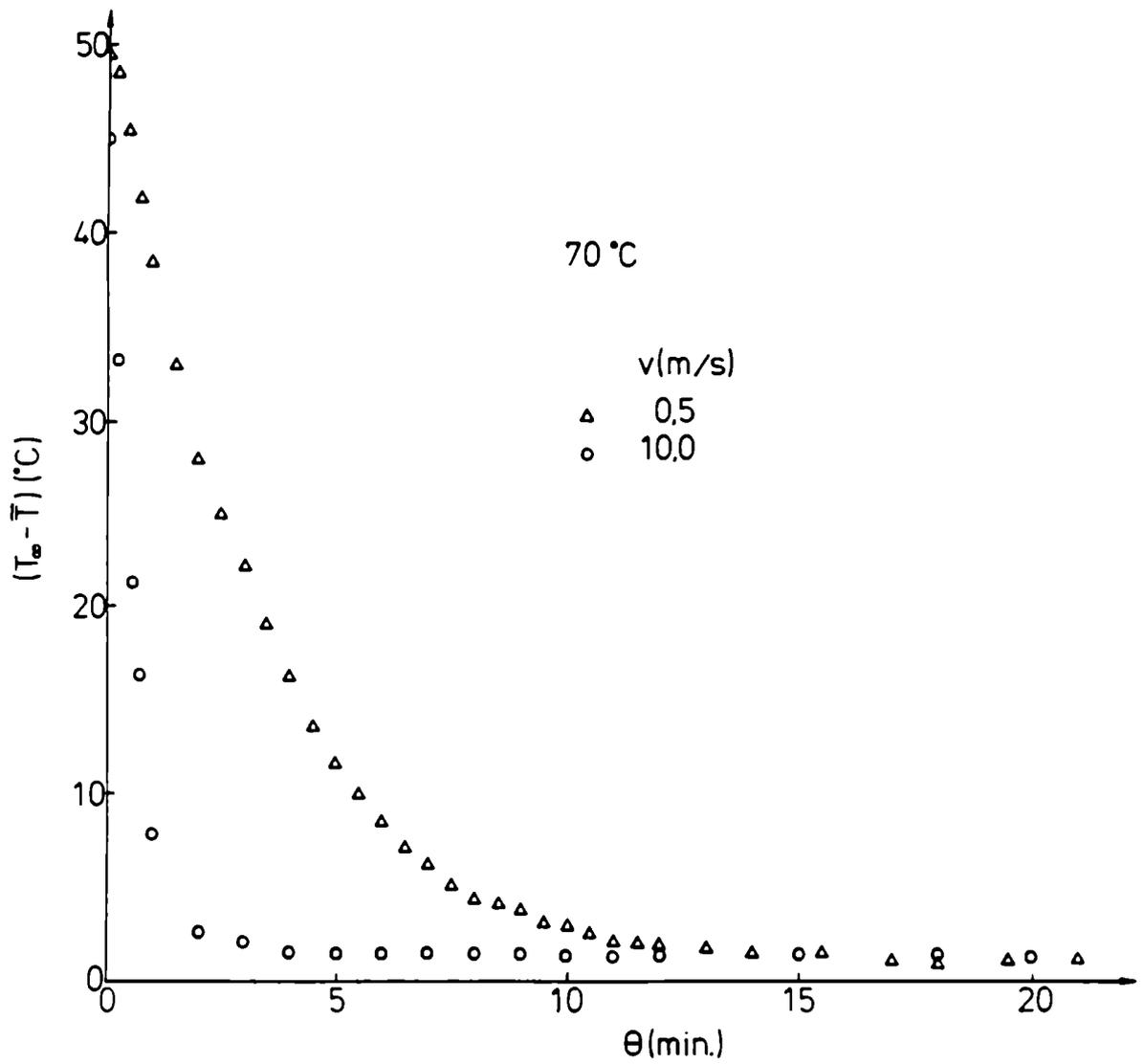


Figura 3.11: Efecto de la velocidad del aire en la evolución de la temperatura del grano.

3.3-AJUSTE DE LOS DATOS CINETICOS MEDIANTE CORRELACIONES EMPIRICAS

El objeto de este análisis será re-veer algunas de las correlaciones empíricas más difundidas en bibliografía para modelar la cinética de secado en corriente de aire de diversos tipos de granos. La razón del amplio uso de estos modelos entre los diferentes investigadores estriba básicamente en los aspectos siguientes. Por un lado la simplicidad matemática de los mismos y por otro las grandes dificultades encontradas por muchos investigadores para aplicar los modelos teóricos al secado de granos. Este tipo de análisis, alternativo al de los modelos difusionales que se discutirán posteriormente, ha sido usado en diversos cereales con cierto éxito.

Estos modelos se basan por lo general en la ecuación propuesta por Lewis(1921), en la cual la variación de la humedad del sólido se da a través de una ley exponencial decreciente cuya forma es la siguiente:

$$\bar{m}^* = \exp (-K\theta) \quad (3.2)$$

siendo K una constante empírica. La ecuación (3.2) ha sido la base de un gran número de ecuaciones empíricas propuestas en bibliografía, algunas de las cuales se muestran en la Tabla 3.2. Puede verse que las ecuaciones dadas en la Tabla 3.2 responden básicamente a la forma propuesta por Lewis(1921), siendo más o menos complejas según los distintos autores. En particular la ecuación de Page(1949) ha sido usada en diversos granos con buenos resultados.

Entre las ecuaciones citadas en la Tabla 3.2 se decidió aplicar las tres últimas para modelar los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo, dado el amplio uso de las mismas. Dichos datos se correlacionaron en la forma de \bar{m}^* vs θ .

Tabla 3.2: Ecuaciones empíricas

Expresión matemática	Aplicación	Referencias
$\frac{d\bar{m}}{d\theta} = -k_1(\bar{m} - m_e)^{k_2}$	pescado maíz	Chen y Johnson(1969) Troeger y Hukill (1971)
$\bar{m} = m_e + K_1 \exp(-k_2\theta) + K_3 \exp(-k_4\theta)$	centeno	Nellist y O'Callaghan (1971)
$\bar{m}^* = K_1 \exp(-K_2\theta) + (1-K_1) \exp(-K_3\theta)$	maíz	Levesque y col.(1986) Henderson(1974)
$\bar{m}^* = \exp(-K_1\theta^{K_2})$	maíz soja arroz maíz soja	Page(1949) White y col.(1973) Wang y col.(1978) Misra y col.(1979) Hutchison y Otten (1983)
$\bar{m}^* = K_1 \exp(-K_2\theta)$	arroz maíz	Wang y col.(1978) Thompson y col.(1968)
$\bar{m}^* = \sum_{i=0}^N K_{2i+1} \exp(-K_{2(i+1)}\theta)$	maíz	Sharaf-Eldeen y col. (1979)

Para el cálculo de \bar{m}^* se requiere del valor de la humedad de equilibrio. Dicho valor suele obtenerse de la isoterma de desorción del producto para determinadas condiciones de secado (usualmente conocida como humedad de equilibrio estática). Otro de los criterios, muy usado en bibliografía para correlacionar datos de cinética de secado de granos así como también de otros productos vegetales, se basa en el valor de humedad de equilibrio dinámica (Becker y Sallans, 1955; Nellist y O'Callaghan, 1971; Henderson, 1974; Patil y Ward, 1988). Si bien la forma de determinar este valor difiere según los distintos autores,

muchos de ellos suelen determinarla de la zona asintótica de la curva de secado. En cambio otros fijan dicha humedad arbitrariamente como el valor correspondiente a un dado tiempo de secado, tal como lo propuesto por Bakker-Arkema y Hall(1965) y Flood y col.(1972) para el secado de maíz. Un método basado en la determinación de la humedad de equilibrio a partir de la asíntota fue propuesto por Isaacs y Gaudy(1968). Este método usa los valores de tres niveles de humedad correspondientes a tres tiempos igualmente espaciados. A partir de estos valores y suponiendo una relación lineal en términos de $\ln \bar{m}$ vs θ es posible obtener la siguiente ecuación:

$$m_e = \frac{\bar{m}_1 \cdot \bar{m}_3 - \bar{m}_2^2}{\bar{m}_1 + \bar{m}_3 - 2\bar{m}_2} \quad (3.3)$$

dónde \bar{m}_1 , \bar{m}_2 y \bar{m}_3 son las humedades medias del grano en θ , $\theta + \Delta\theta$ y $\theta + 2\Delta\theta$, respectivamente. La ecuación (3.3) ha sido usada por Henderson y Pabis(1961) y por Chu y Hustrulid(1968) entre otros para evaluar la humedad de equilibrio dinámica durante el secado de maíz.

Planteado aquí un método de determinación del valor de la humedad de equilibrio, dejaremos para más adelante la interpretación y justificación del mismo. De acuerdo a datos de bibliografía se ha encontrado que los valores de la humedad de equilibrio calculados por el método de Isaacs y Gaudy(1968) son mayores que los determinados por el método estático o de isoterma. Este hecho incide concretamente en la correlación de datos cinéticos dado que, según el valor que se le asigne a la humedad de equilibrio variará el valor de la humedad adimensional y por ende la magnitud de las constantes empíricas de las ecuaciones propuestas, tal como se verá a continuación.

Los datos cinéticos fueron modelados en un rango de humedades comprendido entre la humedad inicial y una humedad final de aproximadamente 12%. La elección de este valor se hizo teniendo en cuenta el contenido de humedad con que suele almacenarse el grano de maíz. Los datos experimen-

tales se procesaron mediante las ecuaciones de Page(1949), Wang y col. (1978) y Sharaf-Eldeen y col.(1979), esta última con N=2 (ver Tabla 3.2). Los valores de los parámetros correspondientes se determinaron mediante el método de regresión no lineal descrito en el Apéndice A. Con el propósito de comparar cuantitativamente los ajustes obtenidos por los distintos modelos se usó la desviación estandar porcentual D.E.% definida por la ecuación (A.4) en el Apéndice A. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3.3 tanto para \bar{m}^* calculada con la humedad de isoterma como con la correspondiente a la humedad de equilibrio dinámica. De la comparación entre los valores de D.E.% correspondientes a los distintos modelos resulta que los mejores ajustes se obtuvieron con las ecuaciones de Page(1949) y Sharaf-Eldeen y col. (1979). Para una mejor visualización, en la Figura 3.12 se muestran los valores experimentales y predichos mediante las ecuaciones mencionadas.

Tabla 3.3: Valores de la desviación estandar porcentual (D.E.%)

T(°C)	Ecuaciones					
	(1)		(2)		(3)	
	h.e.e.	h.e.d.	h.e.e.	h.e.d.	h.e.e.	h.e.d.
50	0.31	0.64	1.69	1.72	0.67	0.39
70	0.16	1.39	1.41	1.39	0.56	0.11

(1): Page(1949)

(2): Wang y col.(1978)

(3): Sharaf-Eldeen y col.(1979) (N=2)

h.e.e.: humedad de equilibrio estática

h.e.d.: humedad de equilibrio dinámica

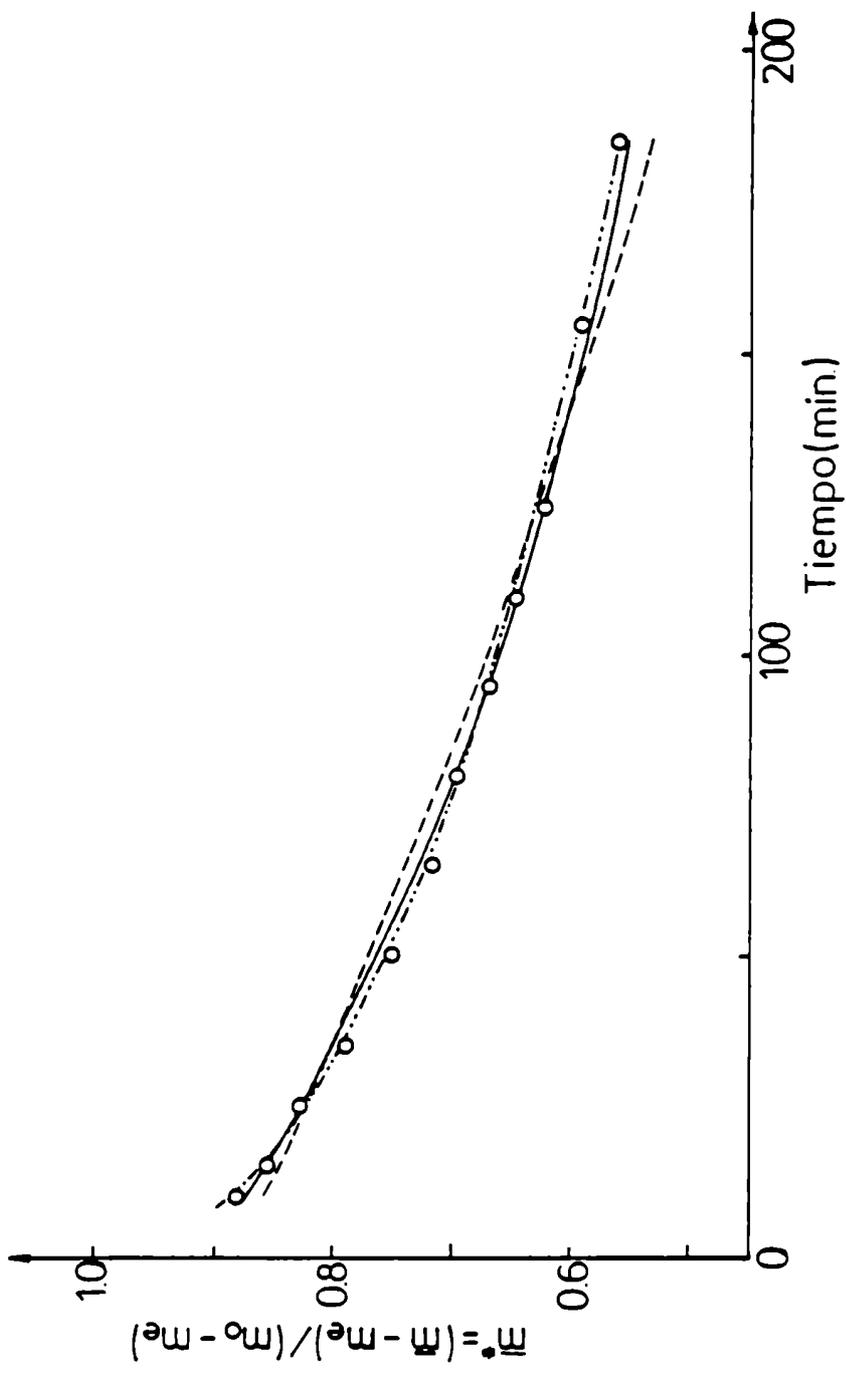


Figura 3.12:
 Ajuste de la curva de secado a 50°C (O) mediante las ecuaciones de Page (- · - · -),
 Wang (- -) y Sharaf-Eldeen y col. (—)

Como resultado de este análisis puede concluirse que el uso de una única exponencial no permite describir satisfactoriamente la curva de secado en todo el rango analizado.

Los valores de los parámetros correspondientes a las ecuaciones de Page(1949) y Sharaf-Eldeen y col. (1979) se dan en la Tabla 3.4 para las distintas condiciones de secado. Puede verse que los parámetros son no sólo función de las condiciones de secado sino también del valor de \bar{m}^* , el cual depende del valor adoptado para la humedad de equilibrio.

Estos resultados revelan claramente las limitaciones de este tipo de modelos, si bien desde el punto de vista ingenieril dichos modelos permiten una correcta simulación del proceso de secado. Finalmente, cabe destacar que si bien los ajustes obtenidos por las ecuaciones de Page(1949) y Sharaf-Eldeen y col.(1979) son comparables, la ecuación de Page es claramente ventajosa dado su reducido número de parámetros. Es claro que la simplicidad matemática de una ecuación empírica es fundamental pues a mayor número de parámetros el método de cálculo se hace más engorroso. Es un hecho que cuando mayor es el número de parámetros de una ecuación, se dificulta el ajuste de los datos experimentales dado que se requiere de una buena estimación del valor inicial de los parámetros para favorecer una rápida convergencia en el método de regresión. Es por ello que la ecuación de Page(1949) ha sido preferida por varios investigadores para modelar curvas de secado de diferentes cereales.

Tabla 3.4: Parámetros empíricos de las ecuaciones de Page(1) y Sharaf-Eldeen(2)

	ecuación (1)				ecuación (2)							
	h.e.e.		h.e.d.		h.e.e.				h.e.d.			
	$K_1 \cdot 10^2$	K_2	$K_1 \cdot 10^2$	K_2	K_1	$K_2 \cdot 10^2$	K_3	$K_4 \cdot 10^3$	K_1	$K_2 \cdot 10^2$	K_3	$K_4 \cdot 10^3$
T (°C)												
50	3.487	0.536	4.328	0.593	0.467	7.545	0.440	3.838	0.179	2.986	0.725	3.555
70	4.584	0.545	4.843	0.613	0.450	1.499	0.467	2.021	0.149	6.231	0.777	5.385

4-ANÁLISIS DE LAS CURVAS DE SECADO EN BASE A LA LEY DE FICK

4.1-FORMULACION DEL MODELO Y SU APLICACION

Los datos de secado son analizados en esta sección en base a la ecuación de Fick. La expresión de esta ley en estado transiente y para geometría esférica es la siguiente:

$$\frac{\partial m(r, \theta)}{\partial \theta} = \text{Def} \left(\frac{\partial^2 m(r, \theta)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial m(r, \theta)}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

La solución de la ecuación (4.1) depende de las condiciones iniciales y de contorno. Considerando humedad inicial uniforme dentro del grano y condiciones de contorno de primera especie constantes o sea, transferencia de materia totalmente controlada por la difusión de agua en el grano podemos escribir:

$$m = m_0 \quad 0 \leq r \leq R \quad \theta = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial m}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad \theta > 0 \quad (4.3)$$

$$m = m_e \quad r = R \quad \theta > 0 \quad (4.4)$$

La solución de la ecuación (4.1) con sus condiciones de contorno se obtuvo de bibliografía y responde a la forma (Crank, 1956):

$$\bar{m}(\theta) = m_e + (m_0 - m_e) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-\text{Def} n^2 \pi^2 \theta}{R^2} \right] \quad (4.5)$$

El ajuste de las curvas de secado mediante la ecuación (4.5) se hizo por el método Marquardt de regresión no lineal descripto en el Apéndice A. Para ello fue necesario establecer previamente un criterio sobre el valor a asignar a la humedad de equilibrio. Dado que tanto la humedad de equilibrio estática, h.e.e., como la humedad de equilibrio dinámica, h.e.d., suelen ser usadas indistintamente en bibliografía (tal como

se comentó en la sección 3.3) para modelar las curvas de secado se decidió usar ambos valores. De manera resumida la metodología usada fue la siguiente. En un caso se fijó el valor de la h.e.e. a partir de la isoterma de desorción del grano entero dada en la sección 2.2. A continuación se ajustaron los datos experimentales mediante la ecuación (4.5) por el método mencionado, usando como parámetro de ajuste el valor de Def.

La comparación entre las curvas experimentales y predichas se muestra en la Figura 4.1. Puede observarse a simple vista no sólo la discrepancia entre ambas, sino también la poca incidencia que pareciera tener la temperatura en el proceso de secado. Se usó el test F descripto en el Apéndice B como manera de evaluar cuantitativamente la bondad de ajuste. Los resultados mostrados en la Tabla 4.1 permiten concluir que para un nivel de confianza del 95%, la ecuación (4.5) con difusividad constante y h.e.e. no describe de manera satisfactoria las curvas de secado. Cabe hacer notar que resultados análogos fueron encontrados por Aguerre y col.(1984) para el secado de arroz en condiciones similares a las usadas aquí.

Tabla 4.1: Test F de bondad de ajuste

T(°C)	F _{observado}	
	Modelo I	Modelo II
50	10.8	0.43
70	16.1	0.96

$$F_{\text{CRITICO}} = F_{14,32|0.05} = 2.03$$

Modelo I: ajuste de la ecuación (4.5) a 1 parámetro

Modelo II: ajuste de la ecuación (4.5) a 2 parámetros

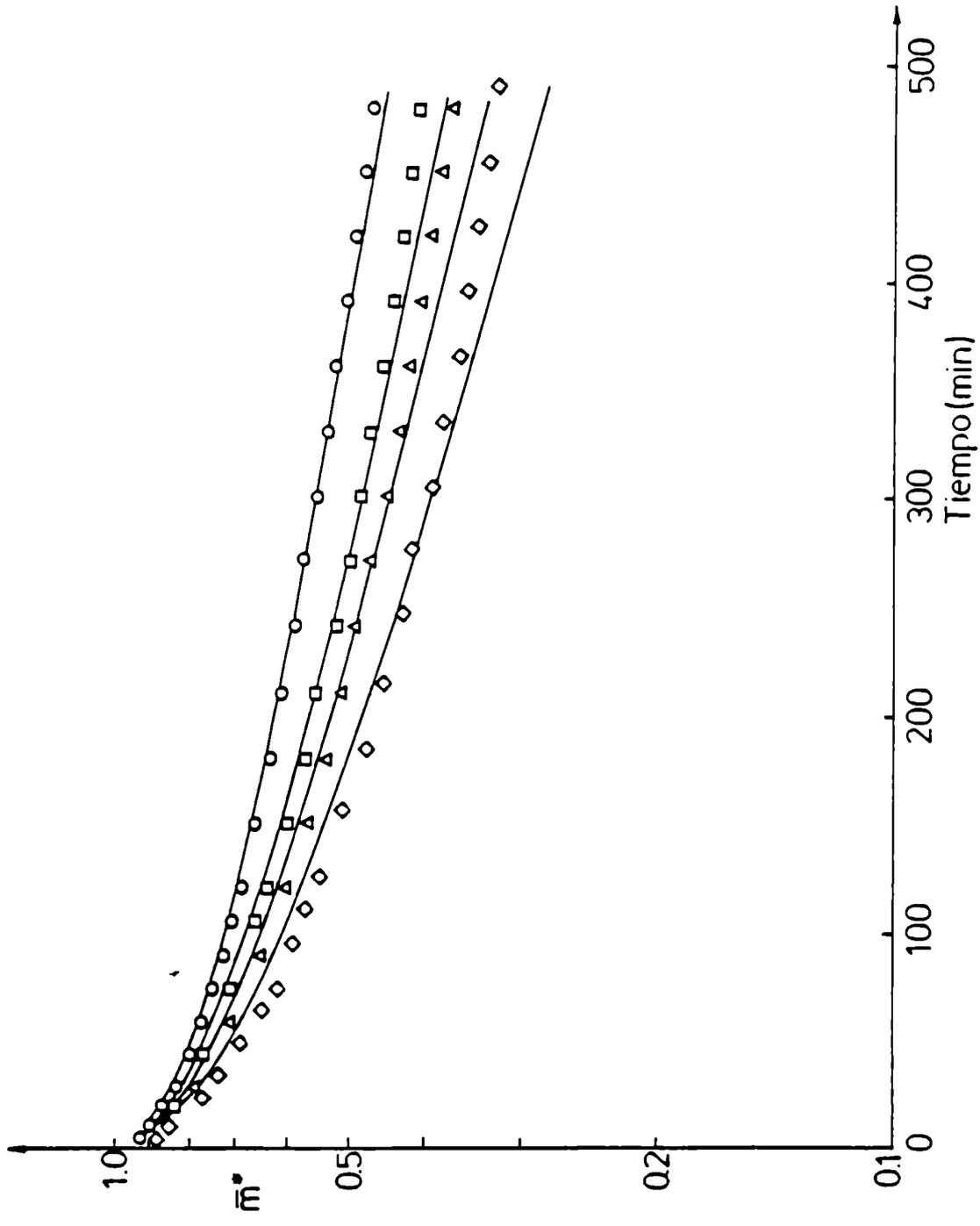


Figura 4.1:

Ajuste de las curvas de secado mediante la ecuación (4.5) por regresión no lineal a un parámetro

○ , 40°C (H.R.=16%); □ , 50°C (H.R.=16%); ▲ , 60°C (H.R.=11.5%); ◇ , 70°C (H.R.=4%);

— , ecuación (4.5)

El segundo criterio consistió en modelar las curvas de secado dejando variar tanto el valor de Def como el de m_e . De esta manera se calcularon simultáneamente tanto la difusividad como la h.e. para las distintas condiciones de secado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.2, observándose que este criterio basado en el uso de la h.e.d. da a simple vista un mejor ajuste de los datos experimentales. La aplicación del test F a estos resultados permite corroborar el hecho observado, tal como resulta de los valores citados en la Tabla 4.1. Los valores de Def y de m_e resultantes del ajuste se muestran en la Tabla 4.2, donde puede verse que si bien Def aumenta con la temperatura, m_e disminuye con ella.

Tabla 4.2: Valores de Def y h.e.d. obtenidos mediante el ajuste de la ecuación (4.5) a 2 parámetros

T(°C)	HR%	Def. 10^7 (cm ² /s)	h.e.d. (b.s)
40	16	3.39	0.0970
	11.5	3.26	0.0932
50	16	4.96	0.0903
	13	5.21	0.0873
	11	4.85	0.0852
60	11.5	6.50	0.0788
70	8	8.79	0.0676
	4	8.37	0.0675
	4	8.55	0.0693

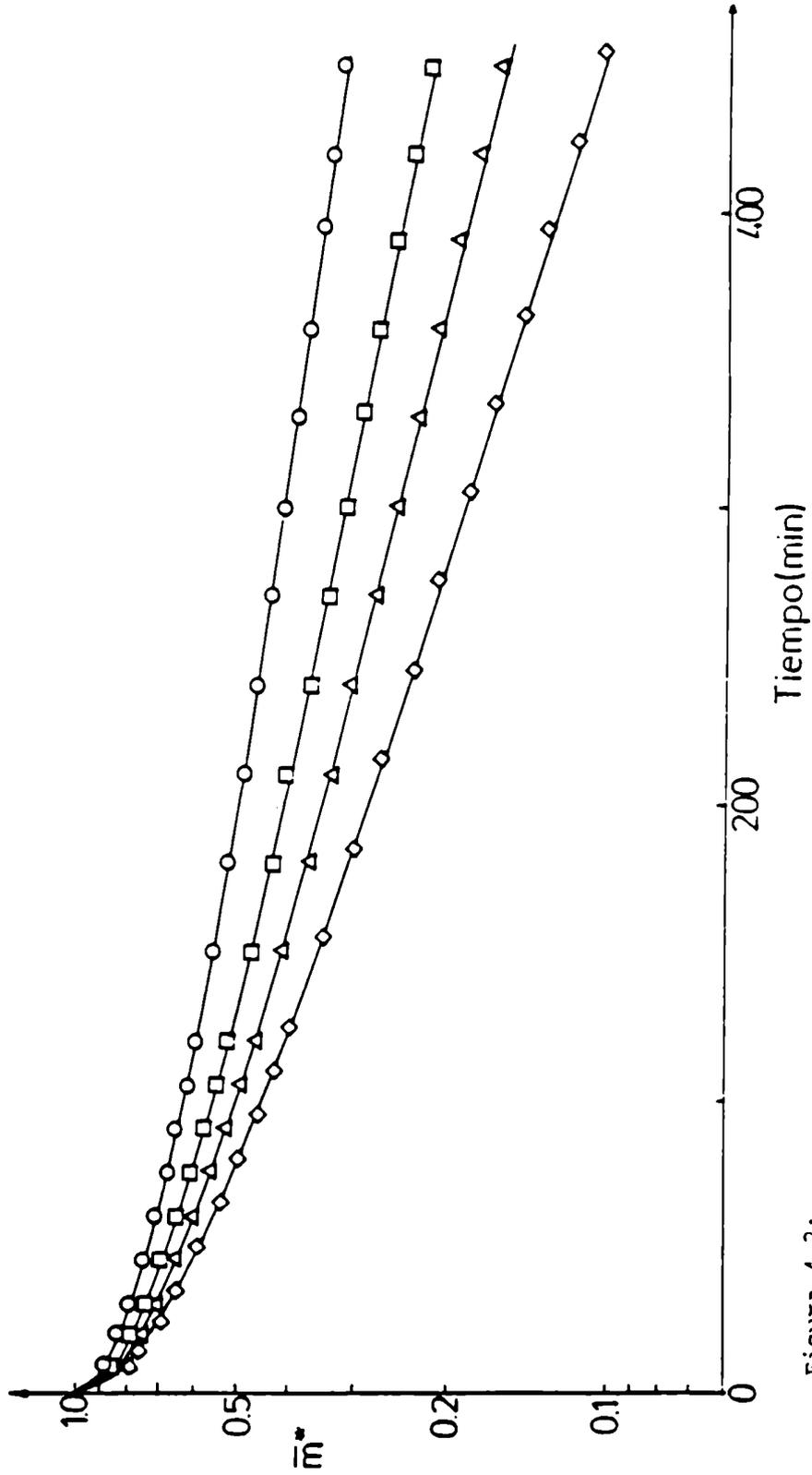


Figura 4.2:

Ajuste de las curvas de secado mediante la ecuación (4.5) por regresión no lineal a dos parámetros

O , 40°C (H.R.=16%); □ , 50°C (H.R.=16%); Δ , 60°C (H.R.=11.5%); ◇ , 70°C (H.R.=4%);

— , ecuación (4.5)

Las h.e.d. recientemente obtenidas se comparan en la Tabla 4.3 con las calculadas mediante el método de Isaacs y Gaudy(1968), descrito en la sección 3.3. Puede verse que ambos valores concuerdan satisfactoriamente, observándose una cierta discrepancia para la temperatura de secado mas baja. Esto se debe a que para la temperatura de 40 °C no se ha alcanzado la verdadera asíntota, o sea, se está siempre con valores de $\bar{m}^* < 0.3$. Dado que, tal como ha sido demostrado por Aguerre(1984), la ecuación de Isaacs y Gaudy(1968) es estrictamente válida cuando la sumatoria de la ecuación (4.5) se reduce a un solo término (tiempo de secado muy grande), resulta justificada la discrepancia observada. De estos resultados se concluye que si bien su uso es de hecho limitado, la metodología usada aquí para calcular la h.e.d. la hace prácticamente prescindible en la actualidad.

Tabla 4.3: Valores de h.e.d. y su comparación con humedades de isoterma

T(°C)	HR%	h.e.d. (1)	h.e.d. (2)	h.e.e.
40	16	0.0970	0.1013	0.0566
	11.5	0.0932	0.1111	0.0477
50	16	0.0903	0.0995	0.0494
	13	0.0873	0.0947	0.0444
	11.0	0.0852	0.0739	0.0404
60	11.5	0.0788	0.0791	0.0318
70	8	0.0676	0.0609	0.0232
	4	0.0675	0.0529	0.0159
	4	0.0693	0.0665	0.0159

(1): obtenida del ajuste de la ecuación (4.5) a dos parámetros

(2): calculada según la ecuación (3.3)

Con fines comparativos se han incluido en la Tabla 4.3 los valores de h.e.e., los cuales son sensiblemente menores que los correspondientes a los de h.e.d.. Tal característica pareciera ser un hecho común en secado de granos de acuerdo a lo encontrado por Nellist y Hughes (1973) y Aguerre(1984), si bien Chittenden y Hustrulid(1966) observaron durante el secado de maíz que la h.e.d. tiende al valor de isoterma cuando el tiempo de secado es suficientemente largo. En el análisis que prosigue se discutirán otros aspectos vinculados con el modelo de ajuste a dos parámetros, recientemente descripto.

4.2-ANALISIS ESTADISTICO DE LA CORRELACION ENTRE LOS PARAMETROS OBTENIDOS

Es interesante observar de la Tabla 4.2 que los coeficientes de difusión a una dada temperatura difieren entre sí, según que la humedad relativa del aire sea mayor o menor. Para estudiar con más detalle este hecho se llevó a cabo un primer análisis basado en la comparación de los intervalos de confianza individuales de dichos coeficientes, calculados según la ecuación (A.8) del Apéndice A. Dichos intervalos se dan en la Tabla 4.4 donde puede verse que existe solapamiento entre los intervalos de confianza de los distintos coeficientes de difusión para una misma temperatura. Este hecho revela que para un nivel de confianza del 95% las diferencias observadas entre ellos no son significativas, con lo cual podría tomarse como valor representativo del Def a cada temperatura el promedio de las réplicas. Estos valores fueron calculados y también incluidos en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores medios del coeficiente de difusión y sus respectivos intervalos de confianza fijando el tiempo de secado.

T(°C)	HR%	[Def] $\cdot 10^7$ (cm ² /s)	Def media $\cdot 10^7$ (cm ² /s)
40	16	3,13; 3,65	3.32 \pm 0.345
	11.5	2,96; 3,55	
50	16	4,64; 5,27	5.01 \pm 0.500
	13	4,84; 5,59	
	11.0	4,59; 5,12	
60	11.5	6,16; 6,83	6.50 \pm 0.335
70	8	8,43; 9,15	8.57 \pm 0.510
	4	8,13; 8,60	
	4	8,34; 8,75	

Una dificultad que se presenta al estimar los parámetros de ciertos modelos no lineales es la fuerte correlación que existe entre los parámetros a ser estimados. Como resultado de esta correlación, existirán varios juegos de valores de estos parámetros para los cuales la bondad de ajuste es prácticamente la misma. Una ecuación típica para la cual se presenta este problema es por ejemplo $y = \beta_1 e^{\beta_2 x}$, a la cual responde la forma asintótica de la ecuación (4.5). En esta última, los parámetros m_e y Def fueron determinados simultáneamente, tal como se describió en la sección anterior, pudiendo por lo tanto existir una fuerte correlación entre ellos.

Un análisis más riguroso de los errores con que fueron determinados el coeficiente de difusión y la h.e.d. se basa en el cálculo de las regiones de confianza conjunta de ambos parámetros. En el Apéndice A se detalla el cálculo de las elipses de confianza para los parámetros de una función no lineal. Dichas elipses no solo indican el grado de correlación existente entre los parámetros sino también la incertidumbre con que se calcularon cada uno de ellos. Las elipses resultantes de distintos ensayos cinéticos para un nivel de significación $\alpha = 0.05$ se muestran en la Figura 4.3.

Puede verse que todas las elipses responden al tipo "d", el cual según lo ejemplificado por la Figura A.1 del Apéndice A es característico de parámetros fuertemente correlacionados. Las unidades usadas para representar dichas elipses se eligieron de modo tal que los parámetros sean de magnitud comparable. De esta manera la pendiente del eje mayor de la elipse da una medida de la incertidumbre relativa entre los parámetros. Dichas pendientes resultaron comprendidas entre 0.1 - 0.5 lo cual indica, según la clasificación dada en el Apéndice A, que el coeficiente de difusión está determinado con mayor incertidumbre que la h.e.d.. Puede observarse sin embargo, que a pesar de dicha incertidumbre las elipses correspondientes a ensayos realizados a distintas temperaturas resultaron significativamente diferentes entre sí, tal como se muestra en la Figura 4.3. Prueba de ello es la no superposición de las áreas para las diferentes temperaturas. Cabe hacer notar que los ensayos realiza-

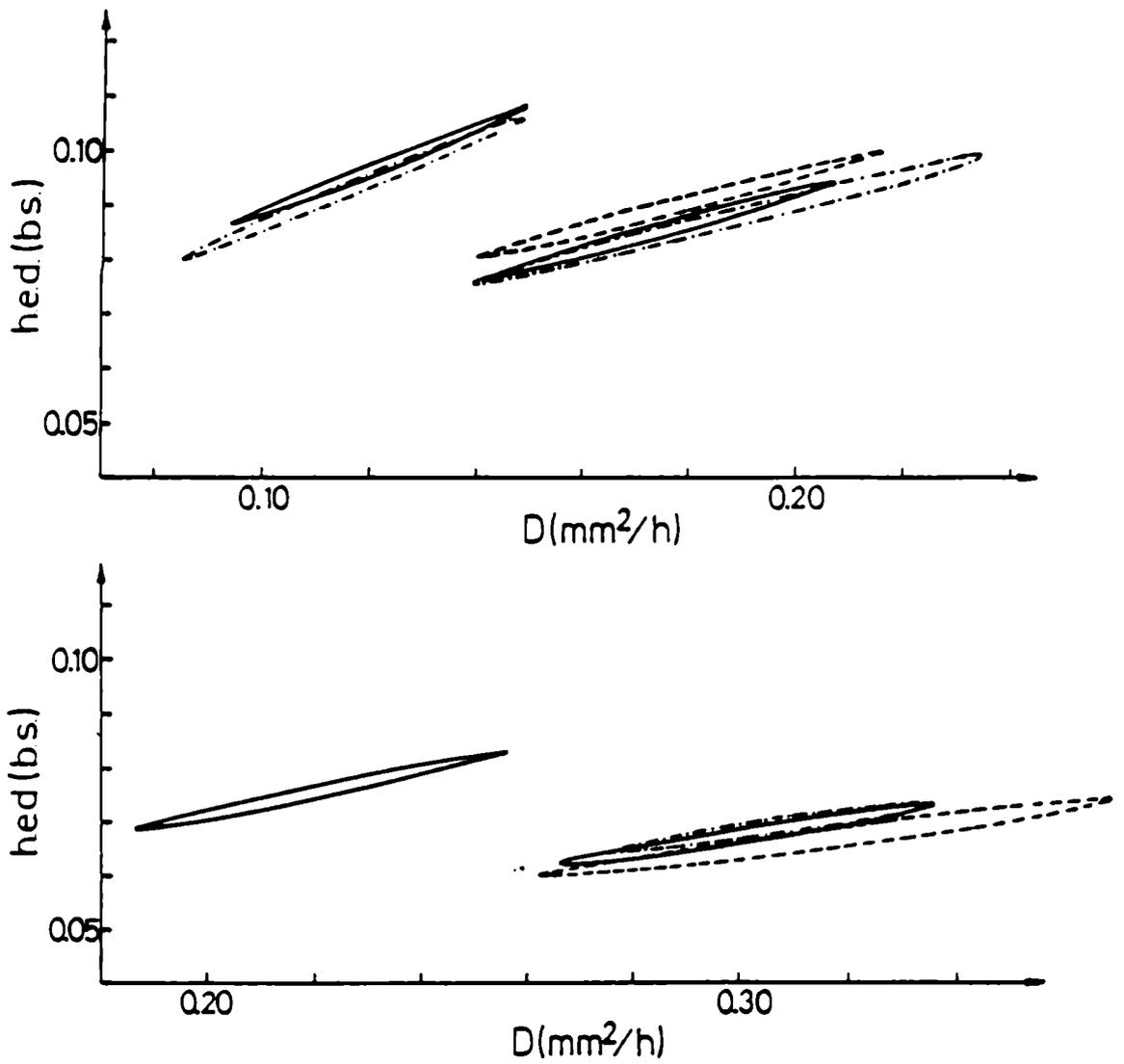


Figura 4.3:

Elipses de confianza correspondientes a h.e.d. y Def

40°C : ——— ,H.R.=16%; -·-·-,H.R.=11.5%

50°C : - - - ,H.R.=16%; -·-·-,H.R.=13%; ——— ,H.R.=11%

60°C : ——— ,H.R.=11.5%

70°C : - - - ,H.R.=8%; -·-·-,H.R.=4%; ——— ,H.R.=4%

dos a una misma temperatura generaron elipses que se superponen total o parcialmente como se ve en la Figura 4.3, lo cual concuerda con los resultados dados en la Tabla 4.4.

La fuerte correlación entre el Def y la h.e.d. que resultó de calcular ambos valores de la ecuación (4.5) es consecuencia del modelo propuesto. Este es un hecho que ha sido pasado por alto en la bibliografía. Por ejemplo, tanto Bakker-Arkema y Hall(1965) como Flood y col. (1972) modelaron los datos de cinética de secado de maíz mediante la ley de Fick, fijando la h.e.d. en un valor ciertamente arbitrario. Otros autores, como Henderson y Pabis (1961), calcularon la h.e.d. de la curva cinética con una metodología similar a la posteriormente propuesta por Isaacs y Gaudy(1968), en tanto que Aguerre(1984) la determinó según los autores últimamente mencionados. O sea, en todos los casos citados el valor de la h.e.d. fue fijado a priori, con lo cual se enmascaró el efecto de enganche entre ésta y el coeficiente de difusión. Esto, como veremos a continuación, incide en la magnitud de este último parámetro.

4.3-ESTIMACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION FIJANDO LA HUMEDAD FINAL DEL GRANO

La aplicación de la ecuación de Fick con difusividad constante en todo el rango de secado y con h.e.d. como parámetro de ajuste, planteó como hemos visto recientemente el problema de interdependencia entre ambos parámetros. A su vez, los valores de h.e.d. calculados por este método resultan ser no sólo función de la temperatura y a_w del aire, sino que varían según el contenido de humedad que alcanza el grano durante el secado. Dada la correlación existente entre ambos parámetros, es de esperar que esto afecte el valor del coeficiente de difusión.

Para ejemplificar con detalle este hecho se llevó a cabo el siguiente cálculo. Se modelaron los datos cinéticos de una misma corrida mediante la ecuación (4.5) por regresión no lineal a dos parámetros tomando como humedades finales las correspondientes a distintos períodos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.5 para una temperatura de secado de 70°C.

Tabla 4.5: Variación de la h.e.d. y Def con el rango de secado a 70°C

m_{final}	h.e.d.	Def . 10^7 (cm ² /s)
0.1338	0.0422	5.84
0.1211	0.0503	6.48
0.1098	0.0611	7.56
0.0975	0.0669	8.29
0.0886	0.0683	8.49

Se observa que la h.e.d. varía con la humedad final del grano, lo cual se traslada al valor del coeficiente de difusión. En base a este resultado surge la necesidad de acotar el rango de humedades del grano cuando se usa la h.e.d. como variable de ajuste en la ecuación (4.5) como manera de disminuir la incertidumbre en la determinación de Def.

Los valores del coeficiente de difusión y de la h.e.d. para un rango de humedades comprendido entre la humedad inicial del grano y una humedad final del orden de un 12% (correspondiente a la humedad de almacenaje de este material), se calcularon mediante la ecuación (4.5) por regresión no lineal a dos parámetros. El objeto de este cálculo es mostrar que este último criterio no es equivalente a fijar un único tiempo de secado para todas los ensayos tal como se hizo en la sección 4.1, como así también obtener valores de Def característicos de un dado rango de humedades. Los valores obtenidos junto con sus correspondientes errores estandar para un nivel de significación del 5% se dan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Def y h.e.d. fijando la humedad final del grano

T(°C)	HR%	h.e.d. 10^2 (b.s.)	Def $\cdot 10^7$ (cm ² /s)	Def media $\cdot 10^7$ (cm ² /s)
40	16	9.70 ± 0.360	3.39 ± 0.260	3.32 ± 0.345
	11.5	9.32 ± 0.440	3.25 ± 0.295	
50	16	8.79 ± 0.420	4.72 ± 0.416	4.64 ± 0.604
	13	8.10 ± 0.674	4.61 ± 0.604	
	11	8.21 ± 0.392	4.58 ± 0.350	
60	11.5	7.25 ± 0.560	5.77 ± 0.614	5.77 ± 0.614
70	8	5.04 ± 1.230	6.65 ± 1.254	6.61 ± 1.254
	4	5.03 ± 0.724	6.48 ± 0.658	
	4	5.30 ± 0.694	6.69 ± 0.646	

En la misma se incluye la difusividad efectiva media para cada temperatura a los fines de una más fácil comparación con los valores de bibliografía.

Los resultados obtenidos a 40°C son coincidentes dado que para esta temperatura fijar el tiempo o el contenido de humedad final del grano fue equivalente. A 50 y 60°C ambos criterios resultaron ser prácticamente equivalentes según se infiere de la comparación de las difusividades efectivas dadas en las Tablas 4.4 y 4.6. Cabe destacar que se llega a igual conclusión ya sea a partir de los intervalos de confianza individuales para el Def dados en la Tabla 4.4, como usando las elipses de confianza de la Figura 4.3. Puede verse finalmente que ambos criterios no son equivalentes tal como resulta de la comparación de los valores de Def obtenidos a 70°C , dado que para estas condiciones de secado la humedad final alcanzada por el grano según uno u otro criterio resultó marcadamente diferente.

En este punto del análisis se creyó conveniente determinar si para los coeficientes de difusión de la Tabla 4.6 se verifica la hipótesis de control interno adoptada al usar la ecuación (4.5). Esta verificación se realizó mediante el cálculo del número de Biot de masa usando la metodología indicada en el Apéndice D. Según pudo verificarse en este trabajo la ecuación de Fick para control mixto (Bi_m finito) se hace equivalente a la solución correspondiente a control interno ($\text{Bi}_m \rightarrow \infty$) para valores de Bi_m mayores que 100. Los valores de Biot calculados usando las difusividades de la Tabla 4.6 resultaron comprendidos dentro del rango 3100-9000. Este hecho revela que, para los ensayos cinéticos realizados con una velocidad de aire de 10m/s y temperaturas entre 40°C y 70°C se verifica ampliamente la hipótesis de control interno adoptada para la transferencia de masa.

4.4-DIFUSIVIDAD DE AGUA EN MAIZ Y SU COMPARACION CON DATOS DE BIBLIOGRAFIA

La información relativa a coeficientes de difusión en granos de maíz existente en bibliografía no es muy abundante. Si bien existen varios trabajos relacionados con el secado de este tipo de grano, pocos usan la ecuación de Fick como ecuación de ajuste. Otros factores que complican la comparación son la forma geométrica adoptada (esfera, placa) como también el rango y condiciones de secado. Por ejemplo, Henderson y Pabis(1961) si bien han usado la ecuación de Fick con geometría esférica para modelar las curvas cinéticas, sus experiencias de secado las hicieron barriendo un rango de humedad del grano del 26 al 11%(b.s). Mas aún, los datos ajustados mediante el modelo corresponden a la zona asintótica de la ley de Fick, y las experiencias se llevaron a cabo con una velocidad de aire de 1,5 m/s la cual no es claro que corresponda a condiciones de secado controladas por la migración del agua en el grano.

Valores de difusividad efectiva obtenidos de bibliografía calculados a partir de la ecuación de Fick para esferas, usando el criterio de h.e.d., se muestran en la Tabla 4.7. Se observa de esta tabla que existen fuertes discrepancias (del orden del 50%) entre las difusividades efectivas obtenidas por los distintos investigadores. De la comparación de los resultados obtenidos aquí con los de Chu y Hustrulid(1968) se pone de manifiesto la limitación de usar la h.e.d. como variable de ajuste en la ecuación de Fick. En el trabajo recientemente mencionado la h.e.d. difiere de la encontrada en este trabajo debido al distinto rango de secado, tal como se ve de la Tabla 4.7. Este hecho, de acuerdo a lo discutido en la sección anterior afecta el valor del coeficiente de difusión dada la fuerte correlación entre ambos parámetros. Por lo tanto, podemos concluir que al comparar valores de difusividad obtenidos a partir de la ecuación de Fick con la h.e.d. como parámetro de ajuste, no sólo deben ser similares las condiciones de secado sino también el contenido de humedad inicial y final del grano.

Tabla 4.7: Difusividades efectivas obtenidas de bibliografía

Referencia	T(°C)	Humedad del grano (b.s.)	Def (cm ² /s)
Chu y Hustrulid (1968)	50	28% - 10%	1.1 . 10 ⁻⁶
Henderson y Pabis (1961)	50	26% - 11%	1.9 . 10 ⁻⁶
Chittenden y Hustrulid (1966)	37.7	20% - ?	4 . 10 ⁻⁷
Este trabajo	40	20% - 12%	3.3 . 10 ⁻⁷
	50		4.6 . 10 ⁻⁷

4.5-SENTIDO FISICO DE LA h.e.d.

El sentido físico de este parámetro ha sido objeto de análisis entre diversos autores. Los primeros en usar el concepto de h.e.d. fueron Becker y Sallans(1955), los cuales encontraron que durante el secado de trigo la humedad superficial del grano tiende a un valor único, independiente de la temperatura, de aproximadamente 10.2% el cual difería del contenido de humedad dado por la isoterma de desorción del producto. De acuerdo con estos autores ese contenido de humedad del grano corresponde al agua más fuertemente adsorbida. Este hecho fue corroborado por Aguerre (1984) quien encontró que durante el secado de arroz este valor coincide con la humedad de monocapa correspondiente a la temperatura de secado. Asimismo, dicho autor observó que si la humedad relativa del aire está por encima del valor correspondiente al equilibrio con la humedad de monocapa del grano, la h.e.d. coincide con el valor de equilibrio correspondiente a la isoterma.

Siguiendo esta línea de trabajo se compararon los valores de h.e.d. obtenidos en este trabajo para el maíz (ver Tabla 4.6) con las humedades de monocapa calculadas en la sección 2.2.3 (ver Tabla 2.4). De esta comparación puede verse que existen marcadas diferencias entre los valores señalados. Este resultado nos indica que al menos para este material, la interpretación hecha por Becker y Sallans(1955) sobre la h.e.d. no parece confirmarse. Por otro lado, si se tiene presente que de acuerdo a lo encontrado en este trabajo, la h.e.d. depende del rango de humedades barridas durante el secado, parece lícito pensar que según sea el valor de humedad que alcance el grano durante el secado este valor podría llegar a coincidir con el valor de monocapa. Puede verse que si se comparan por ejemplo los valores de h.e.d. dados en la Tabla 4.5, para la temperatura de secado de 70 °C, con el valor de monocapa a esa temperatura ambos valores coinciden cuando el rango de secado está comprendido entre la humedad inicial y una humedad final de 12.8%. De todas maneras, independientemente de que a la humedad de superficie que predice la ecuación (4.5) pueda dársele un sentido físico,

su real valor radica en permitir un correcto ajuste de los datos experimentales con un único coeficiente de difusión para todo el rango de secado.

4.6-SECADO CON AIRE DE ALTA HUMEDAD

Pasaremos a analizar en esta sección las curvas cinéticas obtenidas inyectando vapor en la corriente de aire, o sea las experiencias realizadas con aire de humedad relativa superior a 30%. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.4 en términos de \bar{m}/m_0 vs tiempo para las diferentes temperaturas de trabajo. Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo hasta una humedad del grano de aproximadamente 12%. Cabe mencionar que la dificultad experimental de mantener la humedad del aire constante durante los ensayos, como consecuencia de las fluctuaciones en el caudal de vapor inyectado, impidió obtener buenas réplicas. Por esta razón las mismas no fueron incluidas en la Figura 4.4. De hecho la dispersión de los datos fue mayor que la correspondiente a los ensayos cinéticos sin inyección de vapor.

Los datos cinéticos se analizaron mediante la ecuación (4.5) usando el método Marquardt de regresión. El criterio adoptado para este ajuste fue fijar el valor de la humedad de equilibrio según el valor de isoterma, haciendo variar por lo tanto el coeficiente de difusión. La comparación entre los valores predichos y experimentales se muestra en la Figura 4.5 destacándose la buena concordancia entre ambos. Los valores del coeficiente de difusión resultantes del ajuste se dan en la Tabla 4.8.

Es notable observar la concordancia existente entre las difusividades efectivas resultantes de estos ensayos con las obtenidas a baja humedad relativa, dadas en la Tabla 4.6, salvo para los ensayos realizados a 70 °C donde se observa que existe cierta discrepancia. Las curvas de secado mostradas en la Figura 4.4 se procesaron mediante la ecuación (4.5) dejando variar en este caso tanto el valor de Def como el de m_e . Los valores de h.e.d. resultantes de este ajuste se comparan en la Tabla 4.9 con los de isoterma, observándose que ambos son razonablemente coincidentes.

El análisis de los resultados experimentales hasta aquí obtenidos revela el siguiente hecho. Si bien la ecuación (4.5) con h.e.e.

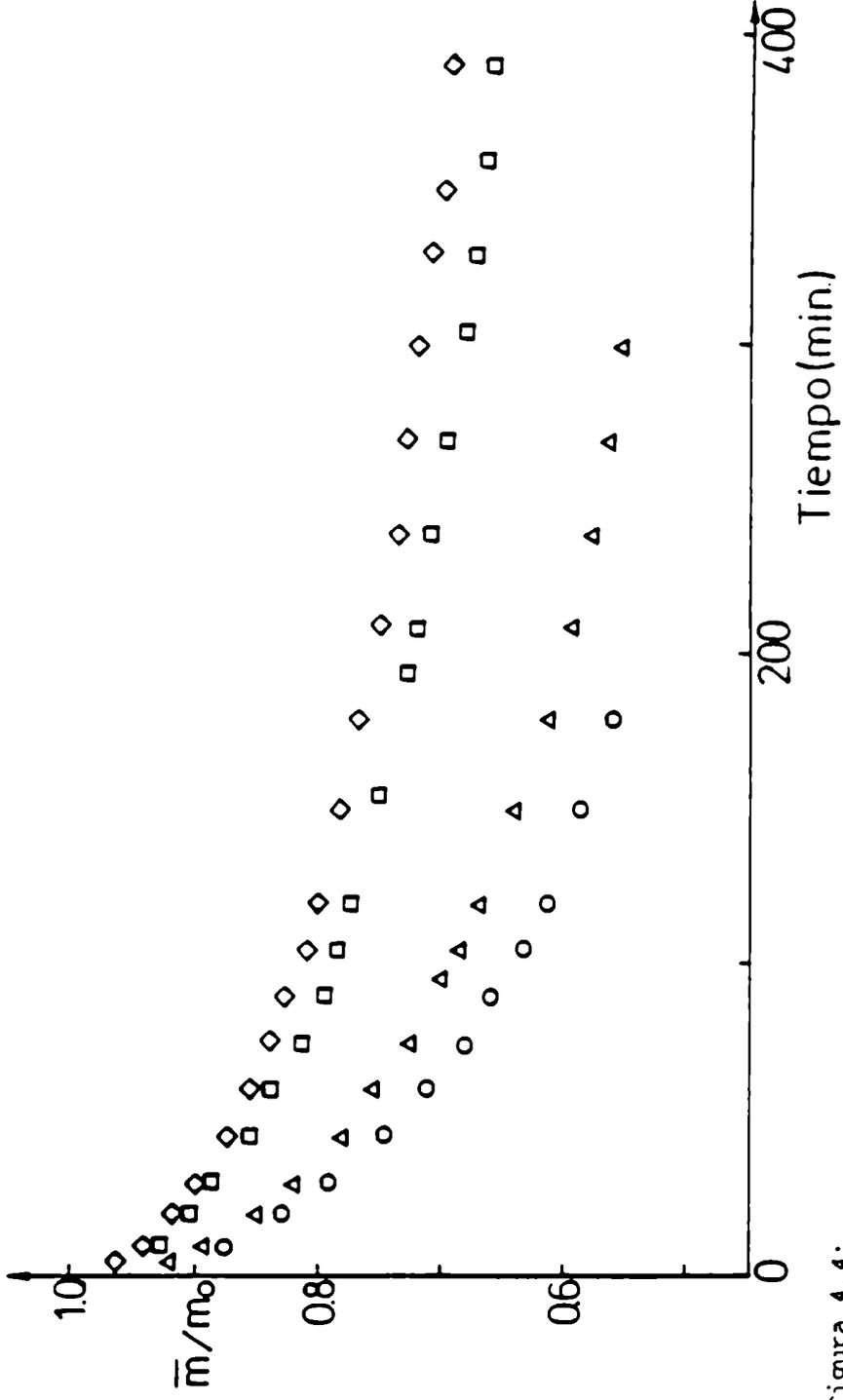


Figura 4.4:

Curvas de secado obtenidas con aire de H.R.>30%

\diamond , 40°C (H.R.=47%); \square , 50°C (H.R.=60%); \triangle , 60°C (H.R.=43%); \circ , 70°C (H.R.=47%)

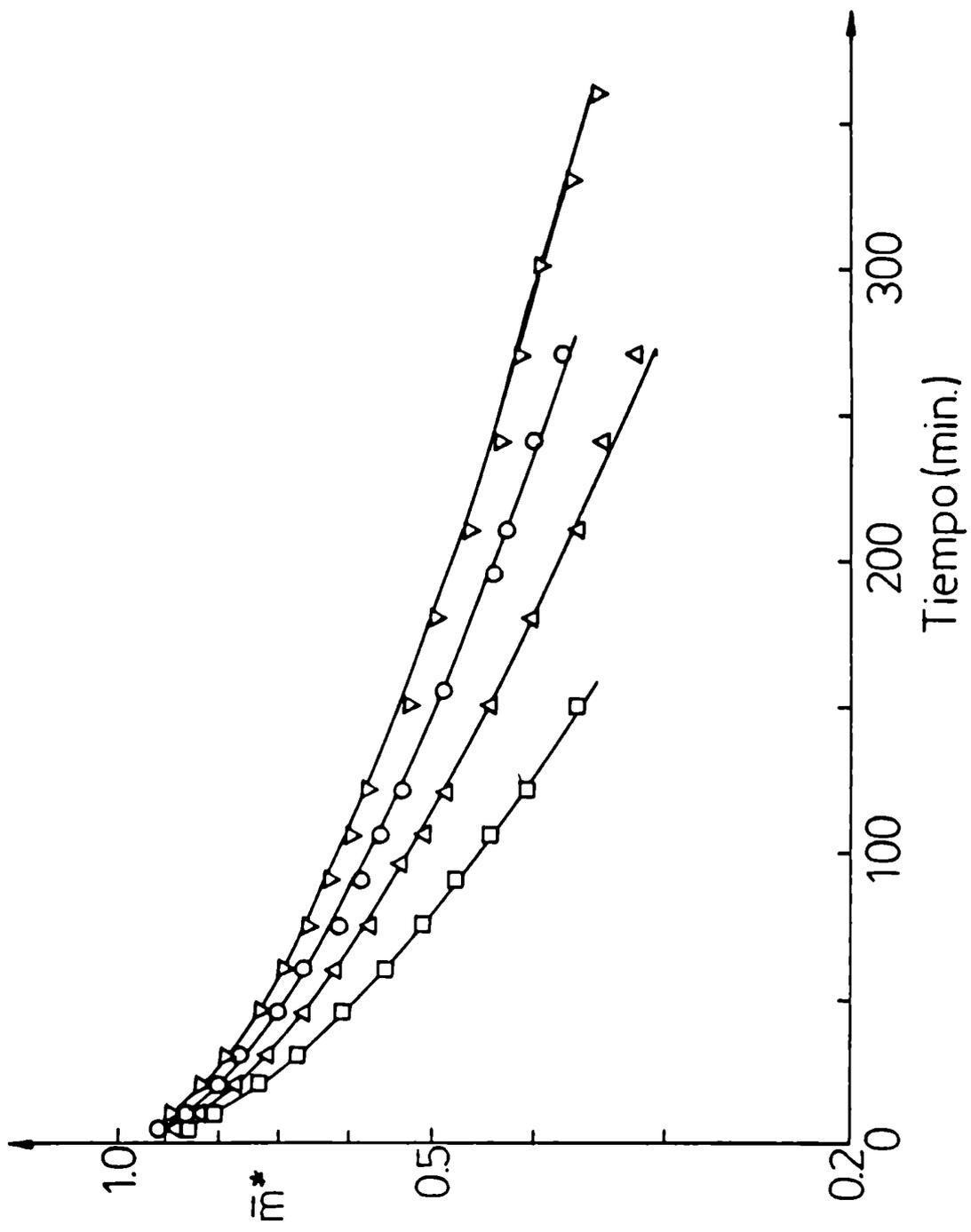


Figura 4.5:
 Ajuste de las curvas de secado obtenidas con aire de H.R. >30% mediante la ecuación (4.5)
 ▽ , 40°C ; ○ , 50°C ; △ , 60°C ; □ , 70°C
 — , ecuación (4.5)

no resultó satisfactoria para describir los ensayos realizados en el rango de baja humedad relativa, dicha ecuación ha permitido un buen ajuste en el rango de alta humedad. Para interpretar estos resultados es útil comparar los valores de humedad de equilibrio de isoterma con los de humedad de monocapa correspondientes a cada temperatura. Dicha comparación se muestra en la Tabla 4.10, observándose que cuando la humedad superficial del grano excede el valor de monocapa, la ecuación de Fick con h.e.e. permite una correcta descripción de los datos cinéticos. Por el contrario, para baja humedad relativa donde los valores de h.e.e. no superan el valor de la humedad de monocapa, no se obtiene un buen ajuste de los datos experimentales.

Finalmente, se concluye que la cinética de secado con aire de alta humedad relativa puede describirse de manera satisfactoria en términos de la ecuación de Fick con difusividad constante, con la humedad de equilibrio dada por la isoterma. Este hecho es relevante dado que de esta forma se elimina la fuerte correlación entre el coeficiente de difusión y la humedad de superficie, encontrada cuando se usa la ecuación (4.5) a dos parámetros.

Tabla 4.8: Difusividades efectivas para los ensayos de alta humedad

T(°C)	HR %	Def . 10 ⁷ (cm ² /s)
40	54	3.61 ± 0.066
50	60	4.46 ± 0.122
60	43	5.75 ± 0.096
70	47	8.27 ± 0.157

Tabla 4.9: Valores de h.e.d. correspondientes a los ensayos de alta humedad y su comparación con valores de isoterma.

T(°C)	HR %	h.e.e. 10 ²	h.e.d. 10 ²
40	54	11.47	12.32 ± 0.910
50	60	11.07	11.04 ± 1.69
60	43	7.69	8.99 ± 1.35
70	47	7.29	7.35 ± 0.50

Tabla 4.10: Valores de h.e.e. correspondientes a los ensayos de alta y baja humedad y su comparación con los de monocapa

T(°C)	h.e.e.		m _m
	HR < 30%	HR > 30%	
40	0.0522*	0.1147	0.059
50	0.0447*	0.1107	0.054
60	0.0318	0.0769	0.048
70	0.0183*	0.0729	0.043

* promedios

4.7-EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL COEFICIENTE DE DIFUSION

Los valores del coeficiente de difusión dados en las Tablas 4.6 y 4.8 se graficaron en la Figura 4.6 según la ecuación de Arrhenius:

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[-E_a / (R_g T) \right] \quad (4.6)$$

Los valores de D_0 y E_a junto con sus correspondientes errores se obtuvieron por regresión lineal siendo $1.36 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ y 5.2 Kcal/mol , respectivamente. Con fines comparativos se muestran en la Tabla 4.11 los valores de energía de activación encontrados en bibliografía para maíz, observándose que la calculada en este trabajo es menor. En particular los valores de bibliografía corresponden a un mayor rango de humedades. Si se usan los valores del coeficiente de difusión dados en la Tabla 4.2 para un rango de humedad del grano entre 20 y 8%, la energía de activación resulta 6.6 Kcal/mol , este valor concuerda mejor con los valores de bibliografía.

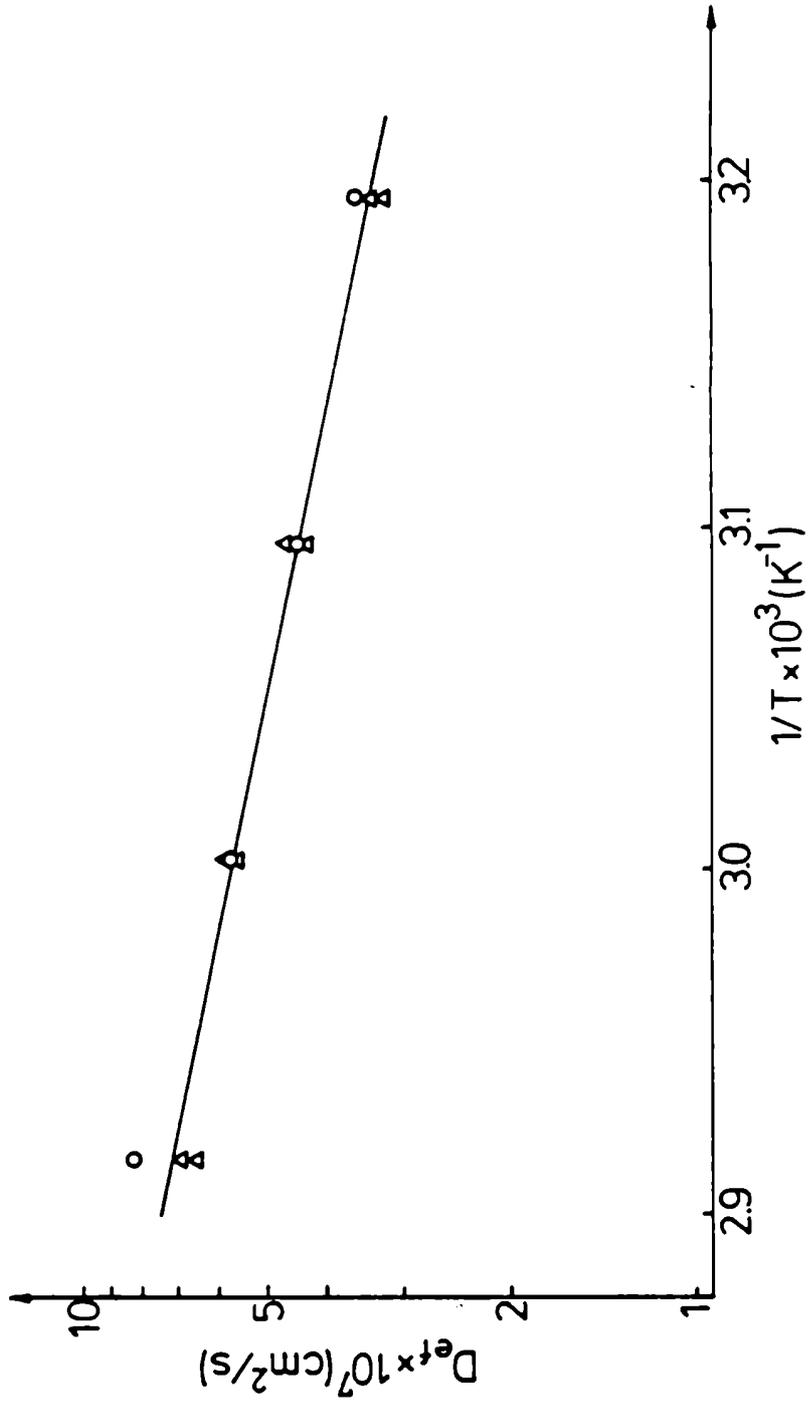


Figura 4.6: Variación del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura Δ , Def (Tabla 4.6); \circ Def (Tabla 4.8); , ecuación (4.6)

Tabla 4.11: Energías de activación obtenidas de bibliografía

Cereal	E_a (Kcal/mol)	rg.de secado(%)	rg.de T(°C)	Referencias
maíz	6.46	-	21-38	Allen(1960)
	7.86	-	-	Fan y col. (1963)
	7.67	29- 9	45-95	Henderson y Pabis (1961)
	6.6	20- 8	40-70	Este trabajo
	5.2	20-12	40-70	Este trabajo
trigo	12.9-14.6	30-12	-	Becker y Sallans(1955)
	12.23	-	-	Becker(1959)
	10.34	50-10	21-77	Simmonds y col.(1953)
	10.13			O'Callaghan y col. (1971)
arroz	9.9	22- 8	40-70	Aguerre(1984)
	5.1	-	-	Piñaga y col. (1982)
	6.42	30-13		Steffe y Sing(1980)
cebada	8.8	-	-	O'Callaghan y col. (1971)
sorgo	7.5	21- 6	-	Suárez y col. (1980)

4.8-DISCUSSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

La ecuación de Fick con difusividad constante y humedad de equilibrio dinámica permitió ajustar de manera satisfactoria los datos cinéticos. Los ensayos realizados con aire de alta humedad relativa dieron como resultado que los valores de h.e.d. coinciden con los de isoterma. Por el contrario, para los correspondientes a baja humedad relativa se encontró que la h.e.d. es mayor que la h.e.e.

Con el objeto de interpretar estos resultados, se compararon los valores de h.e.d. obtenidos a baja humedad relativa con los correspondientes valores de monocapa. La discrepancia entre ambos contradice la interpretación hecha por algunos autores en el sentido de que dicha h.e.d. coincida con el valor de monocapa. En base a estos resultados puede concluirse que aunque la h.e.d. es un parámetro de ajuste adecuado carece de un verdadero sentido físico. El hecho de que este parámetro coincida con los valores de isoterma a alta humedad relativa confirma la hipótesis de difusividad constante. Por lo tanto, la discrepancia entre h.e.d. y h.e.e. observada a baja humedad relativa sería un indicio de que para estas condiciones el coeficiente de difusión varía durante el secado. La causa de esta variación podría atribuirse a la magnitud del calor de sorción involucrada según sean las condiciones de secado. Si se toma como referencia el valor de h.e.e., que alcanza la superficie del grano a baja y alta humedad relativa, para evaluar el calor de sorción se observa el siguiente hecho. Para los ensayos de alta humedad el calor de sorción es a lo sumo un 30% superior al calor latente de vaporización, mientras que para los ensayos de baja humedad dicho valor supera en más de un 50% el valor del calor latente, tal como puede estimarse de la curva de calor isostérico. La diferencia entre estos niveles energéticos muestra la diferente naturaleza del agua involucrada en el proceso difusional, según que las condiciones de equilibrio en la interfase superen o no el valor de monocapa.

En base a esta discusión surge la necesidad de profundizar esta aparente vinculación entre el coeficiente de difusión y el calor

de sorción. Dicha vinculación podría estar dada a través de la energía de activación del proceso difusivo. De verificarse esta relación se dispondría de una herramienta para discernir entre los posibles mecanismos del proceso difusivo.

5-GENERALIZACION DEL MODELO DIFUSIONAL

5.1-INTRODUCCION

El uso de la segunda ley de Fick para analizar datos de cinética de secado involucra la elección de una forma geométrica convencional sea esta esfera, paralelepípedo o cilindro. Sin embargo esta elección no es obvia para la mayoría de los granos. Así por ejemplo, algunos autores consideraron que el grano de trigo se aproxima a la forma de un elipsoide prolato mientras que el maíz a la de un paralelepípedo. Sin embargo la gran mayoría de los mismos optaron por la geometría esférica para sus estudios, independientemente de la forma más o menos compleja del grano (Becker y Sallans, 1955; Fan y col., 1963; Henderson y Pabis, 1961; Steffe y Singh, 1980; Suárez y col., 1980 a,b). El número de Fourier fue definido en todos estos casos usando como longitud característica el radio esférico equivalente, tal como se hizo en la sección 4.1 de este trabajo. La razón de esta elección es claramente la forma simple de la expresión analítica de la ecuación de Fick para esferas si se la compara con otras geometrías tales como cilindro infinito o finito y paralelepípedo rectangular. Para estas geometrías las expresiones resultantes involucran sumatorias dobles y/o triples de series infinitas lo cual dificulta notablemente los cálculos.

Una simplificación del problema fue propuesta por Luikov (1968) quien sugirió que todo proceso de difusión en sólidos de geometría más o menos compleja puede reducirse a la de un sólido de forma esférica definiendo factores geométricos adecuados. Siguiendo esta idea Gabitto y Aguerre (1986) obtuvieron una expresión analítica sencilla para simular el proceso de difusión tridimensional que tiene lugar en un sólido elipsoidal. Una importante ventaja de la expresión resultante es que constituye una formulación generalizada y simple del problema de difusión en cuerpos finitos para dicha geometría. Evaluando los factores geométricos que aparecen en esa única expresión es posible simular la expresión analítica de la segunda ley de Fick para diferentes geometrías. Este procedimiento simplifica apreciablemente el cálculo

del coeficiente de difusión como veremos luego.

Esta formulación generalizada de la ley de Fick se usará para modelar las curvas de secado del grano de maíz. Dado que este grano presenta una amplia variedad de formas, el criterio para elegir el modelo geométrico más adecuado no es simple. Este aspecto del análisis difusional ha sido poco estudiado en la bibliografía. Pabis y Henderson(1961) usaron la solución de Fick correspondiente a esfera para estimar la difusividad del maíz, aunque señalaron que el modelo de paralelepípedo era el más acertado.

El objeto de esta sección es determinar de que modo influye el modelo geométrico adoptado en el valor del coeficiente de difusión y así poder tener valores intrínsecos del mismo. Para ello se analizarán las curvas de secado correspondientes a granos de forma esférica y plana mediante una formulación generalizada de la ecuación de Fick. La forma de obtener dicha formulación se describe a continuación para el caso particular de un cuerpo prismático.

5.2-FORMA GENERALIZADA DE LA ECUACION DE FICK

Si bien Luikov(1968) ha indicado que el proceso de difusión en un cuerpo de geometría arbitraria puede reducirse a la solución analítica para esferas mediante números de similitud adecuados, no explicita la forma de llegar a esa reducción. Una posible expresión generalizada de la ley de Fick, la cual se justificará a continuación, es la siguiente:

$$\bar{m}^* = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n+\gamma)^2} \exp[-n^2 \pi^2 \Psi Fo_m]}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n+\gamma)^2}} \quad (5.1)$$

En esta ecuación los parámetros Ψ y γ son los números de similitud o factores de forma que tienen en cuenta el apartamiento de la forma esférica (puede verse que si $\Psi = 1$ y $\gamma = 0$ la ecuación (5.1) se reduce a la ley de Fick para geometría esférica). Las expresiones e interrelación entre Ψ y γ se obtendrán a continuación para el caso particular de un paralelepípedo rectangular de longitud $2L_1$, ancho $2L_2$ y espesor $2L_3$.

El parámetro Ψ se obtiene relacionando las pendientes de las soluciones asintóticas correspondientes a paralelepípedo y esfera. La solución analítica de la ley de Fick para un paralelepípedo es la siguiente:

$$\bar{m}^* = \prod_{i=1}^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp \left[- \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \frac{R^2}{L_i^2} Fo_m \right] \quad (5.2)$$

Para valores de Fo_m suficientemente grandes ($Fo_m \rightarrow \infty$) las ecuaciones (4.5) y (5.2) se reducen al primer término de sus respectivas series, las cuales pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\ln \bar{m}^* = \ln \left(\frac{6}{\gamma^2} \right) - \gamma^2 Fo_m \quad (5.3)$$

$$\ln \bar{m}^* = \ln \left(\frac{8}{\gamma^2} \right)^3 - \frac{\gamma^2}{4} R^2 \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right) Fo_m \quad (5.4)$$

Puede verse que el factor Ψ , el cual relaciona las pendientes de ambas soluciones, está dado por la siguiente expresión:

$$\Psi = \frac{R^2}{4} \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right) \quad (5.5)$$

Como puede verse el cálculo de Ψ involucra determinar L_1 , L_2 y L_3 . Para ello se siguió el criterio propuesto por Pabis y Henderson (1961) quienes sugirieron calcular estos valores de la siguiente forma:

$$2L_1 = l_1 R/R' \quad (5.6)$$

$$2L_2 = l_2 R/R' \quad (5.7)$$

$$2L_3 = l_3 R/R' \quad (5.8)$$

donde R' es el radio de la esfera que tiene el mismo volúmen que un paralelepípedo de lados l_1 , l_2 y l_3 .

Con el objeto de evaluar la utilidad del factor Ψ para corregir el término exponencial de la ecuación (5.1) se determinó mediante la ecuación (5.2) la pendiente de la zona lineal comprendida en el rango $0.01 < \bar{m}^* < 0.1$ para distintas relaciones L_1, L_2 y L_3 . En las Figuras 5.1a y 5.1b se muestran las curvas predichas mediante la ecuación (5.2) para distintas relaciones L_1/L_2 manteniendo $L_2 = L_3$. De esta manera se cubrió un amplio espectro de casos que van desde prisma infinito hasta cubo (curva 2, Figura 5.2) y desde cubo hasta placa infinita (curva 3, Figura 5.2). En la Tabla 5.1 se comparan las pendientes correspondientes a las curvas de las Figuras 5.1a y b con las predichas mediante la ecuación

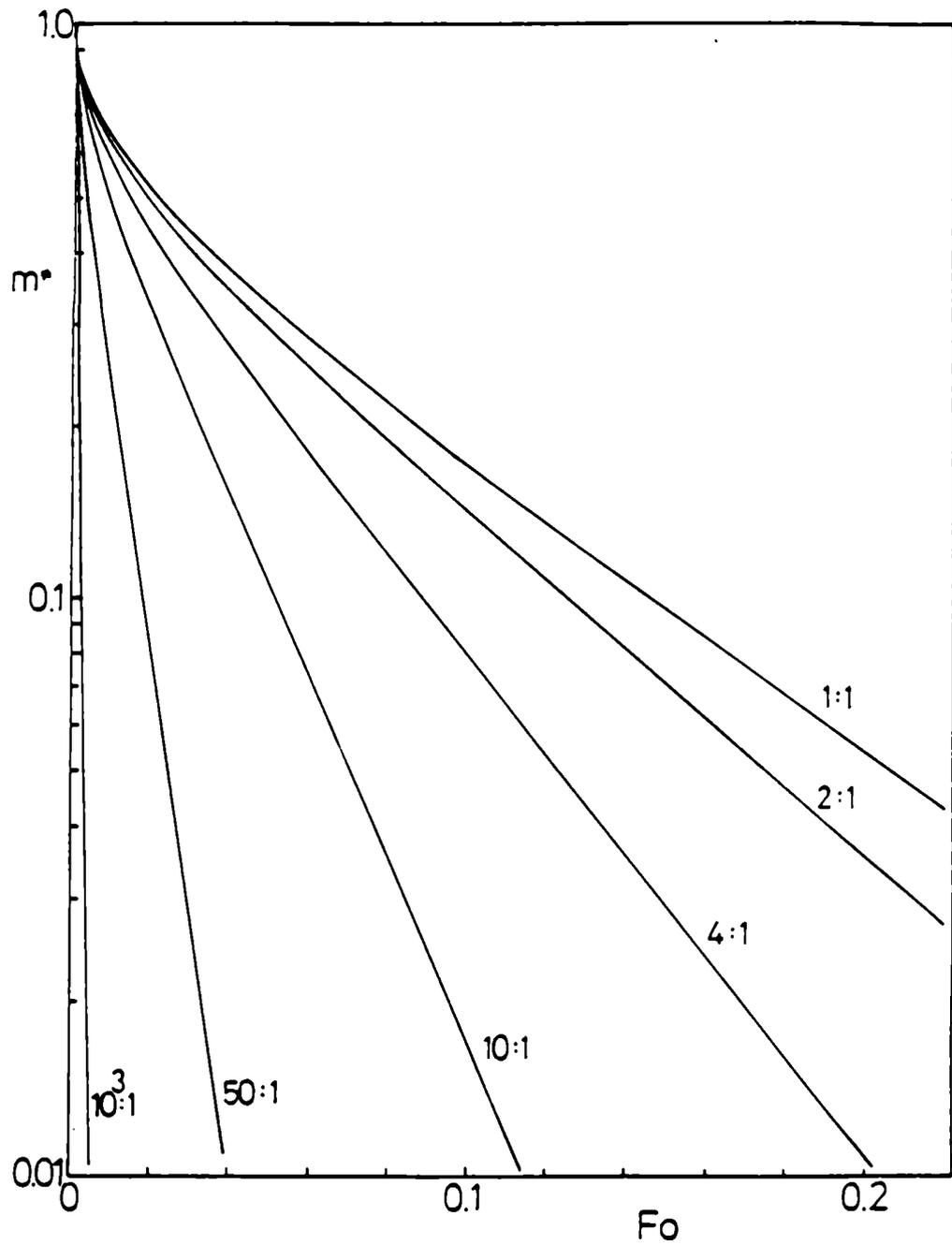


Figura 5.1a):

Curvas de secado predichas mediante la ecuación (5.2) correspondientes a a distintas relaciones L_1/L_2 , $L_2 = L_3$ ($L_1 > L_2$)

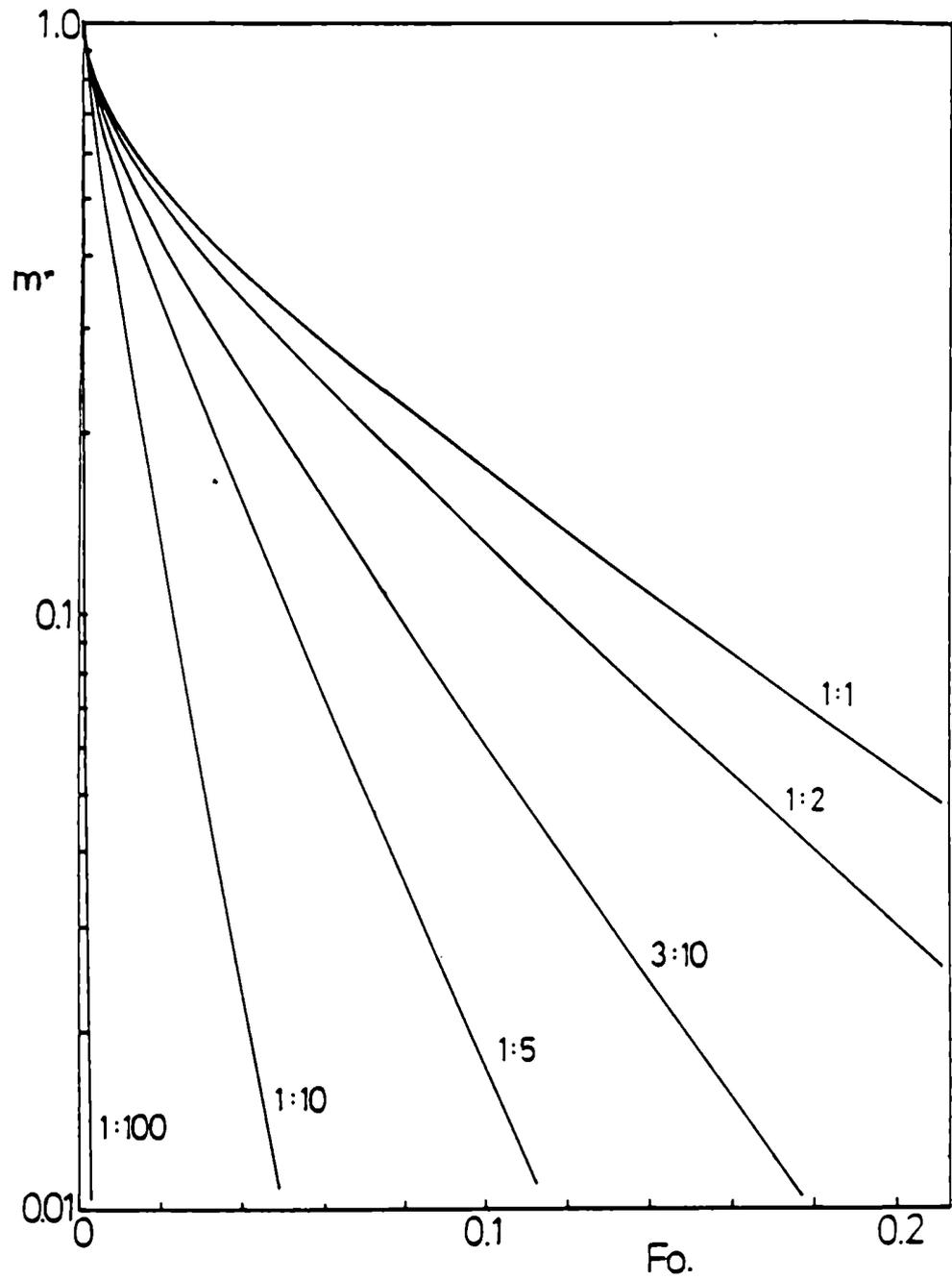


Figura 5.1 b):

Curvas de secado predichas mediante la ecuación (5.2) correspondientes a distintas relaciones L_1/L_2 , $L_2 = L_3$ ($L_1 < L_2$)

(5.5) multiplicando dicha ecuación por τ^2 , observándose que hay una buena concordancia entre ambos grupos de valores. Queda así corroborada la utilidad de Ψ como factor geométrico en la ecuación (5.1).

Tabla 5.1: Eficiencia del factor Ψ para estimar las pendientes de las curvas cinéticas de un paralelepípedo

R_1/R_2	pendiente(1)	pendiente(2)	ordenada
1/50	705	700	0.790
1/10	85.7	83.5	0.718
1/1	11.4	11.4	0.532
10/1	35.8	35.4	0.630
50/1	103.4	103.2	0.651

pendiente(1): calculada a partir de la regresión lineal

pendiente(2): calculada a partir del número Ψ

En la Tabla 5.1 se incluyeron los valores de ordenada de las asíntotas de las curvas correspondientes a las Figuras 5.1a y b observándose que los mismos difieren del valor asíntótico $(8/\tau^2)^3$ dado por la ecuación (5.4). Este hecho se tuvo en cuenta para introducir el otro número de similitud (γ) de la ecuación (5.1). El mismo debe ser compatible con las dos condiciones límites de la ecuación de Fick a saber:

$Fo_m = 0$, $\bar{m}^* = 1$ en tanto que cuando $Fo_m \rightarrow \infty$ dicha ecuación se reduce a un único término. Tomando la solución de Fick para esferas y aplicando la primera condición se tiene:

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^2 \tau^2} \quad (5.9)$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (4.5) resulta:

$$\bar{m}^* = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \gamma^2 Fo_m)}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}} \quad (5.10)$$

Aplicando la segunda condición ($Fo_m \rightarrow \infty$) la ecuación (5.10) se reduce a:

$$\bar{m}^* = \frac{\exp(-\gamma^2 Fo_m)}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2}} \quad (5.11)$$

El preexponencial de la ecuación (5.11) es la ordenada de la solución asintótica. Dado que γ debe satisfacer las dos condiciones mencionadas, la expresión de la ordenada puede generalizarse de la siguiente manera:

$$\text{ordenada} = \frac{\frac{1}{(1+\gamma)^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n+\gamma)^2}} \quad (5.12)$$

Esta ecuación que está representada en la Figura 5.2 mediante la curva 4, justifica la forma en que se introdujo el parámetro γ en la solución generalizada dada por la ecuación (5.1).

Para el caso de un cuerpo elipsoidal Gabitto y Aguerre(1986) determinaron mediante técnicas de simulación la relación entre Ψ y γ . Esta relación se representó también en la Figura 5.2 mediante la curva 1. Dichos autores encontraron que Ψ es igual al cuadrado de la inversa de la esfericidad, definida esta última como la relación entre la superficie de la esfera de igual volumen que el elipsoide y la superficie

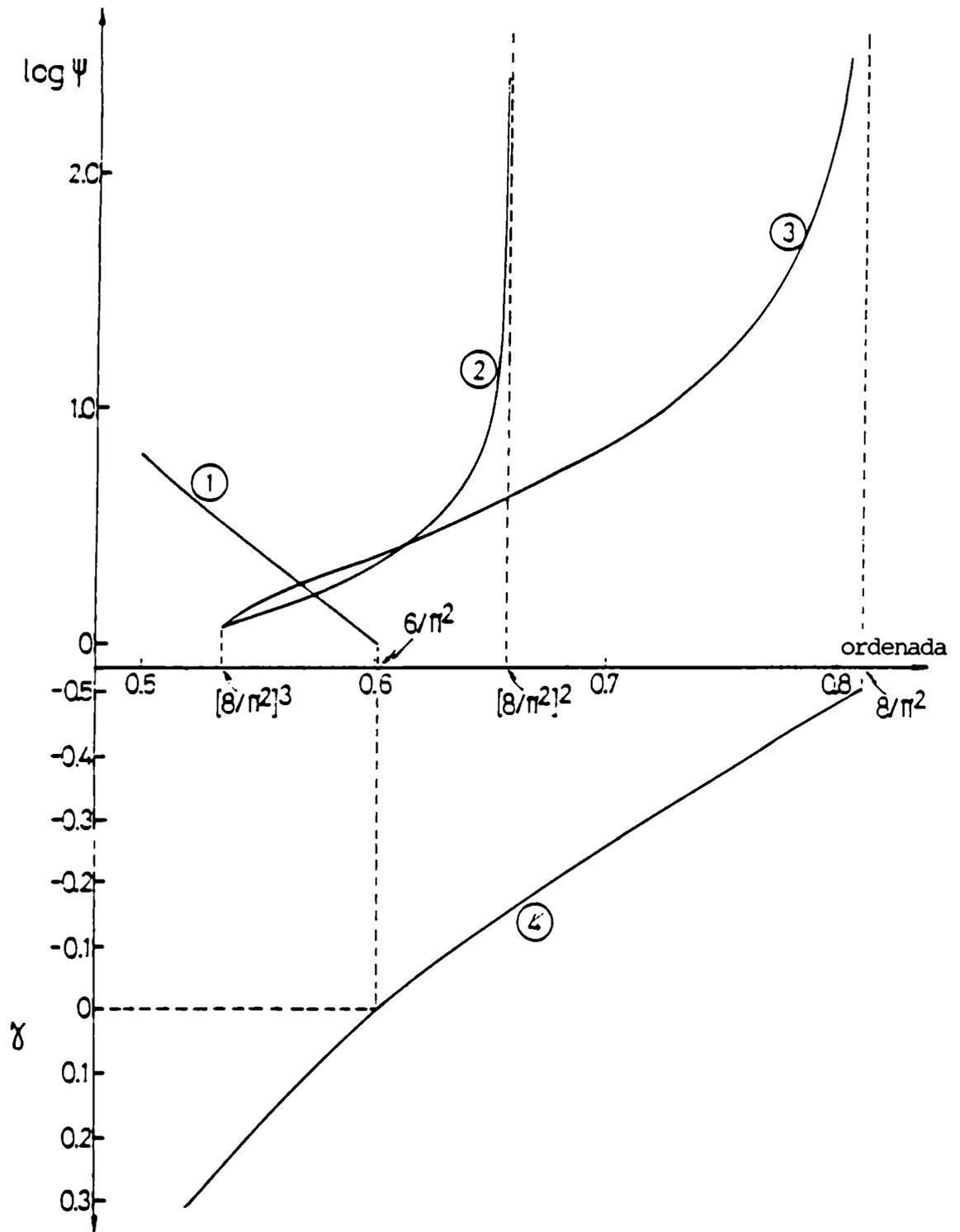


Figura 5.2: Relación entre los factores de forma γ y

- curva 1) elipsoide
- curva 2) paralelepípedo ($L_1 > L_2 = L_3$)
- curva 3) paralelepípedo ($L_1 < L_2 = L_3$)

del elipsoide.

Resumiendo, el cálculo de los parámetros Ψ y γ se hace de la siguiente manera:

1. determinar Ψ para una dada geometría sea esta prisma o elipsoide.
2. con el valor de Ψ y la curva correspondiente a prisma o elipsoide (curvas 1, 2 o 3 de la Figura 5.2) se determina el valor de la ordenada.
3. con este valor y utilizando la curva 4 de la Figura 5.2 se obtiene el valor de γ .

5.3-APLICACION DEL MODELO

Los datos cinéticos correspondientes a dos lotes de grano caracterizados como planos y esféricos respectivamente, se analizaron en base a las soluciones de la ley de Fick para tres geometrías distintas: esfera, paralelepípedo y elipsoide. La descripción de la forma y dimensiones de los granos pertenecientes a ambos lotes se hizo en la sección 1.2. Para este análisis se usaron las curvas obtenidas con aire de H.R. >30%.

Asimilando la forma del grano plano con la de un paralelepípedo de dimensiones características $2L_1$, $2L_2$ y $2L_3$, se calculó el factor Ψ por medio de la ecuación (5.5) el cual se da en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Factores de forma de los granos planos y esféricos

Factor de forma	Planos	Esféricos
$\Psi_{\text{paralelepípedo}}$ (ec.5.5)	1,64	-
$\Psi_{\text{elipsoide}}$ (ec.5.13)	1,33	1,04
$\gamma_{\text{paralelepípedo}}$	0,155	
$\gamma_{\text{elipsoide}}$	0,075	-

Asimismo, se calcularon los valores de Ψ correspondientes a los granos planos y esféricos adoptando la forma elipsoidal. Para ello se usó la siguiente ecuación (Becker, 1959):

$$\Psi = \left[\frac{8 R^2}{l_3 d \left(\frac{d}{l_3} + \frac{\text{arc sen } e}{e} \right)} \right]^{-2} \quad (5.13)$$

siendo: $d = (l_1 + l_2)/2$

$$e = 1 - \left(\frac{d}{l_1}\right)^2$$

Los valores de Ψ calculados mediante la ecuación (5.13) se muestran en la Tabla 5.2 junto con los valores de γ correspondientes.

En la Figura 5.3 pueden verse las curvas de secado obtenidas con el grano esférico a 50 °C y 60 °C en términos de \bar{m}^* vs θ/R^2 . Este grano puede considerarse semejante a una esfera dado que su valor de Ψ es prácticamente uno ($\Psi = 1,04$), y por lo tanto puede modelarse mediante la ecuación (4.5). Los coeficientes de difusión calculados a partir de esta ecuación y corregidos por el parámetro Ψ (ecuación 5.13) se dan en la Tabla 5.3. Estas difusividades serán consideradas, según el criterio de Aguerre y col. (1987), como las difusividades intrínsecas del grano para el análisis de los granos planos que se detalla a continuación.

Los granos planos se modelaron adoptando las siguientes geometrías: esfera, paralelepípedo rectangular y elipsoide. Para estas dos últimas geometrías se usó la forma generalizada de la ley de Fick, dada por la ecuación (5.1), con los factores de forma correspondientes (Tabla 5.2). El efecto de la geometría adoptada en el valor del coeficiente de difusión queda claramente reflejado en la Tabla 5.3, donde puede observarse que las diferencias alcanzan aproximadamente un 50%. Asimismo, puede verse que si se toma como referencia la difusividad intrínseca del grano, las geometrías que mejor representan al grano plano son las de elipsoide y paralelepípedo.

En la Figura 5.4 se muestran los resultados del ajuste obtenido usando distintas geometrías, para una temperatura de secado de 50 °C. La buena concordancia entre los valores experimentales y predichos obtenida en todos los casos permite concluir que la misma no es necesariamente un buen criterio para decidir entre una forma geométrica u otra.

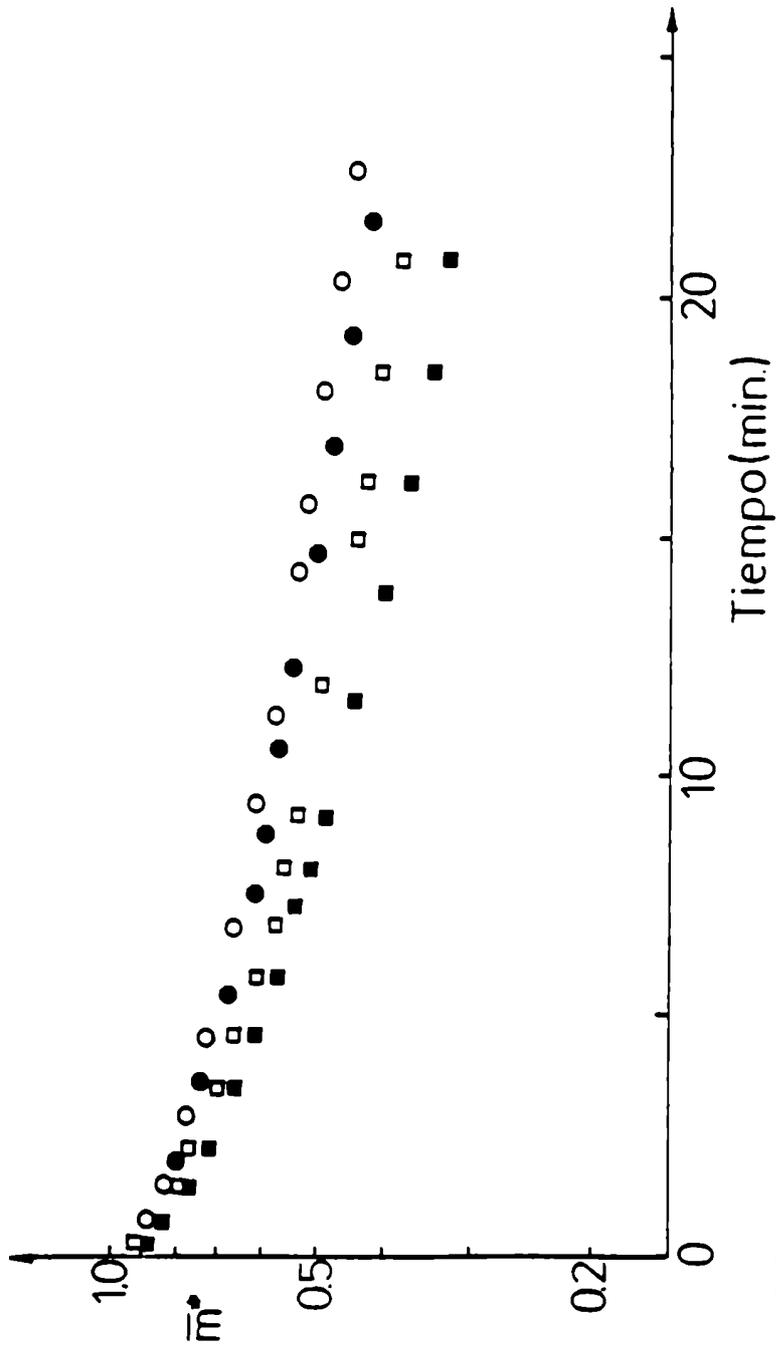


Figura 5.3:

Comparación entre las curvas de secado correspondientes a los granos planos y esféricos

50°C : ● , planos; ○ , esféricos

60°C : ■ , planos; □ , esféricos

Tabla 5.3: Valores del coeficiente de difusión de los granos planos y esféricos

T (°C)	modelo geométrico	Def 10^7 (cm ² /s) (planos)	Def 10^7 (cm ² /s) (esféricos)
50	esfera	4.46	2.94
	paralele- pípedo	2.34	—
	elipsoide	3.15	—
70	esfera	5.75	3.29
	paralele- pípedo	3.05	—
	elipsoide	4.08	—

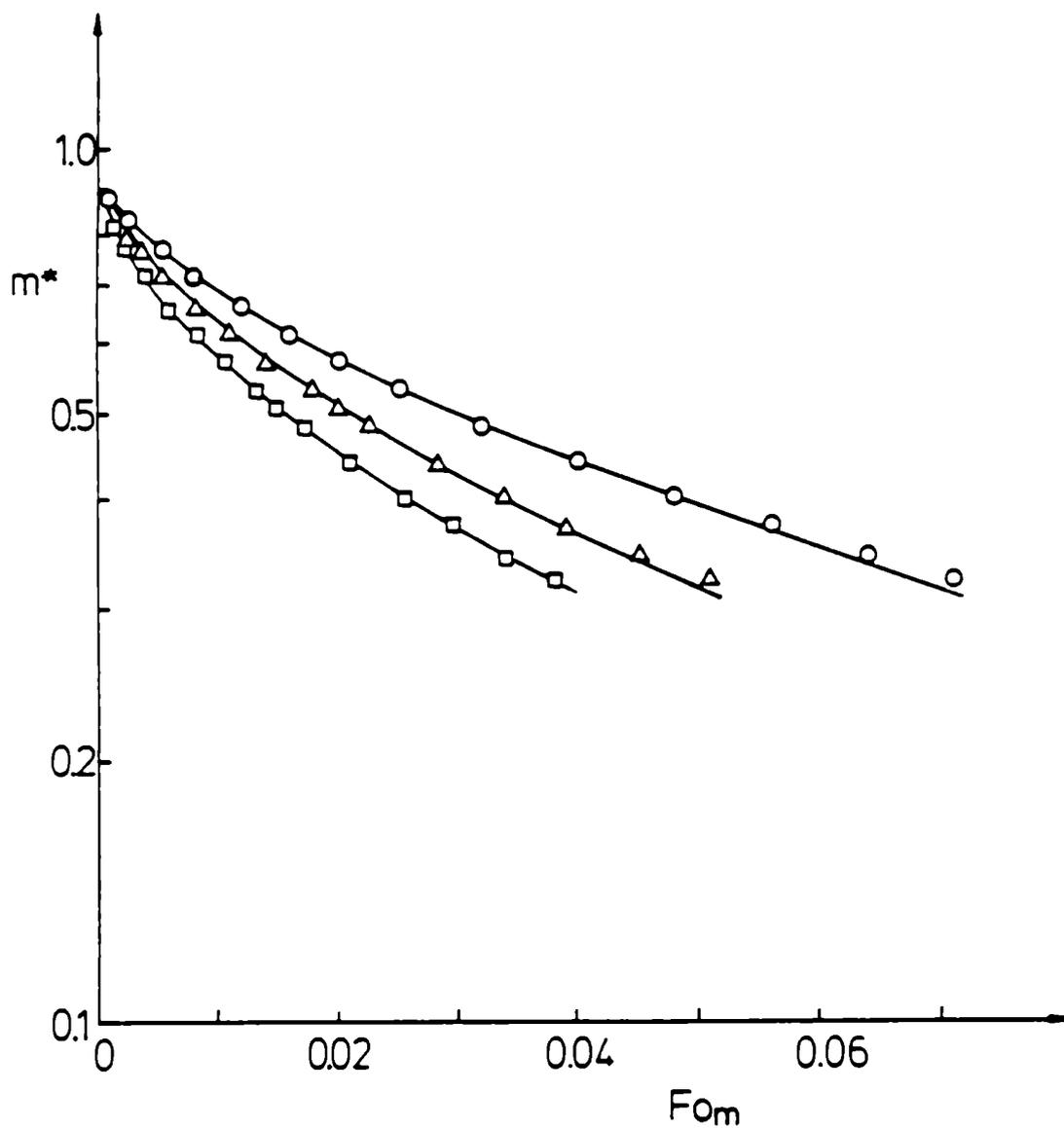


Figura 5.4:

Ajuste de la curva de secado del grano plano a 50°C mediante distintos modelos geométricos

esfera : \circ , experimental; — , ecuación (4.5)

elipsoide : Δ , experimental; — , ecuación (5.1)

paralelepípedo : \square , experimental; — , ecuación (5.1)

5.4-CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION INTRINSECOS

En base a los resultados recientemente obtenidos surge la necesidad de corregir las difusividades efectivas obtenidas a partir de la solución de la ecuación de Fick para esferas. Las difusividades intrínsecas se obtuvieron ajustando las curvas de secado del grano plano, fijando la humedad final del grano en aproximadamente 12%, mediante la ecuación (5.1) con los factores de forma correspondientes a paralelepípedo. Las mismas se dan en la Tabla 5.4 junto con las difusividades efectivas correspondientes y las corregidas solamente por el parámetro Ψ (ecuación 5.13). Puede verse de esta tabla que las difusividades intrínsecas son sensiblemente diferentes a las efectivas (un 60% menores), mientras que las corregidas por el factor Ψ difieren de las primeras en sólo un 30%. De este último resultado se infiere que la corrección usando un único factor geométrico, si bien mejora la estimación del coeficiente de difusión, no es suficiente, al menos dentro del rango de humedades analizado.

Tabla 5.4: Valores intrínsecos del coeficiente de difusión

T (°C)	Def . 10^7 (cm ² /s)	Def/ Ψ 10^7 (cm ² /s)	Din . 10^7 (cm ² /s)
40	3.61	2.71	1.94
50	4.46	3.35	2.34
60	5.75	4.32	3.05
70	8.27	6.22	4.36

5.5-CONCLUSIONES

Se postuló una forma generalizada de la ecuación de Fick, cuya expresión permite reducir el flujo bi y tridimensional a una sola dimensión introduciendo dos números de similitud, los cuales dependen de la geometría adoptada. La simplicidad matemática de la ecuación propuesta la hace particularmente ventajosa para predecir coeficientes de difusión.

El modelo propuesto se usó para determinar el coeficiente de difusión intrínseco a partir de un lote de granos de maíz de forma aproximadamente esférica, el cual se tomó como valor de referencia para establecer entre diversas geometrías adoptadas (esfera, paralelepípedo y elipsoide) la que mejor describe la cinética de secado de este grano. Se concluyó que las formas geométricas más adecuadas para calcular el coeficiente de difusión del grano son las de paralelepípedo y elipsoide.

Del análisis efectuado se encontró que la corrección mediante los dos factores de forma propuestos conduce a valores intrínsecos del coeficiente de difusión que son aproximadamente un 60% inferiores a las difusividades efectivas correspondientes. La magnitud de esta corrección pone de manifiesto la importancia del modelo geométrico que se adopte para describir la cinética de secado de este grano.

Si bien a los fines de diseño la corrección propuesta puede ser de relativa importancia, la misma no puede ser ignorada cuando se comparan valores de difusividad de bibliografía como así también cuando estos valores se usan con fines teóricos.

6-EFECTOS TERMICOS

6.1-INTRODUCCION

Con el propósito de simular la evolución de la temperatura de un sólido húmedo durante el secado, Luikov(1968) propuso un modelo basado en la ecuación de transferencia de calor para un sólido en estado transiente. El modelo supone que la evaporación tiene lugar en la superficie del mismo y que el flujo de agua evaporada sigue una ley exponencial decreciente durante el proceso de secado. Este modelo fue usado con resultados satisfactorios por Alzamora y col.(1979) para predecir la evolución de la temperatura de ciertos alimentos con un contenido de humedad superior al 70%. Es un hecho experimental que productos de alta humedad inicial presentan un período de velocidad de secado decreciente durante una buena parte del proceso de secado (Vaccarezza y col.,1974), razón por la cual el modelo de Luikov(1968) resultó particularmente apto para los mismos. Sin embargo, tal como fue observado por Suárez y col.(1980 a,b)el secado de granos en condiciones de control interno para la transferencia de materia, no presenta un único período de velocidad decreciente, razón por la cual el modelo propuesto por Luikov(1968) no resulta adecuado.

El objeto de esta sección será desarrollar un modelo matemático que, si bien sigue la idea del propuesto por Luikov(1968), no tenga la restricción de éste en cuanto a postular un único término exponencial para describir la velocidad de secado. En este sentido, tal como veremos a continuación, el modelo a desarrollar puede considerarse como una generalización del propuesto por el mencionado autor.

6.2-DESARROLLO DEL MODELO

El modelo propuesto se basa en la ecuación de transferencia de calor en estado transiente para un sólido húmedo de forma esférica, isotrópico y que no sufre encogimiento. Si además se supone que la evaporación de agua en dicho sólido tiene lugar en la superficie del mismo, la ecuación que describe el proceso y las condiciones de contorno son las siguientes (Luikov,1968):

$$\frac{\partial [r T_{(r,\theta)}]}{\partial \theta} = a \frac{\partial^2 [r T_{(r,\theta)}]}{\partial r^2} \quad (6.1)$$

$$T_{(r,0)} = T_o \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial T_{(0,\theta)}}{\partial r} = 0 \quad (6.3)$$

$$-k \frac{\partial T_{(R,\theta)}}{\partial r} + h(T_{\infty} - T_{(R,\theta)}) - L G_{(\theta)} = 0 \quad (6.4)$$

La ecuación (6.4) expresa que el calor proveniente de la corriente de aire se usa tanto para calentar el sólido como para evaporar el agua que llega a la superficie cuya expresión está dada por el término $L \cdot G(\theta)$. Dado que la resolución de este sistema de ecuaciones requiere de una expresión analítica de $G(\theta)$, se propuso ajustar dicha velocidad de evaporación mediante una de las ecuaciones empíricas propuestas en la sección 3.3, la cual se reescribe aquí por comodidad:

$$G(\theta) = G_1 \exp(-k_1' \theta) + G_2 \exp(-k_2' \theta) \quad (6.5)$$

Cabe hacer notar, que la diferencia entre la solución a obtener aquí con la obtenida por Luikov(1968) consiste en que este último usó la ecuación (6.5) con una única exponencial. La ecuación(6.5), tal como hemos

visto en la sección mencionada ha permitido una adecuada descripción de la cinética de secado de maíz. A continuación el sistema de ecuaciones (6.1) a (6.5) se resolverá mediante el método de la transformada de Laplace. Usaremos aquí parte del desarrollo matemático realizado por Luikov(1968). De acuerdo con este autor la solución de la ecuación (6.1) con las condiciones inicial y de contorno (6.2) y (6.3) puede expresarse de la siguiente manera:

$$T_{(r,s)} - \frac{T_o}{s} = B^1 \sinh \left[(s/a)^{1/2} r \right] \quad (6.6)$$

La constante B¹ puede ahora calcularse aplicando la transformada de Laplace a la condición de contorno dada por la ecuación (6.4). La expresión que resulta es de la forma:

$$-T'_{(R,s)} + H \left[\frac{T_\infty}{s} - T_{(R,s)} \right] - \frac{L}{k} \left[\frac{G_1}{s + k'_1} + \frac{G_2}{s + k'_2} \right] = 0 \quad (6.7)$$

donde $H = h/k$ y $T'_{(R,s)}$, $T_{(R,s)}$ son respectivamente:

$$T'_{(R,s)} = \frac{B^1}{R} \left[\frac{s}{a} \right]^{1/2} \cosh \left[(s/a)^{1/2} R \right] - \frac{B^1}{R^2} \sinh \left[(s/a)^{1/2} R \right] \quad (6.8)$$

$$T_{(R,s)} = \frac{B^1 \sinh \left[(s/a)^{1/2} R \right]}{R} + \frac{T_o}{s} \quad (6.9)$$

Combinando las ecuaciones (6.7), (6.8), (6.9) se obtiene la siguiente expresión para B¹:

$$B^1 = \frac{H R^2 \left\{ (T_\infty - T_o) - (Ls/h) \left[\frac{G_1}{(s + k'_1)} + \frac{G_2}{(s + k'_2)} \right] \right\}}{s \left\{ (HR - 1) \sinh \left[(s/a)^{1/2} R \right] + R(s/a)^{1/2} \cosh \left[(s/a)^{1/2} R \right] \right\}} \quad (6.10)$$

Por lo tanto la solución transformada es ahora la siguiente:

$$T(r,s) - \frac{T_0}{s} = \frac{H R^2 \left\{ (T_\infty - T_0) - (Ls/k) \left[G_1/(s+k'_1) + G_2/(s+k'_2) \right] \right\}}{s \left\{ (HR - 1) \sinh \left[(s/a)^{1/2} R \right] + R (s/a)^{1/2} \cosh \left[(s/a)^{1/2} R \right] \right\}} \cdot \left\{ \frac{\sinh \left[(s/a)^{1/2} r \right]}{r} \right\} \quad (6.11)$$

Sumando y restando $(T_\infty - T_0)$ en el numerador de la ecuación (6.11) resulta la siguiente expresión:

$$T(r,s) - \frac{T_0}{s} = \frac{H R^2}{s \gamma(s)} \left[(T_\infty - T_0) - \frac{(I)}{h(s+k'_1)} \right] \frac{\sinh \left[(s/a)^{1/2} r \right]}{r} + \frac{H R^2}{s \gamma(s)} \left[(T_\infty - T_0) - \frac{(II)}{h(s+k'_2)} \right] \frac{\sinh \left[(s/a)^{1/2} r \right]}{r} - \frac{(III)}{s \gamma(s) r} \sinh \left[(s/a)^{1/2} r \right] \quad (6.12)$$

dónde:

$$\gamma(s) = (HR - 1) \sinh \left[(s/a)^{1/2} R \right] + R (s/a)^{1/2} \cosh \left[(s/a)^{1/2} R \right] \quad (6.13)$$

De la ecuación (6.12) puede verse que los términos (I) y (II) son matemáticamente equivalentes, difiriendo sólo en los valores de los parámetros G y k' correspondientes a la ecuación (6.5). Cada término representa la solución transformada correspondiente al calentamiento de un sólido húmedo. Calculando ahora la antitransformada de dicha ecuación resulta:

$$T_{(r,\theta)} - T_0 = (T_\infty - T_0) \left[1 - \frac{\xi \text{Bi} R \text{sen}(Pd^{1/2} r/R) e^{-Pd \text{Fo}}}{r \left[Pd^{1/2} \cos Pd^{1/2} + (\text{Bi}-1) \text{sen} Pd^{1/2} \right]} - \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - \frac{\xi \text{Bi}}{1 - (Pd/\mu_n^2)} \right] \frac{A_n R}{r \mu_n} \text{sen}(\mu_n r/R) e^{-\mu_n^2 \text{Fo}} \right] \quad (6.14)$$

donde:

$$\xi = \frac{LG}{h(T_\infty - T_0)} \quad (6.15)$$

$$\text{Bi} = \text{HR} = \frac{h R}{k} \quad (6.16)$$

y el Predvoditelev (Pd) está definido por la expresión:

$$\text{Pd} = k' R^2 / a \quad (6.17)$$

Los parámetros A_n y μ_n de la ecuación (6.14) son una función implícita del Bi de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{tg} \mu_n = - \frac{\mu_n}{(\text{Bi}-1)} \quad (6.18)$$

$$A_n = \frac{(-1)^{n+1} 2\text{Bi} \left[(\text{Bi}-1)^2 + \mu_n^2 \right]^{1/2}}{(\mu_n^2 + \text{Bi}^2 - \text{Bi})} \quad (6.19)$$

El término (III) de la ecuación (6.12) es la solución transformada para el calentamiento de un sólido con condiciones de contorno convectivas. Esta solución en términos de la variable $T_{(r,\theta)}$ es de acuerdo con Luikov (1968):

$$T_{(r,\theta)} - T_0 = (T_\infty - T_0) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{R \text{sen}(\mu_n r/R)}{r \mu_n} e^{-\mu_n^2 \text{Fo}} \right] \quad (6.20)$$

Definiendo Pd_1 , Pd_2 , ϵ_1 y ϵ_2 en términos de las constantes k'_1 , k'_2 , G_1 y G_2 respectivamente y sumando las ecuaciones (6.14) y (6.19) puede obtenerse finalmente la solución buscada:

$$\begin{aligned}
 \frac{T(r,\theta) - T_0}{T_\infty - T_0} = & \left[1 - \frac{\epsilon_1 Bi R \operatorname{sen} \left[Pd_1^{1/2} r/R \right] e^{-Pd_1 Fo}}{r \left[Pd_1^{1/2} \cos Pd_1^{1/2} + (Bi-1) \operatorname{sen} Pd_1^{1/2} \right]} \right. \\
 & - \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - \frac{\epsilon_1 Bi}{1 - (Pd_1/\mu_n^2)} \right] \frac{A_n R}{r \mu_n} \operatorname{sen} \left(\frac{\mu_n r}{R} \right) e^{-\mu_n^2 Fo} \left. \right] \\
 & + \left[1 - \frac{\epsilon_2 Bi R \operatorname{sen} \left[Pd_2^{1/2} r/R \right] e^{-Pd_2 Fo}}{r \left[Pd_2^{1/2} \cos Pd_2^{1/2} + (Bi-1) \operatorname{sen} Pd_2^{1/2} \right]} \right. \\
 & - \sum_{n=1}^{\infty} \left[1 - \frac{\epsilon_2 Bi}{1 - (Pd_2/\mu_n^2)} \right] \frac{A_n R}{r \mu_n} \operatorname{sen} \left(\frac{\mu_n r}{R} \right) e^{-\mu_n^2 Fo} \left. \right] \\
 & - \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n R \operatorname{sen} \left(\frac{\mu_n r}{R} \right) e^{-\mu_n^2 Fo} \right] \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

Dado que en esta última ecuación la temperatura es función de la posición y del tiempo, es más conveniente disponer de una solución en términos de la temperatura media. Si se integra la ecuación (6.21) según la variable r resulta que la evolución de la temperatura media del sólido está dada por la ecuación:

$$\begin{aligned}
 \bar{T}^* = \frac{\bar{T} - T_0}{T_\infty - T_0} = 1 - \frac{3Bi}{(Bi-1)} & \left[\frac{\varepsilon_1 (\operatorname{tg} Pd_1^{1/2} - Pd_1^{1/2}) e^{-Pd_1 Fo}}{Pd_1 (\operatorname{tg} Pd_1^{1/2} + Pd_1^{1/2})} \right. \\
 & \left. + \frac{\varepsilon_2 (\operatorname{tg} Pd_2^{1/2} - Pd_2^{1/2}) e^{-Pd_2 Fo}}{Pd_2 (\operatorname{tg} Pd_2^{1/2} + Pd_2^{1/2})} \right] \\
 & - \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{1 - (Pd_1/\mu_n^2)} \right) B_n e^{-\mu_n^2 Fo} \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{\varepsilon_2}{1 - (Pd_2/\mu_n^2)} \right) B_n e^{-\mu_n^2 Fo} \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\mu_n^2 Fo} \tag{6.22}
 \end{aligned}$$

Los adimensionales Pd_1 , Pd_2 , ε_1 y ε_2 pueden calcularse a partir de los correspondientes parámetros G y k' y los coeficientes μ_n y B_n según las siguientes ecuaciones:

$$B_n = \frac{6 Bi^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)} \tag{6.23}$$

$$\operatorname{tg} \mu_n = - \frac{\mu_n}{(Bi-1)} \tag{6.24}$$

Por lo tanto, la ecuación (6.22) junto con las ecuaciones (6.23) y (6.24) permiten calcular la variación de la temperatura media de un sólido en función del tiempo siempre que su velocidad de secado siga la ley dada por la ecuación (6.5). Es por esta razón que la solución encontrada puede considerarse como una extensión de la solución propuesta por Luikov (1968).

6.3-CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA ECUACION (6.5)

Dado que dicha ecuación está expresada en términos del flujo de agua evaporada en cada instante, éste se calculó mediante la siguiente expresión:

$$G_{(\theta)} = \frac{d\bar{m}^*}{d\theta} \frac{(m_o - m_e)}{\Lambda_f} \quad (6.25)$$

El valor de $d\bar{m}^*/d\theta$ se obtuvo de la ecuación (4.5) derivando dicha solución con respecto al tiempo. El cálculo de dicha derivada en forma numérica (a partir de la propia curva de secado) fue evitado debido al mayor error que implica este método de cálculo. Para calcular el área de flujo Λ_f se supuso geometría esférica, tomándose como longitud característica el radio de la esfera equivalente.

Una vez calculados los valores de $G_{(\theta)}$ (se usaron para ello las curvas de secado obtenidas para las velocidades de aire de 10 y 0.5m/s) los mismos se ajustaron mediante la ecuación (6.5). Los parámetros G_1 , G_2 y k_1 , k_2 de dicha ecuación se determinaron mediante el método Marquardt de regresión no lineal (Apéndice A). Los valores de estos parámetros para las velocidades de aire mencionadas se muestran en la Tabla 6.1 junto con los errores de los mismos para un nivel de significación $\alpha = 0.05$. La comparación entre los valores de velocidad calculados derivando la ecuación de Fick con los predichos por la ecuación empírica (6.5) se muestran en la Figura 6.1a y b. Con fines comparativos, en esta figura se incluyeron los resultados del ajuste cuando se usa una sola función exponencial para la predicción de $G_{(\theta)}$. Claramente se ve que este tipo de función no resulta adecuada para describir el flujo de agua evaporada en el grano de maíz.

Tabla 6.1: Valores de las constantes empíricas correspondientes a la ecuación (6.5)

v (m/s)	T (°C)	$G_1 \cdot 10^4$ (kg H ₂ O m ⁻² s ⁻¹)	$G_2 \cdot 10^5$ (kg H ₂ O m ⁻² s ⁻¹)	$k'_1 \cdot 10^2$ (s ⁻¹)	$k'_2 \cdot 10^4$ (s ⁻¹)
10	50	1.07 ± 0.031	3.64 ± 0.095	1.35 ± 0.060	6.87 ± 0.287
	70	1.58 ± 0.045	5.34 ± 0.142	1.36 ± 0.060	7.16 ± 0.295
0.5	50	1.01 ± 0.029	3.48 ± 0.090	1.34 ± 0.060	6.66 ± 0.282
	70	1.44 ± 0.041	4.91 ± 0.129	1.35 ± 0.060	6.90 ± 0.288

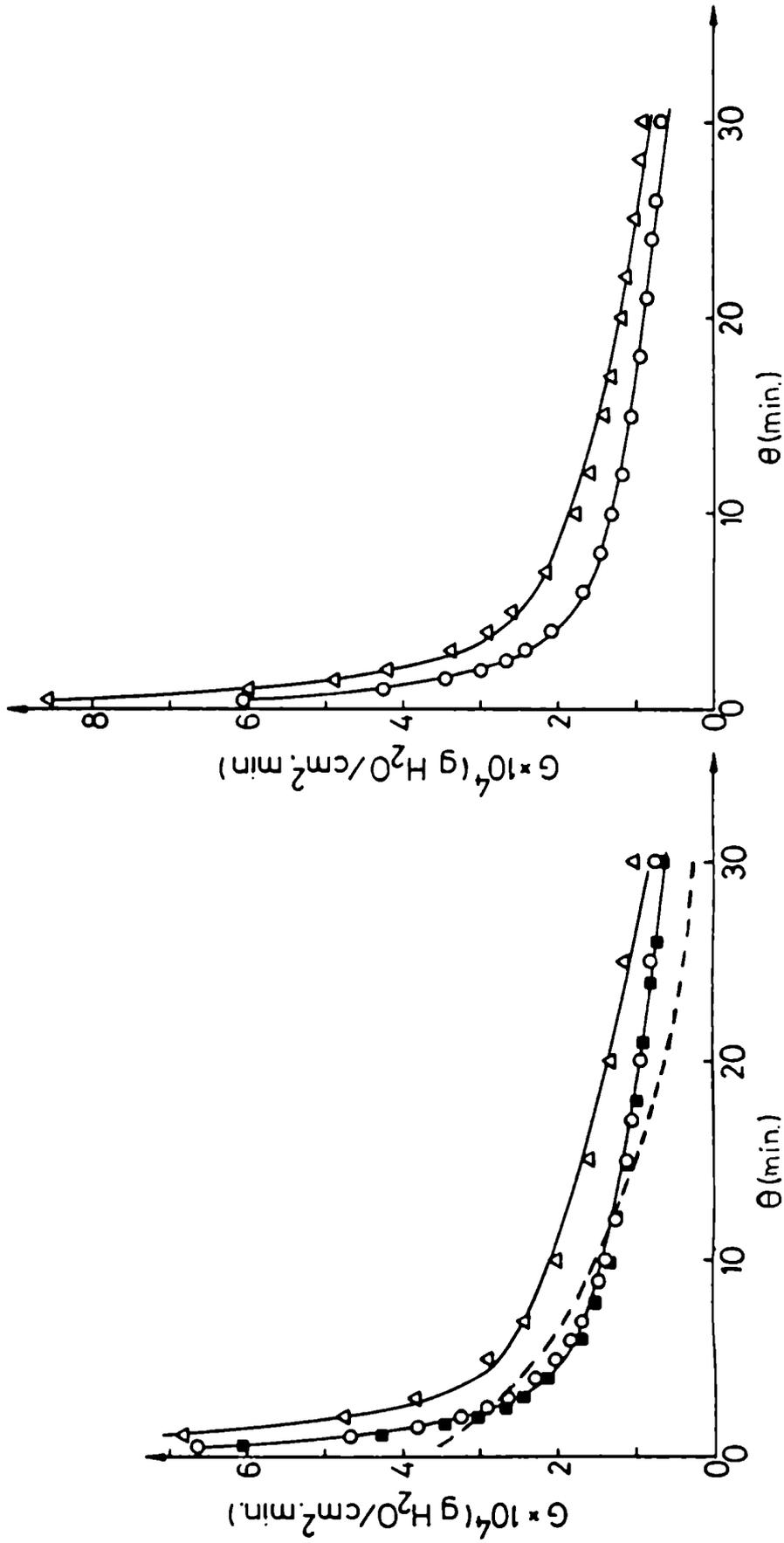


Figura 6.1: Variación experimental de la velocidad de secado, en términos de flujo másico, y su comparación con los valores predichos a partir de la ecuación (6.5) (—)

- a) $v = 10 \text{ m/s}$: datos experimentales: \square , 50°C ; \triangle , 70°C ; —, una sola exponencial
- b) $v = 0.5 \text{ m/s}$: datos experimentales: \square , 50°C ; \triangle , 70°C

6.4-ESTIMACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS

La implementación de la ecuación (6.21) requiere de los valores de las constantes físicas del grano tales como la conductividad térmica, la densidad y el calor específico. La estimación de las mismas se hizo a partir de correlaciones obtenidas de la bibliografía. Dichas expresiones figuran en el Apéndice C en términos de la temperatura de bulbo seco del aire y del contenido de humedad del grano. Dado que estas propiedades varían con el contenido de humedad del grano, las mismas se calcularon para las humedades inicial y final. Dichos valores se dan en la Tabla 6.2 donde puede verse que los mismos varían poco con el contenido de humedad. En este trabajo se optó por usar el valor de k , ρ y c_p correspondientes a la humedad inicial del grano. Este criterio parece el más acertado dado que la mayor velocidad de variación de temperatura se observa al iniciarse el proceso de secado. Finalmente estos parámetros se usaron para calcular el valor de la difusividad térmica del grano, el cual se incluyó también en dicha tabla. Este último parámetro se usará para calcular el valor del Predvoditelev y del Fourier.

Tabla 6.2: Valores de las propiedades físicas del grano de maíz

	50 °C		70 °C	
	$m_o \cong 20\%$	$m_f \cong 12\%$	$m_o \cong 20\%$	$m_f \cong 12\%$
$k (wm^{-1}K^{-1})$	0.174	0.156	0.174	0.139
$\rho (kg/m^3)$	1248.	1266.	1241.	1243.
$c_p (Jkg^{-1}K^{-1})$	2092.	1255.	2092.	1255.
$a (m^2/s)$	$6.66 \cdot 10^{-8}$	$9.82 \cdot 10^{-8}$	$6.70 \cdot 10^{-8}$	$8.92 \cdot 10^{-8}$

6.5-CALCULO DEL Bi DE CALOR Y DEL Pd

La estimación del Bi se hizo en base al coeficiente de transferencia de calor calculado a partir de la correlación para transferencia de calor para flujo alrededor de una esfera. Dicha correlación está dada en el Apéndice C. Los valores de dichos coeficientes para las distintas condiciones operativas junto con los números de Biot correspondientes se dan en la Tabla 6.3. Puede verse de esta tabla que si bien el valor más bajo de Bi es menor que 1, el mismo todavía no se corresponde con el valor de $Bi \leq 0.1$ característico de las condiciones de transferencia de calor con control externo. Los valores de Predvoditelev son fácilmente calculables a partir de su expresión (ecuación 6.17) y figuran también en la mencionada tabla.

Tabla 6.3: Valores de h, Bi y Pd para distintas condiciones de secado

v(m/s)	T(°C)	$h \left(\frac{\text{kcal}}{\text{hm}^2\text{°C}} \right)$	Bi	Pd ₁	Pd ₂
10	50	118.38	2.84	2.63	0.13
	70	117.82	2.83	2.66	0.14
0.5	50	31.55	0.76	2.61	0.13
	70	31.66	0.76	2.64	0.14

6.6-PREDICCIÓN DE LOS PERFILES DE TEMPERATURA EN EL GRANO

A los fines de simular la evolución de los perfiles de temperatura dentro del grano, la ecuación (6.21) se programó en una computadora digital. Los resultados para las condiciones de secado especificadas en las Figuras 6.2 y 6.3 se muestran en dichas Figuras. Puede verse de estas que cuando el $Bi = 2.8$ (velocidad del aire 10m/s) los gradientes de temperatura al comienzo del secado son apreciables, si bien tienden a desaparecer rápidamente. A los fines prácticos puede considerarse que a los dos minutos de secado los mismos son casi nulos. Por otra parte, puede verse que cuando Bi disminuye ($Bi = 0.7$) el modelo predice gradientes de temperatura aún menores que los anteriores. Estos resultados concuerdan con los encontrados experimentalmente por Vaccarezza y col.(1974) y Alzamora y col.(1979) durante el secado de alimentos de alto contenido inicial de humedad, tales como remolacha y palta. Particularmente Vaccarezza y col.(1974) encontraron que para $Bi < 0.6$ pueden desprejarse los gradientes de temperatura en el sólido. Un resultado análogo fue también encontrado por Andrieu y Stamatopoulos(1986) durante el secado de pastas, cuyo contenido de humedad inicial era sensiblemente menor que los productos antes mencionados.

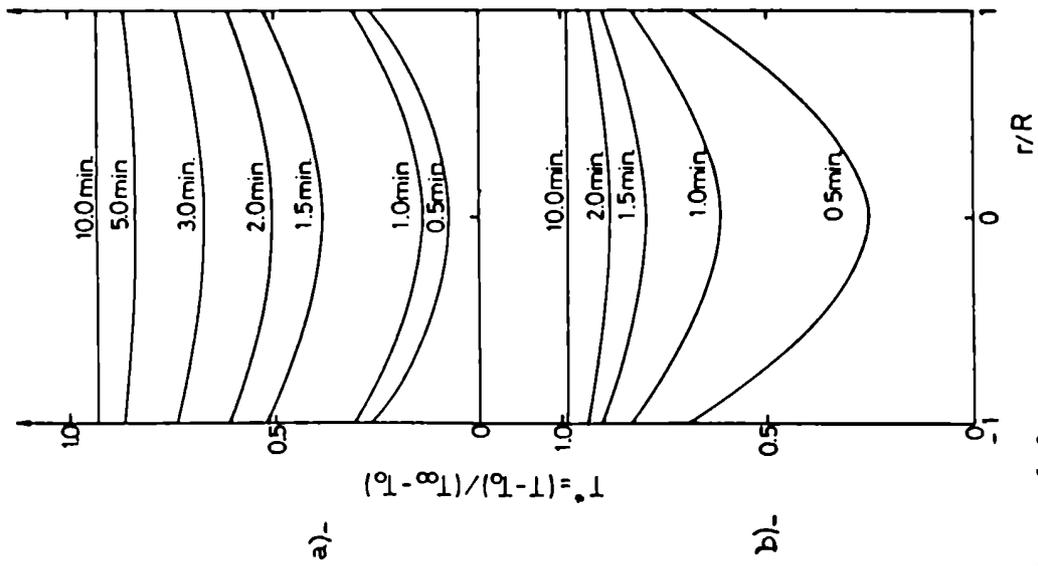


Figura 6.2:

Perfiles de temperatura predichos a partir de la ecuación (6.21) y su variación durante el secado (a) -Bi=0.7 , $T_{\infty} = 50^{\circ}\text{C}$; (b) -Bi=2.8 , $T_{\infty} = 50^{\circ}\text{C}$

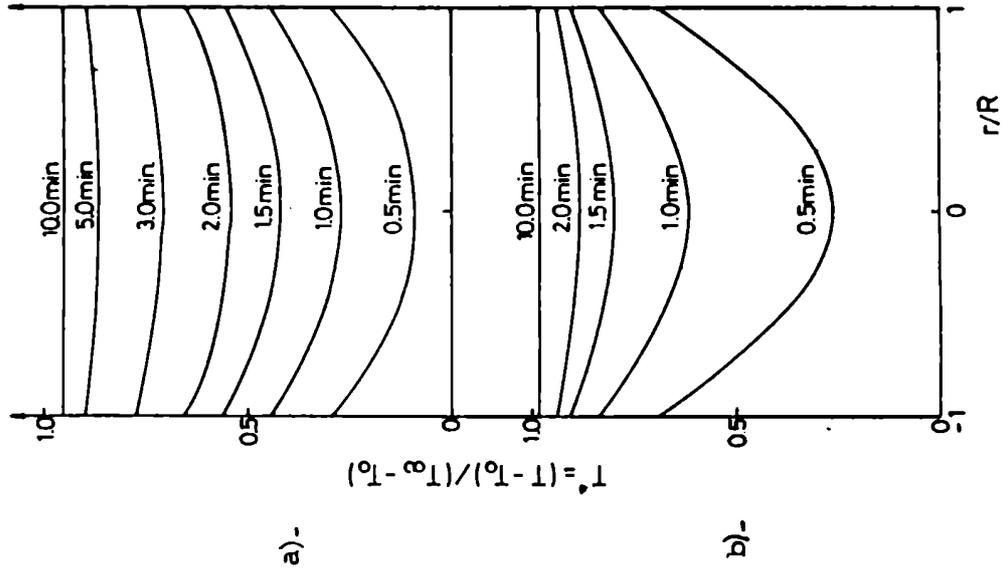


Figura 6.3:

Perfiles de temperatura predichos a partir de la ecuación (6.21) y su variación durante el secado (a) -Bi=0.7 , $T_{\infty} = 70^{\circ}\text{C}$ (b) -Bi=2.8 , $T_{\infty} = 70^{\circ}\text{C}$

6.7-VERIFICACION DEL MODELO

En las Figuras 6.4a y b se comparan los valores de la temperatura predicha mediante la ecuación (6.22) con los obtenidos a una velocidad de aire de 10m/s ($Bi = 2.8$). Cabe hacer notar que los valores experimentales se tomaron como representativos de la temperatura media del grano. Tal aproximación no parece desacertada dada la imprecisión con que se pudo establecer la posición de la termocupla dentro del grano como consecuencia del tamaño relativo de ésta en comparación con las dimensiones del grano, como así también la irregularidad en la forma del mismo. Puede verse por otra parte en la Figura 6.5 que dada la pequeña diferencia existente entre las temperaturas predichas en el centro y en la superficie, resulta muy difícil detectar dichas diferencias teniendo en cuenta el sistema de medición usado. Puede verse de las Figuras 6.4a y b que la concordancia entre los datos experimentales y predichos para $Bi = 2.8$ es satisfactoria. Sin embargo no puede decirse lo mismo con los resultados obtenidos a una velocidad de aire de 0.5m/s ($Bi = 0.7$), tal como se ve en la Figura 6.6. Puede verse claramente que la velocidad de calentamiento calculada según la ecuación (6.22) es significativamente más alta que la experimental. Pasaremos ahora a analizar tales discrepancias a la luz de algunas de las hipótesis hechas durante el desarrollo del modelo.

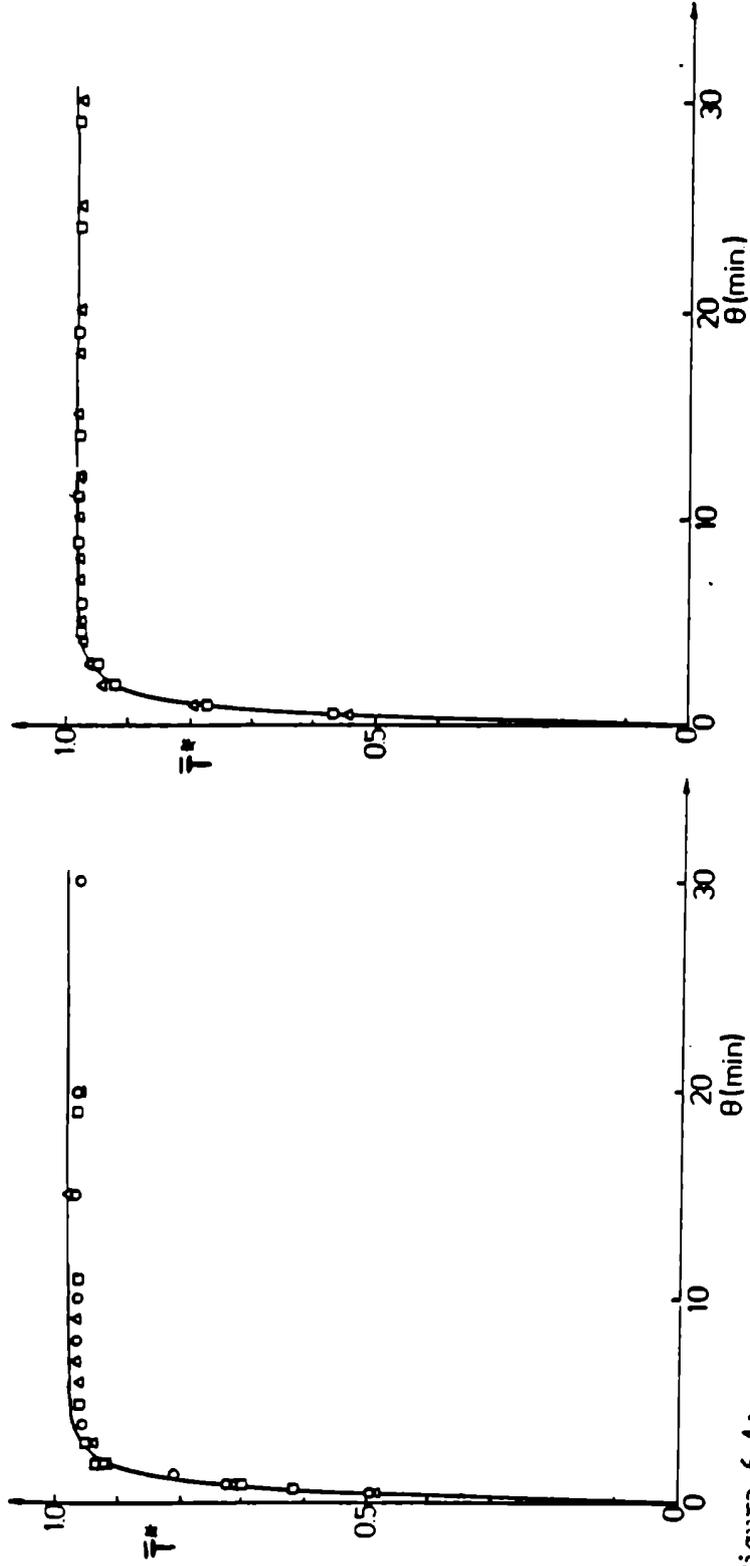


Figura 6.4:

Comparación entre la variación experimental y predicha de la temperatura media del grano correspondiente

a $Bi=2.8$

a) - $T_{\infty} = 50^{\circ}\text{C}$: \circ, Δ , experimental; —, ec. (6.22)

b) - $T_{\infty} = 70^{\circ}\text{C}$: \square, Δ , experimental; —, ec. (6.22)

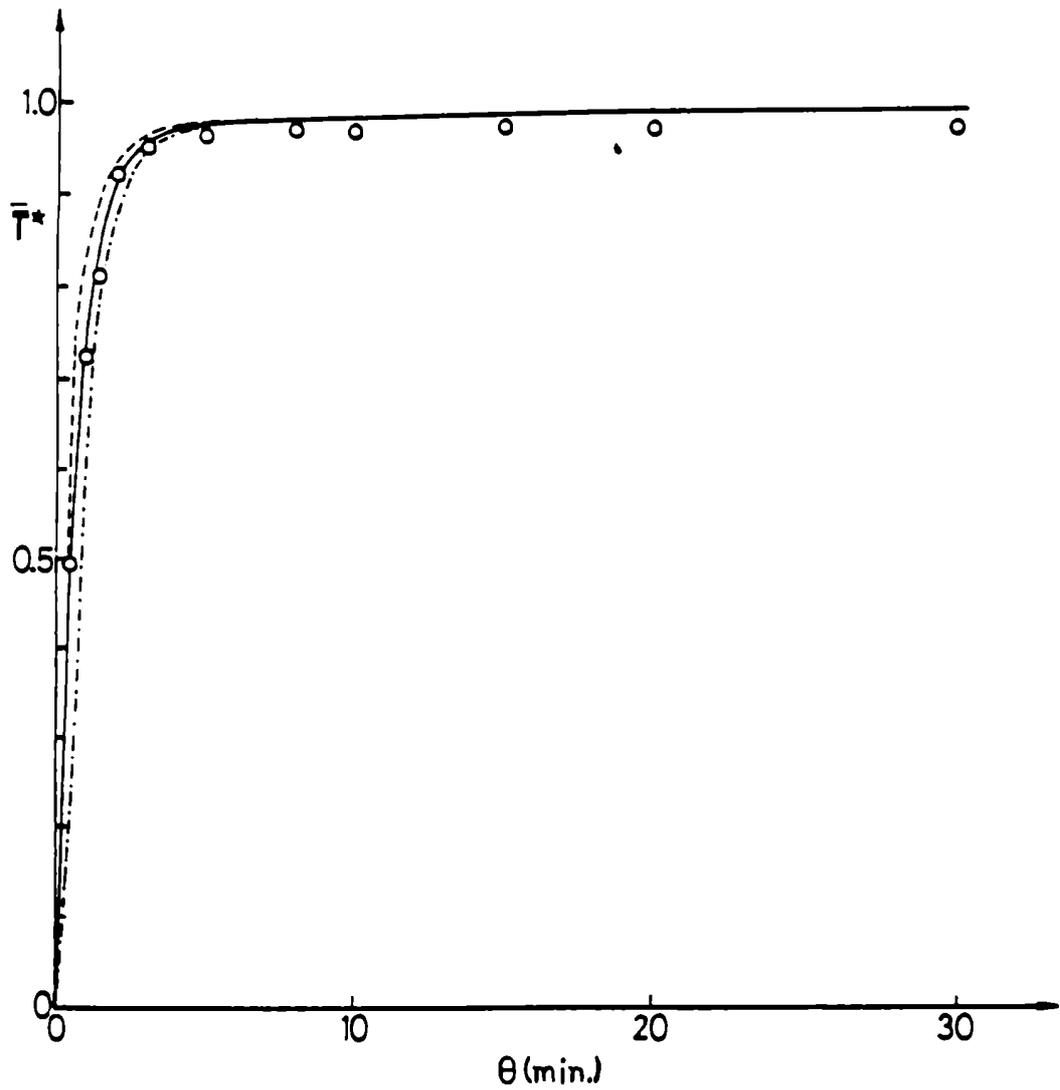


Figura 6.5:

Variación predicha de la temperatura en el centro y la superficie del grano y su comparación con los valores experimentales (o). Condiciones de secado : $T_{\infty} = 50^{\circ}\text{C}$ y $v = 10\text{m/s}$

---, ecuación 6.21 ($r/R=1$); - · - · -, ecuación 6.21 ($r/R=0$);

—, ecuación 6.22

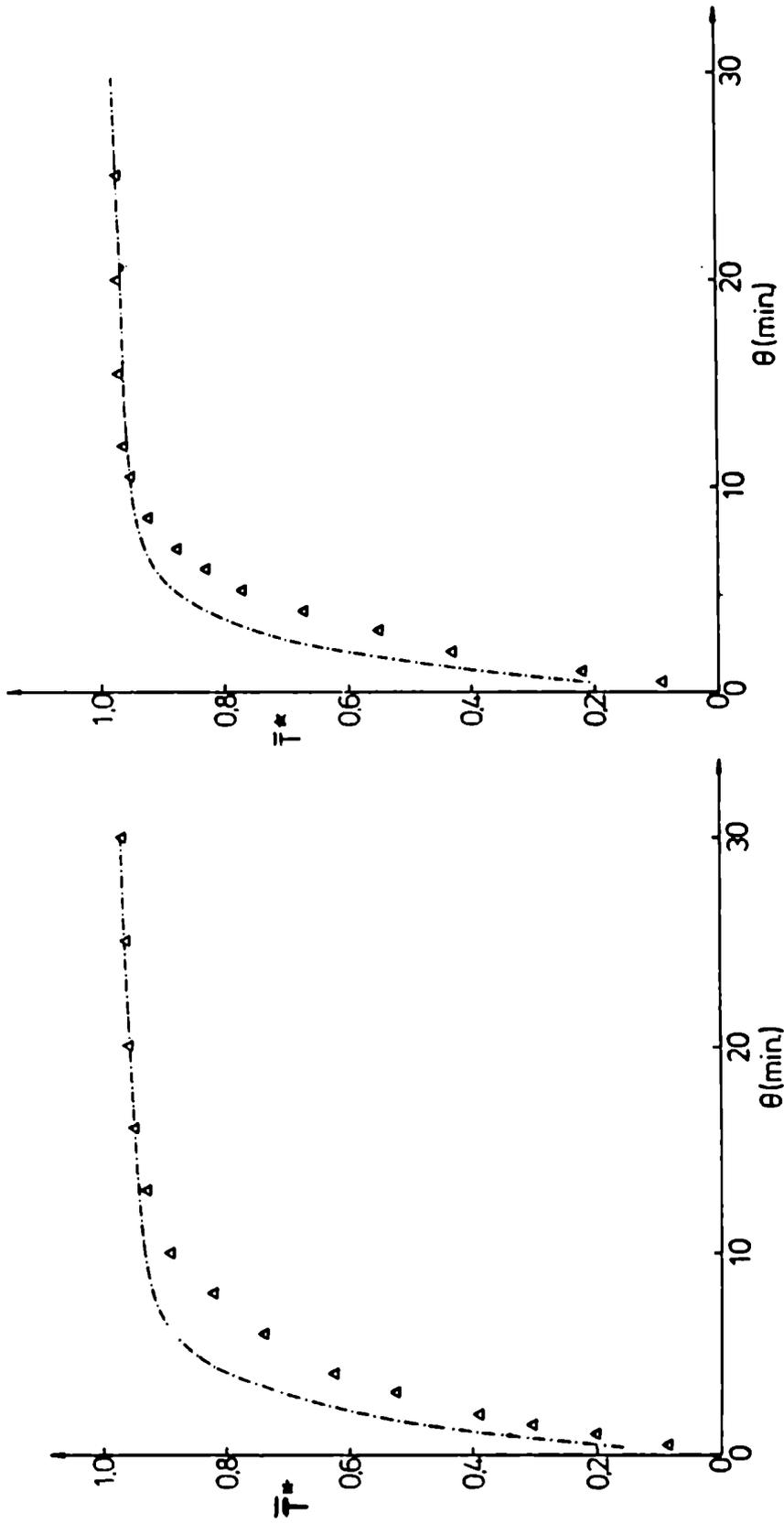


Figura 6.6 :

Evolución de la temperatura media del grano correspondiente a $Bi=0.7$ y su comparación con los valores predichos

a) - $T_{\infty} = 50^{\circ}\text{C}$: Δ , experimental; - - - - , ecuación (6.22) b) - $T_{\infty} = 70^{\circ}\text{C}$: Δ , experimental; - - - - , ecuación (6.22)

6.8-INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICAS

Tal como fue indicado la predicción de la temperatura se hizo usando las propiedades físicas del maíz (k , ρ , c_p) correspondientes al contenido inicial de humedad del grano. Dado que la humedad varía durante el secado vale la pena analizar el efecto de esta variación en la predicción de la temperatura. Con el propósito de evaluar la sensibilidad de la ecuación (6.22) a la variación de k , ρ y c_p se calcularon estos parámetros para una humedad final del 12%, los mismos se dan en la Tabla 6.2. Con los valores correspondientes a 70 °C se calculó la variación de temperatura del grano para a una velocidad de aire de 0.5m/s. Dicha variación y su comparación con la correspondiente a la calculada con la humedad inicial del grano se muestran en la Figura 6.7. Se observa que el modelo es poco sensible a la variación de las propiedades físicas del grano, lo cual concuerda con lo encontrado por Alzamora y col.(1979), en alimentos de alto contenido de humedad. Puede decirse por lo tanto que la variación de las propiedades físicas del grano con el contenido de humedad no alcanza a explicar por sí sola las discrepancias encontradas entre el modelo y los datos experimentales a $Bi = 0,7$.

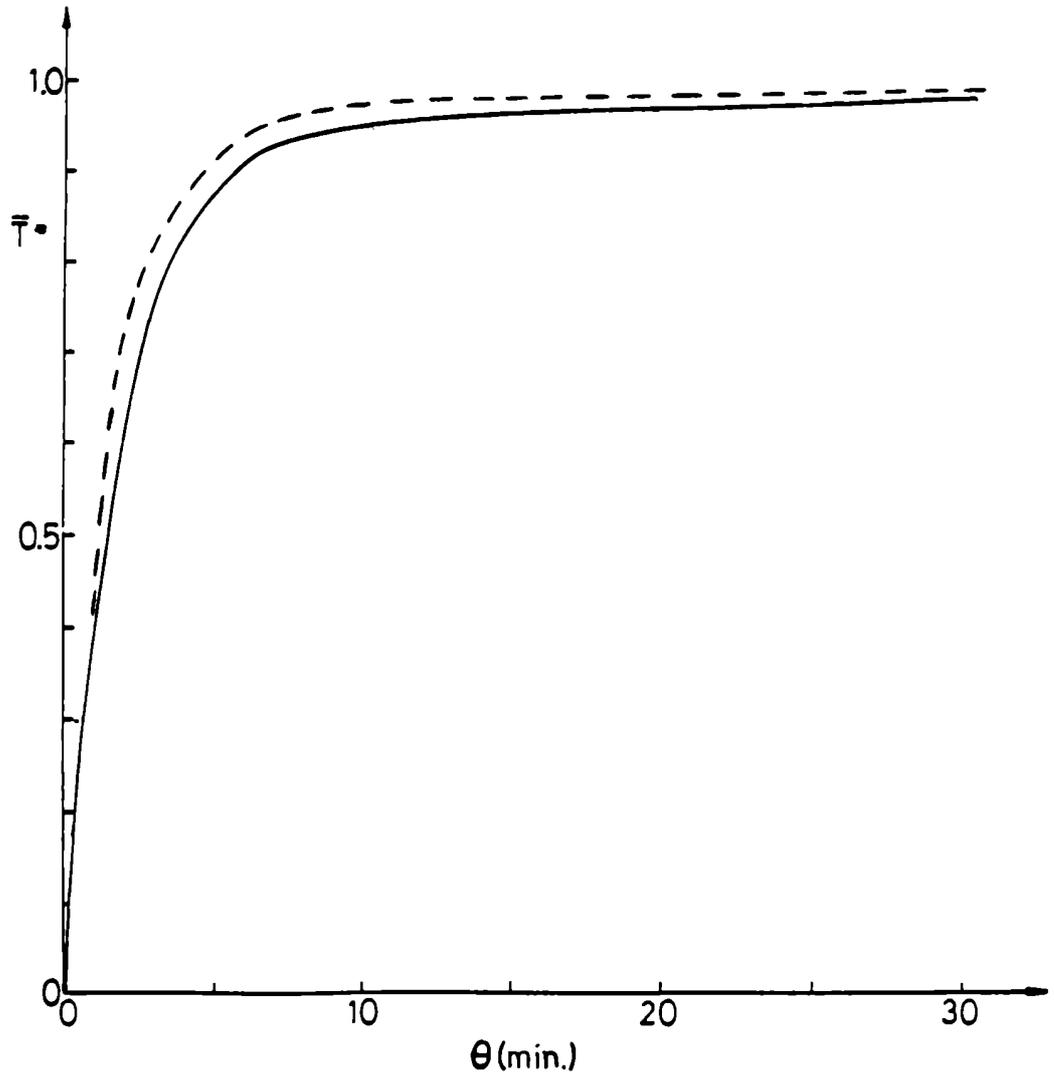


Figura 6.7: Sensibilidad de la ecuación (6.22) a la variación de las propiedades físicas del grano durante el secado

- , Evaluado con propiedades físicas correspondientes a m_0
- - , Evaluado con propiedades físicas correspondientes a m_f

6.9-EFECTO DEL CALOR DE DESORCION

Otra de las hipótesis hechas durante el desarrollo del modelo consistió en adoptar el valor del calor latente de vaporización del agua para estimar la velocidad de evaporación en la superficie del sólido. Sin embargo el uso de esta hipótesis es cuestionable si se tiene en cuenta la fuerte dependencia del calor de sorción del agua con el contenido de humedad del grano encontrada en este trabajo. Por este motivo se analizará la sensibilidad del modelo propuesto al valor del calor de sorción. Si bien no se pretende una solución exacta del problema dada la complejidad del mismo, el análisis propuesto contribuirá a una mejor comprensión del fenómeno.

Tal como ha sido encontrado en la sección 2.2.3 (Figura 2.9) el calor isostérico está acotado entre un valor correspondiente al calor latente de vaporización del agua y aproximadamente dos veces el mismo. En base a este hecho se simuló la predicción de la temperatura según la ecuación (6.22) variando el calor de vaporización entre el del agua pura (λ) y 2λ . Los resultados obtenidos de dicha simulación, tanto para $Bi = 2,8$ como $Bi = 0,7$ se muestran en las Figuras 6.8 y 6.9. Puede verse que a Biot alto la predicción de la temperatura es poco sensible al calor de vaporización en la superficie del sólido. Por el contrario este hecho se hace más marcado a bajo Bi ; se observa que a medida que aumenta el calor de vaporización se reduce considerablemente la velocidad de calentamiento del grano. Si bien estos resultados nos permiten aclarar el diferente comportamiento observado a alto y bajo Bi , queda por explicar aún la diferente sensibilidad de la ecuación (6.22) al valor del calor de vaporización. Una explicación posible resulta del hecho de que a medida que el Bi disminuye, la cantidad de calor usada para evaporar (Q_L) representa una fracción mayor del calor total transferido por el aire (Q_T). Con el propósito de verificar esta hipótesis se calculó el cociente Q_L/Q_T a partir de las siguientes ecuaciones (los cálculos se hicieron adoptando para el calor de vaporización en la superficie un valor 2λ).

$$Q_L(\theta) = 2 G(\theta) \lambda / 18 \quad (6.26)$$

$$Q_T(\theta) = h(T_\infty - T_{(R,\theta)}) \quad (6.27)$$

$T_{(R,\theta)}$ se calculó a partir de la ecuación (6.21) con el consiguiente valor del calor de vaporización. Tal valor no fue arbitrariamente fijado sino que resulta de considerar que a los 30 minutos de secado Q_L/Q_T es aproximadamente uno. En la Figura 6.10 se muestra la fracción Q_L/Q_T en función de la temperatura media adimensional del sólido a Bi alto y bajo. Puede observarse que para un mismo valor \bar{T}^* el cociente Q_L/Q_T es mayor cuando el Biot de calor es menor.

El análisis realizado permite concluir que el valor asignado al calor de vaporización en la superficie del sólido juega un importante rol en la predicción de la temperatura del grano. Asimismo, dichos resultados ponen de manifiesto la limitación del modelo propuesto al no considerar la funcionalidad del calor de sorción con el contenido de humedad del grano. Por otra parte, estimar el verdadero valor del calor de vaporización a partir del modelo propuesto resulta engorroso desde un punto de vista computacional.

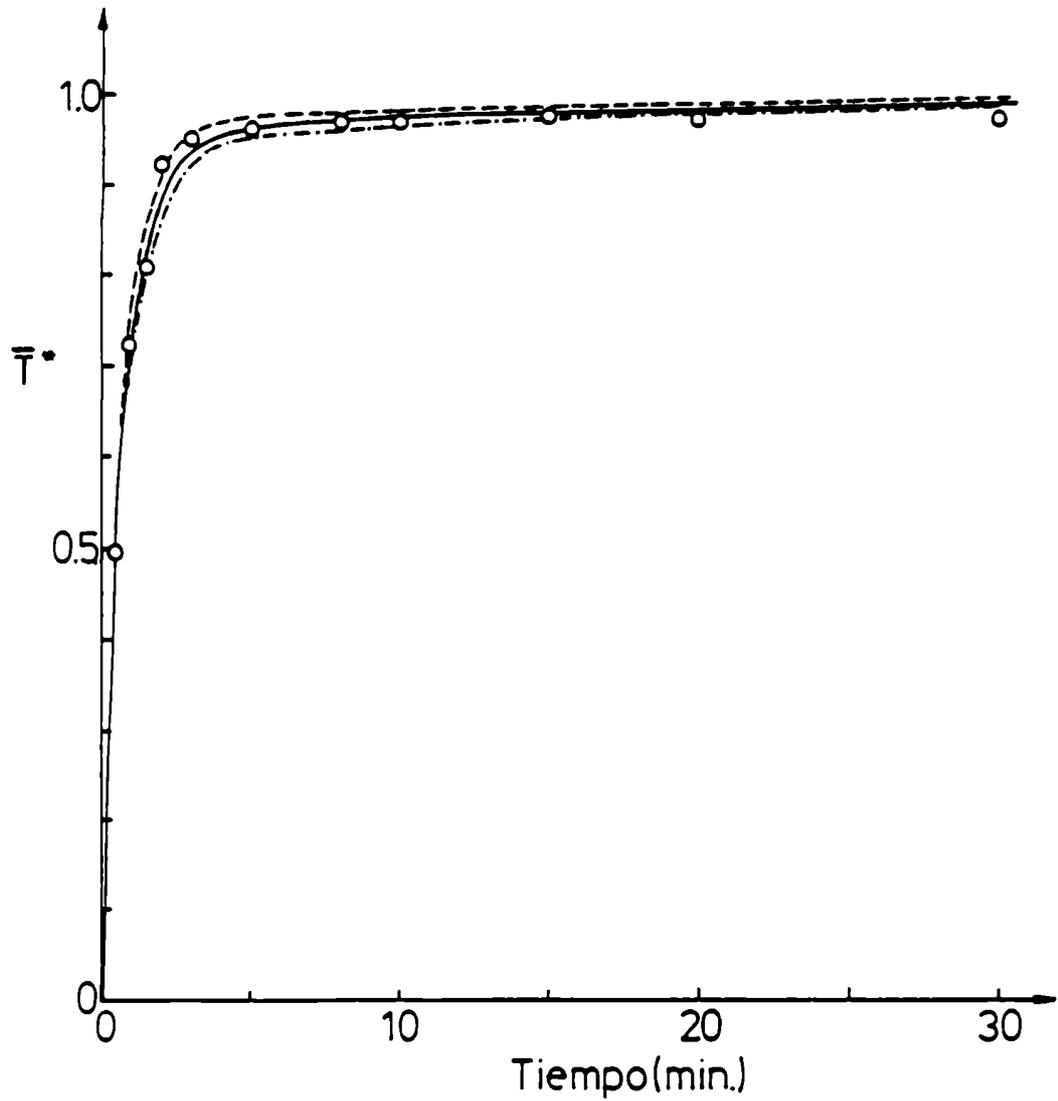


Figura 6.8:

Efecto del calor de desorción en la predicción de temperatura

Condiciones de secado correspondientes a $Bi=2.8$ y $T_{\infty}=50^{\circ}C$

○, datos experimentales; ---, $L=\lambda$ (ec.6.22); —, $L=1.5\lambda$ (ec.6.22);
- · - · -, $L=2.0\lambda$ (ec.6.22)

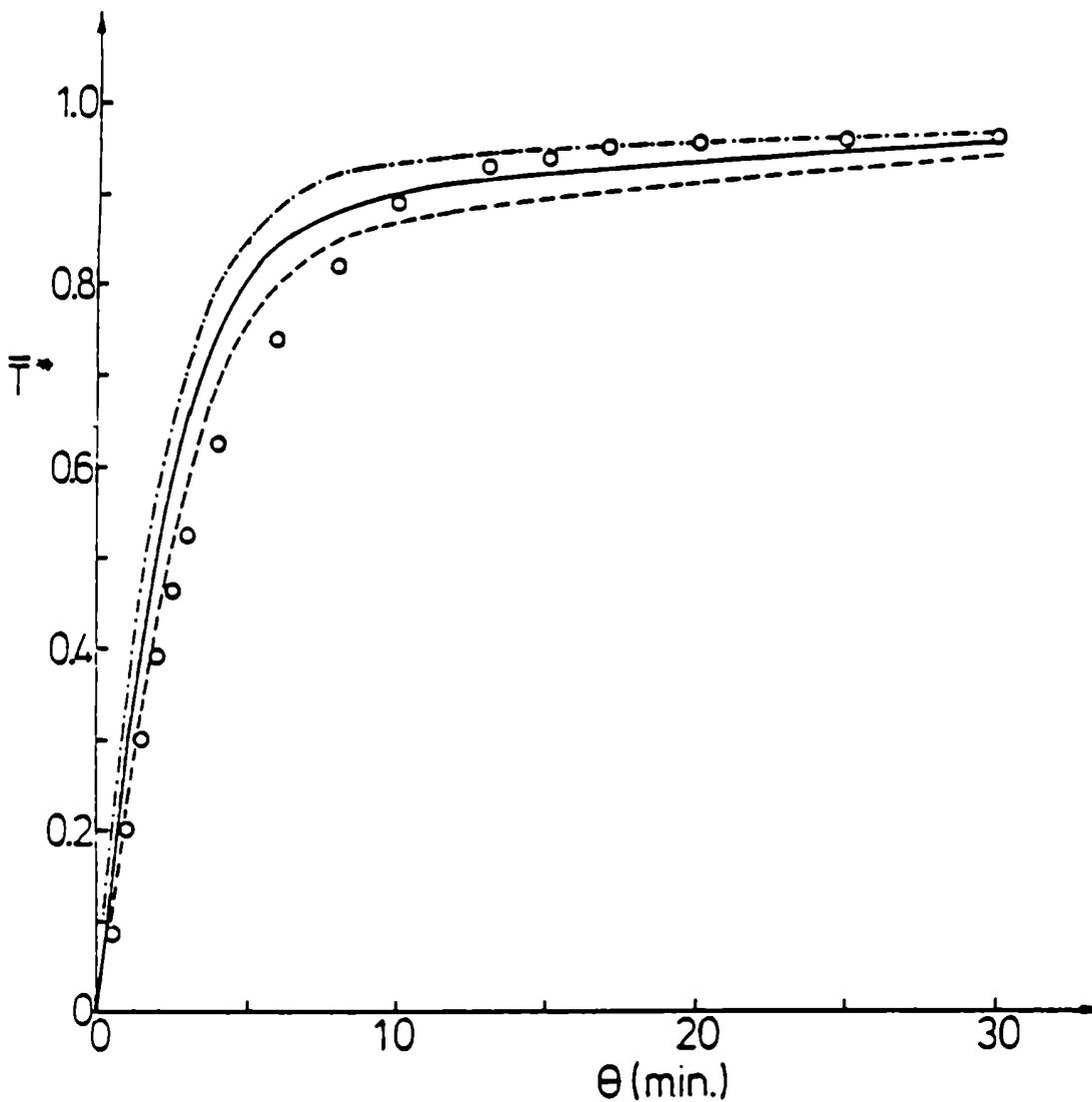


Figura 6.9:

Efecto del calor de desorción en la predicción de temperatura.

Condiciones de secado correspondientes a $Bi=0.7$ y $T_{\infty}=50^{\circ}C$

○ ,datos experimentales; ····, $L=\lambda$ (ec.6.22); —, $L=1.5\lambda$ (ec.6.22);
- - - , $L=2.0\lambda$ (ec.6.22)

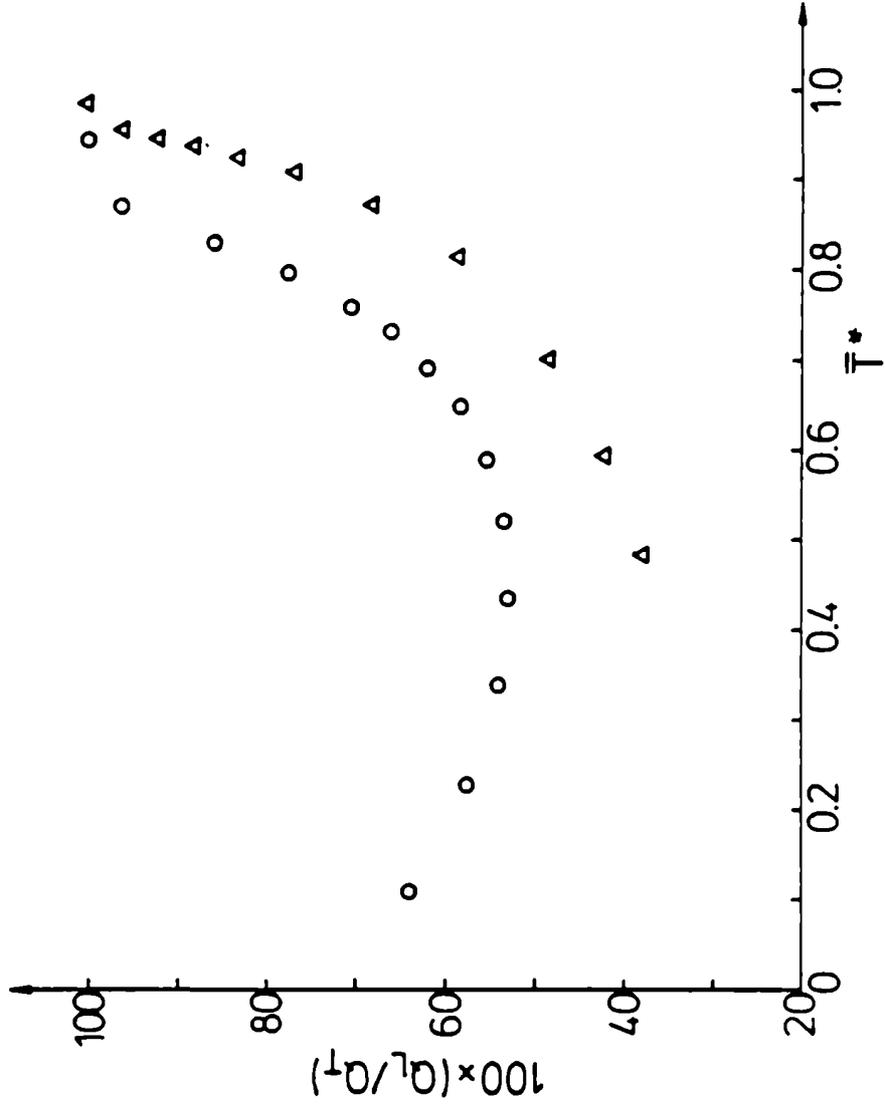


Figura 6.10: Variación de Q_L/Q_T con la temperatura media del sólido para $T_\infty = 50^\circ\text{C}$.
 O, Bi=0.7; \blacktriangle , Bi=2.8

6.10-CONCLUSIONES

Se ha encontrado que cuando el secado se realiza con una velocidad de aire de 10m/s, la temperatura del grano evoluciona rápidamente a la temperatura de bulbo seco del aire, siendo el tiempo de calentamiento muy corto en comparación con el tiempo total de secado. Este resultado corrobora la hipótesis de isotermita adoptada en la formulación del modelo difusional.

El modelo matemático aquí desarrollado resulta particularmente útil para describir la cinética de calentamiento de los distintos cereales, dado que la velocidad de secado de estos productos puede describirse de manera satisfactoria mediante el tipo de función empírica usada en este trabajo.

Se ha encontrado que este modelo resulta poco satisfactorio cuando el secado se lleva a cabo con una velocidad de aire de 0.5m/s. La discrepancia entre el modelo y los valores experimentales se atribuyó al valor del calor de vaporización que se adopte para calcular la velocidad de evaporación en la superficie del grano. De hecho, la predicción de temperatura usando calores de vaporización superiores al del agua pura redundó en una sensible mejora de la misma.

Vale la pena destacar que el modelo propuesto podría utilizarse para predecir la evolución de la temperatura durante el secado de partículas en procesos donde el tiempo de contacto partícula-fluido sea corto.

7-DETERMINACION DE LA PERMEABILIDAD DEL PERICARPIO

7.1-INTRODUCCION

Una de las hipótesis hechas al aplicar la ley de Fick al secado de granos es suponer que éste se comporta como un sólido homogéneo e isotrópico, desde el punto de vista de la transferencia de materia. Sin embargo esta hipótesis es sólo aproximada dada la diferente composición de sus partes tal como se describió en la sección 1.1. Por otra parte, según lo encontrado en la sección 4.1, la humedad de superficie usada como parámetro de ajuste en la ecuación de Fick resultó mayor que la de isoterma, al menos para los ensayos de baja humedad relativa. Este hecho podría interpretarse en términos de una resistencia adicional localizada en la superficie del grano, la cual podría atribuirse a la estructura celular del pericarpio. Este aspecto ha sido analizado con cierto detalle en bibliografía, encontrándose que dicho tejido tiene un considerable efecto en la velocidad de secado. Dos factores contribuyen principalmente a este hecho: la variación del espesor del pericarpio entre los distintos híbridos y la naturaleza del mismo. Purdy y Crane (1967) observaron diferencias entre las velocidades de secado de varios híbridos de maíz, encontrando una alta correlación entre el espesor del pericarpio y la velocidad de secado. Según Wolf y col.(1952) dicho pericarpio al estar impregnado por ceras y grasas, constituye una barrera al paso del agua limitando de esta forma el intercambio de humedad entre el grano y el medio ambiente. En este sentido el efecto de ciertos agentes emulsionantes sobre la velocidad de secado del maíz encontrado por Suárez y col.(1984) y por Suárez(1987) en granos de diferente grado de madurez, revelan también la importancia del pericarpio como barrera al flujo de agua. Estos autores encontraron que en el caso de maíz dulce no maduro de alto contenido de humedad, las muestras pretratadas con emulsiones acuosas de oleato de etilo se secaban más rápidamente que las no tratadas. Dicho aumento en la velocidad de secado se atribuyó a la acción "detergente" del oleato de etilo sobre los componentes céreos del pericarpio.

Sin embargo, pudo también verificarse que este efecto disminuía a medida que aumentaba el grado de madurez del grano.

La particular estructura y composición del pericarpio se manifiesta también en las propiedades higroscópicas del mismo las cuales, según lo encontrado en la sección 2.2, resultaron marcadamente distintas a las del grano entero. Con el objeto de evaluar la influencia del pericarpio en el secado de maíz se desarrollará un modelo matemático que permita estimar la difusividad del mismo. La aplicación del modelo requerirá, como veremos a continuación, de datos de cinética de secado del grano sin pericarpio como así también de las propiedades de sorción de éste.

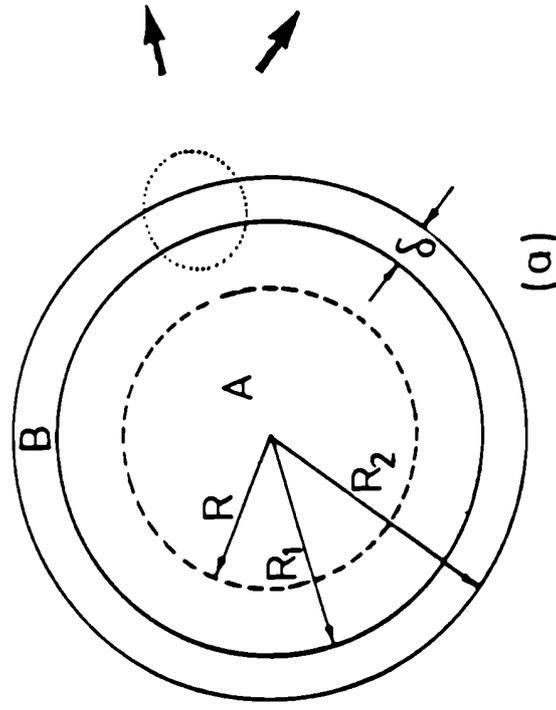
7.2-FORMULACION DEL MODELO

El modelo propuesto se basa en considerar al grano de maíz formado por dos esferas concéntricas tal como se ve en la Figura 7.1. La esfera interna representa el endosperma más germen considerados ambos como un sólido homogéneo, en tanto que la corteza externa delgada y supuestamente de espesor uniforme representa el pericarpio. Esta concepción del grano responde a la descripción hecha por MacMasters(1962) respecto a la estructura del grano de maíz. Según este autor el endosperma y el germen constituyen un tejido compacto prácticamente sin espacios intercelulares o poros, en tanto que las capas internas del pericarpio contienen abundantes espacios porosos. Es de esperar que dichas capas internas no ofrezcan una resistencia apreciable al flujo de agua. Por lo tanto, en el modelo propuesto, el endosperma y el germen serán considerados independientemente, con la resistencia del pericarpio formando parte de la resistencia externa.

De acuerdo con este esquema, durante el secado el agua migrará desde el centro del grano a través de la esfera central y del pericarpio antes de evaporarse en la superficie como consecuencia de los gradientes de humedad en cada zona (ver Figura 7.1 b). Planteando un balance de materia en la interfase pericarpio-aire, indicada con "2" en la Figura 7.1.b, resulta que para todo tiempo debe cumplirse la siguiente relación:

$$-\text{Def}_2 \rho_{s_2} w_2 \left. \frac{\partial a_w}{\partial r} \right|_{r=R_2} = k_g p_v^o (a_{w_2} - a_{w_\infty}) = G \quad (7.1)$$

siendo k_g el coeficiente de transferencia de materia. La ecuación (7.1) expresa claramente que el flujo de agua que llega por difusión a la superficie del grano es igual a la cantidad evaporada en dicha superficie. Dado que el flujo difusivo de agua que llega a la superficie del grano esta expresado según la ecuación (7.1), en términos del gradiente de actividad de agua en vez del de humedad del grano, fue necesario introducir el valor de la pendiente de la isoterma de desorción para vincular ambas



A: endosperma + germen

B: pericarpio

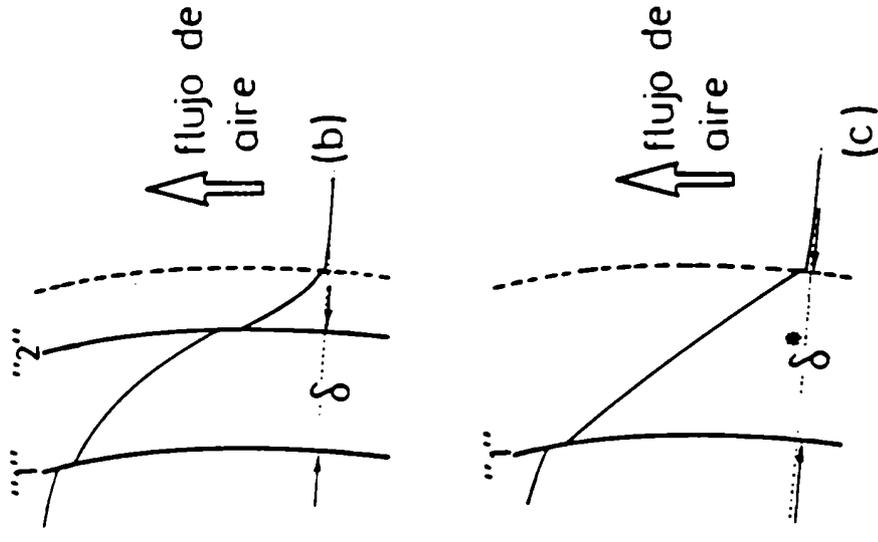


Figura 7.1: Representación geométrica del grano de maíz

- a) esfera central (endosperma + germen) y pericarpio
- b) flujo de agua a través de la esfera central y el pericarpio
- c) pericarpio considerado como resistencia externa

magnitudes. Mas aún, la ecuación (7.1) supone una relación lineal entre contenido de humedad y actividad de agua, lo cual será necesario verificar durante la aplicación del modelo. Por otra parte, si se considera que el espesor de la corteza es pequeño en comparación con el radio del grano, es válida la siguiente aproximación $\partial a_w / \partial r = (a_{w2} - a_{w1}) / \delta$, con lo cual la ecuación (7.1) puede escribirse de la siguiente forma:

$$a_{w1} - a_{w\infty} = G \left(\frac{\delta}{\text{Def}_2 \rho_{s2} W_2} + \frac{1}{k_g p_v^o} \right) \quad (7.2)$$

La ecuación (7.2) permite expresar el flujo de agua en cada instante en términos de una resistencia convectiva dada por $1/k_g p_v^o$ y la correspondiente al pericarpio, esta última considerada también como una resistencia externa tal como se muestra en la Figura 7.1c. En base a este esquema es posible plantear ahora para la interfase en R_1 de dicha figura la siguiente ecuación:

$$-\text{Def}_1 \rho_{s1} W_1 \left. \frac{\partial a_w}{\partial r} \right|_{r=R_1} = k_g^* p_v^o (a_{w1} - a_{w\infty}) = G \quad (7.3)$$

donde k_g^* tiene en cuenta tanto la resistencia del aire como la del pericarpio. De comparar las ecuaciones (7.2) y (7.3) se puede obtener la expresión de k_g^* :

$$\frac{1}{k_g^* p_v^o} = \frac{\delta}{\text{Def}_2 \rho_{s2} W_2} + \frac{1}{k_g p_v^o} \quad (7.4)$$

A partir de la ecuación (7.3) puede hallarse la expresión del número de Biot, el cual puede considerarse como un Biot modificado (Bi_{m}^*), dado que incluye la resistencia del aire y la del pericarpio:

$$Bi_m^* = \frac{k_q^* p_v^o R_1}{Def_1 \rho_{s_1} W_1} \quad (7.5)$$

De esta definición puede verse que aún cuando la resistencia del aire fuera nula ($Bi_m \rightarrow \infty$), es de esperar que el valor de Bi_m^* sea finito y pequeño siempre y cuando el pericarpio ejerza un control apreciable en la velocidad de secado del grano.

El presente análisis ha permitido incluir al pericarpio en la resistencia externa, definida ahora en términos de Bi_m^* . Es de esperar, por lo tanto, que si la migración de agua en el interior del grano (germen + endosperma) tiene lugar por difusión la condición de contorno en R_1 estará dada por el Biot de materia modificado. Esto nos permite describir el secado del grano entero de acuerdo a la ecuación de Fick con Biot finito (condiciones de contorno de tercera especie). Dicha solución está dada por la siguiente expresión (Luikov, 1968):

$$\bar{m}^* = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo_m) \quad (7.6)$$

$$B_n = \frac{6 Bi_m^*}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi_m^{*2} - Bi_m^*)} \quad (7.7)$$

$$\operatorname{tg} \mu_n = - \frac{\mu_n}{Bi_m^* - 1} \quad (7.8)$$

Cabe aclarar que la solución propuesta supone que la resistencia ejercida por el pericarpio es constante durante el secado.

El procedimiento para determinar la difusividad del pericarpio se basa tanto en las ecuaciones propuestas como en datos de cinética

de secado de grano entero y descascarado. Asimismo se requerirán las isotermas de desorción del grano entero y del pericarpio. Los pasos a seguir se resúmen brevemente a continuación. Se determinará la difusividad del grano sin pericarpio a partir de las curvas de secado del mismo. Seguidamente se ajustarán las curvas de secado del grano entero mediante la ecuación (7.6), lo cual permitirá calcular el valor de Bi_m^* , dado que el Fo_m de dicha ecuación está definido en términos de la difusividad del grano descascarado. Una vez conocido el valor de Bi_m^* se calculará el k_g^* de la ecuación (7.5) y finalmente la difusividad del pericarpio de la ecuación (7.4), previo cálculo de la resistencia del aire.

7.3-CINETICA DE SECADO DEL GRANO SIN PERICARPIO

Las curvas de secado obtenidas con grano descascarado a 50 °C y 60 °C se muestran en las Figuras 7.2 y 7.3. En dichas figuras se incluyen las curvas correspondientes a grano entero para idénticas condiciones de secado (humedad relativa del aire menor que 30%), observándose que en estas últimas la velocidad de secado es considerablemente menor. Las curvas de secado correspondientes a grano sin pericarpio se obtuvieron con una velocidad de aire de 10 m/s. Suponiendo que en estas condiciones la migración de agua está totalmente controlada por la difusión en el grano, las curvas de secado del grano descascarado pueden ajustarse mediante la ecuación de Fick para Biot de masa infinito (ecuación 4.5). Este ajuste se realizó por regresión no lineal a dos parámetros determinándose de esta manera la difusividad efectiva y la h.e.d. Estos valores se dan en la Tabla 7.1, en la cual se incluyen los valores de h.e.e. correspondientes al grano descascarado. Puede verse que la aplicación de la ecuación de Fick usando como parámetro de ajuste la h.e.d. predice para este parámetro valores que son sensiblemente mayores que los valores de isoterma. La buena concordancia entre los valores experimentales y predichos usando la h.e.d. como parámetro de ajuste que se observa en la Figura 7.4, junto con la discrepancia entre humedades de equilibrio recientemente indicada, vuelve a poner de manifiesto las limitaciones del modelo difusional en el caso del grano sin pericarpio. Este resultado es relevante dado que descarta la hipótesis hecha por algunos investigadores (Chittenden y Hustrulid, 1966) que atribuyen la existencia de la h.e.d. diferente al valor de isoterma, a una cierta resistencia "superficial" a la transferencia de masa en la cual estaría involucrado el pericarpio.

Es interesante comparar los valores de difusividad efectiva de grano descascarado dados en la Tabla 7.1 con los correspondientes a grano entero, ambos obtenidos en un mismo rango de contenido de humedad del grano. Puede verse que la difusividad del grano descascarado es en promedio 1.3 veces mayor que la correspondiente a grano entero, lo

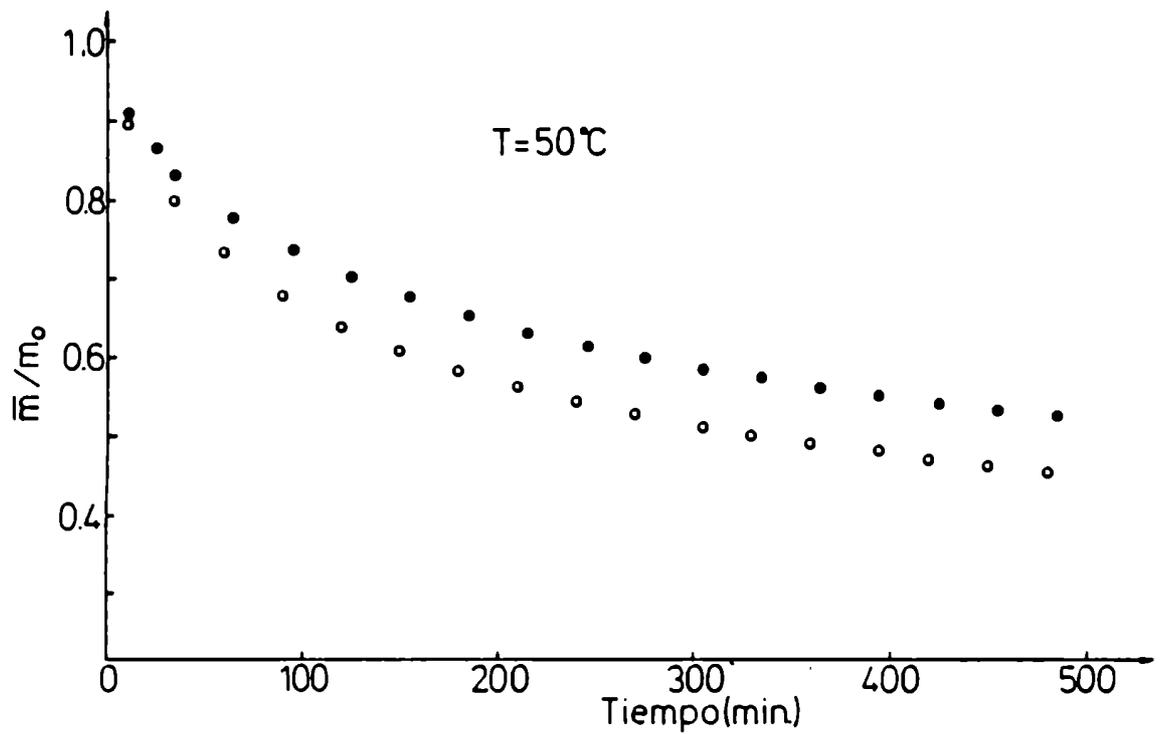


Figura 7.2: Curva de secado del grano sin pericarpio (O) y su comparación con la correspondiente a grano entero (●).

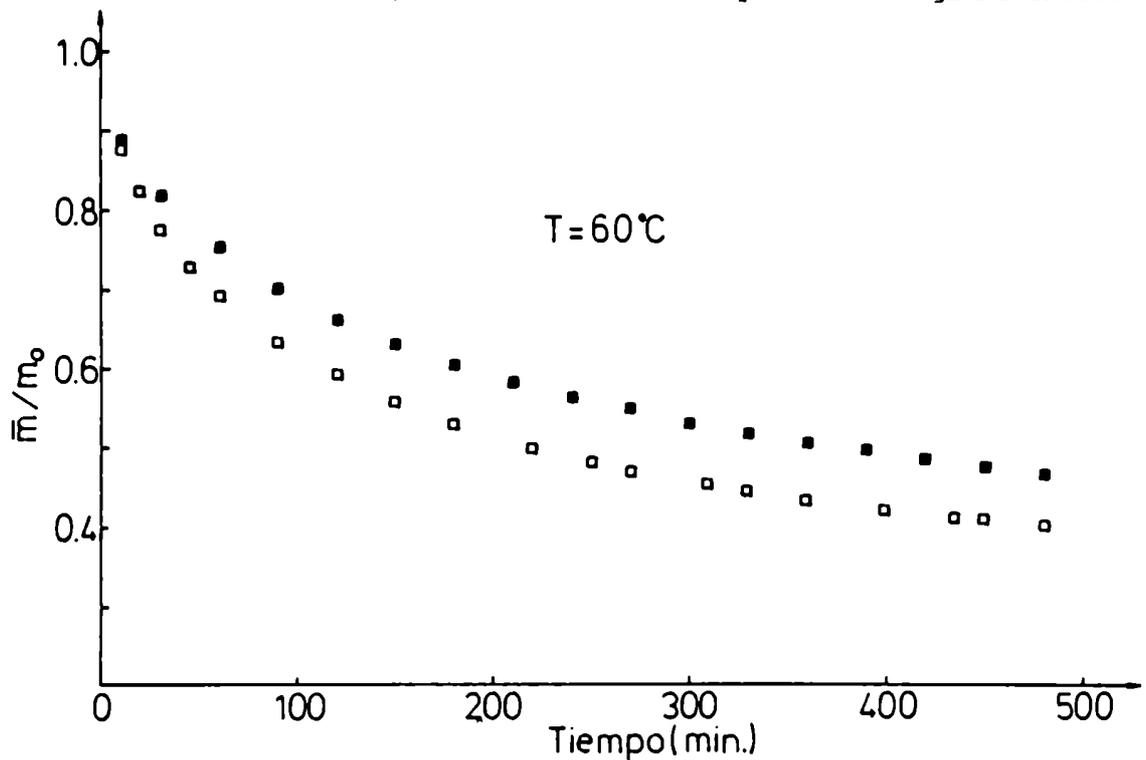


Figura 7.3: Curva de secado del grano descascarado (□) y su comparación con la correspondiente a grano entero (■).

cual denota el efecto del pericarpio en la velocidad de secado de este grano.

Tabla 7.1: Valores de difusividad correspondientes a grano descascarado y pericarpio

T(°C)	h.e.d. (1)	h.e.e. (1)	Def ₁ · 10 ⁷ (cm ² /s)	Def ₂ · 10 ⁷ (cm ² /s)	P · 10 ⁷ (g cm / (s cm ² at))
50	0.0826	0.0451	7.74	1.14	1.79
60	0.0754	0.0333	9.87	1.11	1.56

(1) corresponden a grano sin pericarpio

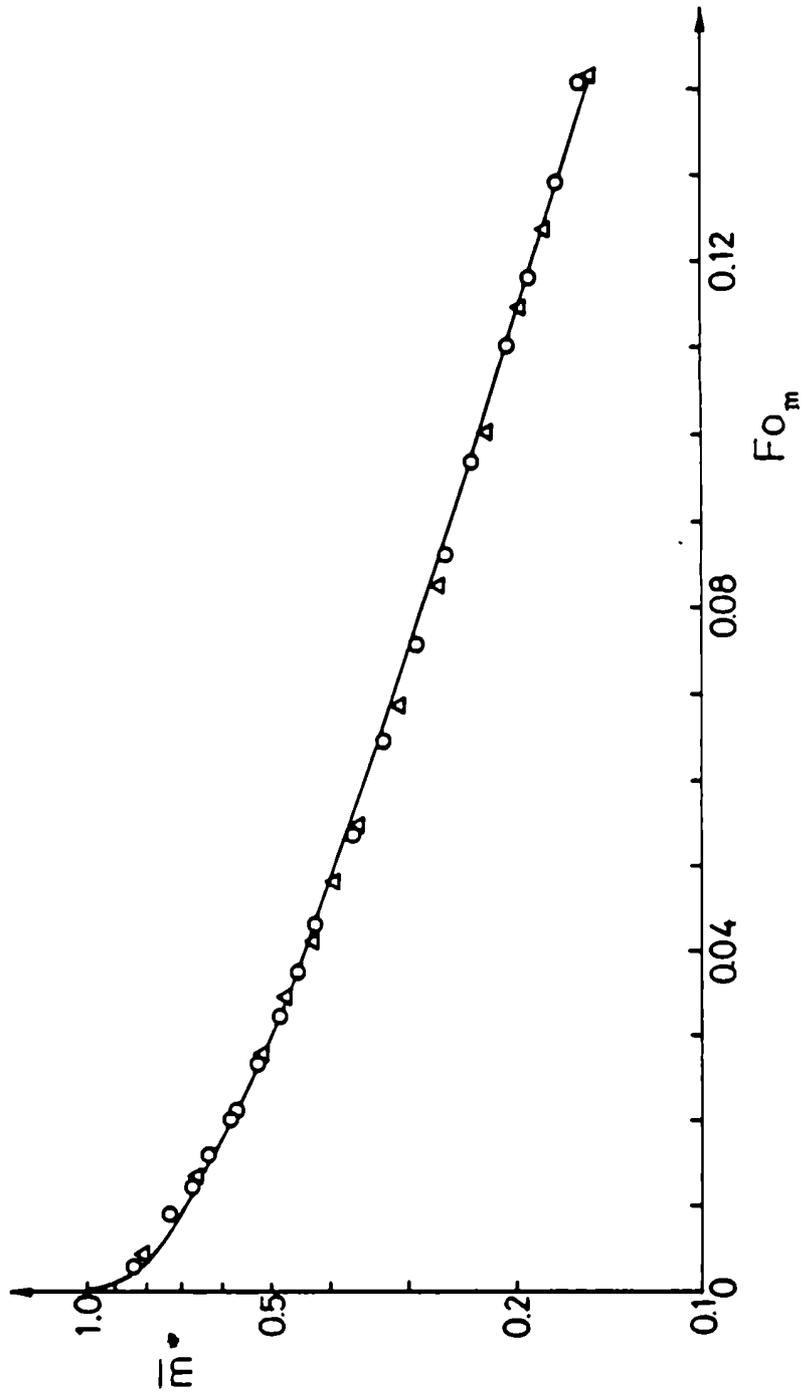


Figura 7.4: Ajuste de las curvas de secado correspondientes a grano descascarado.
O, 50°C; Δ, 60°C —, ecuación (4.5).

7.4-CALCULO DE LA DIFUSIVIDAD DEL PERICARPIO

Los datos cinéticos correspondientes a grano entero se ajustaron mediante la ecuación (7.6) junto con las ecuaciones (7.7) y (7.8). El parámetro calculado en este caso fue el Bi_m^* dado que el Fo_m de dicha ecuación está definido en términos de la difusividad efectiva del grano sin pericarpio (Def_1), calculada en la sección anterior. El valor de Bi_m^* se calculó mediante el método Marquardt de regresión no lineal, resultando $Bi_m^* = 4.5$. El resultado del ajuste se muestra en la Figura 7.5, en la cual se ha incluido con fines comparativos la solución de la ecuación de Fick para Biot infinito.

Para calcular k_g^* a partir de la ecuación (7.5) se requiere determinar previamente la pendiente de la isoterma del grano descascarado (W_1). El método de cálculo de dicha pendiente es en términos generales similar al descrito en el Apéndice D. Se usará la ecuación (D.9) de dicho Apéndice, reescrita ahora en términos de Bi_m^* , para lo cual el valor de k_g de dicha ecuación se reemplazó por k_g^* :

$$\frac{\bar{m} - m_i}{a_{w\infty} - a_{wi}} = - \frac{Bi_m^* W_1}{5} \quad (7.9)$$

Cabe destacar que en esta ecuación tanto W_1 como (m_i, a_{wi}) son incógnitas, razón por la cual el cálculo de W_1 se hace en este caso iterativo. El procedimiento seguido consiste en los siguientes pasos:

- se supone un valor inicial de W_1 , por ejemplo el valor correspondiente a $a_{wi} = a_{w\infty}$.
- se calcula con éste la pendiente de la recta dada por la ecuación (7.9).
- con esta pendiente y el punto de coordenadas $(\bar{m}, a_{w\infty})$ se traza la recta hasta su intersección con la isoterma del grano descascarado.
- se evalúa W_1 en el punto de intersección y se compara con el valor supuesto. Este procedimiento se repite hasta obtener una coincidencia

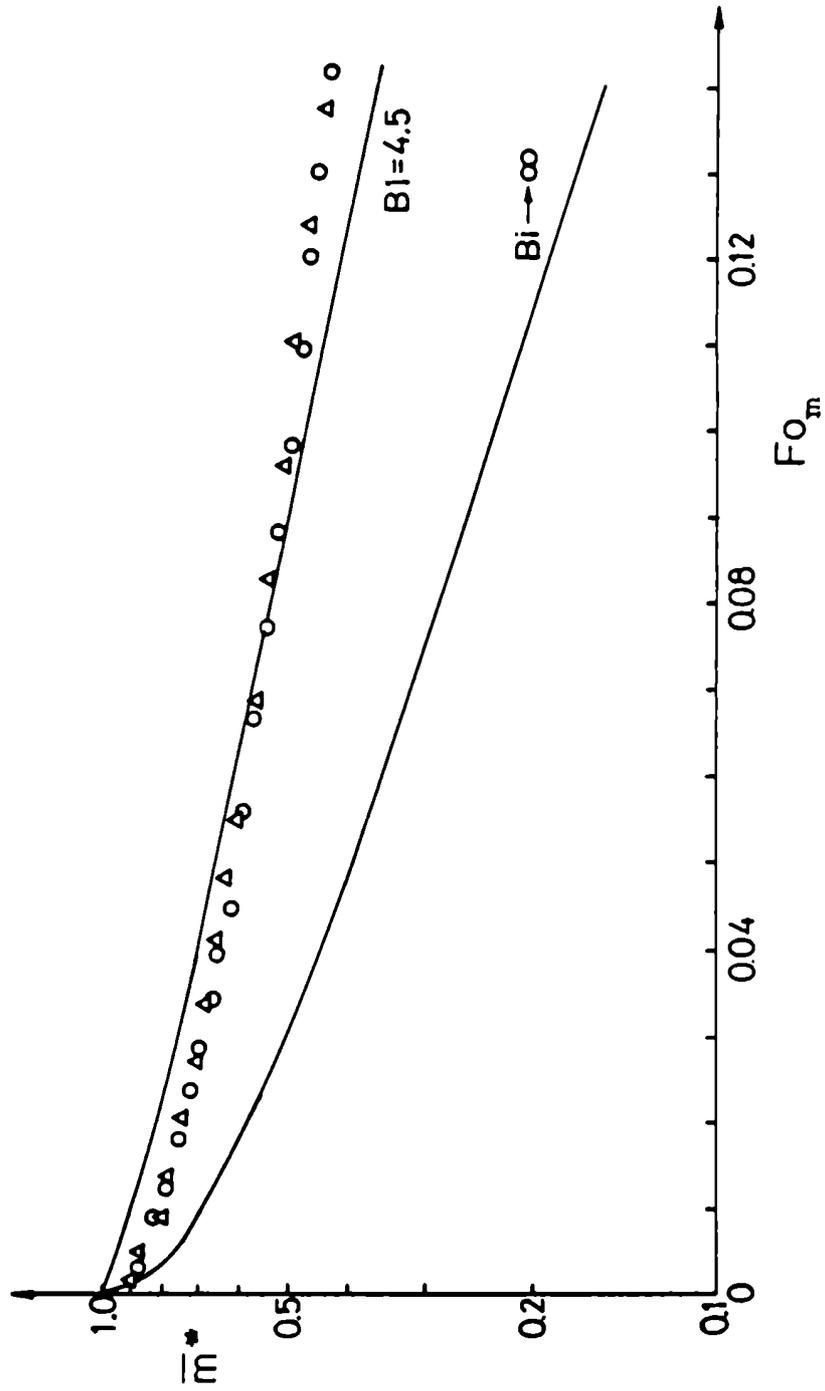


Figura 7.5: Ajuste de las curvas de secado correspondientes a grano entero.
○, 50°C; △, 60°C; —, ecuación (7.6).

razonable entre dos valores sucesivos.

La evolución de la humedad en la interfase endosperma-pericarpio, definida por R_1 en la Figura 7.1, junto con las rectas descriptas por la ecuación (7.9) se muestran en las Figuras 7.6 y 7.7 para las dos temperaturas estudiadas. Los valores de W_1 determinados por este método de cálculo variaron en menos de un 30% durante el secado. A los fines del cálculo se adoptó un valor medio, el cual resultó 0.150 y 0.165 para las temperaturas de secado de 50°C y 60°C, respectivamente.

El coeficiente de transferencia de masa se determinó usando la correlación de flujo alrededor de una esfera dada en el Apéndice D. Los valores de este coeficiente para las temperaturas de 50°C y 60°C se dan en la Tabla D.1 del Apéndice D. Para calcular el valor de D_2 a partir de la ecuación (7.4) se requiere conocer el valor de la pendiente de la isoterma del pericarpio (W_2). Estos valores se calcularon para los mismos valores de a_{wi} determinados durante la estimación de W_1 , tal como se muestra en las Figuras 7.6 y 7.7. Los valores medios resultantes fueron 0.15 a 50°C y 0.21 a 60°C. Finalmente, los valores de D_2 obtenidos a partir de la ecuación (7.4) se dan en la Tabla 7.1. Puede observarse en esta tabla la marcada diferencia existente entre la difusividad del grano descascarado y del pericarpio, siendo la relación entre ambas difusividades de aproximadamente 8. Asimismo en la Tabla 7.1 puede verse que la temperatura no afecta prácticamente la difusividad del pericarpio.

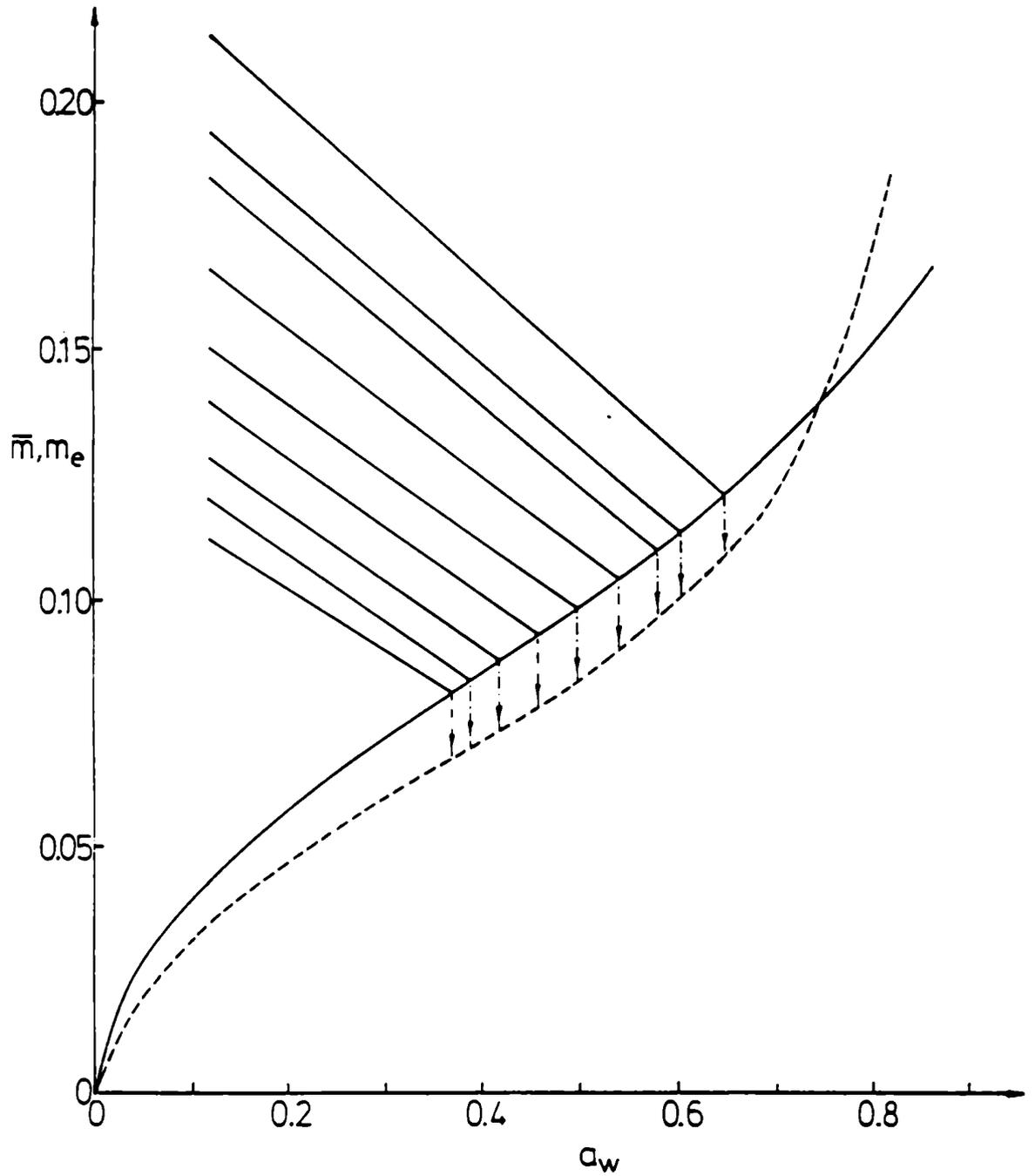


Figura 7.6: Variación de la humedad de interfase durante el secado a 50°C

—, isoterma de desorción del grano entero
-- , isoterma de desorción del pericarpio

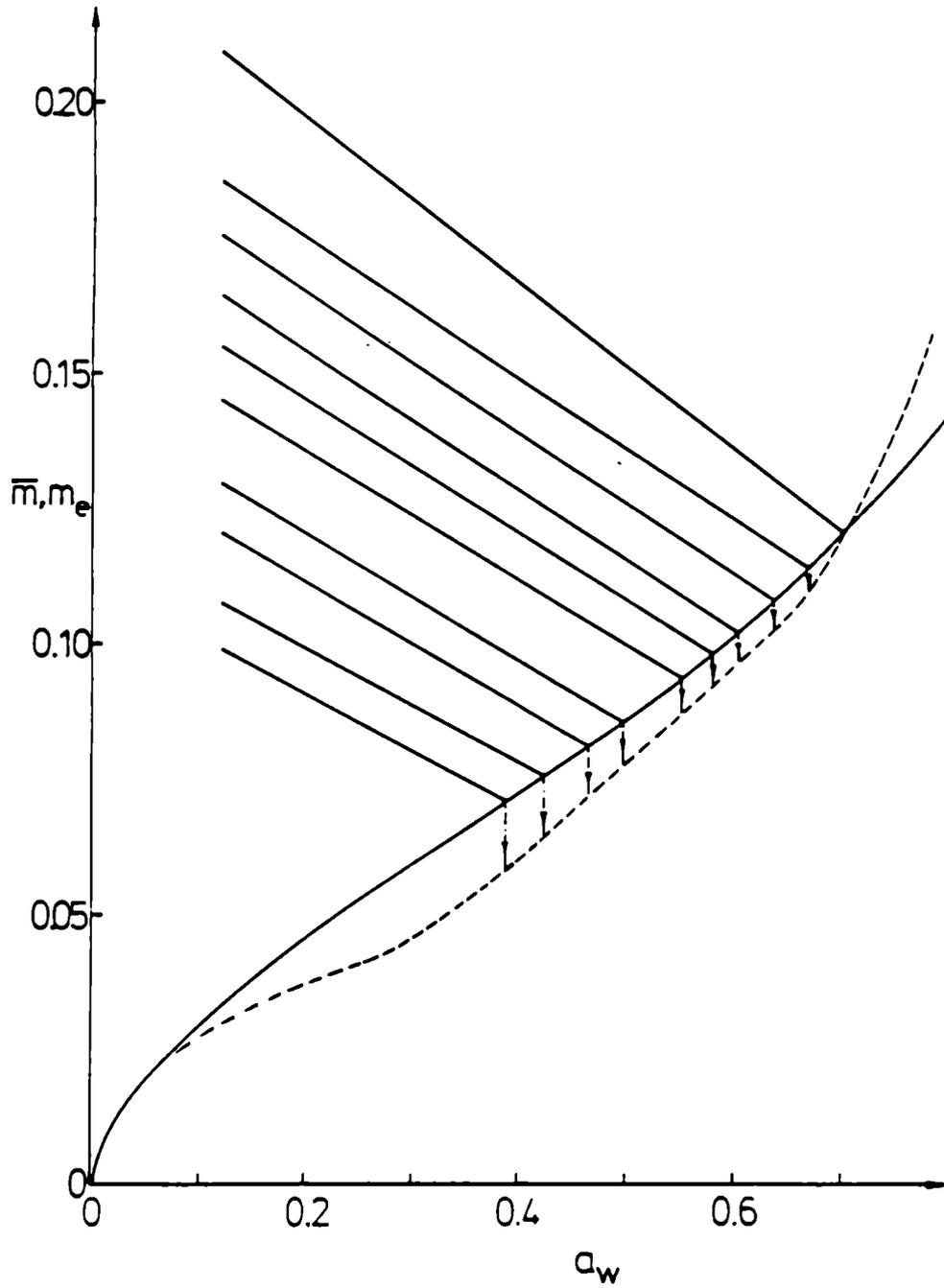


Figura 7.7: Variación de la humedad de interfase durante el secado a 70°C

— , isoterma de desorción del grano entero
- - , isoterma de desorción del pericarpio

7.5-COMPARACION CON VALORES DE BIBLIOGRAFIA

La información referente a difusividades de los distintos componentes del grano de maíz es escasa. A su vez los distintos métodos experimentales como así también los diferentes modelos teóricos usados por los investigadores para determinar las difusividades de los componentes del grano hacen difícil la comparación. Es por esta razón que se decidió comparar la relación de difusividades Def_1/Def_2 en lugar de los valores absolutos.

Syarief y col.(1987) determinaron experimentalmente las difusividades del germen, endosperma y pericarpio, encontrando que esta última es menor que las anteriores. A los fines comparativos el valor de la difusividad del germen más endosperma (Def_1) se determinó a partir de los valores individuales publicados por dichos autores, ponderando las respectivas difusividades según la proporción relativa de estos componentes en el grano. La relación entre Def_1 y Def_2 resultó ser en este caso del orden de 5, lo cual concuerda razonablemente bien con la relación de difusividades encontrada en este trabajo. Vale la pena destacar que una relación similar fue encontrada por Mensah y col.(1979) entre las difusividades del cotiledón y pericarpio del grano de soja. Walton y col.(1988) determinaron la difusividad del pericarpio a partir de un modelo difusional el cual también considera que el pericarpio forma parte de la resistencia externa. Estos autores encontraron que la difusividad del pericarpio sobre el endosperma y el germen es en promedio $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, para un amplio rango de condiciones de secado. Como puede verse este valor es un orden de magnitud mayor que el obtenido en este trabajo. Las discrepancias se hacen aún mayores al comparar la relación de difusividades Def_1/Def_2 , para la cual los autores mencionados encontraron un valor menor que uno.

7.6-CALCULO DE LA PERMEABILIDAD DEL PERICARPIO

La permeabilidad del pericarpio se calculó usando la siguiente expresión derivada por Crank y Park(1968):

$$P = \frac{D_{ef_2} \rho_s w_2}{P_v^o} \quad (7.10)$$

Los valores de permeabilidad resultantes de esta ecuación se incluyeron en la Tabla 7.1. Dada la falta de información bibliográfica con respecto a valores de permeabilidad de este tipo de tejido resulta imposible su comparación. Sin embargo, y a los fines de tener una idea más física sobre la magnitud encontrada, citaremos el trabajo de Riva y Masi(1986) quienes midieron experimentalmente la permeabilidad del pericarpio de la uva. De la comparación con dichos autores resulta que la permeabilidad del pericarpio del maíz es unas cien veces mayor que el de la uva.

7.7-ANÁLISIS DE LAS DISCREPANCIAS ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES Y EL MODELO

En la Figura 7.5 se ha mostrado el resultado del ajuste de las curvas de secado correspondientes a grano entero mediante la ecuación (7.6), usando como parámetro de ajuste el número de Biot modificado definido por la ecuación (7.5). Puede verse de esta figura que las discrepancias entre los valores experimentales y predichos por el modelo estarían indicando una cierta variabilidad en el valor de Bi_m^* , el cual aparentemente disminuye durante el transcurso del secado. En base a esta interpretación el valor de Bi_m^* obtenido de la regresión correspondería a un valor medio del parámetro.

A los fines de justificar la variabilidad del Bi_m^* haremos uso de la definición de este parámetro dada por la ecuación (7.5). Suponiendo difusividad constante tanto para el grano descascarado (D_1) como para el pericarpio (D_2), dicha variabilidad podría atribuirse en una primera instancia a la hipótesis de isoterma lineal adoptada durante el desarrollo del modelo. Esta hipótesis tal como se encontró en la sección 7.4 no es estrictamente válida. De hecho tanto W_1 como W_2 disminuyen durante el secado tal como puede observarse en las Figuras 7.6 y 7.7. Para analizar con detalle este efecto puede verse que si se desprecia la resistencia pelicular del aire en la ecuación (7.4), se obtiene la siguiente expresión del Biot modificado:

$$Bi_m^* = \frac{Def_2 W_2 R_1}{Def_1 W_1 \delta} \quad (7.11)$$

en la cual se consideró que las densidades del pericarpio y del grano descascarado son iguales. De esta ecuación puede verse que el valor de Bi_m^* depende del cociente W_2/W_1 , el cual resultó aproximadamente igual a uno para el rango de trabajo usado. En base a este análisis podemos concluir que aún cuando varíen los valores de W_1 y W_2 es de esperar que el valor de Bi_m^* se vea poco afectado si ambos varían de la misma

forma.

El ajuste de las curvas de grano entero mediante la ecuación (7.6) se hizo tomando como valor de m_e el correspondiente al equilibrio con el aire, dado por la isoterma del grano descascarado. Si bien este hecho es coherente con haber supuesto que el pericarpio forma parte de la resistencia externa, la realidad es que la humedad correspondiente a la interfase endosperma-pericarpio varía durante el secado. La variación de humedad en esta interfase puede visualizarse en las Figuras 7.6 y 7.7. En particular, para el ensayo realizado a 50 °C, la humedad en la interfase varía entre 0.12 y 0.08 a diferencia del valor de equilibrio igual a 0.045 adoptado para el ajuste de los valores de humedad adimensional. De esta manera la humedad de interfase resulta en promedio mayor que el valor adoptado, lo cual justifica claramente las discrepancias entre los valores experimentales y predichos por el modelo.

8-CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- Las isotermas de desorción correspondientes a grano entero, descascara-do y pericarpio, determinadas para distintas temperaturas en un amplio rango de actividad de agua, permitieron establecer que existe una diferencia apreciable entre los valores de equilibrio del grano entero y del pericarpio.
- 2.- Tal como ha sido observado en otros cereales, la humedad de equilibrio correspondiente al valor de monocapa varía ligeramente con la temperatura, encontrándose además cierta concordancia entre el calor isostérico al valor de monocapa y el calor de B.E.T.
- 3.- El efecto de la temperatura en los valores de equilibrio correspondientes a grano entero fueron modelados satisfactoriamente por medio de una ecuación a tres parámetros (2.8).
- 4.- Se estudió el efecto de la temperatura en el calor isostérico, encontrándose que dentro del rango de temperatura analizado este efecto es poco marcado. A los fines prácticos puede concluirse que la ecuación de Clausius-Clapeyron pondera razonablemente bien el efecto de la temperatura.
- 5.- Para los ensayos cinéticos realizados con aire de baja humedad relativa se encontró que la ecuación de Fick con difusividad constante y h.e.d. describe satisfactoriamente la cinética de secado del grano.
- 6.- Se demostró que existe una fuerte correlación entre la difusividad efectiva del grano y la h.e.d., encontrándose que esta última depende del rango de humedades barridas durante el secado.

- 7.- Por otra parte, se encontró que si la humedad relativa del aire es mayor que la correspondiente al valor de equilibrio con la humedad de monocapa, la ecuación de Fick con difusividad constante y h.e.e. describe satisfactoriamente la cinética de secado.
- 8.- La energía de activación calculada según la expresión de Arrhenius resultó significativamente menor que la correspondiente a otros cereales.
- 9.- A los fines de estimar la difusividad intrínseca del grano se corrigió el valor de la difusividad efectiva, previamente determinada, mediante factores de forma correspondientes a la geometría de paralelepípedo. Tal corrección resultó importante dado que las difusividades intrínsecas obtenidas fueron un 60% menores que las efectivas.
- 10.- En base a las curvas de velocidad de calentamiento del grano determinadas experimentalmente se encontró que la temperatura del grano evoluciona en pocos minutos a la temperatura de bulbo seco del aire. Este resultado corrobora la hipótesis de isoterminia adoptada al aplicar el modelo de Fick.
- 11.- Se encontró que la velocidad de secado del grano descascarado resultó sensiblemente mayor que la correspondiente al grano entero. En base a un modelo difusional que considera que el pericarpio forma parte de la resistencia externa, se determinó que la difusividad del pericarpio es aproximadamente ocho veces menor que la del grano descascarado.



M.P. Tolaba



Dr. CONSTANTINO SUAREZ

APENDICE A : METODO MARQUARDT

El método de regresión usado ha sido desarrollado por Marquardt (1963) e implementado por I.B.M SHARE Library Nro. 309401, 1966. El mismo permite obtener una estimación de los parámetros β_i ($i=1, \dots, p$) de una regresión no lineal (ecuación A.1), a partir de la minimización de la suma de cuadrados de los residuos SC.

$$y = f(x_1, \dots, x_q; \beta_1, \dots, \beta_p) + \text{error} \quad (\text{A.1})$$

$$SC = \sum_{i=1}^N \left[y_i - f_i(x, B) \right]^2 \quad (\text{A.2})$$

Siendo $f_i(x, B)$ la función usada para predecir los valores de y ($f_i(x, B) = \hat{y}$).

El programa realiza una secuencia iterativa de cálculos que termina cuando SC es menor que una cota previamente especificada. Los usuarios deben proveer los datos, el modelo matemático y los valores iniciales de los parámetros. El programa tabula los datos experimentales (x, y) , los valores predichos de y (\hat{y}), las diferencias: $y - \hat{y}$, y calcula además los siguientes valores:

$$B = [B_1, B_2, \dots, B_p] \quad \text{vector de parámetros estimados} \quad (\text{A.3})$$

$$D.E\% = 100 \cdot [SC / (N-p)]^{1/2} \quad \text{desviación estandar porcentual} \quad (\text{A.4})$$

del ajuste

$$P.T.P^{-1} = \begin{bmatrix} C_{11} & \dots & C_{1p} \\ \vdots & & \vdots \\ C_{p1} & \dots & C_{pp} \end{bmatrix} = \frac{1}{D.E^2} \cdot \begin{bmatrix} \text{matriz de varianza} \\ \text{covarianza} \end{bmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$M.R = \begin{bmatrix} r_{11} & \dots & r_{1p} \\ \vdots & & \vdots \\ r_{p1} & \dots & r_{pp} \end{bmatrix} \quad \text{matriz de correlación entre los} \quad (\text{A.6})$$

parámetros

$$S.E(B_j)^2 = D.E^2 c_{jj} \quad \text{varianza del parámetro} \quad (A.7)$$

En base a la ecuación (A.7) es posible calcular el intervalo de confianza individual para cada parámetro, de la siguiente manera:

$$\left[B_j \pm t_{[N-1, 1-\alpha/2]} \cdot S.E(B_j) \right] \quad (A.8)$$

Cálculo de la región de confianza conjunta:

Cuando se tienen dos o más parámetros es posible calcular, además de los intervalos de confianza individuales, la región de confianza conjunta según la siguiente expresión:

$$(\beta - B)^T (P.T.P) (\beta - B) \leq p D.E^2 F_{1-\alpha, p, N-p} \quad (A.9)$$

Esta ecuación en el caso particular de $p = 2$ representa una elipse en el plano (β_1, β_2) . Si evaluamos P.T.P a partir de la ecuación (A.5) resulta:

$$P.T.P = \begin{vmatrix} g & b \\ b & c \end{vmatrix} \quad (A.10)$$

Reemplazando la ecuación (A.10) en la (A.9) se obtiene la siguiente ecuación para la elipse de confianza, la cual resulta centrada en el punto (B_1, B_2) :

$$\begin{aligned} 0 = & \beta_1^2 + \frac{c}{g} \beta_2^2 - \frac{2}{g} (B_1 + bB_2) \beta_1 - \frac{2}{g} (bB_1 + cB_2) \beta_2 + \\ & + 2 \frac{b}{g} \beta_1 \beta_2 + B_1^2 + 2B_1 B_2 \frac{b}{g} + \frac{c}{g} B_2^2 - \\ & - D.E^2 p F_{1-\alpha, p, N-p} \end{aligned} \quad (A.11)$$

En la Figura A.1 se ilustran varios casos tipo, el análisis de la forma y orientación de las elipses permite evaluar cualitativamente la precisión relativa con que se determinaron los parámetros y el grado de correlación entre los mismos.

Cuando los ejes de las elipses resultan paralelos a los ejes del plano (casos (a), (b) y (c)) no hay correlación entre los parámetros ($r_{12} = r_{21} = 0.$). Por el contrario si los ejes de la elipse están rotados respecto de los ejes del plano los parámetros están correlacionados (caso (d)). Es interesante observar además que cuando la correlación tiende a cero la región rectangular definida por los intervalos de confianza individuales coincide prácticamente con la elipse.

Por otro lado analizando la forma de las elipses se tiene lo siguiente: cuando las varianzas de ambos parámetros son iguales la región de confianza resulta circular (caso (a)). Si en cambio la varianza de uno de ellos es mucho mayor que la del otro resultan los casos (b) y (c). En (b) el parámetro B_2 será el mejor determinado (menor varianza) y en (c) tenemos la situación inversa. Entre los casos extremos (b) y (c) puede darse una situación intermedia como la representada en (d). Puede considerarse que para elipses alargadas como ésta si la tangente del ángulo que forma el eje mayor de la elipse con el eje de abscisas está comprendida entre 0. y 1. la varianza de B_1 será mayor que la de B_2 y se observará el caso opuesto si la tangente es mayor que 1.

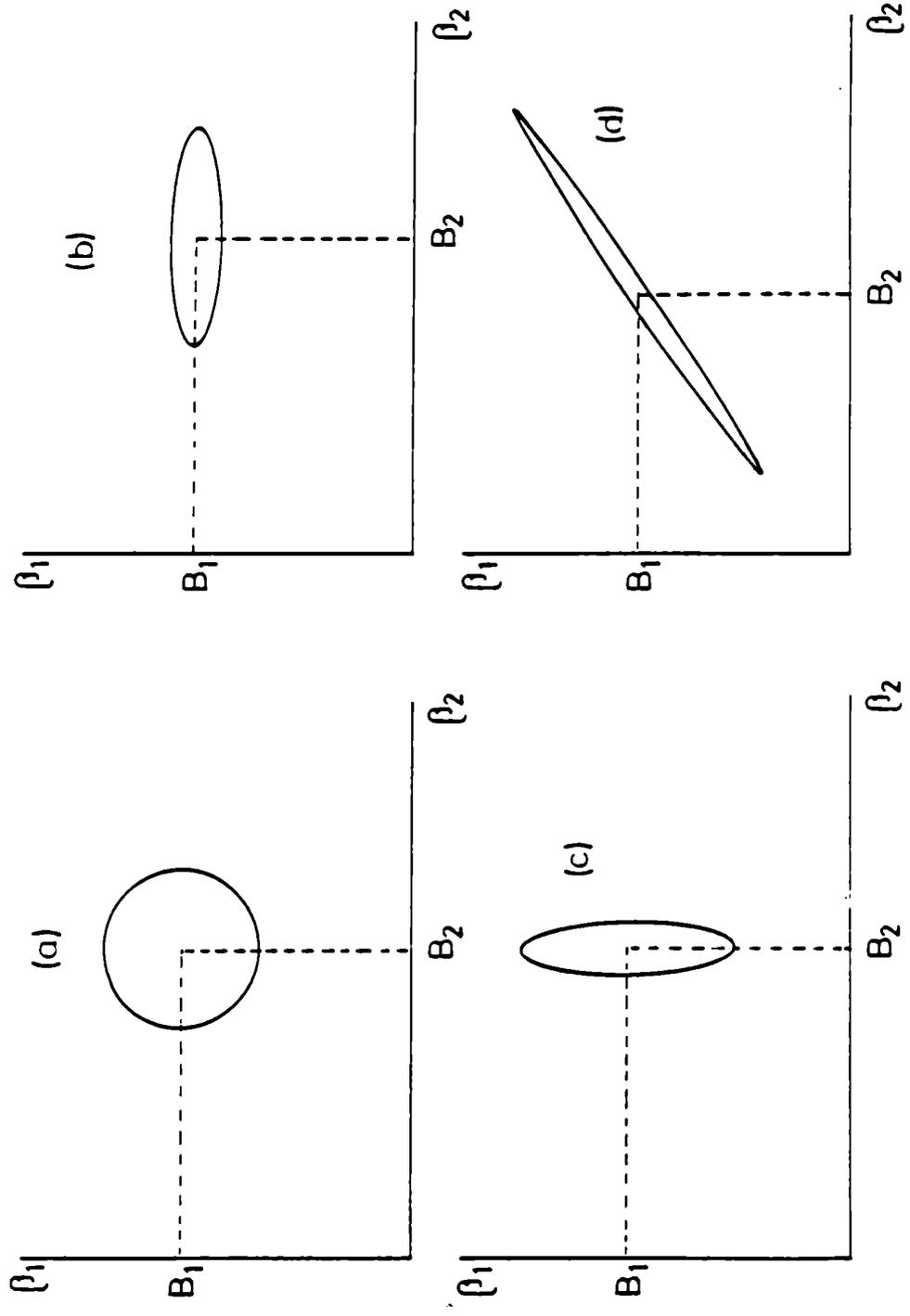


Figura A.1: Esquema de distintos tipos de elipses de confianza

- a) $r_{12} = 0$; $S.E.(B_1) = S.E.(B_2)$ c) $r_{12} = 0$; $S.E.(B_1) > S.E.(B_2)$
- b) $r_{12} = 0$; $S.E.(B_1) < S.E.(B_2)$ d) $r_{12} \neq 0$

APENDICE B

1 - Test de homocedasticidad

Esta prueba permite determinar, dado un conjunto de varianzas, si existen diferencias significativas entre las mismas usando únicamente los valores máximo y mínimo del conjunto. El estadístico F observado se calcula según la siguiente ecuación:

$$F \text{ observado} = \frac{S^2_{\text{máximo}}}{S^2_{\text{mínimo}}} \quad (\text{B.1})$$

El valor resultante de esta expresión se compara con el valor de F crítico obtenido de una tabla de distribución de frecuencias F (Box y col., 1978). Si F observado es menor que el valor crítico se acepta la hipótesis de homocedasticidad, es decir que no hay diferencias significativas entre las varianzas del conjunto.

El valor de F crítico depende de los parámetros, N y (w-1) conocidos como grados de libertad, siendo N el número de elementos del conjunto y w el número mínimo de réplicas usado para calcular la varianza. En el conjunto de varianzas analizado N = 22 dado que se determinaron las varianzas correspondientes a 22 intervalos de secado por cada ensayo cinético y el número de réplicas de cada ensayo fue igual a tres, con lo cual (w-1) resulta igual a dos. Dado que la varianza aumenta a medida que transcurre el secado, los valores máximo y mínimo de cada ensayo corresponden a los valores extremos, los cuales se dan en la Tabla 3.1. Los resultados de esta prueba para un 95% de confianza se muestran en la Tabla B.1, observándose que para las dos temperaturas estudiadas la varianza no varía significativamente durante el secado.

Tabla B.1: Prueba de homocedasticidad

T (°C)	F máximo	$F_{N,(w-1)} = F_{22,2}$
50	5.04	19.5
70	1.99	19.5

2 - Test F de bondad de ajuste

Esta prueba se basa en comparar la desviación del modelo, medida en términos de las diferencias entre los valores experimentales y predichos, con el error experimental determinado a partir de las réplicas. El estadístico observado se calcula usando la siguiente ecuación:

$$F \text{ observado} = \frac{\left(\frac{w}{N-2}\right) \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\left(\frac{1}{N(w-1)}\right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^w (\bar{y}_i - y_{i,j})^2} \quad (\text{B.2})$$

El valor resultante de esta ecuación se compara con el valor crítico obtenido de una tabla de distribución de frecuencias F (Box y col., 1978). Si F observado resulta menor que el valor crítico se acepta la hipótesis de bondad de ajuste. Para determinar el valor de F crítico a partir de la mencionada tabla se requieren los valores correspondientes a los grados de libertad N-2 y N(w-1), siendo N el número de puntos de la regresión y w el número de réplicas. Los resultados de esta prueba permiten evaluar el ajuste obtenido usando el modelo difusional, tal como puede verse en la Tabla 4.1.

APENDICE C

1 - Cálculo de las propiedades físicas del grano

La conductividad térmica y la densidad del grano pueden calcularse por medio de las siguientes expresiones empíricas (Fortes y Okos, 1980):

$$\ln k_T = -1.738 - 3.696 m + 4.725 \cdot 10^{-2} t + 6.843 m^2 - 1.499 \cdot 10^{-4} t^2 + 6.272 \cdot 10^{-4} m t \quad (C.1)$$

$$\text{donde } k_T = k_{\text{grano}} / k_{\text{glicerina}} \quad (C.2)$$

$$\rho = 1335 - 477.3 m + 508.7 m^2 - 0.1561 \cdot 10^{-1} t^2 + 0.5818 \cdot 10^{-1} m t^2 \quad (C.3)$$

Siendo t la temperatura del grano ($^{\circ}\text{C}$), que se consideró igual a la del aire. Los valores del calor específico se obtuvieron de datos publicados por Kazarian y Hall (1965), los mismos junto con los valores de k y ρ correspondientes al contenido inicial y final de humedad del grano se dan en la Tabla 6.2.

2 - Cálculo del Bi de calor

El número de Biot, dado por la ecuación (6.16), se calculó en base al coeficiente pelicular de transferencia y la conductividad térmica del grano. Esta última puede obtenerse a partir de la ecuación (C.1), mientras que para determinar el coeficiente pelicular se usó la siguiente correlación de transferencia de calor para flujo alrededor de una esfera (Bird y col., 1963):

$$Nu = 2.0 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (C.4)$$

siendo:

$$Re = \frac{\rho v \cdot 2 R}{\mu} \quad Pr = \frac{c_p \mu}{k}$$

$$Nu = \frac{h \cdot 2 R}{k}$$

Las propiedades del aire (k, ρ, c_p, μ) para las temperaturas estudiadas se dan en la siguiente tabla (Kern, 1950):

Tabla C.1: Propiedades del aire

T(°C)	k ($\frac{Kcal}{h \cdot m \cdot ^\circ C}$)	ρ ($\frac{kg}{m^3}$)	c_p ($\frac{Kcal}{kg \cdot ^\circ C}$)	μ (cp)
50	0.0236	1.0985	0.24022	0.0196
70	0.0246	1.0351	0.24058	0.0205

El coeficiente pelicular de transferencia de calor y el Bi dados en la Tabla 6.3 fueron calculados usando las propiedades de la Tabla C.1.

APENDICE D

1 - Cálculo del coeficiente de transferencia de materia

El coeficiente de transferencia de masa para la fase gaseosa se calculó a partir de la siguiente correlación (Bird y col., 1963):

$$Sh = 2.0 + 0.60 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (D.1)$$

siendo:

$$Re = \frac{v}{\nu} 2 R \quad Sc = \frac{\nu}{D_{a-a}}$$

$$Sh = \frac{k_g \cdot 2 R R_g T}{D_{a-a}}$$

Los valores de k_g correspondientes a las distintas condiciones de secado se dan en la Tabla D.1.

Tabla D.1: Coeficientes de transferencia de masa

v_{aire} (m/s)	T (°C)	$k_g \cdot 10^3$ $\left(\frac{g}{cm^2 \text{ at s}}\right)$
10	40	9.82
	50	9.86
	60	9.91
	70	9.94
0.5	50	2.66
	70	2.71

2 - Cálculo del Biot de materia

Este número adimensional relaciona las resistencias a la transferencia de materia correspondientes al sólido y la película gaseosa. La expresión matemática del mismo puede obtenerse a partir del siguiente balance de materia en la interfase sólido-fluido:

$$- D_{ef} \rho_s \left. \frac{\partial m}{\partial r} \right|_{r=R} = k_g P_v^0 (a_{w_i} - a_{w_\infty}) \quad (D.2)$$

Suponiendo que la isoterma del sólido es lineal la relación entre m y a_w es la siguiente:

$$m = W a_w + A \quad (D.3)$$

siendo A una constante y W la pendiente de la isoterma de sorción. Reemplazando (D.3) en la ecuación (D.2) se tiene:

$$- D_{ef} \rho_s W \left. \frac{\partial a_w}{\partial r} \right|_{r=R} = k_g P_v^0 (a_{w_i} - a_{w_\infty}) \quad (D.4)$$

A partir de la misma se obtiene la siguiente expresión para el Biot de materia:

$$Bi_m = \frac{k_g P_v^0 R}{D_{ef} \rho_s W} \quad (D.5)$$

3 - Cálculo de la pendiente de la isoterma

Con el objeto de relacionar la humedad del sólido en la interfase con el contenido medio de humedad del mismo, se postuló el siguiente perfil de humedad dentro del sólido:

$$m = m_c + (m_i - m_c) \left[\frac{r}{R} \right]^2 \quad (D.6)$$

siendo m_c y m_i la humedad del sólido en el centro y en la interfase respectivamente. Integrando la ecuación (D.6) para geometría esférica entre cero y R resulta:

$$\bar{m} = m_c + (m_i - m_c) \frac{3}{5} \quad (D.7)$$

Derivando la ecuación (D.6) respecto de r y reemplazando m_c en función de \bar{m} usando la ecuación (D.7) se obtiene la siguiente expresión:

$$\left. \frac{\partial \bar{m}}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{5}{R} (m_i - \bar{m}) \quad (D.8)$$

El valor de esta derivada se usó en la ecuación (D.2) con el fin de relacionar las condiciones en la interfase (m_i, a_{w_i}) con el contenido medio de humedad del sólido. La expresión que resulta es la siguiente:

$$\frac{\bar{m} - m_i}{a_{w_\infty} - a_{w_i}} = - \frac{k_g P_v^0 R}{5 \rho_s D_{ef}} \quad (D.9)$$

donde el término de la derecha es la pendiente de la recta que une las condiciones de interfase con el contenido medio de humedad del sólido. Dado que el valor de \bar{m} varía durante el secado se tendrá un conjunto de rectas paralelas. La pendiente de estas rectas puede calcularse conociendo los valores de k_g y D_{ef} . La pendiente de la isoterma (W) se calcula en cada instante en el punto de intersección de ésta con la recta dada por la ecuación (D.9) como se ejemplifica en la Figura D.1. En esta figura se ha indicado el caso particular de la recta cuya pendiente corresponde a $Bi_m = \infty$, para la cual la humedad del sólido en la interfase es constante durante todo el secado y corresponde al equilibrio con a_w del aire.

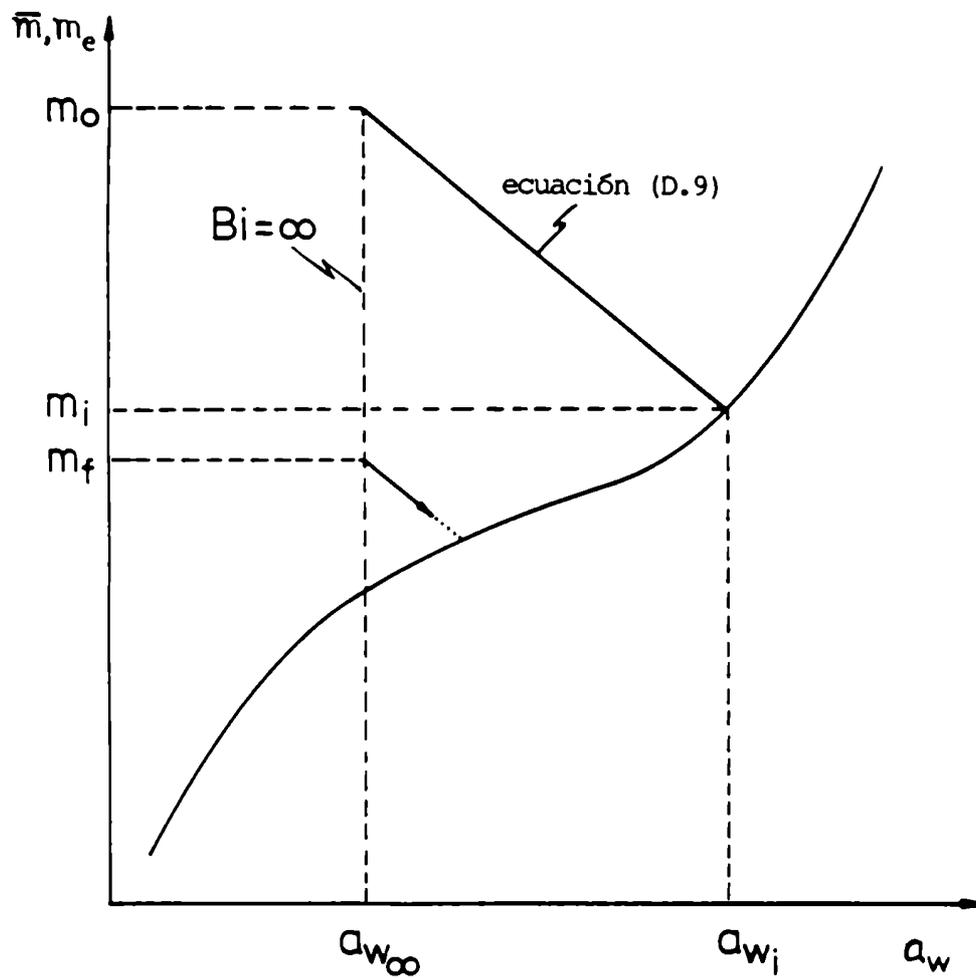


Figura D.1: Determinación de la pendiente de la isoterma y de las condiciones de interfase

NOMENCLATURA

A	constante empírica usada en las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3)
a	difusividad térmica, m^2/s
a'	elemento de la matriz PTP (ecuación A.10)
a_w	actividad de agua, $a_w = p_v/p_v^\circ$
a_w	actividad de agua en el seno del aire
$a_{w,i}$	actividad de agua en la interfase sólido-aire
$a_{w,1}$	actividad de agua en la interfase endosperma-pericarpio
$a_{w,2}$	actividad de agua en la interfase pericarpio-aire
B	constante empírica usada en las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3)
B'	constante de la ecuación (6.6)
B_i	parámetros estimados de una regresión
Bi	Biot de calor, $Bi = hR/k$
Bi_m	Biot de masa definido por la ecuación (D.5)
Bi_m^*	Biot de masa modificado (ecuación 7.5)
b	elemento de la matriz PTP (ecuación A.10)
b.s. :	base seca
C	constante de B.E.T (ecuación 2.10)
c	elemento de la matriz PTP (ecuación A.10)
C_{ij}	elemento de la matriz PTP^{-1} (ecuación A.5)
cp	calor específico, $Kcal/(kg^\circ C)$
DMR%	desviación media relativa porcentual (ecuación 2.4)
D_{a-a}	difusividad de agua en aire, m^2/s
Def	coeficiente de difusión efectivo del grano, cm^2/s
[Def]	intervalo de confianza del coeficiente de difusión efectivo, cm^2/s
Def_1	coeficiente de difusión efectivo correspondiente al grano descascara <u>do</u> , cm^2/s
Def_2	coeficiente de difusión efectivo correspondiente al pericarpio, cm^2/s
D_{in}	coeficiente de difusión intrínseco del grano, cm^2/s
D_o	preexponencial de la ecuación (4.6)
E_a	energía de activación del proceso difusivo, $Kcal/mol$
E_1-E_L	calor neto de sorción de la primera capa adsorbida, $Kcal/mol$

ER%	error relativo porcentual definido en la Tabla 3.1
Fo	Fourier de calor, $Fo = a\theta/R^2$
Fo _m	Fourier de masa, $Fo = Def \cdot \theta/R^2$
G	flujo de agua evaporada, $kg/(s \ m^2)$
G ₁	constante empírica usada en la ecuación (6.5)
G ₂	constante empírica usada en la ecuación (6.5)
g	elemento de la matriz PTP (ecuación A.10)
H'	entalpía, Kcal/mol
HR%	humedad relativa porcentual
h	: coeficiente pelicular de transferencia de calor, $Kcal/(h \ m^2\ ^\circ C)$
h.e.d:	humedad de equilibrio dinámico, g agua/g sólido seco
h.e.e:	humedad de equilibrio estático, g agua/g sólido seco
K _i	constantes empíricas
k	conductividad térmica, $Kcal/(h \ m^\circ C)$
k' _i	constantes empíricas de la ecuación (6.5), s^{-1}
k _g	coeficiente pelicular de transferencia de materia, $g/(cm^2 \ at \ s)$
k* _g	coeficiente de transferencia de materia modificado (ecuación 7.4)
L	calor latente de vaporización, Kcal/kg
L _i	semi-espesores de un paralelepípedo rectangular, mm
l _i	longitud, ancho y espesor máximos del grano de maíz, mm
m	humedad del sólido, g agua/g sólido seco
m̂	valor predicho por el modelo del contenido de humedad, g agua/g sólido seco
m̄	humedad media del sólido, g agua/g sólido seco
m̄*	humedad media adimensional, $\bar{m}^* = \bar{m} - m_e / (m_o - m_e)$
m _C	contenido de humedad en el centro del sólido, g agua/g sólido seco
m _e	humedad de equilibrio, g agua/g sólido seco
m _F	contenido medio de humedad del sólido al final del secado, g agua/g sólido seco
m _i	humedad en la interfase sólido-aire, g agua/g sólido seco
m _m	humedad de monocapa de B.E.T, g agua/g sólido seco
m _O	contenido de humedad inicial del sólido, g agua/g sólido seco
N	número de datos

P	permeabilidad, g cm/(s cm ² at)
Pd	Predvoditelev, definido por la ecuación (6.17)
P _V	presión de vapor del agua en el sólido, at
p _V ^o	presión de vapor del agua pura, at
p	número de parámetros de la regresión
Q _L	flujo de calor usado para evaporar el agua, Kcal/(m ² h)
Q _S	calor isostérico, Kcal/mol
Q _T	flujo total de calor transferido por convección desde el aire secante, Kcal/(m ² h)
q	número de variables independientes
R	radio esférico equivalente del sólido, cm
R'	radio equivalente de la esfera isocora al paralelepípedo de lados l ₁ , l ₂ , l ₃ , cm
R ₁	radio esférico equivalente del grano descascarado, cm
R ₂	radio esférico equivalente del grano entero, cm, R ₂ = R ₁ + δ
R _g	constante universal de los gases, cal/(K mol)
r	; coordenada radial, cm
r _{ij}	: elemento de la matriz de correlación entre los parámetros, (ecuación A.6)
S ²	varianza de la variable dependiente, definida en la Tabla 3.1
s	variable de transformación de Laplace
T	temperatura absoluta, K
T _(r,θ)	temperatura del sólido, °C
\bar{T}	: temperatura media del sólido, °C
\bar{T}^*	temperatura media adimensional (ecuación 6.22)
T _β	constante en la ecuación (2.6), K
T _∞	temperatura en el seno del aire, °C
T ₀	temperatura inicial del sólido, °C
v	velocidad del aire, m/s
W	pendiente de la isoterma
W ₁	pendiente de la isoterma de desorción del grano descascarado
W ₂	pendiente de la isoterma de desorción del pericarpio
w	número de réplicas

x	variable independiente
y	variable dependiente
y_i	valor observado de la variable dependiente
\hat{y}_i	valor predicho de la variable dependiente
\bar{y}_i	valor medio de las réplicas correspondientes a la variable dependiente

Letras griegas

α	: parámetro estadístico que indica el nivel de confianza
β	: parámetros de una regresión
δ	: espesor del pericarpio, cm
Ψ	: factor de forma definido por las ecuaciones (5.5) y (5.13)
Ψ_T	: función de la temperatura definida por la ecuación (2.6)
ϕ (m)	: función del contenido de humedad del sólido definida por la ecuación (2.7)
γ	: factor de forma definido por la ecuación (5.12)
λ	: calor latente de vaporización del agua pura, Kcal/mol
ν	: viscosidad dinámica del aire, m ² /s
ρ	: densidad, kg/m ³
ρ_s	: densidad del sólido, kg/m ³
ρ_{s_1}	: densidad del grano descascarado, kg/m ³
ρ_{s_2}	: densidad del pericarpio, kg/m ³
θ	: tiempo, s
μ	: viscosidad del aire, cp
μ_n	: raíces características de las ecuaciones (6.24) y (7.8)

BIBLIOGRAFIA

- Aguerre, R.J. (1984) "Secado de arroz: Estudio de la cinética y de las variables que afectan la calidad del grano en la deshidratación" Tesis, F.C.E. y N.
- Aguerre, R.J., Gabitto, J.F. y Chirife, J. (1985). "Utilization of Fick's second law for the evaluation of diffusion coefficients in food processes controlled by internal diffusion" *Journal of Food Technology*, 20, 623-629.
- Aguerre, R.J., Gabitto, J.F. y Chirife, J. (1987). "Shape factors for the analysis of diffusion in air drying of grain" *International Journal of Food Science and Technology*, 22, 701-705.
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1983). "Moisture desorption isotherms of rough rice" *Journal of Food Technology*, 18, 345-351.
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1984a) "Analysis of the interface conditions during drying of rice" *Journal of Food Technology*, 19, 315-323.
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1984b) "Calculation of the variation of the heat of desorption with moisture content on the basis of the B.E.T. theory". *Journal of Food Technology*, 19, 325-331.
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1986). "Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms". *Journal of Food Science*, 51, (6), 1547.
- Aguerre, R.J., Suárez, C. y Viollaz, P.E. (1988). "The temperature dependence of isosteric heat of sorption of some cereal grains" *International Journal of Food Science and Technol.*, 23, 141-145.
- Allen, J.R. (1960). "Application of grain drying theory to the drying of maize and rice" *J. Agric. Engng. Res.*, 5, (4), 363-385.

- Alzamora, S.M., Chirife, J. y Viollaz, P.E. (1979). "A simplified model for predicting the temperature of foods during air dehydration"
Journal of Food Technology, 14, 369-380.
- Anderson, R.B. (1946). "Modifications of the B.E.T. equation"
J. Am. Chem. Soc., 68, 686.
- Andrieu, J. y Stamatopoulos, A.A. (1986). "Moisture and heat transfer modelling during durum wheat pasta drying"
Drying'86, 2, 492-497.
- Babbit, J.D. (1950). "On the Differential Equations of Diffusion"
Can. J. Res. Sect. A, 18, 419-474.
- Bakker-Arkema, F.W. y Hall, C.W. (1965). "Static versus dynamic moisture equilibria in the drying of biological products"
J. Agric. Engng. Res., 10, (4), 308-311.
- Becker, H.A. (1959). "A study of diffusion in solids of arbitrary shape with application to the drying of wheat kernel"
J. Appl. Polym. Sci., 11, (2), 212-226.
- Becker, H.A. y Sallans, H.R. (1955). "A study of internal moisture movement in the drying of the wheat kernel"
Cereal Chem., 32, 212.
- Becker, H.A. y Sallans, H.R. (1956). "A study of the desorption isotherms of wheat at 25°C and 50°C"
Cereal Chem., 33, (2), 79-91.
- Berger, D. y Pei, D.C.T. (1973). "Drying of hygroscopic capillary porous solids. A theoretical approach"
Int. J. Heat and Mass Transfer, 13, 293.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N. (1963). "Transport phenomena"
John Wiley & Sons, N.Y.-London 3ra. ed.
- Boquet, R., Chirife, J. e Iglesias, H.A. (1978). "Equations for fitting water sorptions isotherms of foods.III: Evaluation of two-parameters models"
J. Fd. Technol., 13-319.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. y Stuart Hunter, J. (1978). "Statistics for Experimenters. An Introduction to design, data analysis and

- model building"
John Wiley & Sons, N.Y.
- Bradley, R.S. (1936). "Polymolecular adsorbed films. Part I"
J. Chem. Soc., 1467.
- Brooker, D.B., Bakker-Arkema, F.W. y Hall, G.W. (1974). "Drying Cereals Grains"
AVI Publishing, Westport, Conn.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. y Teller, E. (1938). "Adsorption in multi-molecular layers"
J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- Buckingham, E.A. (1907). "Studies on the Movement of Soil Moisture"
U.S. Dept. Agr. Bull., 38.
- Chen, C.S. y Clayton, J.T. (1971). "The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs., 14(5), 927-929.
- Chen, C.S. y Johnson, W.H. (1969). "Kinetics of Moisture Movement in Hygroscopic Materials"
Trans. of the A.S.A.E., 12, 109-113.
- Chen, P. y Pei, D.C.T. (1989). "A mathematical model of drying processes"
Int. J. Heat Mass Transfer, 32(2), 297-310.
- Chittenden, D.H. y Hustrulid, A. (1966). "Determining drying constants for shelled corn"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs., 9, (1), 52-55.
- Chu, S.T. y Hustrulid, A. (1968). "Numerical solution of diffusion equations"
Trans. of the A.S.A.E., 11, 705.
- Chung, D.S. y Pfoest, H.B. (1967). "Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products (Parts I-III)"
Trans. of the A.S.A.E., 10, (3), 549-557.
- Crank, J. (1956). "The mathematics of diffusion"
Oxford Press.
- Crank, J. y Park, G.S. (1968). "Diffusion in polymers"
Academic Press London, N.Y.

- Day, D.L. y Nelson, G.L. (1965). "Desorption isotherms for wheat"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs., 8, (2), 293-297.
- Dietrich, N. (1957). "Drying of naturally moist and artificially moistened wheat grains"
Landtech. Forsch. Munch., 7(5), 140.
- Fan, L.T., Chu, P.S. y Schellenberger, J.A. (1963). "Diffusion of water in kernels of corn and sorghum"
Cereal Chemistry, 40, 303-313.
- Flood, C.A., Sabbah, M.A., Duane Mecker y Peart, R.M. (1972). "Simulation of a natural-air corn drying system"
Trans. of the A.S.A.E., 15, (1), 156.
- Flory, P.J. (1953). "Principles of Polymer Chemistry"
Cornell University Press, New York.
- Fortes, M. y Okos, M.R. (1980). "Changes in Physical properties of corn during drying"
Trans. of the A.S.A.E., 23, (4), 1004-1008.
- Gabitto, J. y Aguerre, R.J. (1986). "Heat and mass transfer processes in bodies of non conventional shapes"
Int. Communications in Heat and Mass Transfer, 13, 691-700.
- Gorling, P. (1958). En "Fundamentals Aspects of the Dehydration of Foodstuffs"
Society for Chemical Industry, 42.
- Greenspan, L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions"
J. Res. of the National Bureau of Standards-A-Physics and Chemistry, 81A, (1), 80.
- Gustafson, R.J., Thompson, D.R. y Shahab Sokhansanj (1979). "Temperature and Stress analysis of corn kernel-Finite Element Analysis"
Trans. of the A.S.A.E., 22, (4), 955-960.
- Halsey, G. (1948). "Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces"
J. Chem. Phys., 16, 931.
- Harmathy, T.Z. (1969). "Simultaneous moisture and heat transfer in porous systems with particular reference to drying"
Ind. Eng. Chem. Fundam., 8(1), 92-103.
- Haynes, B.C. (1961). "Vapor pressure determination of seed higrscopicity"
Tech. Bull. 1229, A.R.S., U.S.D.A., Washington, D.C.

- Henderson, S.M. (1952). "A basic concept of equilibrium moisture"
Agric. Engng., 33, (1), 29.
- Henderson, S.M. (1974). "Progress in developing the thin layer drying equation"
Trans. of the A.S.A.E., 17, 1167.
- Henderson, S.M. y Pabis, S. (1961). "Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient"
J. Agr. Eng. Res., 6, (3), 169-174.
- Henry, P.S.H. (1939). "Diffusion in Absorbing Media"
Proc. R. Soc. London, 171A, 215-241.
- Husain, A., Chen, C.S., Clayton, J.T. y Whitney, L.F. (1973). "Simultaneous Heat and Mass Diffusion in Biological Materials"
J. Agric. Eng. Res., 18, 343-354.
- Hutchinson, D. y Otten, L. (1983). "Thin-layer air drying of soybeans and white beans"
J. Fd. Technol., 18, 507-522.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1976a). "Equilibrium moisture content of air dried Reef. Dependence on drying temperature"
J. Fd. Technol., 11, 565.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1976b). "Prediction of the effect of the temperature on water sorption isotherms of food materials"
J. Fd. Technol., 11, 109.
- Iglesias, H.A. y Chirife, J. (1976c). "Isosteric heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heats curves"
Lebensm. wiss n. Technol., 9, 116-122.
- Iglesias, H.A., Chirife, J., Ferro Fontán, C. (1986). "Temperature dependence of water sorption isotherms of some Foods"
J. of Food Science, 51(3), 551-553.
- Isaacs, W.P. y Gaudy, A.F. (1968). "A method for determining constants of first order reactions from experimental data"
Biotechnol. Bioengng., 10, 69.

- Johnson, W.H. y Hassler, F.J. (1968). "Steady-State Thermodynamics: A Methodology for Agricultural Process Engineering"
Trans. of the A.S.A.E., 11, 69-71, 73.
- Karel, M. (1974). "Fundamentals of Dehydration Processes", in A. Spicer (ed.), Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods. Wiley, New York.
- Kazarian, E.A. y Hall, C.W. (1965). "Thermal properties of grain"
Trans. of the A.S.A.E., 8, (1), 33.
- Keey, R.B. (1973). "Drying: Principles and Practice"
Pergamon Press, Oxford.
- Kelvin, W.T. (1871). Citado por Gregg, S.J. y Sing, S.W. (1967). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York.
- Kemball, C. y Schreiner, G.D.L. (1950). "The determination of heat of adsorption by the Brunauer-Emmett-Teller single isotherm method"
J. Am. Chem. Soc., 72, 5605.
- Kern, D.Q. (1950). "Process Heat Transfer"
Mc. Graw-Hill, N.Y.
- King, C.J. (1968). "Rates of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs"
Food Technology, 22, 509-515.
- Kraemer, E.O. y Taylor, H.S. (1931). "A treatise on Physical Chemistry"
McMillan, New York.
- Krischer, O. (1963). "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik"
chap. IX, Springer, Berlfn.
- Labuza, T.P. (1968). "Sorption Phenomena in Foods"
Food Technol., 22, 15-25.
- Langmuir, I. (1918). "The Adsorption of Gases on Plain Surfaces of Glass, Mica and Platinum"
J. Am. Chem. Soc., 40, 1361.
- Le Bras, A. (1982). "Maize drying conditions and its resulting quality for wet-milling industry"
En: Inglett, G.E. (Ed.), Maize: Recent Progress in Chemistry and Technology. New York: Academic Press, 95-113.

- Levesque, M.P., Otten, L. y Timbers, G.E. (1986). "Effects of kernel properties on thin-layer drying of shelled corn"
Drying'86, 2, 559-566.
- Lewis, W.K. (1921). "The rate of drying of solid materials"
J. Ind. Eng. Chem., 13, 427-432.
- Lomauro, C.J., Bakshi, A.S. y Labuza, T.P. (1985). "Evaluation of Food Moisture Sorption Isotherm equations Part II Milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy foods"
Lebensm.-Wiss.-u-Technol.18, 118-124.
- Luikov, A.V. (1966). "Heat and Mass Transfer in Capillary - Porous Bodies"
Pergamon Press, Oxford.
- Luikov, A.V. (1968). "Analytical Heat diffusion Theory"
Academic Press, N.Y.
- MacMasters, M.J. (1962). "Some important aspects of kernel structure"
Trans. of the A.S.A.E., 5(2), 247-249.
- Marquardt, D.W. (1963). "An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters"
J. of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 2, 431-441.
- Mattheus, J. (1962). "The accuracy of Measurement of known changes in moisture content of cereals by typical oven methods"
J. Agric. Eng. Res. v.7, (3), 185-191.
- Mensah, J.K., Nelson, G.L., Blaisdell, J.L. y Geankopolis, G.J. (1979).
"Hygroscopic properties and moisture diffusivities of soybean seed coat and cotyledons"
Paper N^o 79 - 3058 - A.S.A.E., St. Joseph, Michigan.
- Misra, M.K. y Brooker, D.B. (1979). "Thin-layer drying and rewetting equations for shelled yellow corn"
Trans. Amer. Soc. Agric. Eng., 23, 1254.
- Nellist, M.E. y Hughes, M. (1973). "Physical and biological processes in the drying of seed"
Seed Sci. & Technol., 1, 613-643.

- Nellist, M.E. y O'Callaghan, J.R. (1971). "The measurement of drying rates in thin-layers of Ryegrass seed"
J. Agric. Engng. Res., 16, 192-212.
- Newber, E.E. (1981). "Evaluation of critical parameters for developing moisture sorption isotherms of cereal grains" Water Activity: Influences on Food Quality, 200.
Edited by L.B. Rockland and G.F. Stewart. Academic Press, Inc.
- Ngoddy, P.O. y Bakker-Arkema, F.W. (1970). "A generalised theory of sorption phenomena in biological materials, I: The isotherm equation"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs, 13(5), 612-617.
- O'Callaghan, J.R., Menzies, D.J. y Bailey, P.H. (1971). "Digital simulation of agricultural dryer performance"
J. Agr. Eng. Res., 16, 223-244.
- Oswin, C.R. (1946). "The kinetics of package life III. The isotherm"
J. Chem. Ind. (London), 64, 419.
- Othmer, D.F. (1940). "Correlating vapor pressure and latent heat data"
Ind. and Eng. Chem., 32(6), 841-856.
- Pabis, S. y Henderson, S.M. (1961). "Grain Drying Theory, II. A critical analysis of the drying curve for shelled maize"
J. Agr. Eng. Res., 6, (4), 272-277.
- Page, G. (1949). "Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers"
M. Sc. Thesis, Purdue University.
- Patil, B.G. y Ward, G.T. (1988). "Simulation of Ambient-air drying of Rapeseed: I. Development of drying process model and feasibility study"
Applied Energy, 30, 281-303.
- Pichler, H.J. (1956). "Sorption isotherms for grain and rape"
J. Agric. Eng. Res., 2, 159.
- Piñaga, F., Carbonell, J.V. y Peña, J.L. (1982). "Deshidratación de alimentos por energía solar. II. Simulación experimental del secado de arroz"
Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment., 22, (3), 395.

- Polanyi, M. (1928). Citado por Brunauer, S. en "The adsorption of gases and vapors. I. Physical adsorption. Princeton University Press (1943).
- Pollio, M.L., González, H.H.L. y Resnick, S.L. (1987). "Estudio de diversos métodos de determinación de humedad para cereales y oleaginosas" Anales Asociación Química Argentina 75, (2), 135-154.
- Purdy, J.L. y Crane, P.L. (1967). "Influence of pericarp on differential drying rate in "Mature" corn (Zea Mays L.)" Crop Science, 7, 379-381.
- Puzzi, D. (1978). "Manual de almacenamiento de granos"
- Riva, M. y Masi, P. (1986). "The influence of drying conditions and pretreatments on permeability to water of grape skin" Drying'86 vol.1, 454, Ed. Arun S. Mujumdar.
- Rizvi, S.S.H. y Benado, A.L. (1983-84). "Thermodynamic analysis of drying foods" Drying Technology, 2, (4), 471-502.
- Rodríguez-Arias, J.H., Hall, C.W. y Bakker-Arkema, F.W. (1963). "Heat of vaporization for shelled corn" Cereal Chem. 40, 676-683.
- Rossen, T.L. y Hayakawa, K. (1976). "Simultaneous Heat and Moisture Transfer in Dehydrated Food: A Review of Theoretical Models" AIChE Symp. Ser.
- Scott, W.J. (1957). "Water relations of food spoilage microorganisms" Adv. Food Rev., 7, 83.
- Sharaf-Eldeen, Y.I., Handy, M.Y., Keener, H.M. y Blaisdell, J.L. (1979). "Mathematical description of drying fully exposed grains" Paper N° 79 - 3034 A.S.A.E., St. Joseph, Michigan.
- Sherwood, T.K. (1929). "The Drying of Solids" I, II Ind. Eng. Chem., 21, 12-16, 976-980.
- Sherwood, T.K. (1931). "Application of the Theoretical Diffusion Equations to the Drying of Solids" Trans. AIChE, 27, 190-202.

- Shimazu, F. y Sterling, C. (1961). "Dehydration in model systems: cellulose, calcium and pectins"
J. Food Sci., 26, 291.
- Simmonds, W.H.C., Ward, G.T y Ewen McEwen (1953). "The drying of wheatgrain. Part I: The mechanism of drying"
Trans. Instn. Chem. Engrs., 31, 265.
- Smith, S.E. (1947). "The Sorption of Water Vapor by High Polymers"
J. Am. Chem. Soc., 69, 646-651.
- Steffe, J.F. y Singh, R.P. (1980). "Liquid diffusivity of rough rice components"
Trans. of the A.S.A.E., 23, 767-782.
- Suárez, C. (1987). "Effectiveness of Ethyl Oleate dipping, steam blanching and other pretreatments on drying of corn kernels"
Lebensm. - Wiss. u - Technol., 20, 123-127.
- Suárez, C., Aguerre, R.J. y Viollaz, P.E. (1983). "Analysis of the desorption isotherms of rough rice"
Lebensm. - Wiss. u - Technol., 16, 176-179.
- Suárez, C., Loncin, M. y Chirife, J. (1984). "A preliminary study on the effect of ethyl oleate dipping treatment on drying of corn"
J. Food Sci., 49, 236-238.
- Suárez, C., Viollaz, P.E. y Chirife, J. (1980a). "Kinetics of soybean drying"
"Drying'80", vol. 2, Ed. A. S. Mujumdar, 252-255
Hemisphere pub. Corp., Washington.
- Suárez, C., Viollaz, P.E. y Chirife, J. (1980b). "Diffusional Analysis of air drying of grain sorghum"
J. Food Technol., 15, 523-531.
- Syarief, A.M., Gustafson, R.J. y Vance Morey, R. (1987). "Moisture diffusion coefficients for yellow-dent corn components"
Trans. of the A.S.A.E., 30, (2), 522-528.
- Thompson, T.L., Peart, R.M. y Foster, G.H. (1968). "Mathematical simulation of corn drying-new model"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs., 11, (4), 582.

- Troeger, J.M. y Hukill, W.V. (1971). "Mathematical description of the drying rate of fully exposed corn"
Trans. Am. Soc. Agric. Engrs., 14, (6), 1153.
- Vaccarezza, L.M., Lombardi, J.L. y Chirife, J. (1974) . "Heat transfer effects on drying rate of food dehydration"
The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52, 576-579.
- Walton, L.R., White, G.M. y Ross, I.J. (1988). " A cellular diffusion-based drying model for corn"
Trans. of the A.S.A.E., 31(1), 279-283.
- Wang, C.Y. y Singh, R.P. (1978). "A single-layer drying equation for rough rice"
Paper N° 78 - 3001, A.S.A.E., St. Joseph, Michigan.
- Wexler, A. (1976). "Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100°C. A Revision"
J. of Res. of the National Bureau of Standards A. Phys. and Chem., 80 (5, 6), 775-785.
- White, G.M., Ross, I.J. y Westerman, P.W. (1973). "Drying rate and quality of white shelled corn as influenced by dew point temperature"
Trans. Amer. Soc. Agric. Eng., 16, 118.
- Whitney, J.D. y Porterfield, J.C. (1968). "Moisture movement in a porous hygroscopic solid"
Trans. of the A.S.A.E., 11, 716.
- Wolf, M.J., Buzan, C.L., MacMasters, M.M. y Rist, C.E. (1952). "Structure of the mature corn kernel. II. Microscopic structure of pericarp, seed coat, and hilar layer of dent corn"
Cereal Chem., 29, 334-348.
- Young, J.H. y Whitaker, T.B. (1971). "Numerical analysis of vapor diffusion in a porous composite sphere with concentric shells"
Trans. of the A.S.A.E., 14(6), 1051.
- Zigmondi, R. (1911). "Structure of gelations silicic acid. Theory of dehydration"
Z. Auorg. Chem., 71, 356-377.

Zuritz, C., Singh, R.P., Moini, S.M. y Henderson, S.M. (1979). "Desorption isotherms of rough rice from 10°C to 40°C"
Trans. of the A.S.A.E., 22 (2), 443.

Página	Renglón	Dice	Debe decir
76	5	$K_1 \cdot 10^2$ (ec. 1) : 3.487	3.497
102	24	Suárez y col.(1980)	Suárez y col.(1980 b)
111	6	R_1/R_2	L_1/L_2
118	9	$T(^{\circ}C) = 70$	$T(^{\circ}C) = 60$
133	21	$k (W m^{-1} K^{-1})$	$k (W m^{-1} K^{-1})$