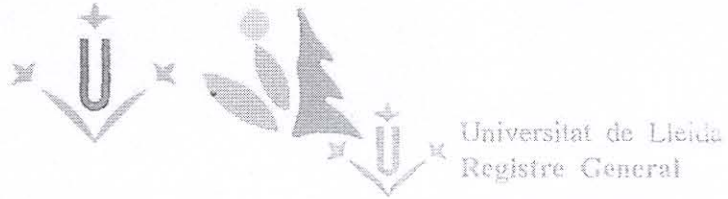


(243) "1995" Piq

UNIVERSITAT DE LLEIDA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRÀRIA DE LLEIDA

1600/24642



19 SET. 1995

E: 3898

S:

TESI DOCTORAL



TECNOLOGIA POSTCOLLITA DE L'AVELLANA.

ASSECATGE I FRIGOCONSERVACIÓ DE L'AVELLANA
(*Corylus avellana* L.)

Maria Teresa Piqué Ferré
Juny 1995

010-43360

- on A_m = àrea superficial del sòlid, en m^2 .
 V = volum del sòlid, en m^3 .
 D = difusivitat de l'aigua en el sòlid, en m^2/h .

Els models de difusió no sempre resultent adequats per a descriure l'absorció d'aigua en els aliments. La difusió pot anar acompanyada de la hidratació del sòlid -que consisteix en que l'aigua omple ràpidament els porus i es posa en contacte amb les posicions d'hidratació de l'estructura del sòlid-; tant una com l'altra poden ser les etapes limitants en el procés d'absorció d'aigua, ja que el moviment capil·lar és més ràpid que la velocitat d'hidratació. Els models de difusió seran adequats quan la difusió és l'etapa limitant (Singh, 1989).

Singh (1989) va desenvolupar un model matemàtic per a descriure la cinètica d'absorció d'aigua. Aquest model asumeix que la velocitat d'hidratació del sòlid és la que controla el procés d'absorció, i és, per tant, més limitant que la difusió de l'aigua. L'equació proposada és:

$$\frac{X_e - X}{X_e - X_0} = \left[\frac{1}{K_o \cdot [n + 1] \cdot t + 1} \right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (1.4)$$

- on K_o = constant, en h^{-1} .
 n = constant.

Els valors de n tenen una interpretació física:

- per $n = 0$, la resistència a la transferència d'aigua és uniforme en tot el sòlid.
- per $n < 0$, la resistència a la transferència d'aigua decreix a mesura que ens apropem a l'interior del sòlid.
- per $n = -1$, la resistència en la superfície controla la transferència d'aigua.

El procés de rehidratació es caracteritza per una velocitat d'absorció d'aigua elevada en l'etapa inicial, seguida per una menor absorció en les etapes posteriors. La temperatura de l'aigua de remull influeix en el procés d'absorció; a major temperatura, l'absorció d'aigua augmenta a causa de l'increment en la velocitat de difusió de l'aigua (Aguirre *et al.*, 1992).

El grau de rehidratació d'un aliment sòlid porós està influït pels canvis químics i d'estructura que pot haver sofert durant la deshidratació o assecat, i també depèn de la composició del producte. La rehidratació és maximitzada quan els canvis cel·lulars i d'estructura, com la contracció o disminució de volum que pot produir-se en assecat, són

minimitzats, i això s'aconsegueix utilitzant baixes temperatures d'assecat per a que els gradients d'humitat a l'interior del producte siguin petits (Okos *et al.*, 1992).

Quant a la composició de l'aliment, estudis fets en llegums -soja, pèsols i cacauets- han posat de manifest que un increment en el contingut en lípids limita l'absorció d'aigua; s'observa una menor capacitat d'absorció d'aigua a mesura que augmenta el contingut en lípids i disminueix el contingut de carbohidrats. (Sopade i Obekpa, 1990). Tot i això, els estudis fets fins ara no permeten establir una relació clara de la composició amb la capacitat d'absorció, ja que els cereals -amb un contingut en carbohidrats més alt que els llegums- tenen una capacitat d'absorció menor que els llegums (Sopade *et al.*, 1992).

El contingut inicial d'humitat de l'aliment també influeix en la capacitat d'absorció d'aigua. Estudis realitzats en blat han posat de manifest que després d'un període curt d'absorció ràpida d'aigua, la velocitat d'absorció per a unes mateixes condicions de remull s'incrementa en augmentar el contingut inicial d'humitat del producte (Versavel i Muir, 1988a). D'altra banda, un augment en l'àrea superficial dóna lloc a una major capacitat d'absorció d'aigua (Sopade i Obekpa, 1990; Sowbhagya *et al.*, 1994).

1.3.1.2. Model de Peleg

L'augment del contingut d'humitat d'un aliment en funció del temps de remull i de la temperatura de l'aigua utilitzada en aquesta operació ha estat estudiat també per Peleg (1988) que proposa l'equació:

$$X = X_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (1.5)$$

on X = contingut d'humitat del producte en el moment t , en kg aigua/100 kg matèria seca.

X_0 = contingut inicial d'humitat del producte, en kg aigua/100 kg matèria seca.

t = temps de remull, en h.

K_1 i K_2 = constants de Peleg.

Per a l'expressió anterior, si $t \rightarrow \infty$, s'obté:

$$X_e = X_o + \frac{1}{K_2} \quad (1.6)$$

on X_e = contingut d'humitat del producte en l'equilibri amb l'aigua, per cada temperatura, en kg aigua/100 kg matèria seca.

El model de Peleg és un model matemàtic empíric que explica l'absorció d'aigua en els aliments durant el remull. L'interès d'aquest model es troba en la seva simplicitat si se'l compara amb els models basats en les lleis de la difusió de Fick (Crank, 1975) i en els mecanismes d'hidratació (Singh, 1989).

Aquesta equació ha estat aplicada a les dades experimentals del remull de llegums i cereals, describint adequadament el procés d'absorció d'aquests productes. S'ha observat que la constant K_1 disminueix a mesura que augmenta la temperatura de l'aigua de remull, mentre que la constant K_2 gairebé no varia amb la temperatura. La constant K_2 es pot utilitzar com a paràmetre característic d'absorció d'aigua dels aliments; s'ha trobat que valors baixos de K_2 es corresponen amb capacitats d'absorció d'aigua elevades (Sopade i Obekpa, 1990; Sopade *et al.*, 1992).

1.3.2. Isotermes d'humitat d'equilibri

1.3.2.1. Introducció

Les relacions d'equilibri sòlid-aigua-aire que es donen en els aliments, poden influir a l'hora d'escollir les condicions d'assecat i d'emmagatzematge (Iglesias i Chirife, 1982).

Existeix per a cada aliment un contingut d'humitat òptim en què l'estabilitat davant les alteracions és màxima. Les reaccions deterioratives en què intervé l'aigua es donen en major o menor grau segons la disponibilitat de l'aigua en el producte, més que no pas pel seu contingut total (Labuza, 1980). Aquesta disponibilitat de l'aigua es pot correlacionar amb la propietat termodinàmica *activitat d'aigua*. L'activitat d'aigua (a_w) en un sòlid humit ve

definida per l'expressió (Scott, 1957):

$$a_w = p_{vi} / p_v^o \quad (1.7)$$

on p_{vi} = pressió de vapor d'aigua a la interfase sòlid-gas.

p_v^o = pressió de vapor de l'aigua pura a la temperatura del sòlid.

Si un sòlid higroscòpic es posa en contacte amb una atmòsfera d'humitat relativa i temperatura constants, guanyarà o perdrà aigua fins arribar a un determinat contingut d'humitat que s'anomena *humitat d'equilibri* (X_e). En aquest moment, la pressió de vapor d'aigua sobre la superfície del sòlid (p_{vi}) serà igual a la pressió de vapor d'aigua en l'ambient que envolta al sòlid (p_v). Com la humitat relativa de l'aire (ψ) es defineix per l'expressió:

$$\psi = p_v / p_v^o \quad (1.8)$$

en l'equilibri es compleix que: $a_w = \psi$. Per això, moltes vegades s'expressa l'activitat d'aigua com la humitat relativa d'equilibri.

La *isoterma d'humitat d'equilibri* d'un aliment higroscòpic és la representació de la humitat d'equilibri d'aquest aliment (X_e) en funció de l'activitat d'aigua, és a dir, en funció de la humitat relativa de l'aire que envolta a l'aliment una vegada s'ha arribat a l'equilibri, a una temperatura i pressió constants (Iglesias i Chirife, 1982; Vidal *et al.*, 1986).

Les isoterms d'equilibri es poden obtenir de les següents maneres (Labuza, 1968; Iglesias i Chirife, 1982):

- Col·locant el sòlid completament sec sota diferents ambients d'humitat relativa creixent, mesurant l'augment de pes a causa de l'aigua. S'obtenen les *isoterms d'adsorció*.
- Sotmetent el sòlid completament humit a les mateixes humitats relatives, mesurant en aquest cas la pèrdua d'aigua. S'obtenen les *isoterms de desorció*.
- Partint del sòlid amb una humitat inicial determinada (X_o), sotmetre'l a les diferents humitats relatives, mesurant el guany o la pèrdua d'aigua depenent de quina sigui la humitat ambiental. S'obtenen les *isoterms de sorció*.

En general, per a un producte i una temperatura determinada, la *isoterma de desorció* no és superposable a la d'adsorció. Aquesta no coincidència de les corbes s'anomena *histèresi*

i es dóna especialment a la zona intermitja de les isoterms d'equilibri. La condensació d'aigua en els porus dels teixits, així com el fenomen de sobresaturació de sucres en solució, són algunes de les raons que es donen per a explicar el fenomen de la histèresi; d'altra banda, s'ha observat que a baixes temperatures l'efecte de la histèresi és gran i disminueix a mesura que la temperatura augmenta, fins a una temperatura de 80°C en què ja no s'ha trobat histèresi (Rivzi, 1986; Chen i Morey, 1989b; Okos *et al.*, 1992). Van den Berg (1985) considera que el fet de que per a un mateix aliment preparat de manera diferent s'hagi observat discrepàncies en el comportament de la pressió de vapor fa que només es pugui estar segur de que la pressió de vapor és una mesura de l'activitat d'aigua quan el sistema no presenta histèresi.

Existeix una interdependència de les isoterms d'humitat d'equilibri amb les característiques físiques, químiques i termodinàmiques del producte. L'estat físic -cristal·lí, amorf o intermedi- en que es troba l'aliment influeix en la retenció d'aigua; així, en forma cristal·lina la retenció és mínima (Vidal *et al.*, 1986). La composició química dels aliments també influeix en la capacitat de retenció d'aigua; s'ha vist que els aliments protèics posseeixen una capacitat de retenció menor que els aliments amilacis, essent els aliments amb alt contingut lipídic els que tenen menor capacitat d'adsorció d'aigua (Iglesias i Chirife, 1982; Rivzi, 1986; Jayas *et al.*, 1988). Una altra característica de les isoterms és la seva variació amb la temperatura; generalment a una activitat d'aigua constant, el contingut d'humitat en l'equilibri disminueix en augmentar la temperatura (Gimeno, 1985; Pappas i Rao, 1987; Mazza i Jayas, 1991).

Els factors característics del producte com la varietat poden influir en la capacitat de retenció d'aigua. Estudis fets en cereals mostren una diferència significativa en la capacitat d'adsorció per a diferents varietats (Chen i Morey, 1989b). En canvi, estudis fets en albercocs i prunes mostren que el factor varietat no té una influència significativa en la capacitat de retenció d'aigua (Pellicer *et al.*, 1989; Gimeno *et al.*, 1989).

La capacitat de retenció d'aigua també es pot veure afectada pels tractaments previs als que ha estat sotmés el producte: temperatura d'assecat, temps d'assecat, mètode d'assecat, humitat inicial del producte, procés de rehidratació, etc. Estudis realitzats en arròs han posat de manifest la influència del contingut inicial d'humitat del producte (X_o) envers el contingut d'humitat en l'equilibri (X_e), de manera que a un augment de X_o li correspon un augment de X_e (Banaszek i Siebenmorgen, 1990). També s'ha observat que la capacitat d'adsorció d'aigua disminueix en augmentar la temperatura d'assecat (Chen i Morey, 1989b).

El coneixement de l'equilibri higroscòpic dels aliments és de gran utilitat en el procés d'assecat: un contingut d'humitat massa elevat té com a conseqüència una estabilitat reduïda del producte, mentre que si s'arriba a una humitat per sota del valor òptim representa una despesa d'energia en l'operació; per a l'elecció apropiada del punt final de l'operació cal conèixer les isoterms de desorció (Vidal *et al.*, 1986). L'estudi de l'equilibri higroscòpic també és de gran interès en l'emmagatzematge dels aliments, ja que contribueix a predir els canvis d'humitat del producte en variar la humitat ambiental, i permet, en conseqüència, obtenir conclusions sobre la seva possible estabilitat davant les alteracions de tipus enzimàtic, microbiològic o químic. Tradicionalment s'ha acceptat que l'estabilitat dels aliments davant les alteracions és major com més petit és el seu contingut d'humitat (Labuza, 1980; Karel, 1984; Troller, 1989; Okos *et al.*, 1992).

L'aigua està present en els aliments bàsicament de dues formes: aigua lligada i aigua no lligada. L'*aigua lligada* és la fracció d'aigua, retinguda per un aliment, que no pot ésser congelada per molt baixa que sigui la temperatura, i que exerceix una pressió de vapor en l'equilibri menor que la del líquid pur a la mateixa temperatura; aquestes molècules d'aigua tenen unes propietats tèrmiques i cinètiques diferents de les molècules d'aigua pura (Okos *et al.*, 1992). L'*aigua no lligada* és la fracció congelable, que exerceix una pressió de vapor igual a la del líquid pur a la mateixa temperatura (Rivzi, 1986). La distinció entre aigua lligada i no lligada depen del producte; el contingut màxim d'aigua lligada vé donat per la humitat que té el producte en l'equilibri amb aire a humitat relativa $\psi = 1$ (McCabe *et al.*, 1991).

Segons Kuprianoff (1958), l'aigua lligada pot trobar-se de les següents maneres:

- en forma de *capa monomolecular*, fortament associada a grups polars del substracte (proteïnes, polisacàrids, etc.) mitjançant ponts d'hidrogen.
- en forma de *capes multimoleculares* unides a la primera per ponts d'hidrogen, però la unió és més dèbil.
- com *aigua condensada* a l'interior de porus i capil·lars tan estrets que impideixen la cristal·lització de l'aigua.

Les isoterms de sorció que s'obtenen per als aliments solen tenir forma sigmoïdal i corresponen al tipus II i III de la classificació de Brunauer *et al.* (1938). En la representació gràfica d'aquestes isoterms es diferencien tres zones (Multon i Bizot, 1980; Van den Berg, 1985; Palmia, 1988; Hallström, 1992):

- Una primera zona que correspon a la capa monomolecular,

- una zona intermitja, pràcticament recta, que correspon a les capes multimoleculares, i
- una tercera zona, en la que predomina la condensació capil·lar; l'aigua no dona lloc a interaccions de tipus químic o electrostàtic sinó que es retinguda mecànicament per l'aliment.

L'aigua que constitueix la capa monomolecular, en estar adsorbida sobre els grups actius del substracte -hidrats de carboni, proteïnes, lípids, etc.-, actua com a barrera protectora dels mateixos davant l'atac de l'oxigen. Alguns estudis han demostrat que la màxima estabilitat dels aliments s'obté amb la humitat residual corresponent a la capa monomolecular d'aigua adsorbida (Labuza, 1980; Iglesias i Chirife, 1982). No existeix, però, una uniformitat de criteris sobre aquesta qüestió; així, els resultats de Caurie (1970) indiquen que el contingut d'humitat òptim per a l'emmagatzematge d'aliments secs és superior al de la capa monomolecular. Aquest contingut d'humitat determinat per l'equació de Caurie s'anomena *contingut d'humitat de seguretat* per a l'estabilitat.

La humitat de la capa monomolecular s'ha establert com el punt en què les velocitats de les reaccions de la fase aquosa dels aliments són mínimes; exceptuant l'oxidació dels lípids, les reaccions de deteriorament en els productes secs generalment cessen quan la humitat està per sota de la de la capa monomolecular (Bell *et al.*, 1992). Tanmateix, el fet d'establir una relació entre l'estabilitat de l'aliment - propietats cinètiques- i l'activitat d'aigua - propietats termodinàmiques- no sempre es considera correcte. Encara que s'han elaborat diagrames en què es relaciona l'activitat d'aigua amb les reaccions de deterior dels aliments, es creu que, a la pràctica, les conclusions relacionades amb l'estabilitat i les especificacions econòmiques en l'assecat i l'emmagatzematge d'un producte s'han de fer després d'analitzar el seu comportament higroscòpic i de dur a terme estudis sobre la vida útil del producte (Van den Berg, 1985; Reid, 1992).

Coneixer l'activitat d'aigua dels aliments és fonamental per a l'estudi dels processos d'assecat, barreja, envasat i emmagatzematge. Per al correcte disseny dels equips en què aquests processos tenen lloc, és de gran interès disposar d'una expressió matemàtica que doni la relació $X_e = f(a_w)$ (Jara *et al.*, 1989). Les equacions que prediuen les isoterms de sorció són d'interès en (Iglesias i Chirife, 1982):

- la predicció del temps d'assecat.
- la predicció de la vida útil d'un aliment deshidratat envasat en determinades condicions.
- la predicció de les condicions d'equilibri després de la barreja de productes amb diferents activitats d'aigua.

Segons Van den Berg (1985), per aplicacions pràctiques com l'assecat, envasat i emmagatzematge, és important que l'equació cercada sigui senzilla, amb un nombre de paràmetres el més reduït possible; és preferible que aquests paràmetres tinguin un significat físic i que la seva dependència respecte de la temperatura sigui coneguda, i, si és possible, l'equació ha de poder-se corregir per a la influència de la histèresi.

S'han proposat diferents models matemàtics que permeten, a més de reproduir en major o menor grau d'aproximació la relació $X_e = f(a_w)$, calcular els valors d'alguns paràmetres que ens donen informació sobre les condicions de màxima estabilitat de l'aliment durant la seva conservació. Tanmateix, cap d'ells ha resultat ser un model adequat per a tot l'interval d'activitat d'aigua i per a diferents tipus d'aliments (Iglesias i Chirife, 1982). Això es deu a varies causes (Vidal *et al.*, 1986):

- Les isoterms d'equilibri representen les propietats higroscòpiques integrades de nombrosos constituents, per la qual cosa la variació de la a_w es deu a una combinació de fenòmens.
- Els tractaments aplicats als aliments durant la seva elaboració poden alterar les propietats de sorció dels seus constituents.
- En el procés de retenció d'aigua, els aliments experimenten canvis en les seves dimensions, estructura, constitució, etc.

Tal com s'ha dit anteriorment, no existeix un únic model matemàtic que expressi la relació $X_e = f(a_w)$; per això, en la interpretació de les dades experimentals s'utilitzen diferents models, essent seleccionat aquell que dóna el millor ajust.

1.3.2.2. Equació de B.E.T.

La teoria cinètica de Brunauer, Emmett i Teller (1938) és una de les més populars dins de la tecnologia d'aliments. Aquesta teoria assumeix que l'aigua s'adsorbeix en forma de capes: la primera capa -anomenada *monocapa*- es fixa per adsorció sobre punts específics i les següents es fixen entre sí i a la primera mitjançant ponts d'hidrogen; el diàmetre dels capil·lars limita el nombre de capes adsorbides. La teoria de B.E.T. es basa en les següents hipòtesis (Rizvi, 1986):

- 1º. La calor d'adsorció de la primera capa, Q_1 , és constant i igual a la calor de vaporització, L , més un terme que engloba l'energia tèrmica d'interacció entre les molècules d'aigua i

- els punts d'adsorció, Q_i .
- 2º. La calor d'adsorció de les següents capes, Q_j , és igual a la calor de vaporització, L , és a dir, les propietats d'evaporació i condensació d'aquestes molècules són les mateixes que les de l'estat líquid.
- 3º. L'adsorció es verifica únicament sobre els punts específics.

L'equació de B.E.T., que pot deduir-se cinèticament per mecànica estadística i per consideracions termodinàmiques (Adamson, 1963), és:

$$X_e = \frac{a \cdot b \cdot a_w}{[1 - a_w] \cdot [1 + [b - 1] \cdot a_w]} \quad (1.9)$$

- on X_e = humitat del producte, kg aigua/kg matèria seca.
- a_w = activitat d'aigua, o humitat relativa de l'aire en l'equilibri, tant per un.
- $a = X_I$ = humitat del producte corresponent a la capa monomolecular d'aigua adsorbida, kg aigua/kg matèria seca. Representa les condicions de màxima estabilitat relativa respecte de les reaccions d'oxidació dels lípids, pardejament no enzimàtic i reaccions enzimàtiques (Labuza, 1980; Karel, 1984).
- $b = C$ = paràmetre característic del producte; està relacionat amb la calor d'adsorció de l'aigua retinguda.

$$C = K \cdot \exp \frac{Q_1 - L}{R \cdot T} = K \cdot \exp \frac{Q_s}{R \cdot T} \quad (1.10)$$

- K = coeficient d'acomodació/factor freqüència = 1.
- Q_1 = calor de vaporització de la primera capa monomolecular, en kJ/kg.
- L = calor de vaporització normal, en kJ/kg.
- Q_s = calor d'adsorció d'aigua, en kJ/kg.
- R = constant dels gasos.
- T = temperatura absoluta.

La determinació dels paràmetres X_I i C es sol fer linealitzant l'equació de B.E.T. (Rizvi, 1986):

$$\frac{a_w}{[1 - a_w] \cdot X_e} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{b - 1}{a \cdot b} \cdot a_w \quad (1.11)$$

Una vegada obtingut el valor de la humitat de la capa monomolecular, es pot calcular la *superfície específica* del sòlid amb l'equació (Labuza, 1968):

$$S = X_1 \cdot \frac{1}{M_w} \cdot N_o \cdot A_w = 35,33 \cdot X_1' \quad (1.12)$$

- on S = superfície específica, en m^2/g de matèria seca.
 X_1 = humitat de la capa monomolecular, en kg aigua/kg matèria seca.
 X_1' = humitat de la capa monomolecular, en kg aigua/100 kg matèria seca.
 M_w = pes molecular de l'aigua = 18 g/mol.
 N_o = número d'Avogadro = $6 \cdot 10^{23}$ molècules/mol.
 A_w = àrea de la molècula d'aigua = $10,6 \cdot 10^{-20} m^2$.

La teoria de B.E.T. té un gran interès per la determinació de la humitat de la capa monomolecular i de la superfície específica; però, a causa de que les hipòtesis d'aquest model teòric no es compleixen completament per a molts productes, la seva utilitat en la modelització de les isoterms es limita a valors de a_w entre 0 i 0,50 (Fito i Sanz, 1975; Chirife i Iglesias, 1978; Van den Berg, 1985; Wang i Brennan, 1991; Dural i Hines, 1993b).

1.3.2.3. Equació de Caurie

Caurie (1970), tractant als aliments deshidratats com si fossin solucions d'elevada concentració i considerant que el màxim contingut d'humitat en relació amb l'estabilitat dels aliments deshidratats és aproximadament el 22%, va establir un model matemàtic que permet determinar fàcilment el contingut d'humitat residual que confereix la màxima estabilitat durant l'emmagatzematge al producte deshidratat. L'equació de Caurie és:

$$\ln c' = \frac{1}{0,045 \cdot b} - a_w \cdot \ln a \quad (1.13)$$

- on c' = concentració del producte, en kg de matèria seca/kg aigua.
 Es calcula amb l'expressió:

$$c' = \frac{100 - \% \text{ aigua}}{\% \text{ aigua}} = \frac{1}{X_e} \quad (1.14)$$

per la qual cosa, l'equació es pot presentar com:

$$X_e = \exp \left[\ln a \cdot a_w - \frac{1}{0,045 \cdot b} \right] \quad (1.15)$$

- on X_e = humitat del producte, en kg aigua/kg matèria seca.
 a_w = activitat d'aigua, en tant per un.
 a = paràmetre característic del producte.
 $b = X_G$ = humitat de seguretat que proporcionaria la màxima estabilitat a l'aliment deshidratat durant l'emmatzematge, en kg aigua/100 kg matèria seca.

Aquesta equació es pot posar en forma lineal:

$$\ln \frac{1}{X_e} = \frac{1}{0,045 \cdot b} - \ln a \cdot a_w \quad (1.16)$$

L'equació de Caurie dona un bon ajust a les isoterms d'humitat d'equilibri de nombrosos aliments, per a valors de a_w entre 0 i 0,85 (Fito i Sanz, 1975; Jara *et al.*, 1989).

1.3.2.4. Equació de Chung-Pfost

Chung i Pfost (1967) van desenvolupar una equació per a cereals que es basa en considerar que els canvis d'energia lliure durant el procés d'adsorció estan relacionats amb el contingut d'humitat del producte. L'equació de Chung-Pfost és:

$$X_e = \frac{1}{b} \cdot \left[\ln \frac{a}{R \cdot T} - \ln [-\ln a_w] \right] \quad (1.17)$$

- on X_e = humitat del producte, en kg aigua/kg matèria seca.
 a_w = activitat d'aigua, en tant per un.
 R = constant dels gasos = 8,314 J/mol K.
 T = temperatura absoluta del sistema en equilibri.
 a = paràmetre característic del producte.
 b = paràmetre característic del producte.

Young (1976) va utilitzar aquesta equació, juntament amb d'altres, per a descriure les isoterms d'adsorció i de desorció dels cacauets tipus Virginia; encara que l'equació de Chung-Pfost no va ésser la millor, sí que va donar un bon ajust a les dades experimentals. Aquesta equació s'adapta bé per a valors de a_w entre 0,30 i 0,70 (Pappas i Rao, 1987; Ajisehiri i Sopade, 1990).

Amb la finalitat d'obtenir un millor ajust, Pfost *et al.* (1976) van modificar l'equació afegint-hi un nou paràmetre al terme temperatura i combinant el paràmetre R en el terme constant. L'equació modificada de Chung-Pfost és:

$$X_c = \frac{1}{b} \cdot \left[\ln \frac{a}{T+c} - \ln[-\ln a_w] \right] \quad (1.18)$$

on a, b, c = constants.

T = temperatura, en °C.

Aquesta equació ha estat adoptada com a estandar per l'A.S.A.E. (American Society of Agricultural Engineers) per a descriure les isoterms d'equilibri de cereals i llavors oleaginoses (Mazza *et al.*, 1990; Jayas i Mazza, 1993).

1.3.2.5. Equació de G.A.B.

El model d'adsorció de Guggenheim, Anderson i de Boer (Van der Berg, 1984) va ésser primer proposat com a una modificació de l'equació de B.E.T. i després derivat cinèticament utilitzant mecànica estadística. Mentre que l'equació de B.E.T. diferencia entre una primera etapa de sorció -corresponent a la capa monomolecular- i la resta de capes -que es consideren amb característiques similars a l'estat líquid-, l'equació de G.A.B. introdueix una segona etapa de sorció que pot estar limitada a un nombre determinat de capes -de la segona a la novena capa-, suggerint l'existència d'una tercera etapa de sorció que presenta les propietats de líquid pur (Timmermann i Chirife, 1991; Dural i Hines, 1993a). Aquesta equació de tres paràmetres, ja que conté una tercera constant K que mesura les diferències entre el potencial químic estandar de les molècules de la segona etapa de sorció i el líquid pur, vé donada per l'expressió:



$$X_e = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot a_w}{[1 - c \cdot a_w] \cdot [1 + [b - 1] \cdot c \cdot a_w]} \quad (1.19)$$

on X_e = humitat del producte, en kg aigua/kg matèria seca.

a_w = activitat d'aigua, en tant per un.

$a = X_I$ = humitat del producte corresponent a la situació en què els punts d'adsorció primaris estan saturats per molècules d'aigua (Concepte equivalent al contingut d'humitat de la monocapa del model de B.E.T.).

$b = C$ = constant de Guggenheim, característica del producte (Concepte equivalent al del model de B.E.T.).

$c = K$ = factor de correcció de les propietats de l'aigua.

La forma linealitzada d'aquesta equació és:

$$\frac{a_w}{X_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot c} + \frac{b - 2}{a \cdot b} \cdot a_w + \frac{c \cdot [1 - b]}{a \cdot b} \cdot a_w^2 \quad (1.20)$$

La relació dels paràmetres de l'equació de G.A.B. amb la temperatura no és clara. Hi ha estudis en què s'ha trobat certa dependència dels paràmetres de l'equació de G.A.B. respecte de la temperatura, però es recomana limitar la utilització d'aquests paràmetres a les temperatures per a les que s'han obtingut (Mazza *et al.*, 1990; Samaniego *et al.*, 1991).

S'ha suggerit que els paràmetres de l'equació de G.A.B. poden tenir un significat físic similar al de l'equació de B.E.T., però hi ha molta reserva al respecte (Van den Berg, 1985; Rizvi, 1986; Gekas, 1992; Chirife *et al.*, 1992). Estudis fets per Dural i Hines (1993a,b) posen de manifest que el valor de la humitat de la monocapa i el de la superfície específica calculats a partir de l'equació de G.A.B. són més alts que els predits per l'equació de B.E.T., observant-se un augment de X_I en disminuir el paràmetre K ; com que les superfícies específiques obtingudes a partir de l'equació de B.E.T. han estat confirmades experimentalment per adsorció de nitrogen, aquests autors accepten com a correctes els valors de l'equació de B.E.T.

L'equació de G.A.B. ha estat reconeguda com la millor equació teòrica per a la representació de les isoterms d'humitat dels aliments, ja que s'ajusta molt bé als punts experimentals per a_w entre 0 i 0,90 (Pellicer *et al.*, 1989; Vidal *et al.*, 1991; Palipane i Driscoll, 1992; Kiranoudis *et al.*, 1993).

1.3.2.6. Equació de Halsey

Halsey (1948) va desenvolupar una equació per a descriure la condensació en capes successives a distàncies relativament grans des de la superfície. Aquesta equació teòrica, obtinguda a partir de l'equació de B.E.T., es pot posar com:

$$X_e = \left[\frac{-a}{T \ln a_w} \right]^{1/b} \quad (1.21)$$

- on X_e = humitat del producte, en kg aigua/kg matèria seca.
 a_w = activitat d'aigua, en tant per un.
 T = temperatura absoluta del sistema en equilibri.
 a = paràmetre característic del producte.
 b = paràmetre característic del producte.

També es pot presentar de forma lineal:

$$\ln X_e = \frac{1}{b} \cdot \ln \left[\frac{a}{T} \right] - \frac{1}{b} \cdot \ln \left[\ln \left[\frac{1}{a_w} \right] \right] \quad (1.22)$$

Tenint en compte que la dependència dels paràmetres a i b respecte de la temperatura no s'elimina, Chirife i Iglesias (1978) van modificar aquesta equació. L'equació modificada de Halsey és:

$$X_e = \left[\frac{-\exp[a + b \cdot T]}{\ln a_w} \right]^{1/c} \quad (1.23)$$

- on a, b, c = constants.
 T = temperatura, en °C.

L'equació modificada de Halsey s'ajusta bé per a valors de a_w entre 0,10 i 0,80, essent un model que s'ha utilitzat per a productes amb un alt contingut en oli i proteïnes (Chen i Morey, 1989a; Mazza i Jayas, 1991).

1.3.2.7. Equació de Henderson

L'equació de Henderson (Henderson, 1952) també és una de les equacions de gran difusió en la tecnologia d'aliments. Aquesta equació semiempírica, amb una base termodinàmica i que fou proposada per a tot l'interval d'humitats relatives, té l'expressió:

$$X_e = \left[\frac{-1}{a \cdot T} \cdot \ln[1 - a_w] \right]^{1/b} \cdot 10^{-2} \quad (1.24)$$

- on X_e = humitat del producte, en kg aigua/kg matèria seca.
 a_w = activitat d'aigua, en tant per un.
 T = temperatura absoluta del sistema en equilibri.
 a = paràmetre característic del producte.
 b = paràmetre característic del producte.

L'expressió en forma lineal és:

$$\ln \left[\ln \left[\frac{1}{1 - a_w} \right] \right] = -\ln \left[\frac{1}{a \cdot T} \right] + b \cdot \ln[100 \cdot X_e] \quad (1.25)$$

L'equació de Henderson reproduïx bastant bé les isoterms d'equilibri per a valors de a_w entre 0,10 i 0,75 (Fito i Sanz, 1975; Pappas i Rao, 1987).

Thompson *et al.* (1968), fent un estudi sobre l'assecatge del panís, van modificar l'equació de Henderson afegint-hi una altra constant al terme temperatura. L'equació modificada de Henderson és:

$$X_e = \left[\frac{-1}{a \cdot [T + C]} \cdot \ln[1 - a_w] \right]^{1/b} \cdot 10^{-2} \quad (1.26)$$

- on a, b, c = constants.
 T = temperatura, en °C.

L'equació modificada de Henderson juntament amb l'equació modificada de Chung-Pfost són les equacions adoptades com a A.S.A.E. Standard D245.4 "Moisture Relationships of Grains". Ambdues equacions són uns bons models per a llavors amb alt contingut en midó