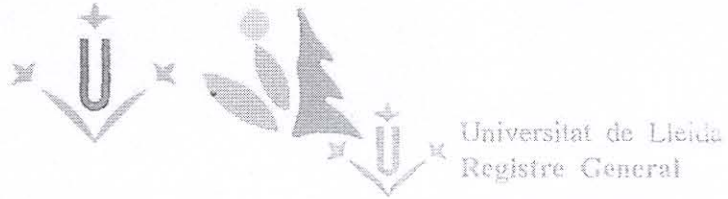


(243) "1995" Piq

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

3.1. COMPORTAMENT HIGROSCÒPIC DE L'AVELLANA

3.1.1. Rehidratació

3.1.1.1. Resultats experimentals

L'evolució del contingut d'humitat observat experimentalment durant el remull de les mostres d'avellana de la varietat *Negret* -en gra i en closca, amb humitats inicials del 4% i 8% b.s. respectivament- a les temperatures de 15°C, 20°C i 35°C apareix en la figura 3.1.

En la figura 3.1 s'observa que inicialment la velocitat de rehidratació és alta i que l'absorció disminueix a mesura que augmenta el temps de remull. Els resultats també posen de manifest la influència del factor temperatura; un increment en la temperatura de l'aigua de remull afavoreix la difusió de l'aigua i això es tradueix en una major absorció. D'altra banda, el contingut d'humitat que s'assoleix per avellana en gra és més alt que per avellana en closca a temps i temperatures de remull iguals, la qual cosa indica que la closca constitueix una resistència física a l'absorció d'aigua. Aquesta influència de la presència de la closca i de la temperatura també s'ha observat en el remull d'altres productes com els cacauets (Sopade i Obekpa, 1990).

3.1.1.2. Ajust a l'equació de Peleg

Els resultats experimentals del remull de l'avellana s'han ajustat a l'equació de Peleg mitjançant anàlisi de regressió no lineal, utilitzant el procediment *Nonlinear Regression* del paquet estadístic Statgraphics. El model de Peleg s'ha exposat en l'apartat 1.3.1.2, i l'expressió utilitzada per a fer l'ajust és l'equació 1.5:

$$X = X_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t}$$

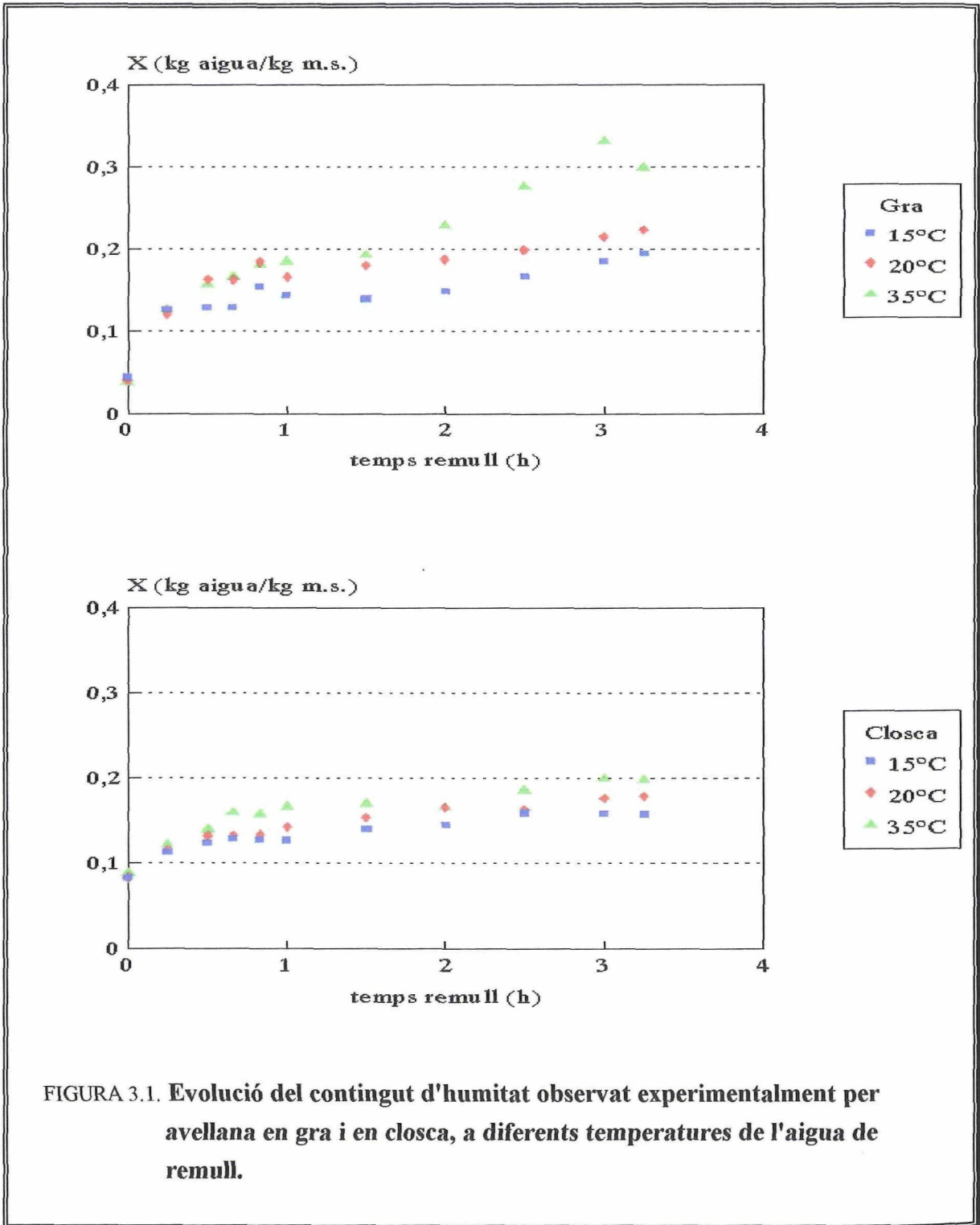


FIGURA 3.1. Evolució del contingut d'humitat observat experimentalment per avellana en gra i en closca, a diferents temperatures de l'aigua de remull.

Els valors de les constants de Peleg K_1 i K_2 que s'han obtingut apareixen en la taula 3.1.

TAULA 3.1. Valors de les constants de Peleg K_1 i K_2 .

Mostra	Temperatura (°C)	K_1	K_2	R^2
Avellana en gra	15	0,02360	0,06630	0,9198
	20	0,01719	0,05410	0,9584
	35	0,03660	0,02710	0,9209
Avellana en closca	15	0,08151	0,11016	0,9561
	20	0,07405	0,08635	0,9740
	35	0,05347	0,07926	0,9541

L'equació de Peleg dona un bon ajust a les dades experimentals, amb coeficients de determinació entre 0,9198 i 0,9740. Els valors de la constant de Peleg K_2 són més grans que els obtinguts en llegums i cereals (Sopade i Obekpa, 1990; Sopade *et al.*, 1992), la qual cosa es correspon amb el fet de que l'avellana, amb un elevat contingut en lípids, té una capacitat d'absorció d'aigua menor a la dels llegums i cereals. A més, els valors obtinguts per avellana en gra són més baixos que en avellana en closca, confirmant-se que valors baixos de K_2 es corresponen amb capacitats d'absorció d'aigua elevades i que, per tant, la constant de Peleg K_2 es pot utilitzar com a paràmetre característic d'absorció d'aigua dels aliments.

Ambdós paràmetres K_1 i K_2 varien amb la temperatura; aquests resultats difereixen dels obtinguts per Sopade i Obekpa (1990) en els quals la constant K_2 gairebé no varia amb la temperatura. La influència de la temperatura s'ha estudiat mitjançant l'anàlisi de regressió lineal simple, obtenint les expressions següents:

- Per avellana en gra:

$$K_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (3.1)$$

$$r = + 0,8405$$

$$K_2 = 0,094 - 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.2)$$

$$r = - 0,9928$$

- Per avellana en closca:

$$K_1 = 0,1022 - 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.3)$$

$$r = -0,9998$$

$$K_2 = 0,1222 - 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.4)$$

$$r = -0,8344$$

La figura 3.2 mostra les corbes d'adsorció d'aigua per avellana en gra i en closca, en funció del temps de remull i de la temperatura, segons el model de Peleg amb les constants K_1 i K_2 obtingudes mitjançant les equacions 3.1, 3.2, 3.3 i 3.4. Aquestes corbes s'han construït prenent com a humitats inicials 4% i 8% per avellana en gra i en closca, respectivament.

Finalment, cal dir que els resultats obtinguts corresponen a temps de remull inferiors a 4 hores. Per a temps de remull més grans, el model de Peleg podria no ser adequat, tal com s'ha posat de manifest en el remull de soja i cacauet (Sopade i Obekpa, 1990).

3.1.2. Isotermes d'humitat d'equilibri

3.1.2.1. Resultats experimentals

3.1.2.1.1. Isotermes d'adsorció i desorció

Els resultats del procés d'adsorció i desorció a 10°C, per avellana en gra de la varietat *Negret*, apareixen en la figura 3.3, on s'ha fet la representació gràfica de la humitat d'equilibri de l'avellana X_e en front l'activitat d'aigua a_w , en els tres supòsits: adsorció, desorció i isoterma de sorció per a una humitat inicial de l'avellana de 3%.

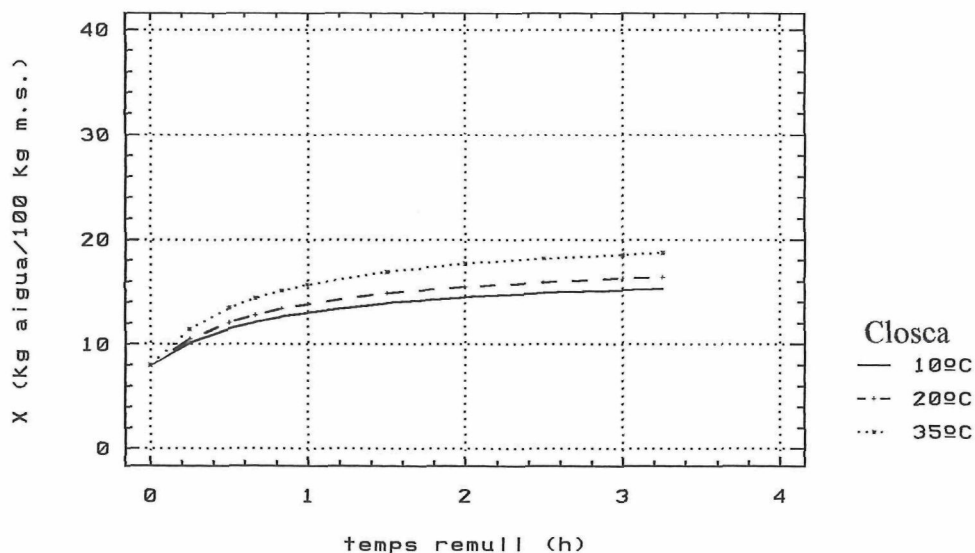
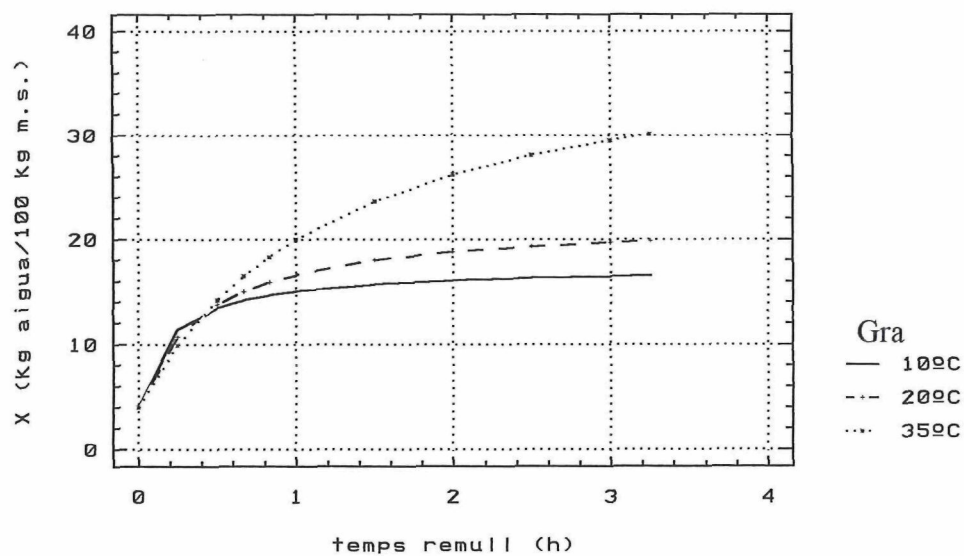


FIGURA 3.2. Corbes de rehidratació per avellana en gra i en closca a diferents temperatures, segons el model de Peleg.

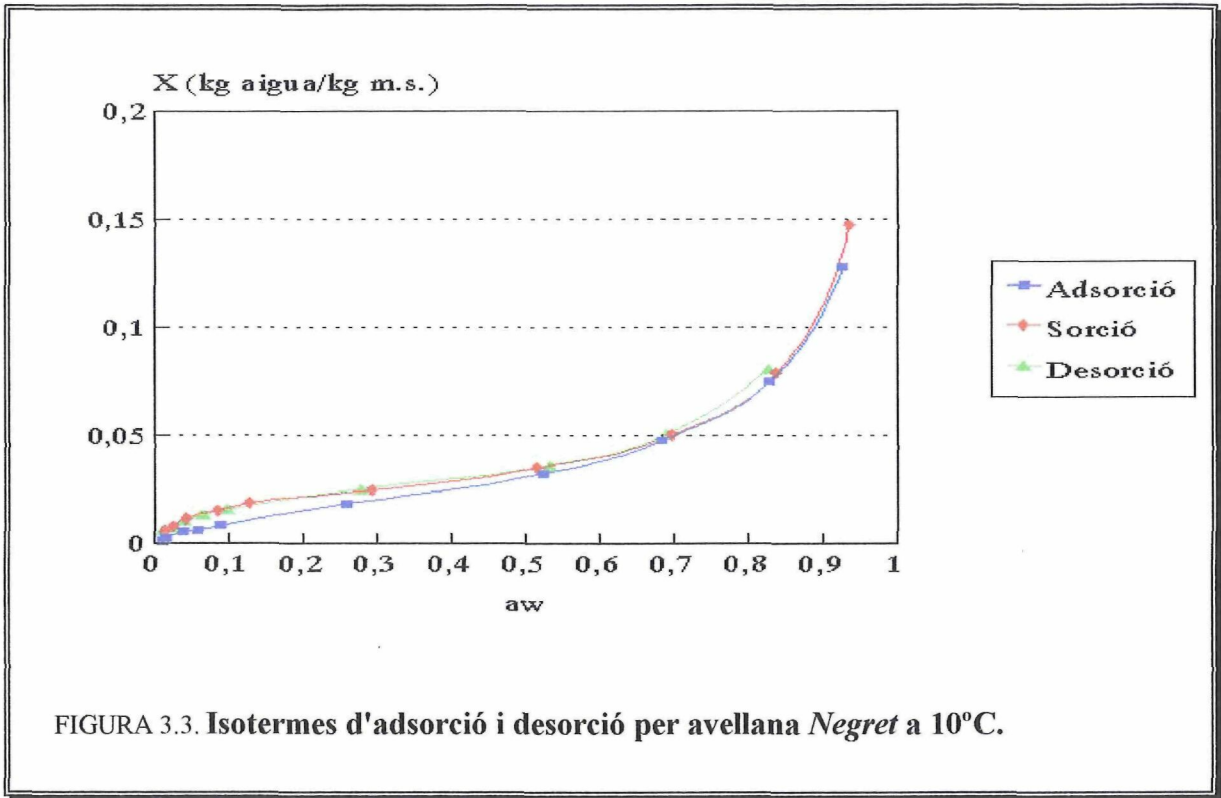


FIGURA 3.3. Isothermes d'adsorció i desorció per avellana *Negret* a 10°C.

Aquesta representació gràfica mostra com les isoterms d'adsorció i desorció no es superposen, encara que no es pot afirmar que es tracti d'un fenomen d'histeresi ja que la variació és molt petita. De totes maneres, en observar la isoterma d'humitat d'equilibri per a una humitat inicial de l'avellana de 3% es véu com per a valors d'activitat d'aigua inferiors a 0,6, en que l'avellana segueix un procés de desorció, la corba es superposa a la isoterma de desorció; en canvi, per a valors més grans, la corba s'aproxima a la isoterma d'adsorció.

Les isoterms de desorció per a diferents temperatures apareixen en les figures 3.4 i 3.5. Els resultats mostren com el factor temperatura influeix en el procés de desorció ja que per a una mateixa humitat de l'avellana, l'activitat d'aigua augmenta a mesura que augmenta la temperatura; d'altra banda, també s'observa com una disminució de l'activitat d'aigua suposa una pèrdua d'humitat molt més ràpida per a l'avellana en gra que per a l'avellana en closca, no observant-se diferències entre varietats.

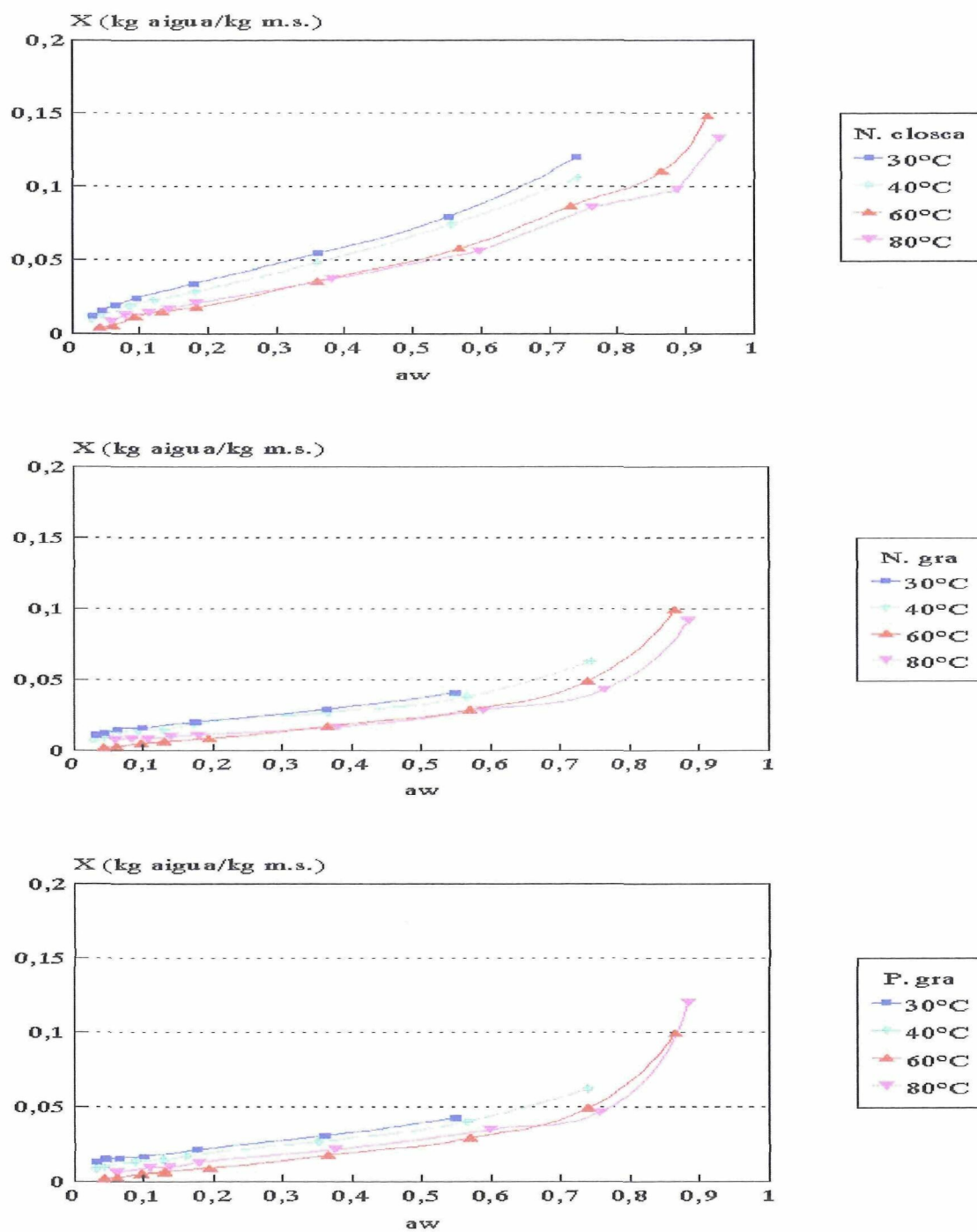


FIGURA 3.4. Isotermes de desorció per avellana *Negret* i *Pauetet* a diferents temperatures. (Influència del factor temperatura)

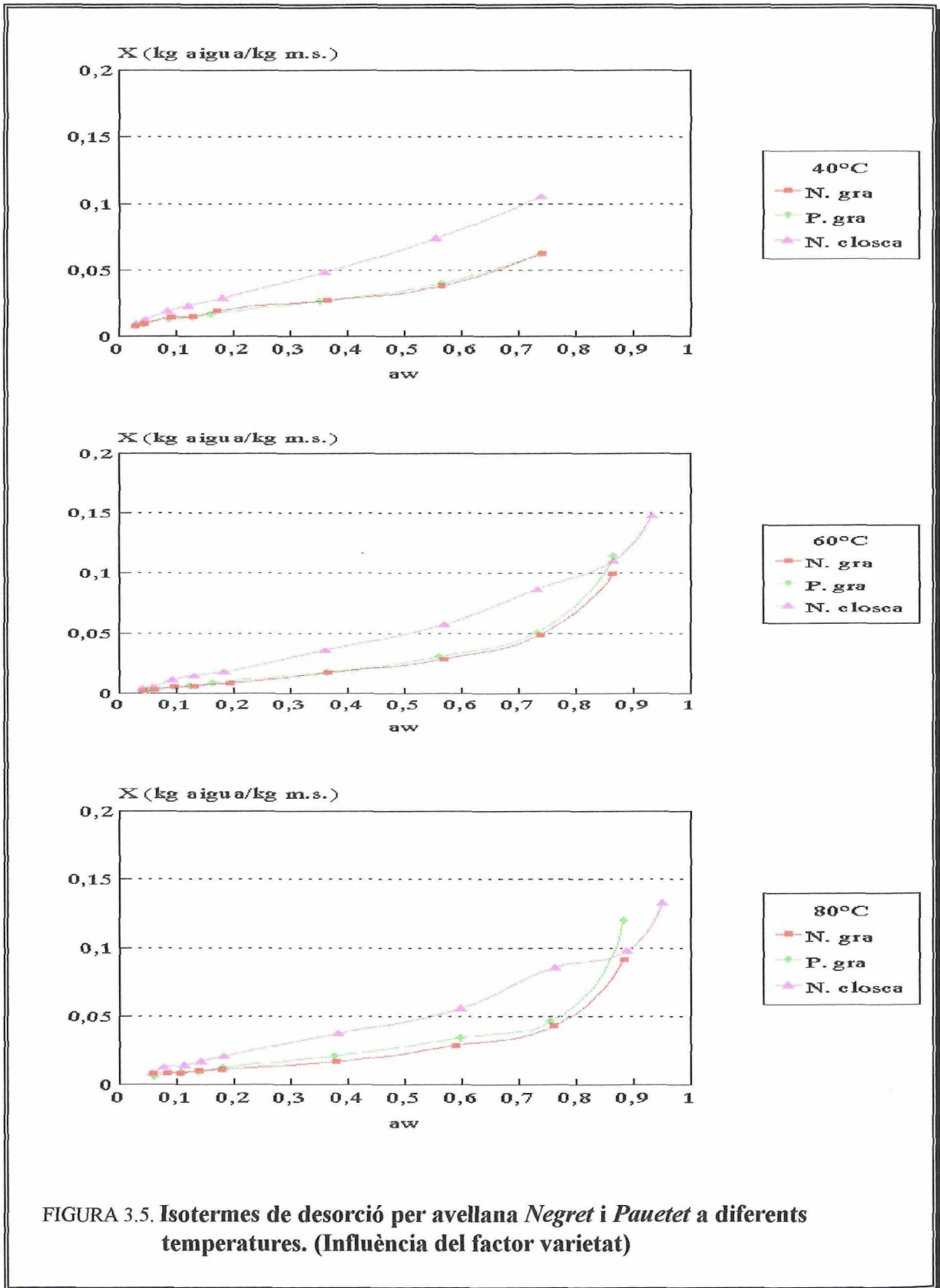


FIGURA 3.5. Isothermes de desorció per avellana *Negret* i *Pauetet* a diferents temperatures. (Influència del factor varietat)

3.1.2.1.2. *Isotermes de sorció*

S'han determinat les isotermes d'equilibri a 3°C, 10°C i 30°C per avellana de les varietats *Negret*, *Pauletet* i *Tonda Romana* -campanya 90/91-, amb una humitat inicial del 3%. Els resultats obtinguts apareixen en les figures 3.6 i 3.7.

La representació gràfica dels resultats dona corbes amb una forma sigmoïdal, característiques dels sòlids higroscòpics insolubles. Les tres varietats presenten un comportament similar; s'observa una lleugera influència de la temperatura en el tram de corba que correspon al procés d'adsorció essent més alta, la humitat en l'equilibri, a menor temperatura. Les isotermes d'equilibri de les diferents varietats a una mateixa temperatura, pràcticament es superposen; només per a valors d'activitat d'aigua superiors a 0,4 s'observa com la varietat *Tonda Romana* és la que té una capacitat d'adsorció major, i la varietat *Pauletet* la que la té menor.

D'altra banda, a partir d'aquests resultats es dedueix que per a mantenir la humitat de l'avellana durant l'emmagatzematge dins de l'interval òptim (4-6% b.s.), és convenient que la humitat relativa ambient estigui entre 50% i 70%, per això una de les humitats relatives que s'ha escollit per a les experiències de frigoconservació ha estat la de 60%.

3.1.2.2. *Modelització dels resultats*

Els resultats experimentals s'han ajustat a diferents models matemàtics. Els models de B.E.T. i de Caurie, explicats a l'apartat 1.3.2, s'han utilitzat per a determinar el contingut d'humitat de la monocapa (X_I), la calor d'adsorció d'aigua (Q_s), la superfície específica (S) i la humitat de seguretat (X_g). L'ajust a les dades experimentals per a tot l'interval de a_w -entre 0 i 0,9- s'ha fet als models de Chung-Pfost, G.A.B., Halsey, Henderson, Oswin i Smith.

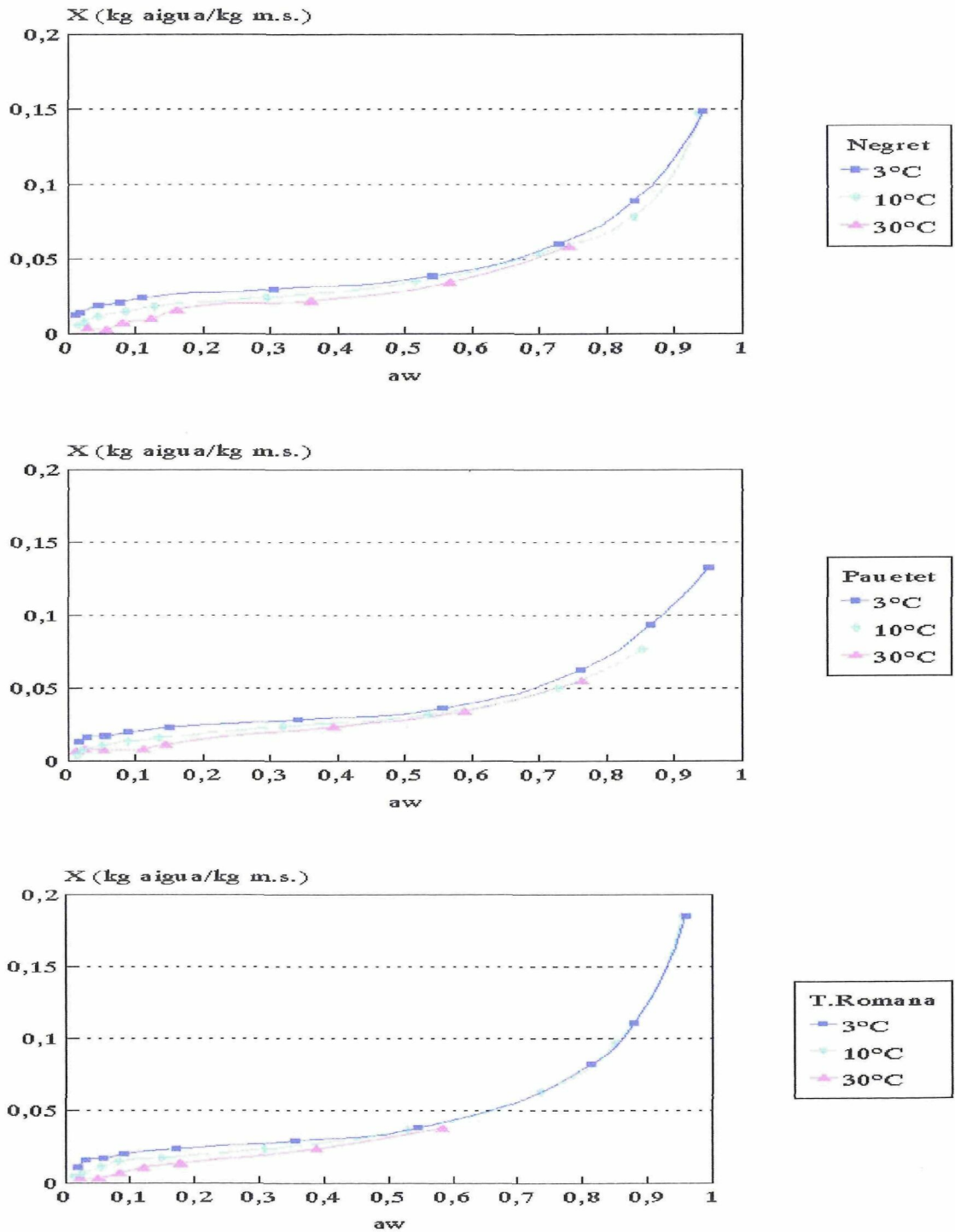


FIGURA 3.6. Isothermes de sorció per avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* a diferents temperatures. (Influència del factor temperatura)

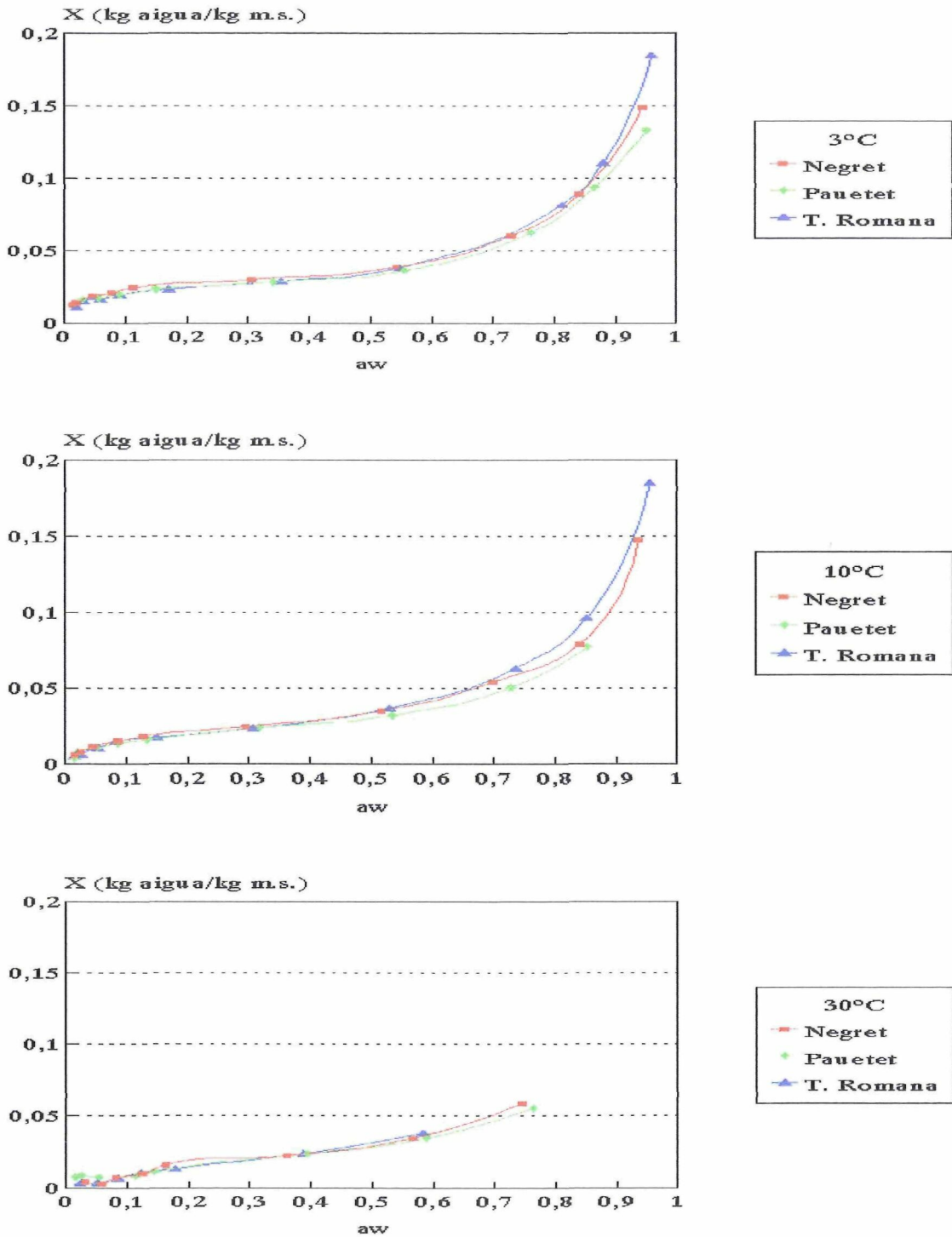


FIGURA 3.7. Isothermes de sorció per avellana *Negret*, *Pauetet* i *Tonda Romana* a diferents temperatures. (Influència del factor varietat)

3.1.2.2.1. Anàlisi estadística aplicada a cada model

Els diferents models matemàtics que intenten expressar la humitat d'equilibri del sòlid en funció de l'activitat d'aigua ($X_e = f(a_w)$) contenen uns paràmetres que permaneixen constants per a cada producte i cada temperatura.

Tradicionalment, els valors d'aquests paràmetres s'han calculat agrupant adequadament les variables que apareixen a les equacions $X_e = f(a_w, p_1, p_2, \dots)$, de manera que un dels grups sigui funció lineal de l'altre:

$$g(a_w, X_e) = b_0 + b_1 \cdot h_1(a_w, X_e) + b_2 \cdot h_2(a_w, X_e) + \dots$$

on les b_i són funcions dels paràmetres p_i del model. En la taula 3.2 apareixen les expressions que prenen les funcions per a cadascuna de les teories que s'han aplicat als resultats experimentals.

TAULA 3.2. Expressió per grups de les equacions d'humitat d'equilibri de cadascun dels models.

MODEL	g	b_0	b_1	h_1	b_2	h_2
B.E.T.	$\frac{a_w}{X_e \cdot [1 - a_w]}$	$\frac{1}{a \cdot b}$	$\frac{b - 1}{a \cdot b}$	a_w	----	----
Caurie	$\ln \frac{1}{X_e}$	$\frac{1}{0,045 \cdot b}$	$-\ln a$	a_w	----	----
Chung-Pfost	X_e	$\frac{1}{b} \cdot \ln \frac{a}{R \cdot T}$	$\frac{-1}{b}$	$\ln[-\ln a_w]$	----	----
G.A.B.	$\frac{a_w}{X_e}$	$\frac{1}{a \cdot b \cdot c}$	$\frac{b - 2}{a \cdot b}$	a_w	$\frac{c \cdot [1 - b]}{a \cdot b}$	a_w^2
Halsey	$\ln X_e$	$\frac{1}{b} \cdot \ln \frac{a}{T}$	$\frac{-1}{b}$	$\ln[-\ln a_w]$	----	----
Henderson	$\ln \left[\ln \left[\frac{1}{1 - a_w} \right] \right]$	$-\ln \left[\frac{1}{a \cdot T} \right]$	b	$\ln[100 \cdot X_e]$	----	----
Oswin	$\ln X_e$	$\ln a$	b	$\ln \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]$	----	----
Smith	X_e	a	$-b$	$\ln[1 - a_w]$	----	----

Realitzant una regressió lineal, simple o múltiple, amb els punts $[h_1(a_w, X_e), h_2(a_w, X_e), \dots, g(a_w, X)]$ s'obtenen els b_i . El sistema d'equacions resultant permet obtenir els valors dels paràmetres p_i , però aquests valors no són els que minimitzen la suma de quadrats residual entre els punts experimentals i l'equació del model (Vidal *et al.*, 1986).

Hi ha un altre mètode per a calcular els valors dels paràmetres p_i que consisteix en efectuar una regressió no lineal amb els punts experimentals; en aquest cas, cal fer una estimació inicial dels valors d'aquests paràmetres. Els paràmetres obtinguts per regressió no lineal donen uns ajustos amb menor suma de quadrats residual que els paràmetres obtinguts per regressió lineal (Gimeno, 1985; Gimeno *et al.*, 1989; Vidal *et al.*, 1991).

L'ajust dels resultats experimentals per a tot l'interval d'activitat d'aigua a cadascun dels models s'ha fet per regressió no lineal, utilitzant el procediment *Nonlinear Regression* del programa Statgraphics. El procediment *Nonlinear Regression* utilitza un algoritme de recerca, desenvolupat per Marquardt (1963), que determina les estimacions que minimitzen la suma de quadrats residual. Aquest algoritme és altament dependent dels valors inicials que s'introdueixen, per la qual cosa cal trobar unes bones estimacions inicials. El procediment comença amb els valors inicials estimats i intenta millorar-los en cada iteració. Les estimacions inicials dels paràmetres s'han obtingut seguint el criteri d'obtenir per regressió lineal simple o múltiple els paràmetres de les equacions; aquestes estimacions inicials s'han aplicat al procediment *Nonlinear Regression*. Una vegada obtinguts els paràmetres de les equacions per a cada experiència, s'analitzen els resultats utilitzant els diferents estadístics que el procediment *Nonlinear Regression* proporciona: coeficient de determinació (R^2), que ha de ser el més gran possible; suma de quadrats mitjos residuals (S.Q.M.R.), que ha d'ésser el més petita possible; i la distribució dels residus, que és preferible que sigui a l'atzar (Chen *et al.*, 1989). A més, s'estudia la influència dels factors varietat i temperatura.

3.1.2.2.2. Equació de B.E.T.

L'equació proposada pel model de B.E.T. és l'equació 1.9 de l'apartat 1.3.2.2:

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

A partir dels paràmetres a i b es determina el contingut d'humitat de la monocapa, la calor de sorció d'aigua i la superfície específica. L'obtenció dels paràmetres a i b es sol fer per regressió lineal ja que amb l'ajust per regressió no lineal es poden perdre solucions a causa de la seva dependència a les estimacions inicials (Rizvi, 1986). Linealitzant l'equació de B.E.T. s'obté l'equació 1.11 de l'apartat 1.3.2.2:

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

En representar les dades experimentals en la forma $a_w/((1-a_w) \cdot X_e)$ davant la a_w , els punts queden pràcticament alineats en una recta a l'interval de a_w entre 0 i 0,5 (Figura 3.8). Per això, l'ajust per regressió lineal s'ha fet a l'interval de a_w entre 0 i 0,5, obtenint rectes caracteritzades per llurs pendents i ordenades a l'origen a partir de les quals es calculen els valors de les constants a i b (Taules 3.3 i 3.4).

TAULA 3.3. Valors dels paràmetres de l'equació de B.E.T. obtinguts per regressió lineal. (Isotermes de desorció)

Varietat	Temperatura (°C)	Pendent	Origen	R ² (%)	Paràmetre a	Paràmetre b
<i>Negret closca</i>	30	24,388	1,975	99,83	0,0379	13,35
	40	25,559	2,700	99,77	0,0354	10,46
	60	28,064	6,617	98,39	0,0288	5,24
	80	36,274	4,229	98,65	0,0247	9,58
<i>Negret gra</i>	30	51,396	1,468	99,92	0,0189	36,02
	40	55,472	2,134	99,57	0,0174	27,00
	60	48,098	18,149	97,61	0,0151	3,65
	80	78,766	5,341	99,50	0,0119	15,75
<i>Pauletet gra</i>	30	49,786	1,292	99,84	0,0196	39,54
	40	52,372	2,832	99,74	0,0181	19,49
	60	40,965	18,278	98,57	0,0169	3,24
	80	57,630	8,243	99,49	0,0152	7,99

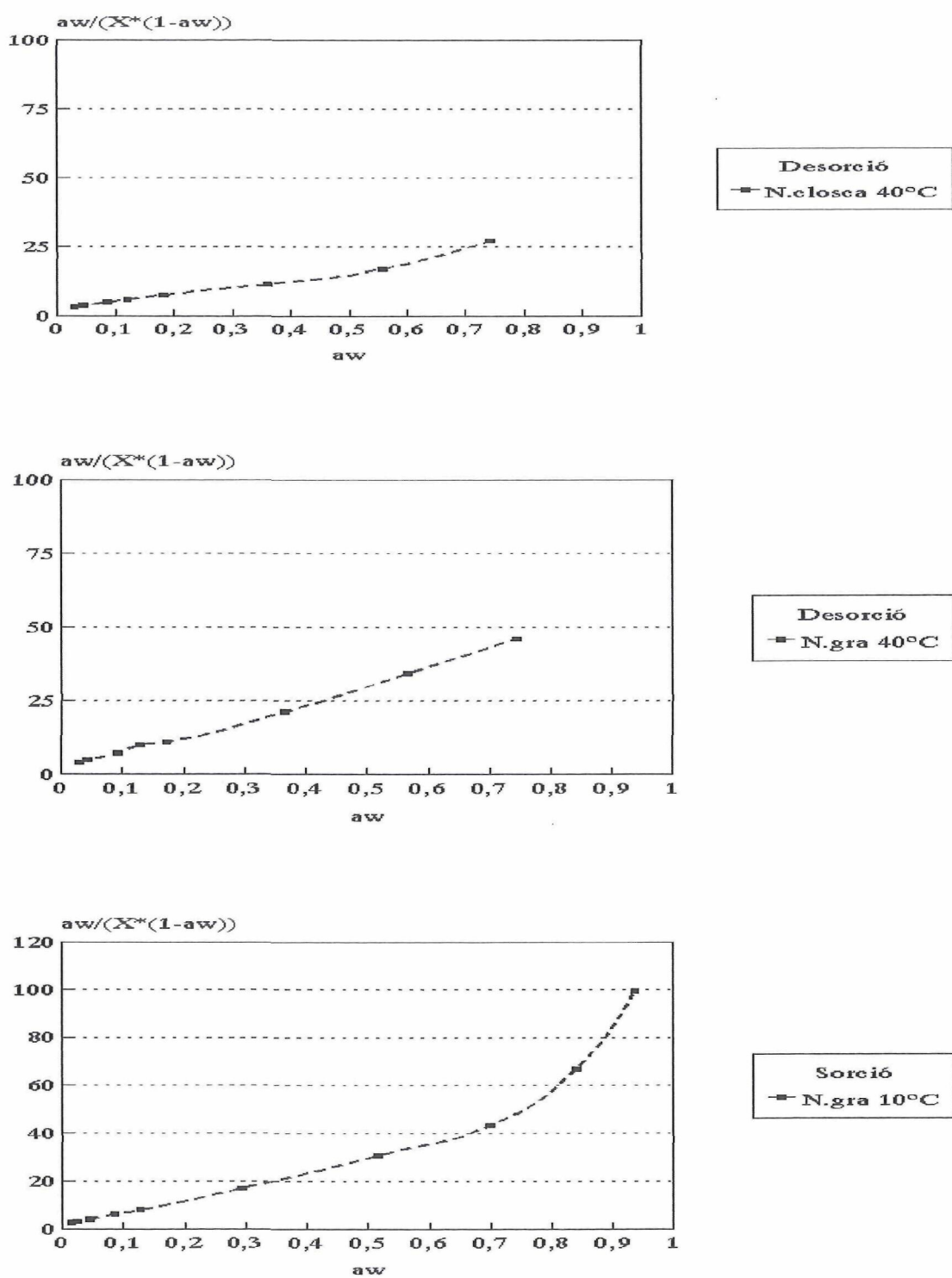


FIGURA 3.8. Representació gràfica dels valors de $a_w/(X_e^*(1-a_w))$ enfront de a_w , per a l'ajust al model de B.E.T.

TAULA 3.4. Valors dels paràmetres de l'equació de B.E.T. obtinguts per regressió lineal. (Isotermes de sorció)

Varietat	Temperatura (°C)	Pendent	Origen	R ² (%)	Paràmetre <i>a</i>	Paràmetre <i>b</i>
<i>Negret gra</i>	3	55,372	-0,292	99,22	0,0182	-188,76
	10	55,557	1,589	99,78	0,0175	35,96
	30	47,934	9,520	81,26	0,0174	6,03
<i>Pauletet gra</i>	3	60,421	-0,374	99,17	0,0166	-160,42
	10	61,754	1,835	99,35	0,0157	34,66
	30	56,020	7,601	96,85	0,0157	8,37
<i>T.Romana gra</i>	3	56,278	0,111	99,60	0,0177	506,64
	10	53,745	2,276	99,91	0,0178	24,61
	30	47,731	8,763	95,59	0,0177	6,45

Els paràmetres *a* i *b* tenen un significat físic:

$a = X_1$ = humitat del producte corresponent a la capa monomolecular d'aigua adsorbida, en kg aigua/kg matèria seca. Amb aquesta humitat es pot calcular la superfície específica de l'avellana (*S*), mitjançant l'equació 1.12 de l'apartat 1.3.2.2:

$$S = 3533,33 \cdot X_1$$

$b = C'$ = paràmetre característic del producte, relacionat amb la calor d'adsorció de l'aigua retinguda. Amb aquest paràmetre es calcula la calor d'adsorció (Q_s), mitjançant l'equació 1.10 de l'apartat 1.3.2.2:

$$C = K \cdot \exp \frac{Q_s}{R \cdot T}$$

En les taules 3.5 i 3.6 apareixen els valors de la humitat de la capa monomolecular, de la superfície específica i de la calor d'adsorció, calculats a partir de les dades de les taules 3.3 i 3.4.

TAULA 3.5. Valors de la humitat de la capa monomolecular, de la superfície específica i de la calor d'adsorció, segons el model de B.E.T. (Isotermes de desorció)

Varietat	Temperatura (°C)	X_1 (kg aigua/kg m.s.)	S (m ² /g m.s.)	Q_s (kJ/mol)
<i>Negret closca</i>	30	0,0379	133,91	6,52
	40	0,0354	125,08	6,10
	60	0,0288	101,76	4,58
	80	0,0247	87,27	6,62
<i>Negret gra</i>	30	0,0189	66,78	9,02
	40	0,0174	61,48	8,57
	60	0,0151	53,35	3,58
	80	0,0119	42,05	8,08
<i>Pauetet gra</i>	30	0,0196	69,25	9,25
	40	0,0181	63,95	7,72
	60	0,0169	59,71	3,25
	80	0,0152	53,71	6,09

TAULA 3.6. Valors de la humitat de la capa monomolecular, de la superfície específica i de la calor d'adsorció, segons el model de B.E.T. (Isotermes de sorció)

Varietat	Temperatura (°C)	X_1 (kg aigua/kg m.s.)	S (m ² /g m.s.)	Q_s (kJ/mol)
<i>Negret gra</i>	3	0,0182	64,31	-----
	10	0,0175	61,83	8,42
	30	0,0174	61,48	4,52
<i>Pauetet gra</i>	3	0,0166	58,65	-----
	10	0,0157	55,47	8,33
	30	0,0157	55,47	5,34
<i>T.Romana gra</i>	3	0,0177	62,54	14,27
	10	0,0178	62,89	8,06
	30	0,0177	62,54	4,69

El contingut d'humitat de la monocapa (X_1) per avellana en gra es troba al voltant de 1,7% b.s. mentre que per avellana en closca el valor és més alt, al voltant del 3% b.s., i no s'observen diferències entre varietats.

Quant a la superfície específica (S), els valors més alts s'obtenen per a l'avellana en closca, tal com era de preveure pel seu major contingut d'humitat en la capa monomolecular. La influència del factor varietat tampoc s'observa, trobant-se els valors de S per a l'avellana en gra al voltant de 60 m²/g, mentre que els valors de S per a l'avellana en closca són, en general, superiors a 100 m²/g.

D'altra banda, la calor d'adsorció (Q_s) varia amb la temperatura, essent menor a mesura que aquesta augmenta. S'observa, però, que en el procés de desorció aquesta tendència varia en superar el 60°C, ja que els valors per a la calor d'adsorció a 80°C són més grans que per a 60°C. També s'obtenen, per a una mateixa temperatura, uns valors de la calor d'adsorció per avellana en gra més alts en el procés de desorció que en el de sorció, en què es parteix d'una humitat inicial de 3% b.s.

3.1.2.2.3. Equació de Caurie

L'equació proposada per Caurie (1970) és l'equació 1.15 de l'apartat 1.3.2.3:

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

El paràmetre b té un significat físic: és la humitat de seguretat (X_s), definida per Caurie com aquella humitat que proporciona la màxima estabilitat a l'aliment deshidratat durant l'emmagatzematge. Per això, a l'igual que per al model de B.E.T., l'obtenció dels paràmetres a i b s'ha fet per regressió lineal. Linealitzant l'equació de Caurie s'obté l'equació 1.16 de l'apartat 1.3.2.3:

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

En representar les dades experimentals en la forma $\ln(1/X_e)$ enfront de a_w , s'observa que a l'interval de a_w entre 0,1 i 0,7 els punts estan alineats en una recta (Figura 3.9).