

DOI: <https://doi.org/10.47300/actasidi-unicyt-2025-73>

ESTUDIO Y MODELADO DE LA HUMEDAD DE EQUILIBRIO DE SORCIÓN Y DE LA ENTALPÍA DE SORCIÓN DE HÍBRIDOS DE MAÍZ *FLINT* TIPO DURO COLORADO PRODUCIDOS EN LA REGIÓN PAMPEANA ARGENTINA

del Rio, Camila

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería,
Núcleo TECSE (Tecnología de Semillas y Alimentos)
Olavarría, Argentina
camanglin@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-3083-2277>

Sologubik, Carlos Ángel

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería,
Núcleo TECSE (Tecnología de Semillas y Alimentos)
Olavarría, Argentina
csologubik@fio.unicen.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6036-4873>

Pagano, Ana María

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería,
Núcleo TECSE (Tecnología de Semillas y Alimentos)
Olavarría, Argentina
apagano@fio.unicen.edu.ar / anamariapagano@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7926-8269>

RESUMEN

La entalpía de sorción de agua es una propiedad importante para estimar el requerimiento energético para secar materiales biológicos, por lo tanto, como objetivo del presente trabajo se planteó investigar el equilibrio sorcional de dos híbridos diferentes de granos de maíz tipo colorado duro producidos en la región maicera pampeana de Argentina, a fin de generar la información necesaria para las operaciones de post-cosecha (aireación, secado y almacenamiento en silo). Los híbridos de maíz DK190VT3P y DK72-10 se caracterizaron en cuanto a sus propiedades físicas (peso de 1000 granos, peso hectolítrico, densidad real, volumen del grano, porosidad intergranaria, dimensiones espaciales y esfericidad) y se estudió su humedad de equilibrio de sorción (Me) aplicando el método estático gravimétrico, empleando higróstatos conteniendo soluciones salinas saturadas para proveer diferentes actividades acuosas (aw) en el rango de 0,0957 a 0,8099 para temperaturas entre 25 y 60 °C. Los datos de equilibrio Me-aw se ajustaron con diferentes modelos de isotermas de sorción de humedad, siendo la ecuación de GAB y el modelo de GAB generalizado en función de la temperatura (GABT) los que mejor describieron el proceso. A partir de estos modelos, se determinó el calor isostérico de sorción de humedad de los granos (Q_{st}) mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, resultando entre 1,36 y 10,72 kJ/mol en el rango de estudio. Adicionalmente, se compararon las isotermas y el calor isostérico de sorción de humedad de los híbridos de maíz con otros cereales y oleaginosas tales como cebada, arroz, trigo, soja y girasol.

Palabras clave: efecto de la temperatura, entalpía de sorción de humedad, equilibrio de sorción de humedad, maíz *Flint* colorado duro.

ABSTRACT

Water sorption enthalpy is an important property for estimating the energy requirement to dry biological materials. Therefore, the objective of this study was to investigate the sorption balance of two different hybrids of hard red corn grains produced in the Pampa region of Argentina, to generate the necessary information for post-harvest operations (aeration, drying, and storage in silos). The maize hybrids DK190VT3P and DK72-10 were characterized in terms of their physical properties (1000 grain weight, hectoliter weight, real density, grain volume, inter-granary porosity, spatial dimensions and sphericity) and their sorption equilibrium moisture (M_e) applying the gravimetric static method, using hygrometers containing saturated saline solutions to provide different aqueous activities (a_w) in the range of 0.0957 to 0.8099 for temperatures between 25 and 60 °C. The data of M_e - a_w were adjusted with different models of moisture sorption isotherms; the GAB equation and the generalized GAB model as a function of temperature (GABT) were the best equations to describe the process. From these models, the isosteric heat of moisture sorption of grains (Q_{st}) was determined by the equation of Clausius-Clapeyron, resulting in between 1.36 and 10.72 kJ/mol in the study range. Additionally, isotherms and moisture sorption isosteric heat of maize hybrids were compared with other cereals and oilseeds such as barley, rice, wheat, soybean, and sunflower.

Keywords: temperature effect, moisture sorption enthalpy, moisture sorption equilibrium, *Flint* corn red hard.

1. INTRODUCCIÓN

Las especies cerealeras son la base de la pirámide alimentaria de humanos y animales: maíz, trigo, sorgo, cebada, arroz y centeno son los cultivos de cereal más importantes en Argentina, uno de los principales exportadores del mundo. El cereal más producido en Argentina es el maíz. Actualmente los importadores demandan maíz con mayor dureza, calidad física y nutricional, lo que ha dado origen a la preferencia por el “maíz *Flint* argentino” (también denominado plata o colorado duro), sobre otros. Actualmente, los mayores promotores del maíz *Flint* son la industria de la molienda seca y la cervecera, principalmente en Argentina y Europa (Martí Ribes, 2018). Atributos del maíz *Flint* como dureza, densidad, dimensiones, integridad del grano, retención de agua, entre otros, son los más valorados por la industria de molienda seca. Para abastecer la demanda industrial local y mundial, Argentina siembra alrededor de 120.000 ha de maíz *Flint* por año (Seguí *et al.*, 2023). Las características y propiedades de los granos dependen del genotipo; entre ellas, el conocimiento de las propiedades de equilibrio y de entalpía de sorción de los granos, y su relación con la actividad acuosa y la temperatura ambiente, resulta indispensable para el adecuado diseño y manejo de las operaciones de post cosecha como secado, aireación y almacenamiento (Blanco-Valdes *et al.*, 2016; Vega y Lemus, 2005). Como aporte al conocimiento, este trabajo tiene por objetivo estudiar y modelar el equilibrio higroscópico de híbridos de maíz *Flint* producidos en la pampa húmeda argentina, y determinar la entalpía de sorción de humedad de los granos.

2. MARCO CONCEPTUAL

En literatura reciente existe información sobre el comportamiento higroscópico de algunas variedades de maíz (Gaikwad, 2025; Costa *et al.*, 2022; Choque-Quispe *et al.*, 2022; Gely y Giner, 2000; Sun, 1998; Tolaba y Suárez, 1990). El maíz *Flint* con elevada proporción de almidón duro presenta aspecto vítreo, dureza, resistencia a plagas y alto valor nutricional; en cambio, el dentado tiene almidón blando predominante y duro sólo en los bordes, es más cultivado por sus altos rendimientos y uso generalizado en alimentación humana y animal.

A la fecha, no se han reportado datos ni modelos específicos de equilibrio de sorción de humedad y de entalpía de sorción para los apreciados maíces híbridos *Flint* tipo duro colorado, información sumamente necesaria para las operaciones de postcosecha del grano.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo la investigación desarrollada fue de tipo experimental, exploratoria y predictiva, basada en diseños experimentales para evaluar y modelar el equilibrio de sorción de humedad de híbridos de maíz *Flint* y su entalpía de sorción.

Muestra: se utilizaron granos de maíz (*Zea mays* L.) tipo duro colorado híbridos DK190VT3P (HIB1) y DK72-10 (HIB2) (Compañía Monsanto Argentina SRL). Las semillas se almacenaron en envases plásticos herméticos bajo refrigeración (2-4 °C) hasta la realización de los ensayos.

Caracterización de los frutos frescos: se determinaron parámetros característicos de los granos, por duplicado: humedad (M) (grano entero, estufa 105 ±3 °C durante 24 h, FAO, 1993); peso de mil granos (P_{1000}) (balanza analítica, precisión ±0,001 g); peso hectolítrico PH (balanza de peso hectolítrico); densidad real (D_r) y volumen del grano (V_g) (picnometría líquida con xileno); porosidad ($\square\square$) (Mohsenin, 1986); largo (a), ancho (b) y espesor (c) (calibre); diámetro geométrico (D_g) y equivalente (D_e), y esfericidad (e) (Mohsenin, 1986).

Obtención de datos de equilibrio de sorción: se empleó el método estático gravimétrico llevando muestras a higróstatos con soluciones salinas saturadas con actividades acuosas (aw) en el rango 0,1130-0,8099 y temperaturas (T) en el rango 25-60 °C, hasta alcanzar la humedad de equilibrio (Me). Los test se realizaron por duplicado.

Análisis estadístico y modelado: las propiedades de los híbridos DK190VT3P y DK72-10 se evaluaron por Anova ($\square=0,05$) a fin de detectar diferencias significativas y evaluar la influencia de aw y T sobre de Me. Los datos de equilibrio se ajustaron a modelos clásicos de la literatura: GAB, GAB modificada (MGAB), GAB generalizada en función de T (GABT), Chung-Pfost, Henderson, Henderson modificada y Oswin (ASAE, 2003; Gely y Pagano, 2012) mediante análisis de regresión no-lineal. La entalpía neta de sorción de humedad se determinó mediante la ecuación de Clasius-Clapeyron.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la caracterización de los híbridos se obtuvo: para DK190VT3P, M 10,4% b.s.; PH 80 kg/hL; D_r 1272 kg/m³; $\square$ 0,37; V_g 199 mm³; P_{1000} 193 g; a 6,3 mm; b 9,8 mm; c 4,2 mm; D_g 6,4 mm; D_e 7,2 mm; e 0,74; mientras para DK72-10, M 9,8% b.s.; PH 82 kg/hL; D_r 1350 kg/m³; $\square$ 0,39; V_g 286 mm³; P_{1000} 301 g; a 7,6 mm; b 8,8 mm; c 6,1 mm; D_g 7,4 mm; D_e 8,2 mm; e 0,93.

Los datos de equilibrio de sorción Me versus aw (Fig.1) describieron una curva Tipo II (Brunauer *et al.*, 1940). Anova demostró diferencia significativa ($p<0,05$) de Me con respecto a la temperatura y la solución salina saturada empleada, y de su interacción, pero no del tipo de híbrido. Por tanto el ajuste de modelos de isothermas se realizó en forma conjunta para ambos granos. Los residuos presentaron distribución aleatoria. Los valores de las constantes de los modelos de GAB, Oswin y Chung-Pfost a temperaturas en el rango 25-35 °C resultaron en órdenes de magnitud próximos a los reportados por Samapundo *et al.* (2007) para maíz dentado (25-30 °C).

El modelo de GAB a cada T fue muy preciso (Tabla 1), con bajos valores de desviación porcentual relativa media (MRD), pero no apto para predecir la relación Me-aw a temperaturas intermedias. Entre los modelos generalizados, los más adecuados fueron GABT, MGAB y Henderson modificado (Tabla 1). Entre ellos, se seleccionó GABT como ecuación integral más precisa para interpretar el comportamiento de ambos híbridos en todo el rango de estudio (MRD<7,14%; coeficiente de correlación $R^2>0,9$ y residuos *random*).

Figura 1

Datos experimentales de humedad de equilibrio (M_e) de maíz colorado duro (HIB1: DK190VT3P, HIB2: DK72-10) en función de la actividad acuosa (a_w) en el rango de temperaturas (T) de 25-60 °C.

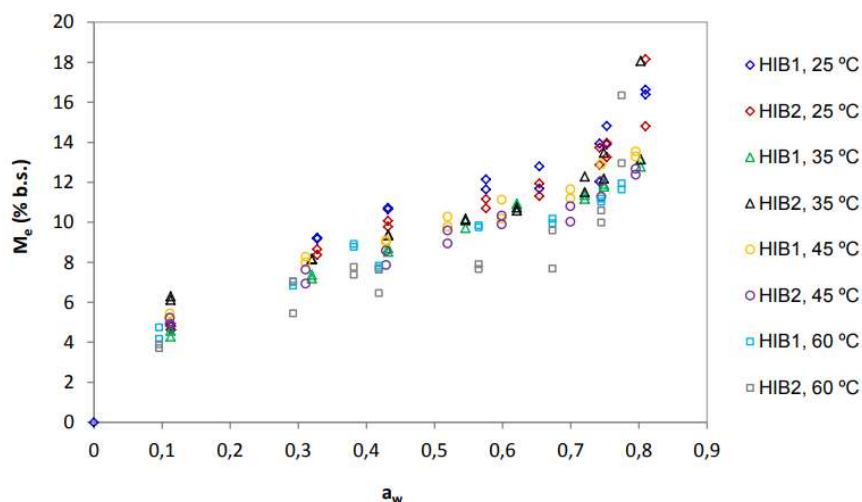


Tabla 1

Ecuaciones, parámetros y criterio estadístico de los mejores modelos de isothermas de sorción en el rango de temperaturas (T) de 25-60 °C para híbridos de maíz colorado duro (HIB1:DK190VT3P, HIB2:DK72-10).

Modelos	T (°C)	Parámetros			MRD (%)
		A	B	C	
GAB	25	8,10	0,62	18,72	6,18
	35	6,70	0,65	37,41	6,54
	45	7,19	0,57	31,61	4,43
	60	5,78	0,68	33,71	9,83
GABT: ídem GAB con A,B,C=f(T)					
A=a ₁ exp(a ₂ /RT)					
B=b ₁ exp(b ₂ /RT)		5,92 e ^(474,27/RT)	0,06 e ^(5936,77/RT)	68,72 e ^(2492,82/RT)	7,14
C=c ₁ exp(c ₂ /RT)					
MGAB					
Me= $\left[\frac{A \ C \ (C/T) \ a_w}{(1-B \ a_w)(1-B \ a_w+(C/T) \ B \ a_w)} \right]$		8,54	0,52	594,41	8,88
Henderson modificado					
Me= $\left[\frac{\ln(1-a_w)}{-A \ (T+B)} \right]^{1/C}$		3×10 ⁻⁵	21,60	2,57	8,91

A, B, C, a₁, a₂, b₁, b₂, c₁, c₂: parámetros; T: temperatura centígrada; R: constante de gases ideales.

Comparando las isothermas de los híbridos *Flint* bajo estudio con otros granos tradicionales cultivados en Argentina (trigo, cebada, arroz, soja, girasol) se observaron notables diferencias (ASAE, 2003); esto muestra la importancia de desarrollar una herramienta para estimar la humedad de equilibrio de nuevos híbridos en los rangos de interés de T y a_w . Las isothermas de soja, cebada y trigo son las más aproximadas al maíz tipo duro colorado ya que esos granos interactúan de manera similar con el agua al tener características estructurales y composicionales comparables, sin embargo no sucede lo mismo con arroz y girasol.

En relación a la entalpía de sorción (definida como la diferencia entre la energía de sorción del agua del material y el calor de vaporización del agua pura) (McLaughlin y Magee, 1998), para

estimar la entalpía neta o calor isostérico neto de sorción de agua (Q_{st} , kJ/mol) de los híbridos de maíz duro colorado, se utilizó la ecuación $Q_{st} = R T_1 T_2 / (T_2 - T_1) \ln(a_{w1}/a_{w2})$ de Clausius-Clapeyron (Bell y Labuza, 2000), a_{w1} y a_{w2} son valores de actividad acosa (decimal) a las temperaturas centígradas T_1 y T_2 . Los valores a_w se calcularon con el modelo GABT a diversos niveles de humedad, y aplicando la ecuación de Q_{st} para pares de datos T - a_w , se obtuvieron los valores del calor de sorción en función de la humedad de equilibrio de los granos. Se obtuvieron entalpías entre 1,36-10,72 kJ/mol, con tendencia decreciente con el aumento de Me, pero particularmente creciente, y pasando por un máximo, a muy bajos contenidos de humedad (7-8% b.s., próximo a humedad de monocapa que describe el parámetro A de GAB).

Para otras variedades de maíz, se reportaron entalpías de sorción similares o próximas a las de este trabajo: Quirijns *et al.* (2005) observaron análogo comportamiento decreciente de Q_{st} con Me para maíz producido en Holanda, presentando un máximo en la zona de transición de agua de adsorbida en monocapa y multicapa. Chayjan y Esna-Ashari (2010) para maíz cultivar SC704 producido en Irán observaron calor de sorción decreciente con Me pasando por un máximo de 18,94 kJ/mol. Para otros cereales y oleaginosas (trigo, arroz, soja, girasol), Q_{st} también decrece (en mayor o menor medida) con Me (ASAE, 2003). Gely y Pagano (2012) reportaron Q_{st} decrecientes con Me para cebada cervecera a temperaturas entre 20-50 °C y actividades acuosas entre 0,11-0,813, pero superiores (43-62,6 kJ/mol) a los de maíz colorado duro de este trabajo. Esto evidencia el comportamiento sorcional particular de cada material.

5. CONCLUSIONES

Los híbridos DK190VT3P y DK72-10 presentaron diferencias en algunas propiedades físicas pero análogo comportamiento de equilibrio de sorción que pudo ser descrito adecuadamente por los modelos GAB y GABT, en base a los cuales se estimó un calor isostérico de sorción entre 1,36-10,72 kJ/mol.

REFERENCIAS

- ASAE. (2003). ASAE Standards. ASAE D245.5: Moisture relationships of plant-based agricultural products, ASABE, St. Joseph, MI.
- Bell, I.N., & Labuza, T.P. (2000). *Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use*. 2nd Edition. St. Paul, MN: AACC.
- Blanco-Valdes, Y., Durañona, H., & Acosta-Roca, R. (2016). Efecto de la temperatura y la humedad en la conservación de granos de maíz en silos metálicos refrigerados. *Cultivos Tropicales*, 37(4), 105-114. <https://www.redalyc.org/pdf/1932/193247419010.pdf>
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc*, 62(7), 1723-1732. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01864a025>
- Chayjan, R.A., & Esna-Ashari, M. (2010). Modeling of heat and entropy sorption of maize (cv. Sc704): neural network method. *Res Agric Engng*, 56(2), 69-76. DOI:10.17221/37/2009-RAE.
- Choque-Quispe, D., Ramos-Pacheco, B.S., Choque-Quispe, Y., Aguilar-Salazar, R.F., Mojo-Quisani, A., Calla-Florez, M.,... & Zamalloa-Puma, A. (2022). Storage conditions and adsorption thermodynamic properties for purple corn. *Foods*, 11(6), 828. <https://doi.org/10.3390/foods11060828>
- Costa, L.A.D., Souza, J.L.F.D., Huebner, R., Rodrigues Filho, F.A., Ferreira, A.G., & Azalim Júnior, F. (2022). Mathematical modeling for drying flint corn in a thin layer. *Pesqui Agropecu Bras*, 57, e02845. <https://doi.org/10.1590/S1678-3921.pab2022.v57.02845>
- FAO. (1993). *Manual de manejo poscosecha de granos a nivel rural*. Recuperado en 16/10/23 de <https://www.fao.org/4/x5027s/x5027S00.htm#Contents>
- Gaikwad, N.N. (2025). Cross-flow thin bed drying characteristics of maize (*Zea mays*) using continuous sample weight measurement. *Indian J Agric Sci*, 89(3), 458–62. <https://doi.org/10.56093/ijas.v89i3.87589>

- Gely, M.C., & Giner, S.A. (2000). Water-corn equilibrium: Temperature dependency of the GAB model parameters and calculation of the heat of sorption. *Dry Technol*, 18(7), 1449-1464. <https://doi.org/10.1080/07373930008917787>
- Gely, M.C., & Pagano, A.M. (2012). Moisture desorption isotherms and isosteric heat of sorption characteristics of malting barley (*Hordeum distichum* L.). *LAAR*, 42(3), 237-243. https://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0327-07932012000300004
- Martí Ribes, P. (2018). El maíz Flint y la obtención de productos de calidad diferenciada. En: *Manejo de maíz Flint*. Lucas Borrás (Ed.), Cap. 1, 7-11.
- McLaughlin, C.P., & Magee, T.R.A. (1998). The determination of sorption isotherm and isosteric heats of sorption for potatoes. *J Food Engng*, 35, 267-280. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00025-9)
- Mohsenin, N.N. (1986). *Physical Properties of Plant and Animal Materials*. USA, pp. 79-127. <https://doi.org/10.1002/food.19870310724>
- Quirijns, E.J., Van Boxtel, A.J., Van Loon, W.K., & Van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *J Sci Food Agric*, 85(11), 1805-1814. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2140>
- Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., & Debever, J. M. (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *J Food Engng*, 79(1), 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.040>
- Seguí, M., Demarchi, F.J., Bravo, D., Toro, I. Pasquali, R., Panetti, G., Saenz, E., & Gerde, J.A. (2023). Diferencias en rendimiento y calidad de grano en maíces templados de dureza contrastante. *Agromensajes FCA-UNR*, 67, 12-16. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/213379>
- Sun, D. (1998). Selection of EMC/ERH isotherm equations for shelled corn based on fitting to available data. *Dry Technol*, 16, 779-798. <https://doi.org/10.1080/07373939808917435>
- Tolaba, M.P., & Suárez, C. (1990). Desorption isotherms of shelled maize: whole, dehulled and hulls. *Int J Food Sci Tech*, 25(4), 435-441. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb01100.x>
- Vega, A., & Lemus, R. (2005). Importancia de las isotermas en los alimentos. *Indualimentos*, 8(35), 71-74. <https://www.scribd.com/document/771906009/INFORME-3-ALIMENTOS>

Los autores del trabajo autorizan a la Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología (UNICyT) a publicar este resumen en extenso en las Actas del Congreso IDI-UNICyT 2025 en Acceso Abierto (Open Access) en formato digital (PDF) e integrarlos en diversas plataformas online bajo la licencia CC: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

La Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología y los miembros del Comité Organizador del Congreso IDI-UNICyT 2025 no son responsables del contenido ni de las implicaciones de lo expresado en este artículo.