

Modelo para curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en semillas de interés agrícola

A. Socorro†, E. Hernández, S. Calderón y H. Penichet

Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical “Alejandro de Humboldt” (INIFAT), Cuba;
asocorro@inifat.co.cu (†Autor para la correspondencia)

Recibido el 1/6/2007. Aprobado en versión final el 27/09/2007.

Sumario. Se propone un modelo para representar el proceso de equilibrio hídrico de las semillas en el banco de germoplasma, a temperatura constante. El mismo refiere el comportamiento de los potenciales de agua de la semilla y del aire circundante y una ecuación para la actividad hídrica de la semilla respecto a su contenido de humedad. Se realizaron cálculos provenientes de la simulación del proceso de adsorción de la semilla, por medio de las ecuaciones del modelo y una computadora. Se obtiene una relación matemática entre la humedad de equilibrio de la semilla y la humedad relativa del aire exterior, la cual es comprobada experimentalmente en diez especies.

Abstract. A model to represent the seed water equilibrium process in the genebank to constant temperature is proposed. This model refers to the behaviour of the water potentials in seed and its surrounding air, using an equation for seed water activity with respect to seed water content. Mathematical calculations, from the sorption process simulation of the seed, were carried out through the model equations and a computer. A mathematical relationship, between the equilibrium moisture content of the seed and the relative humidity in the open air, is obtained and verified by experimental methods in ten plant species.

Palabras clave. Humedad 92.60.Jq y *92.60.jk, cinética en sistemas biológicos 82.39.–k, simulación y modelos en computación, 07.05.Tp.

1 Introducción

La humedad de equilibrio y la temperatura de las semillas que se almacenan en los bancos de germoplasma, son las magnitudes físicas que más influyen en la conservación de las mismas¹.

Para establecer una relación matemática entre estos dos factores abióticos y la longevidad de las semillas se han propuesto modelos dentro de los que figura el de Ellis y Robert (1980)², construido a partir de resultados experimentales para numerosas especies vegetales. De igual modo existen varias reglas de manejo de semillas en los bancos de germoplasma para su adecuado almacenamiento, como las de James o la de Harrington, las cuales ajustan los valores óptimos de humedad y temperatura para la conservación de los recursos fitogenéticos³.

En la práctica, para evaluar el contenido de humedad de las semillas en equilibrio “C*”, resulta necesario tomar y procesar muestras del material biológico (método gravimétrico), lo cual implica gastar parte de la colección almacenada. Aunque existen varios modelos que relacionan matemáticamente valores de C* respecto a la humedad relativa “HR”, no todos se ajustan de igual forma ni para todas las especies vegetales.

Por ello, este trabajo tiene como objetivo proponer un modelo teórico (ajustable a cultivares cubanos) acerca del proceso isotérmico de adsorción del vapor de agua por la semilla, así como la relación entre C* y HR dentro la cámara de almacenamiento. Esta relación representa una curva de calibración, que resulta útil desde el punto de vista práctico para el manejo del material biológico dentro del banco de germoplasma.

2 Presentación del modelo

2.1. Potencial de agua. De acuerdo con los principios de la Termodinámica Irreversible, el flujo de sustancias desde una región A hacia una región B depende de la afinidad o fuerza generalizada asociada a ese flujo, en ambas regiones. Cuando estas fuerzas son iguales, el flujo se hace cero y se llega a de cierto estado de “equilibrio”^{4,5}.

En la Fisiología Vegetal se emplea como afinidad la magnitud “Potencial de agua (Ψ)” que se define como la diferencia entre el potencial electroquímico del medio en cuestión y el potencial electroquímico del agua pura a esa misma presión y temperatura, dividido entre el volumen que ocupa un mol de agua pura “ V_{PMA} ”. Ψ es una función que posee unidades de presión y constituye la fuerza generalizada asociada al flujo de masa de agua entre los tejidos vegetales o entre un tejido y un medio no biológico adyacente a él. En el caso de la semilla y el medio exterior formado por el aire circundante, se puede expresar matemáticamente⁶:

$$\frac{dm}{dt} = L(\Psi_E - \Psi(t)) \quad (1)$$

donde L es el coeficiente fenológico que representa la permeabilidad de la testa al vapor de agua, t es el tiempo mientras que m es la masa de agua contenida dentro de la semilla. Ψ_E es el potencial de agua del medio exterior y $\Psi(t)$ es el potencial de agua de la semilla que comienza a variar desde $\Psi(t=0)$ a partir de que comienza a fluir el vapor de agua hacia la semilla. El potencial de agua podemos expresarlo según⁷:

$$\Psi = \frac{RT}{V_{PMA}} \ln(a) \quad (2)$$

R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta (considerada constante), mientras que “a” es una magnitud denominada “actividad hídrica” del medio. Para el caso del aire circundante “a” puede ser sustituida por la humedad relativa, en procesos de equilibrio isotérmico^{8,9}, de modo que:

$$\Psi_E = \frac{RT}{V_{PMA}} \ln(HR) \quad (3)$$

donde HR está expresada en valores de 0 a 1.

2.2. Ecuación para la actividad hídrica. Obtener una expresión matemática para la actividad hídrica de la semilla es una tarea muy compleja. En el proceso de adsorción inciden no solo los factores relacionados con el contenido de humedad sino otros como las fuerzas de capilaridad, tensión superficial y viscosidad de las capas de agua en fase líquida dentro de la semilla. Establecer una relación considerando cada uno de estos parámetros sería una tarea engorrosa.

Simplifiquemos el problema introduciendo a la función $f(a)=da/dC$, donde C es el contenido de humedad de la semilla cuando aún no ha llegado al equilibrio. Esta función f(a) es dos veces diferenciable en el intervalo $a \in]0,1[$, por lo que podemos desarrollarla por medio de una serie de potencias hasta segundo grado. Teniendo en

cuenta que da/dC solo se anula en los valores extremos de a, es decir, $a=0$ donde la semilla se encuentra completamente seca ($\Psi=-\infty$) y el caso $a=1$ que corresponde al agua pura ($\Psi=0$), el desarrollo en forma cuadrática se puede reducir a la forma:

$$f(a) = \frac{da}{dC} \cong -\lambda a(a-1) \quad (4)$$

donde λ es una constante que depende de las características de la semilla y varía con la temperatura y la especie vegetal. El signo negativo de (4) se debe a que con el incremento de C, la actividad hídrica aumenta, por lo que $f(a)>0$ para $0<a<1$. De la integración de (4) se tiene:

$$a = \frac{1}{1 + A \text{Exp}(-\lambda C)} \quad (5)$$

A es una constante de integración. La humedad de la semilla “C” se puede expresar a partir de la masa de agua contenida en la semilla y matemáticamente se puede definir como la diferencia de masa fresca (m_F) y la masa seca (m_S), dividido entre la masa fresca ($m_F=m+m_S$)¹⁰:

$$C = \frac{m_F - m_S}{m_F} = \frac{m}{m + m_S} \quad (6)$$

De (1), (2), (3), (5) y (6) se obtiene:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{RTL}{V_{PMA}} \ln \left[HR \left(1 + A \text{Exp} \left(-\lambda \frac{m}{m + m_S} \right) \right) \right] \quad (7)$$

Una vez obtenida la solución de (7), la relación $m=m(t)$ se sustituye en (6), lo que permite obtener a la función $C=C(t)$. Esta última representa la dependencia del contenido de humedad en la semilla respecto al tiempo, a partir de colocar a la misma en un medio con un potencial de agua mayor.

2.3. Isotermas de adsorción en el equilibrio. De acuerdo a las hipótesis formuladas, cuando ambos potenciales de agua alcanzan igual valor, se llega al estado de equilibrio donde $dm/dt=0$ y las actividades hídricas de ambos medios según (5) satisfacen la relación:

$$a^* = \frac{1}{1 + A \text{Exp}(-\lambda C^*)} = HR \quad (8)$$

Los coeficientes a^* y C^* representan la actividad hídrica y el contenido de humedad, respectivamente, cuando el sistema ha alcanzado el correspondiente equilibrio. Si consideramos la constante $A = \text{Exp}(\lambda C_{50})$ podemos reducir (8) a la forma:

$$C^* = C_{50} - \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{1}{HR} - 1 \right] \quad (9)$$

La constante C_{50} (incluida en lugar de la constante A) se interpreta como el valor de humedad de equilibrio de una determinada especie para cierto valor de temperatura, colocada en una atmósfera al 50% de humedad relativa ($HR=0.5$).

3 Materiales y Métodos

Resolver directamente la ecuación diferencial (7) para

obtener la solución $m=m(t)$ es una tarea muy compleja, debido a la presencia de 'm' dentro del logaritmo. Por tal razón se procedió a resolverla mediante el método de las diferencias finitas a través de una computadora, con intervalos de tiempo de 60 segundos. Los valores de las constantes que aparecen en dicha expresión, utilizados en la simulación, se exponen en la tabla I.

Tabla I		
Valores de las magnitudes que intervienen en la simulación para cada uno de los tres coeficientes fenológicos usados.		
Magnitud	Valor	Unidad*
Temperatura, T	300	Kelvin
Constante de los gases, R	8.31	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Volumen parcial molar del agua, V _{PMA}	18 · 10 ⁻⁶	m ³ ·mol ⁻¹
Masa seca de la semilla, m _s	4 · 10 ⁻⁵	Kg
Masa de agua inicial en la semilla, m(0)	8.16 · 10 ⁻⁷	Kg
Coficiente A	27.11	
Humedad relativa, HR	0.99 y 0.5	
Coficientes λ	50 y 35	
Coficiente C ₅₀ =(1/λ)·ln(A)	0.066 y 0.094	
Coef. fenológicos, L	1.0·10 ⁻¹⁷	m·s
	0.2·10 ⁻¹⁷	m·s
	0.1·10 ⁻¹⁷	m·s
*Sistema Internacional de Unidades		

A partir de los datos de la masa seca y la masa inicial de agua, se obtiene el valor inicial de humedad de la semilla (C₀=0.02). En este proceso, se plotearon cuatro paquetes de curvas con dos valores de λ para dos valores de humedad relativa del aire exterior: HR=0.99 (99%) y HR=0.50 (50%) y en cada paquete de curvas se utilizaron tres valores del coeficiente L. En total se procesaron 10 000 valores, desde t=0 hasta un máximo de aproximadamente 7 días.

Para validar la expresión (9) se procedió para obtener los valores del contenido de humedad de equilibrio C*, respecto a los valores de la humedad relativa del aire circundante a la semilla, en las siguientes especies: acelga *Beta vulgaris* L. cv: PK-7; berenjena *Solanum melongena* L. cv: FHB-1; berza *Brassica oleracea* L. cv: Georgia L-9; cebolla *Allium cepa* L. cv: Caribe-71; col China *Brassica pekinensis* Lour. cv: V-6; eneldo *Anethum graveolens* L. cv: Griboski; lechuga *Lactuca sativa* L. cv: GR-30; pimiento *Capsicum annum* L. cv: Chay L-3; tomate *Lycopersicum esculentum* Mill. cv: Cambell 28-V; zanahoria *Daucus carota* L. cv: P-29.

La humedad relativa en la atmósfera interior de la campana estuvo controlada a los valores de 0, 13, 33, 54, 64, 77, 87 y 100% mediante el empleo de soluciones saturadas de sales colocadas en su interior¹¹ y un higrómetro de 1% de error. La temperatura ambiente se man-

tuvo en el rango 26-28°C hasta que las semillas alcanzaron el estado de equilibrio. Los valores de humedad de semillas en todos los casos fueron obtenidos por el método convencional expresado en la ecuación (6)¹⁰, luego de que estas alcanzaran el correspondiente equilibrio.

4 Resultados y Discusión

La figura 1 muestra como varía el valor del contenido de humedad de la semilla "C" (expresada en porcentaje), respecto al tiempo, de acuerdo a la simulación de la solución de (7) por diferencias finitas.

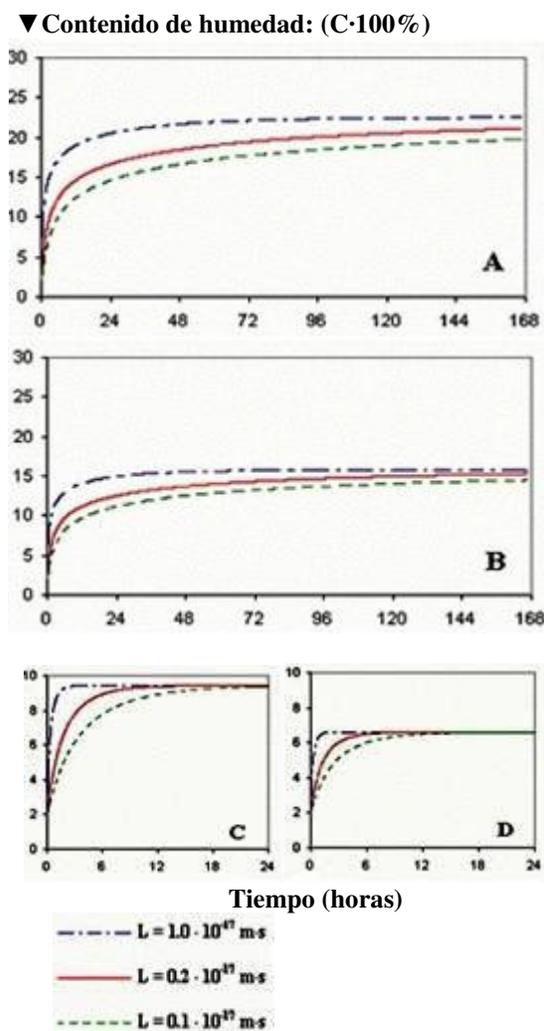


Figura 1. Curvas teóricas del contenido de humedad obtenidas por simulación de la solución de la ecuación (7) mediante diferencias finitas, para tres valores del coeficiente fenológico L (0.1·10⁻¹⁷, 0.2·10⁻¹⁷, 1.0·10⁻¹⁷ m·s). En cada caso el valor de la humedad de equilibrio se calcula por (9) y se expresa en porcentaje (C*·100). A: HR=0.99, λ=35, C*=0.226. B: HR=0.99, λ=50, C*=0.158. C: HR=0.5, λ=35, C*=0.094. D: HR=0.5, λ=50, C*=0.066. En todos los casos se observa como las curvas convergen hacia el valor de la humedad de equilibrio C*.

Se observa que mientras más permeable es la testa (mayor valor de L), la curva se aproxima con mayor rapidez hacia el valor de humedad de equilibrio. Es decir, el coeficiente fenológico, al igual que la temperatura, interviene en la velocidad de aproximación hacia C*. Este último valor depende de los coeficientes C₅₀, λ y HR (ecuación 9) y por tanto influyen en el comportamiento de la curva. En la figura 1 se puede apreciar como en los 4 casos el valor del contenido de humedad de equilibrio coincide con el límite para t→∞.

Tabla II

Coefficientes obtenidos en el ajuste matemático realizado por la ecuación (9), para cada una de las especies vegetales utilizadas. El análisis de regresión lineal se realizó por medio de la transformada logarítmica de (9). De la pendiente e intercepto se obtienen λ y C₅₀ respectivamente mientras que el ajuste ofrece los valores de R².

Especie	R ²	λ	C ₅₀
Acelga	0.9585	42.55	0.0640
Berenjena	0.9464	55.87	0.0983
Berza	0.9931	49.75	0.0655
Cebolla	0.9220	45.25	0.0949
Col China	0.8875	39.22	0.0791
Eneldo	0.9579	36.50	0.0882
Lechuga	0.9345	37.31	0.0675
Pimiento	0.9685	36.23	0.0858
Tomate	0.8936	38.02	0.0741
Zanahoria	0.9424	47.85	0.0779

El comportamiento de las curvas de la figura 1 es muy similar a la expresión establecida para este tipo de proceso:

$$C(t) = C^* - [C^* - C_0]e^{-kt} \quad (10)$$

La cual es obtenida al integrar la ecuación de cinética de adsorción¹². C₀ es el contenido inicial de humedad, mientras que k es una constante que refleja la permeabilidad de la testa al flujo de vapor de agua, por lo que es un coeficiente muy vinculado a L. Experimentalmente se ha podido constatar que las semillas de tomate (*Lycopersicon esculentum* L. cv: Cambell 28V), Fruta Bomba (*Carica papaya* L. cv: Maradol) y Girasol (*Helianthus annuus* L. cv: Caburé), así como otras especies vegetales¹³, a valores de temperatura ambiental (T=300 K), se ajustan con suficiente aproximación no solo a la ecuación establecida (10), sino también a las curvas de la figura 1 obtenidas a través del modelo, para valores de L cercanos a los empleados en la simulación.

En la figura 2 se muestran las curvas teóricas (ecuación 9) en conjunto con los datos experimentales, lo cual refleja el comportamiento de las isothermas de adsorción para cada cultivo y donde existe una estrecha dependencia entre la humedad de equilibrio C* y la humedad relativa. El trazo de las curvas teóricas, te-

niendo en cuenta los coeficientes obtenidos por ajuste, mostrados en la tabla II, reflejan que se corresponden en gran medida con los valores experimentales.

▼ **Contenido de humedad de equilibrio (C*·100%)**

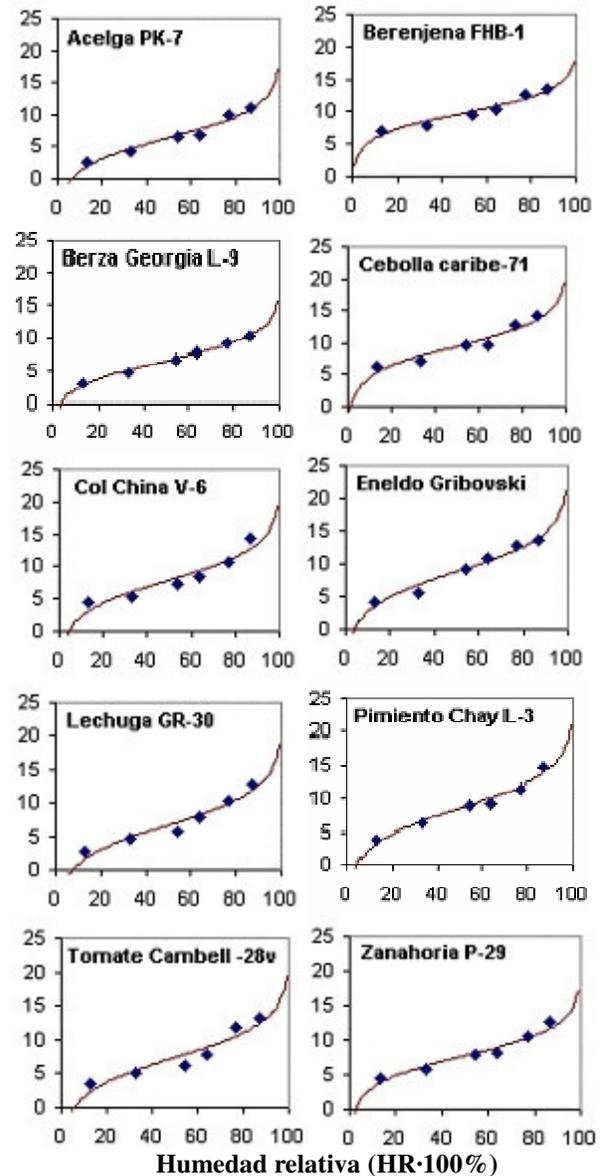


Figura 2. Comportamiento de la humedad de equilibrio C* (expresada en porcentaje “C*·100”) respecto a la humedad relativa del aire circundante (expresada en porcentaje “HR·100”), en diez especies vegetales. Los puntos representan los valores experimentales mientras que las curvas se obtienen a través de la ecuación (9) cuyos parámetros λ y C₅₀ se muestran en la tabla II.

La diferencia entre los valores de C* y HR obliga a conocer los parámetros de la ecuación (9) para cada especie vegetal, lo cual representa una herramienta de calibración a tener en cuenta durante el almacenamiento de las semillas. La secuencia de puntos en la figura 2,

muestra en cada especie como las semillas alcanzan el equilibrio muy por debajo del valor de HR.

Walters *et al* han obtenido experimentalmente curvas isotérmicas de $C^*=C^*(HR)$ en lechuga⁸, para varios valores de temperatura, donde comprobó que las semillas se equilibran a un contenido de humedad aproximadamente cuatro veces menor que la humedad exterior, mientras que otras especies oleaginosas como maní y el ajonjolí, se equilibran con valores aún mucho menores¹⁴. En el caso del contenido de grasa en las semillas (CGS) se ha comprobado que aquellas semillas con una mayor concentración de lípidos tienden a mostrar valores de humedad de equilibrio menores respecto a otras especies, para un mismo valor de humedad relativa. Los lípidos son sustancias hidrofóbicas que pueden favorecer una disminución de la adsorción de agua por parte de la semilla.

Por ejemplo en la zanahoria con un valor de CGS del 13%¹⁵, el valor de C_{50} obtenido es de 0.0779, el cual queda por encima del $C_{50}=0.0675$ que se obtuvo para la lechuga, el cual posee un valor de CGS de 37%¹⁶. En general podemos plantear que mediante el empleo de semillas de especies oleaginosas, cuyos valores de CGS sea superior al 60%, la curva de C_{50} respecto al contenido CGS deba describir un comportamiento lineal descendente, similar al obtenido en trabajos anteriores^{14,17}.

Las diferencias entre los valores de humedad de equilibrio y la humedad relativa no solo se deben a las características de los medios y a su contenido de lípidos, sino también a las propiedades físicas del agua presente en ellos. En el caso el aire circundante, el agua se encuentra en forma de vapor, las moléculas poseen una mayor movilidad y tienden a poseer un mayor espacio molecular entre ellas. En el caso de los tejidos de la semilla, el agua se presenta en forma líquida describiendo una formación de múltiples capas de agua.

El trazo de las curvas la figura 2, a través de la ecuación (9), muestra claramente las tres zonas de las isoterms de adsorción¹⁸. La zona I (curva convexa) describe las interacciones fuertes entre las moléculas de agua y las macromoléculas biológicas. Al obtener la segunda derivada de C^* respecto a HR en la ecuación (9), se obtiene el punto de inflexión que teóricamente para todas las curvas debe ser $HR^{inf}=0.5$, cerca del cual se ubica la zona II donde existe un límite para estas interacciones. Luego en la zona III (curva cóncava) tiene lugar en la semilla la aparición del “agua libre”, y el sistema se encuentra en condiciones de retener un mayor número de moléculas de agua ante incrementos de la humedad relativa del aire exterior. Estas curvas obtenidas experimentalmente mediante el ajuste de (9), poseen una aplicación práctica para llevar los valores de contenido de humedad de semilla en los cultivares estudiados, a los valores de humedad que se deseen sin la aplicación del método gravimétrico.

A pesar de que se han formulado otras expresiones matemáticas que relacionan la humedad de equilibrio respecto a la humedad relativa del aire exterior^{19,20}, la expresión (9) es una ecuación relativamente mas sencilla

ya y puede representar en gran medida el proceso de adsorción dada por la dependencia $C^*=C^*(HR)$ (con un alto coeficiente de determinación, todos por encima de 0.88). Aunque existen otras especies, cuyos valores se aproximan a la ecuación de D’Arcy-Watt con mayor precisión², la ecuación (9) resulta válida no solo para las especies estudiadas experimentalmente, sino también para diferentes variedades de soya (*Glycine Max Merr(L)*).

Otras expresiones como la ecuación de Henderson modificada o la de Chung-Pfost, poseen a la temperatura de forma explícita²⁰. En el caso de (9), esta magnitud se encuentra implícitamente representada dentro de λ y C_{50} , por lo que el modelo debe avanzar en el establecimiento de la dependencia de estos coeficientes respecto a T.

Debemos tener en cuenta además que estos resultados serían válidos para el almacenamiento de semillas dentro del banco de germoplasma a espacio abierto, es decir sin el empleo de nylon, pomos de vidrio u otro envase.

5 Conclusiones

Se ha introducido un modelo matemático que propone una ecuación diferencial para el cálculo del proceso dinámico de adsorción isotérmica del agua por la semilla, desde la atmósfera adyacente a la misma con un mayor potencial de agua. La solución de esta ecuación por vía computarizada en diferencias finitas y de forma recurrente, muestra un resultado que se aproxima a la realidad experimental. Del propio modelo se deriva una ecuación que relaciona las humedades de la semilla y de la atmósfera circundante cuando el sistema ha llegado a alcanzar el equilibrio, la cual mediante sus propios parámetros, puede caracterizar la susceptibilidad de cada cultivar a retener las moléculas de agua dentro de sus semillas, en equilibrio con la humedad relativa exterior.

Agradecimientos

Los autores agradecen las Dras. Margarita Alfonso y Rosa Orellana por la revisión del manuscrito original, así como a la MSc. Maydelín Dorado por sus valiosas sugerencias.

Referencias

1. G.F. Chappell, D.A. Herbert, and S. McNeill, in Cooperative Extension Agronomy Handbook Part V. Seeds and Stored Grains. Virginia, pp. 59-68 (2001).
2. F.R. Hay, A. Mead, K. Manger and F.J. Wilson. J. of Experimental Botany. 54(384), pp. 993-1011 (2003).
3. L. Schmidt. Seed Storage. Extract from “Guide to Handling of Tropical and Subtropical Forest Seed”. Cap. 8. www.dfsc.dk. (2000).
4. D. Jou y E. J. Llebot, in Introducción a la termodinámica de los procesos biológicos. Labor Universitaria. Barcelona. 164 pp. (1989).

5. S. R. De Groot, in *Termodinámica de los procesos irreversibles*. Alambra S.A. Madrid – Buenos Aires - México. 268 pp. (1968).
6. M. Schopfer, in *Plant Physiology*. Springer. Berlin Heidelberg. 652 pp. (1995).
7. J. Barceló, N. Rodrigo, B. Sabarter y R. Sánchez, *Fisiología Vegetal*. Ediciones Pirámide.S.A. Madrid. 662 pp (1992).
8. C. Walters, N. Kameswara and H. Xiaorong. *Seed Science Research* 8(1), pp. 12-22 (1998).
9. W. Q. Sun. *Plant Physiology* 124(4), pp 1203-1215 (2000).
10. R.H. Ellis, T.D. Hong and E.H. Roberts, in *Handbook of seed technology for genebanks*. International Board for Plant Genetic Resources. 1-Principles and Methodology. Rome. 667 pp (1985).
11. M. Fischler. *Bean germoplasm conservation based on seed drying with silicageland low moisture storage*. Occasional Publications Series (10). 31 pp. (1993).
12. G. Klaassen, in *12th Seed drying*. International course on seed production and seed technology. International Agricultural Centre. Wageningen, Netherlands. (1999).
13. Vertucci, C. W. y E. E. Roos. *Seed Science Research* 3(2), 201-213 (1993).
14. W. Walters and L.M. Hill. *Seed Science Research* 8(1), pp 69-73 (1998).
15. G.S. Jamieson, in *Vegetable fats and oil*. Reinhold Publishing Corporation. New York 508 pp. (1943)
16. C.W. Vertucci and E.E. Roos. *Plant Physiology* 94(3), pp. 1019-1023 (1990).
17. R.H. Ellis, T.D. Hond and E.H. Roberts. *Annals of Botany* 76, pp. 521-534 (1995).
18. F.J. Sundstrom. *Seed Science & Technology* 18(1), pp. 179-185 (1990).
19. B.S. Tiwari and S.N. Tripathi. *Indian Journal of Biochemistry and Biophysics* 35(1), pp. 52-61 (1998).
20. O. Resende, P.C. Correa, A.L. Duarte, y R. Martins. *Revista Brasileira de Almacenamiento*. 31(1), pp. 86-94 (2006).