

## Isoterma de adsorción de moléculas de agua en hojas secas de

### *Justicia pectoralis* Jacq. (tilo)

Adsorption isotherm of water molecules in dry leaves of *Justicia*

*Pectoralis* Jacq. (linden)

Yaisely Orquídea Hernández Fernández<sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4941-539X>

Alfredo Socorro García<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6495-6920>

Michely Vega León<sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0001-9174-0829>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical “Alejandro de Humboldt” (INIFAT). Habana, Cuba.

\*Autor para la correspondencia: [quimicapost@inifat.co.cu](mailto:quimicapost@inifat.co.cu)

## RESUMEN

**Introducción:** Las moléculas de agua en los materiales vegetales se mantienen unidas a través de fuerzas de atracción o se encuentran fuertemente ligadas a una sustancia adsorbente. Debido a ello, el término adsorción se utiliza para denotar la interacción agua-adsorbente. El tilo es una especie vegetal de la familia *Acanthaceae* y para su secado no siempre se tiene en cuenta el conocimiento de los procesos de sorción de esta especie. Por tanto, describir la isoterma de equilibrio de esta planta es de suma importancia para predecir su vida útil.

**Objetivo:** Determinar la isoterma de adsorción de moléculas de agua en las hojas de *Justicia pectoralis* Jacq. (tilo).

**Métodos:** Para obtener la isoterma se empleó la técnica analítica de equilibrio higroscópico a una temperatura de  $27 \pm 2$  °C. Los valores experimentales se ajustaron mediante las ecuaciones de: GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer), BET (Brunauer, Emmett y Teller), Henderson, Smith, DAW (D'Arcy-Watt), Halsey, Peleg y Caurie y se clasificó la curva obtenida.

**Conclusiones:** El modelo que mejor ajusta los valores de contenido de humedad de equilibrio es el de GAB, el cual describe el comportamiento sigmoideal de la isoterma y la clasifica como de Tipo III. Se demuestra que las hojas de tilo secas presentan pocos puntos de adsorción con enlaces relativamente fuertes, por lo que el proceso de extracción de humedad durante el secado puede realizarse en poco tiempo. Los resultados indican que para almacenarse de forma segura en las condiciones climáticas de Cuba el material vegetal se debe secar hasta humedades entre 5 y 8 %.

**Palabras clave:** *Acanthaceae*; adsorción; isoterma; modelos teóricos; tilo.

## ABSTRACT

**Introduction:** Water molecules in plant materials are held together through attractive forces or are strongly bound to an adsorbent substance. Because of this, the term adsorption is used to denote the water-adsorbent interaction. Linden is a plant species of the *Acanthaceae* family and for its drying the knowledge of the sorption processes of this species is not always taken into account. Therefore, describing the equilibrium isotherm of this plant is of paramount importance in predicting its shelf life.

**Objective:** To determine the adsorption isotherm of water molecules in the leaves of *Justice pectoralis* Jacq. (linden).

**Methods:** To obtain the isotherm, the analytical technique of hygroscopic equilibrium was used at a temperature of  $27\pm 2$  °C. The experimental values were adjusted using the equations of GAB (Guggenheim, Anderson and Boer), BET (Brunauer, Emmett and Teller), Henderson, Smith, DAW (D'Arcy-Watt), Halsey, Peleg and Caurie and the curve obtained was classified.

**Conclusions:** The model that best adjusts the equilibrium moisture content values is that of GAB, which describes the sigmoid behavior of the isotherm and classifies it as Type III. It is shown that dried linden leaves have few adsorption points with relatively strong bonds, so the process of moisture extraction during drying can be carried out in a short time. The results indicate that to be stored safely in the climatic conditions of Cuba, plant material must be dried to humidity between 5 and 8%.

**Keywords:** *Acanthaceae*; adsorption; isotherm; theoretical models; linden.

Recibido: 23/05/2021

Aceptado: 08/02/2022

## Introducción

En los tejidos vegetales el agua no se encuentra distribuida de forma uniforme, por lo que se crean zonas microscópicas en la cual ésta no tiene las mismas condiciones en todos los puntos. De aquí los conceptos de agua libre y agua ligada.<sup>(1)</sup> El agua libre puede ser extraída con facilidad, sin embargo, el agua ligada puede llegar a formar sitios de adsorción con enlaces relativamente fuertes que dificultan su extracción.

En un sistema biológico en equilibrio con sus alrededores a determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa la comprensión de las propiedades termodinámicas del agua permite obtener información relacionada con la afinidad del material con este líquido, la espontaneidad de los procesos de adsorción-desorción y definir el concepto de orden y desorden entre el agua, el producto y el sistema.<sup>(2)</sup>

La determinación de la actividad del agua ( $a_w$ ) en función de la humedad equilibrio ( $X_e$ ) es de gran importancia para la conservación de productos secos bajo determinadas condiciones. Estas propiedades pueden ser estudiadas a partir de las isotermas de adsorción y desorción sobre la cual influyen estos dos factores, además de la humedad relativa y la temperatura.<sup>(3)</sup>

En el caso del secado es determinante saber el contenido de humedad de equilibrio del material ya que indica el contenido mínimo de humedad que puede alcanzar éste bajo distintas condiciones del agente secante.<sup>(4)</sup> La importancia de conocer el proceso de adsorción de moléculas de agua para la ciencia farmacéutica se basa en la capacidad para predecir cambios potenciales en la estabilidad de la droga seca, a la vez que es útil para seleccionar envases y prever la máxima humedad permitida durante el almacenamiento de la planta seca.

El tilo es una especie vegetal de la familia Acanthaceae, nativa de los trópicos de América y es utilizada por la medicina tradicional ya que tiene efectos antiinflamatorios y relajantes.<sup>(5)</sup> Para el secado de esta planta muchas veces no se tiene en cuenta el conocimiento de la actividad del agua y su relación con la humedad de

equilibrio. Por tanto, la obtención y modelación de la isoterma de equilibrio de esta especie es de suma importancia para predecir su vida útil, así como las condiciones óptimas de secado y almacenamiento.

Por ende, el objetivo de este trabajo consistió en determinar la isoterma de adsorción de moléculas de agua en las hojas de *Justicia pectoralis* J. (tilo) seco, lo cual permitirá aportar criterios para su secado y almacenamiento.

## Métodos

Los experimentos se realizaron en el Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical “Alejandro de Humboldt” (INIFAT), ubicado en Santiago de las Vegas, La Habana, Cuba.

### Preparación del material vegetal

Inicialmente se estableció una parcela experimental en condiciones de cielo abierto, con dimensiones de 8 x 6 m en áreas del INIFAT. En la misma se conformaron surcos de 7 m de largo en los que se plantaron propágulos de *Justicia pectoralis* J. var. *pectoralis* (tilo) a una distancia de 0,8 m de camellón y 0,1 m de narigón. La siembra y las atenciones culturales se efectuaron según las orientaciones del Manual de cultivo.<sup>(6)</sup>

La cosecha se realizó de forma manual a los cuatro meses de establecido el cultivo y fueron deshidratadas en un secador solar. Posteriormente, se molinaron en un molino de cuchillas de laboratorio y se tamizaron a través de un tamiz con una malla de salida de 1 mm de abertura. El contenido de humedad se determinó por triplicado, según el método gravimétrico y para ello se utilizó una balanza analítica de marca OHAUS Explorer con una precisión de 0,0001 g y una estufa de marca MEMMERR.

### Determinación de la isoterma de adsorción

En la determinación de la isoterma de adsorción se utilizó la técnica analítica de equilibrio higroscópico. En el análisis se colocaron diez gramos de hojas secas de *Justicia pectoralis* var. *pectoralis* (tilo) por triplicado en desecadoras con diferentes

soluciones salinas saturadas a la temperatura ambiental ( $27 \pm 2$  °C) hasta alcanzar el equilibrio.

Las soluciones salinas utilizadas fueron cloruro de litio, acetato de potasio, cloruro de magnesio, carbonato de potasio, dicromato de sodio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, sulfato de potasio y agua, en un rango de actividad de agua comprendido entre 0,112-1,00 en orden creciente. Se determinó el peso de la muestra diariamente hasta que se obtuvo un peso constante y posteriormente se calcularon los contenidos de humedad mediante el método A.O.A.C. n° 934.06.<sup>(7)</sup>

Los datos experimentales de equilibrio se ajustaron mediante las ecuaciones presentes en la tabla 1.

**Tabla 1** - Modelos matemáticos aplicados a las isothermas de adsorción<sup>(4)</sup>

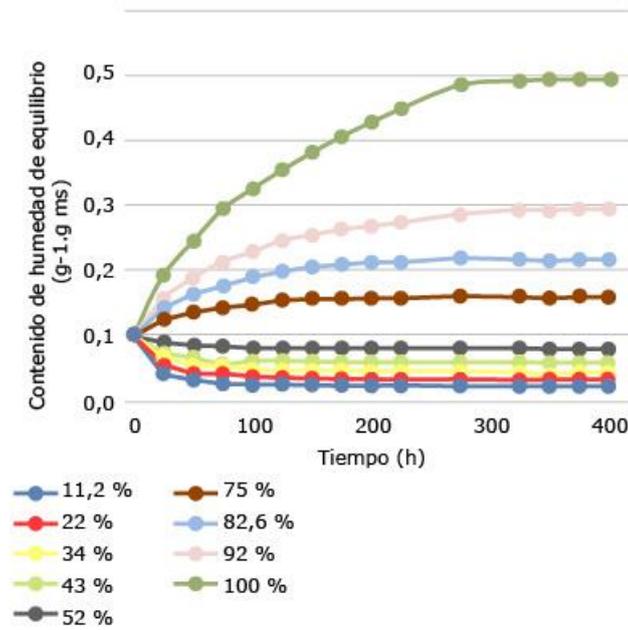
| Ecuación  | Modelo    | Ecuación |
|---|-----------|----------|
| $X_e = \left(\frac{-A}{\ln a_w}\right)^{\frac{1}{B}}$                   | Halsey    | 1        |
| $X_e = \frac{a_w X_m C}{(1 - a_w)(1 + a_w(C - 1))}$                     | BET       | 2        |
| $X_e = \frac{a_w K C X_m}{(1 - K a_w)((1 - K a_w) + C K a_w)}$          | GAB       | 3        |
| $X_e = \left(\frac{\ln(1 - a_w)}{-a}\right)^{\frac{1}{B}}$              | Henderson | 4        |
| $X_e = e^{\left[(a_w) \ln(V) - \left[\frac{1}{4.5 X_s}\right]\right]}$  | Caurie    | 5        |
| $X_e = K_1 * a_w^{n_1} + K_2 * a_w^{n_2}$                               | Peleg     | 6        |
| $X_e = a - b(\ln(1 - a_w))$   | Smith     | 7        |
| $X_e = \frac{K K' a_w}{1 + K a_w} + c a_w + \frac{k k' a_w}{1 - k a_w}$ | DAW       | 8        |

$X_e$ : contenido de humedad en equilibrio ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  ms);  $a_w$ : actividad de agua;  $X_m$ : contenido de humedad de la monocapa ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ms);  $X_s$ : constante de seguridad ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ms); a, b,  $n_1$ ,  $n_2$ , A, B, C, c, V, K,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K'$ , k,  $k'$ : constantes características del producto y relacionadas con el calor de adsorción.

La calidad del ajuste se evaluó a partir del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) y el porcentaje de error medio relativo (% E). La isoterma obtenida se clasificó de acuerdo a su forma y niveles de adsorción según los cinco tipos propuestos por Brunauer.<sup>(8)</sup>

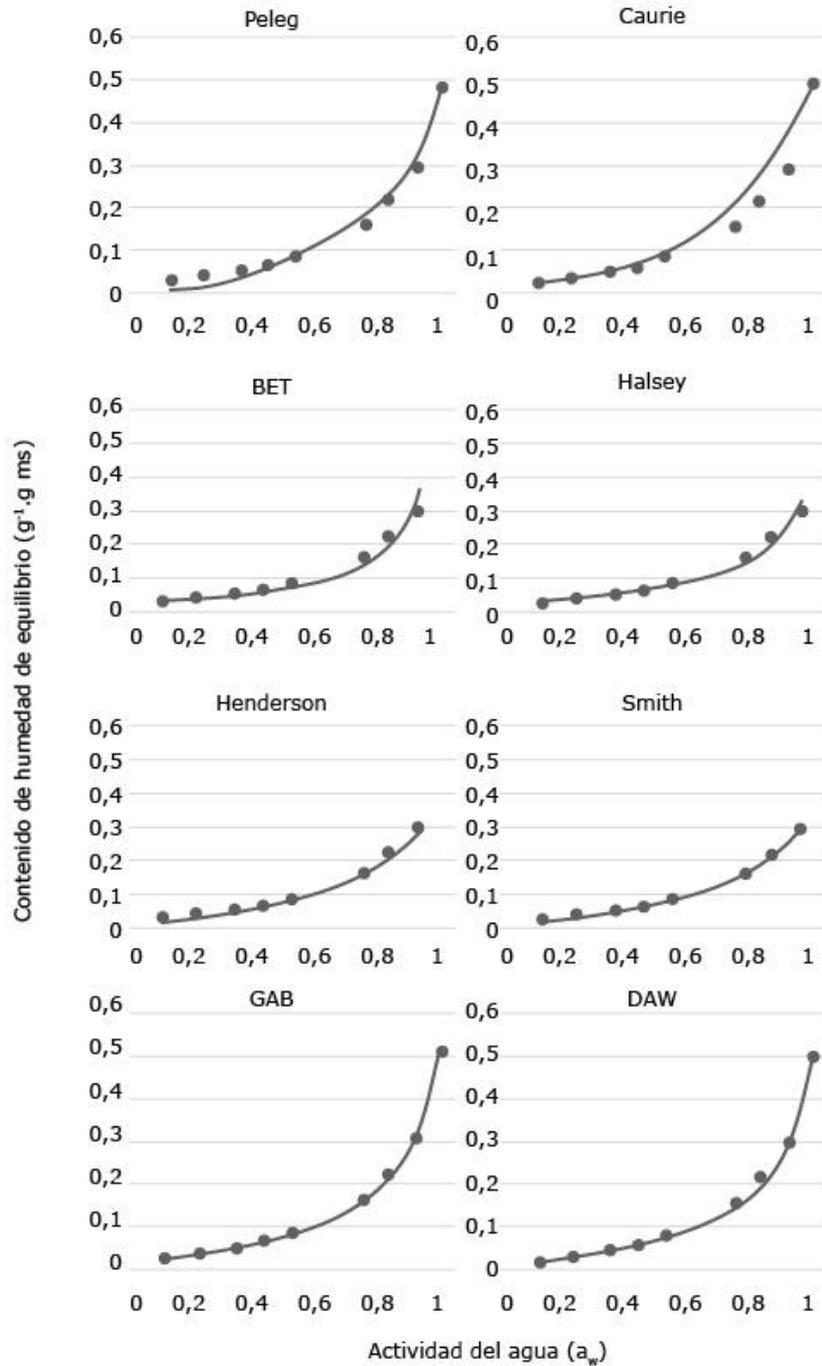
## Resultados

La humedad inicial de la muestra fue  $0,1035 \pm 0,001 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ms}$  y la condición de equilibrio para todos los ambientes se alcanzó a las 312 h de iniciado el experimento (Fig 1).



**Fig 1** - Variación de humedad de equilibrio en el tiempo para diferentes valores de humedad relativa.

La figura 2 muestra los datos experimentales ajustados a los diferentes modelos.



**Fig. 2 - Ajustes de los modelos.**

El modelo de mejor ajuste fue el de GAB (tabla 2). La curva seleccionada tiene una forma sigmoideal y se clasifica como de Tipo III.

**Tabla 2** - Ajuste matemático de los datos experimentales del equilibrio higroscópico

| Modelos   | Parámetros   | R <sup>2</sup> | %E    |
|-----------|--|----------------|-------|
| Peleg     | $K_1 = 0,35; n_1 = 2,15; K_2 = 0,15; n_2 = 30$       | 0,99           | 24,98 |
| Caurie    | $V = 29; X_S = 0,054$                                | 0,93           | 17,26 |
| Halsey    | $a = 0,015; b = 1,502$                               | 0,96           | 16,55 |
| BET       | $C = 1,24; X_m = 0,024$                              | 0,90           | 12,28 |
| Henderson | $a = 8,5; b = 1$                                     | 0,99           | 10,70 |
| Smith     | $a = 5,06 \cdot 10^{-3}; b = 0,116$                  | 0,99           | 9,37  |
| DAW       | $K = 12; K' = 0,028; c = 0,05; k = 0,92; k' = 0,038$ | 0,99           | 8,65  |
| GAB       | $K = 0,90; C = 4,50; X_m = 0,054$                    | 0,99           | 7,19  |

## Discusión

Las hojas de tilo expuestas a actividades de agua menor a 0,5 cedieron humedad al medio hasta equilibrarse en un corto periodo de tiempo. Esto se debe a que presentaron una mayor presión de vapor que la solución salina a la que se expuso.

En cambio, a partir de 0,5 de actividad de agua, la pendiente de la curva se incrementó con el correspondiente aumento de la humedad de equilibrio.<sup>(9,10)</sup> Este comportamiento está determinado por el aumento de la presión de vapor de agua en el aire en comparación con la superficie de la hoja.<sup>(11)</sup> En esas condiciones las hojas de tilo presentaron un menor número de moléculas de agua en relación al aire, lo cual propició la adsorción de moléculas de agua y el incremento de la humedad de equilibrio.

Durante el proceso de adsorción que ocurre para actividades de agua por encima de 0,5 generaron contenidos de humedad que comprometen la calidad. Esto se debe a que el contenido de humedad en el material para esas condiciones es superior al 0,1 g.g<sup>-1</sup> ms, por lo que se favorece el ataque de hongos y bacterias.<sup>(12)</sup> De ahí que secar por debajo del contenido de humedad de equilibrio de la planta sea una opción muy factible si se va almacenar en las condiciones ambientales de Cuba.

La curva de Tipo III es conocida como la isoterma de Flory-Huggins y coincide con la reportada para *Origanum mejorana* L. (orégano).<sup>(8)</sup> Esta es una característica de las interacciones adsorbato-adsorbente débiles y se asocia a una probable fuerza de adsorción pequeña en la monocapa.<sup>(1)</sup> Por otro lado, interacciones débiles generan

altas  $a_w$  e indican gran potencialidad de inestabilidad del material fundamentalmente durante el almacenamiento.

En las especies *Stevia rebaudiana* Bertoni (stevia) y *Mentha spicata* L. (yerbabuena) se reportan isotermas de Tipo II, por lo que las diferencias pueden deberse al rango de temperatura de trabajo empleado por el autor (20 °C, 40 °C y 60 °C).<sup>(13)</sup> La temperatura es un parámetro que interviene en la reducción de la higroscopicidad del producto debido a modificaciones estructurales, físicas y texturales. Es por ello que pueden las isotermas cambiar la forma de sigmoideal a parabólica, lo que implica que la curva de tipo III pase a ser de tipo II según la clasificación de Brunauer.<sup>(2)</sup>

El coeficiente ( $K'$ ) del modelo de DAW está relacionado con el número de sitios de adsorción de agua ligada. lo que representa que este material presenta pocos puntos de adsorción con enlaces relativamente fuertes. En la práctica esto implica que el proceso de extracción de humedad puede realizarse en poco tiempo pero debe tenerse en cuenta que el gradiente térmico al cual se exponga el material vegetal conserve los metabolitos secundarios que le confieren las propiedades medicinales.

El bajo valor obtenido en ( $K$ ) en el modelo de DAW corrobora lo antes planteado. Este parámetro está asociado con la intensidad de la atracción de las moléculas ligadas, por lo que bajos valores en este coeficiente infieren que la mayor cantidad de agua presente en las hojas de tilo seco sea agua libre.

Por otra parte, el modelo de Peleg permite deducir el mecanismo de adsorción de vapor de agua. El primer término de la ecuación representa la cantidad de agua unida a los sitios de adsorción de sólidos no solubles y se relaciona con la contribución de la adsorción superficial del total de agua unida al sustrato. El segundo término representa la cantidad de agua en solución acuosa compleja y se relaciona con la adsorción interna.<sup>(14)</sup>

De acuerdo a lo antes planteado, la ganancia de agua en las hojas de tilo seco está gobernada principalmente por la adsorción superficial en el adsorbente, lo cual es típico de productos ricos en componentes solubles. Esto indica que este material presenta una alta velocidad inicial de adsorción de agua y una alta capacidad de adsorción, resultados coincidentes con los reportados en otros estudios.<sup>(14)</sup>

Otro de los modelos que aporta información relevante es el de Halsey. Este considera la condensación de las multicapas, donde el parámetro B caracteriza el tipo de interacción entre el vapor y el material.

El valor de B obtenido es pequeño en comparación con otras especies estudiadas como el jengibre.<sup>(15)</sup> Este parámetro indicó que las fuerzas de atracción predominantes son las de Van der Waals, lo que demuestra que en la composición química del tilo seco los enlaces mayoritarios son débiles y son capaces de llegar a grandes distancias de la superficie de la hoja.<sup>(16)</sup>

El contenido de humedad de seguridad ( $X_S$ ) a partir de Caurie indicó la humedad con la cual se lograría la máxima estabilidad durante la vida de anaquel. Por otro lado, el contenido de humedad en la capa monomolecular ( $X_m$ ) obtenido por GAB representó la disponibilidad de sitios activos para la sorción de agua en el material y se considera como el valor en el cual la planta es más estable.<sup>(17)</sup>

Las diferencias con los valores obtenidos en diferentes trabajos como los reportados para *Cassia alata* L. se atribuyen a la variación en la composición de la materia prima, principalmente el contenido de azúcares.<sup>(18)</sup> A partir de estos modelos (GAB y Caurie) y el contenido de humedad para 0,5 de actividad de agua se establece el rango de humedad que determinan las condiciones para el almacenamiento seguro del tilo seco.

El modelo de GAB también facilitó el conocimiento de las interacciones entre las moléculas del agua de la multicapa con el adsorbente a través del parámetro K. Su valor tiende a estar entre el de la energía de las moléculas en la monocapa y el del agua líquida.<sup>(9,15)</sup> En este estudio el valor de K difiere de uno, lo cual indicó que las multicapas no tienen propiedades de agua líquida y el comportamiento de sorción no puede ser modelado por la ecuación de BET.

Los resultados de este trabajo abren una línea de investigación que aporta datos importantes para conocer como ocurren los procesos de sorción en las hojas de tilo.

A modo de conclusión se pudiera afirmar que el modelo que mejor ajusta los valores de contenido de humedad de equilibrio es el de GAB, el cual describe el comportamiento sigmoideal de la isoterma y la clasifica como de Tipo III. El tilo presenta pocos puntos de adsorción con enlaces relativamente fuertes, por lo que el

proceso de extracción de humedad de las hojas puede realizarse en poco tiempo. El material vegetal se debe secar hasta humedades entre 5 y 8 % para almacenar de forma segura en las condiciones climáticas de Cuba.

### Agradecimientos

Se le agradece de forma muy especial a la MSc. Susana Francisca Calderón Piñar por el asesoramiento y conducción en la técnica analítica de equilibrio higroscópico empleada en el estudio. A pesar de su desaparición física su contribución científica fue imprescindible para lograr este aporte a la investigación.

### Referencias bibliográficas

1. Guzmán JC y Zapata JE. Propiedades termodinámicas e isothermas de sorción de sales con interés alimentario. Información Tecnológica. 2018;29(3):105-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642018000300105>
2. Hernández YO. Tecnología de secado solar del tilo (*Justicia pectoralis* J. var. *pectoralis*) para la agricultura urbana cubana [Tesis de Maestría] La Habana: Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical “Alejandro de Humboldt” (INIFAT); 2017.
3. Habibiasr M, Noriznan M, Nordin M, Faezah K, Amri N. Study on the effects of physical properties of *Tenera palm* Kernel during drying and its moisture sorption isotherms. Processes. 2020;8(1658):18. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8121658>
4. Andrade E, Figueira V, Teixeira L, Taveira J, Borém F. Determination of the hygroscopic equilibrium and isosteric heat of aji chili pepper. Rev Bras Engenharia Agríc Amb. 2017;21(12):865-71. DOI: <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agrimbi.v21n12p865-871>
5. Vega M, Ortiz Y, Fresneda JA, Morales M, Sánchez Y, Hernández YO, *et al.* Good agricultural practices for medicinal plant production. La Habana: Editorial INIFAT; 2019. pp.100.

6. Fuentes V, Lemes C, Rodríguez C, Germosén L. Manual de cultivo y conservación de plantas medicinales. 2 ed. Cuba: Centenario, S.A.; 2000.
7. Association of Official Analytical Chemists. Official method of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC. 1990 [acceso: 20/05/2021]. Disponible en: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/aoac.methods.1.1990.pdf>.
8. García SV, Schmalko ME, Tanzariello A. Isotermas de adsorción y cinética de secado de ciertas hortalizas y aromáticas cultivadas en Misiones RIA. Rev Investig Agrop. 2007 [acceso: 20/05/2021];36(1):115-29. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86436107>
9. He Z, Zhang D, Cheng HN. Modeling and thermodynamic analysis of the water sorption isotherms of cotton seed products. Foundations. 2021;1:32-44. DOI: <https://doi.org/10.3390/foundations1010005>
10. Khater ES, Bahnasawy AH, Hamouda RM. Dehydration of chamomile flowers under different drying conditions. J Food Process Technol. 2019;10(803):1-7. DOI: <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000803>
11. Morais ML, Junior JM. Isotermas e propriedades termodinâmicas de sorção de água da farinha de mazamorra de quina com cal. Brazilian J Development. 2020;6(11):15. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n11-230>
12. Abbas AM, Seddik MA, Gahory AA, Salaheldin S, Soliman WS. Differences in the aroma profile of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) after different drying conditions. Sustainability. 2021;13:9. DOI: <https://doi.org/10.3390/su13095083>
13. García FJ. Evaluación de los efectos del proceso de secado sobre la calidad de la stevia (*Stevia rebaudiana* Bertoni) y la hierbabuena (*Mentha spicata*) [Tesis de grado]. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2014.
14. Navia D, Ayala A, Villada H. Adsorción de vapor de agua de bioplásticos elaborados con harina de dos variedades de yuca (*Manihot esculenta* Crantz). Informac Tecnol. 2014;25(6). DOI: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642014000600004>
15. Alpizar E, Castaño J, Carrillo H, Alvarez J, Gallardo R, Pérez C, et al. Thermodynamic sorption analysis and glass transition temperature of faba bean (*Vicia*

*faba* L.) protein. J Food Sci Technol. 2018;55:935-43. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-017-3001-1>

16. Ahmadi H, Masoomah S. Moisture desorption isotherms of *Lavandula officinalis* L. flowers at three temperatures. J Americ Sci. 2011 [acceso: 20/05/2021];7(6):757-61. Disponible en: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1029.6301&rep=rep1&type=pdf>

17. Gabas AL, Telis J, Giraldo GI, Nicoletti VR. Propiedades termodinámicas de sorción de agua de la pulpa de lulo en polvo con encapsulantes. Food Science Technology (Campinas). 2009;29(4). DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612009000400032>

18. Jolkili M, Shaari AR, Razak NA. Moisture adsorption isotherm of dried *Cassia alata* herbal leaves at different temperatures. IOP Conference Series: Materials Sci Engineer. 2020;932:8. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/932/1/012036>

### Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

### Contribuciones de los autores

*Conceptualización:* Yaisely Orquídea Hernández Fernández.

*Investigación:* Yaisely Orquídea Hernández Fernández, Alfredo Socorro García.

*Metodología:* Michely Vega León.

*Redacción del borrador original:* Yaisely Orquídea Hernández Fernández, Michely Vega León.

*Redacción, revisión y edición:* Yaisely Orquídea Hernández Fernández.