

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERIA AGRONÓMICA Y DEL MEDIO NATURAL

GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS



SECADO DE HÍGADO DE CERDO A BAJA TEMPERATURA

CURSO 2017-2018

TRABAJO FIN GRADO

Autor: Lorena Segura Cardona

Tutor: José Vicente García Pérez

Cotutor: José Bon Corbín

Valencia, Julio 2018

Autor: Lorena Segura Cardona

Tutor: José Vicente García Pérez

Cotutor: José Bon Corbín

Valencia, Julio 2018

Título

Secado de hígado de cerdo a baja temperatura.

Resumen

El hígado de cerdo presenta un elevado contenido de proteínas de alto valor biológico. En vistas a aprovechar la fracción proteica del hígado es necesaria una etapa de deshidratación, para estabilizar el producto. El proceso de deshidratación más común en la industria es el secado convectivo por aire caliente debido a su coste y elevada productividad. Sin embargo, el uso de temperaturas elevadas supone en muchos casos una pérdida de calidad. Así, el secado convectivo de alimentos a baja temperatura resulta de interés para preservar la calidad del producto a un coste no excesivamente elevado.

El objetivo de este trabajo fue analizar el proceso de secado a baja temperatura del hígado de cerdo empleando temperaturas por encima y por debajo del punto de congelación del producto. Para ello, se realizaron experiencias de secado en un secadero convectivo a diferentes temperaturas (-10, 5, 0, 10 y 20 °C) y a una velocidad de aire de 2 m/s. Se emplearon ecuaciones teóricas y empíricas para modelizar las cinéticas de secado. Finalmente, se utilizó la ecuación de Arrhenius para cuantificar la influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos de los modelos y se obtuvo la energía de activación.

El secado de hígado de cerdo transcurrió en todo momento en el periodo de velocidad decreciente. Se observó que el proceso de secado por debajo del punto de congelación fue muy diferente a cuando se emplearon temperaturas más elevadas. La temperatura influyó en las cinéticas de secado de modo que a medida que se aumentó la temperatura se aceleró el proceso de deshidratación, así las cinéticas de secado a 20°C fueron 3 veces más rápidas que las de -10°C. Además, tanto el modelo difusivo como el de Weibull modelizaron de manera satisfactoria las cinéticas de secado confirmando que el proceso está totalmente controlado por la resistencia interna a la transferencia de materia. Se obtuvieron energías de activación diferentes cuando se emplearon temperaturas por encima (22 kJ/mol) y por debajo (63 kJ/mol) del punto de congelación.

Palabras clave

Deshidratación; difusividad; temperatura; hígado de cerdo; secado baja temperatura; liofilización a presión atmosférica.

Autor: Lorena Segura Cardona

Tutor: José Vicente García Pérez

Cotutor: José Bon Corbín

Valencia, Julio 2018

Title

Low-temperature drying of pork liver.

Abstract

Pork liver has a high content of proteins of high biological value. In order to take advantage of the protein fraction of the liver, a dehydration stage is necessary to stabilize the product. The most common dehydration process in the industry is convective hot air drying due to its cost and high temperatures supposes in many cases a loss of quality. Thus, the convective drying of food at low temperature is of interest to preserve the quality of the product at a not too high cost.

The objective of this work was to analyze the low temperature drying process of pork liver using temperatures above and below the freezing point of the product. Thus, drying experiments were carried out in a convective dryer at different temperatures (-10, 5, 0, 10 and 20 °C) and at an air speed of 2 m/s. Theoretical and empirical equations were used to model the drying kinetics. Finally, the Arrhenius equation was used to quantify the influence of temperature on the kinetic parameters of the models and the activation energy was obtained.

Pork liver drying always occurred in the falling-rate period. It was observed that the drying process below the freezing point was very different to that found at higher temperatures. The temperature influenced the drying kinetics so that as the temperature was increased the dehydration process was accelerated, thus the drying kinetics at 20 °C were 3 times faster than those at -10 °C. Both the diffusion and the Weibull models successfully modeled the drying kinetics confirming that the process was totally controlled by the internal resistance to mass transfer. Different activation energies were computed when temperatures above (22 kJ / mol) and below (63 kJ / mol) of the freezing point were used.

Keywords

Dehydration; diffusivity; temperature; pork liver; low-temperature drying; atmospheric freeze drying.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Hígado como co-producto de la industria cárnica	1
1.2. Aplicaciones actuales y futuras del hígado de cerdo	2
1.3. Secado de alimentos	2
1.4. Secado a baja temperatura	4
1.5. Modelización de las cinéticas de secado.....	4
2. OBJETIVOS	6
3. MATERIALES Y MÉTODOS	7
3.1. Materia prima y preparación de muestras	7
3.2. Determinación del contenido de humedad	8
3.3. Secadero convectivo a baja temperatura	8
3.4. Experiencias de secado	11
3.5. Isotherma de sorción del hígado de cerdo. Modelo de GAB	11
3.6. Modelización de las cinéticas de secado.....	12
3.5.1 Modelo de Weibull.....	12
3.5.2 Modelo difusivo.....	12
3.7. Energía de activación	14
3.8. Análisis estadístico y ajuste de los modelos.....	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
4.1. Isotherma de sorción. Modelo de GAB	15
4.2. Cinéticas de secado a baja temperatura	16
4.2.1. Temperaturas por encima del punto de congelación	17
4.2.2. Temperaturas por debajo del punto de congelación.....	18
4.3. Modelización de las cinéticas de secado.....	20
4.3.1. Modelo de Weibull.....	20
4.3.2. Modelo difusivo.....	22
4.3.3. Estimación de la Energía de Activación.....	24
5. CONCLUSIONES	27
6. BIBLIOGRAFÍA.....	28

Índice de figuras

Figura 1. Evolución de la producción de cerdo en enero en España (MAPAMA, 2016a). 1

Figura 2. Periodos de velocidad característicos en el secado convectivo. (García-Pérez, 2007).
 A. Periodo de velocidad de secado creciente. B. Periodo de velocidad de secado constante. C. Periodo de velocidad de secado decreciente. 3

Figura 3. Hígado de cerdo. 7

Figura 4. Muestra cilíndrica para las experiencias de secado..... 7

Figura 5. Esquema del secadero convectivo. (García-Pérez et al., 2012). 8

Figura 6. Portamuestras durante el secado. 9

Figura 7. Pantalla principal de la aplicación del secadero. 10

Figura 8. Pantalla de selección de variables de secado. 10

Figura 9. Isoterma de sorción del hígado de cerdo a 0 °C y ajuste del modelo de GAB. 16

Figura 10. Curva de secado típica de las experiencias. 17

Figura 11. Cinéticas de secado a temperaturas superiores al punto de congelación. 17

Figura 12. Aspecto de las muestras tras el secado a temperaturas mayores al punto de congelación para un contenido de humedad de 0,5 kg agua/kg de ms. 18

Figura 13. Cinéticas de secado a temperaturas inferiores al punto de congelación. 19

Figura 14. Aspecto de las muestras tras el secado a temperaturas por debajo del punto de congelación (-10 °C) hasta un contenido de humedad de 0,7 kg agua/kg ms..... 19

Figura 15. Esquema del corte transversal de la deshidratación de la muestra (Santacatalina et al., 2015). 20

Figura 16. Ajuste del modelo de Weibull a la cinética de secado de 0 °C. 21

Figura 17. Distribución de los residuos obtenidos con el modelo de Weibull en la experiencia de 0 °C. 21

Figura 18. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro α del modelo de Weibull a las diferentes temperaturas. 22

Figura 19. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro β del modelo de Weibull a las diferentes temperaturas. 22

Figura 20. Ajuste del modelo difusivo a la cinética de secado de 0 °C. 23

Figura 21. Distribución de los residuos obtenidos con el modelo difusional en las experiencias de 0 °C. 24

Figura 22. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro D_e del modelo difusional a las diferentes temperaturas. 24

Figura 23. Influencia de la temperatura en la Energía de activación..... 25

Índice de tablas

Tabla 1. Esquema de las experiencias realizadas en el laboratorio.....	11
Tabla 2. Datos experimentales de la relación a 0 °C entre la actividad de agua y la humedad de equilibrio.	15
Tabla 3. Parámetros del modelo de GAB para la isoterma de sorción a 0°C.	15
Tabla 4. Parámetros del modelo de Weibull. Para cada parámetro, los subíndices a, b y c muestran grupos homogéneos establecidos a partir de los intervalos LSD ($p < 0.05$).	20
Tabla 5. Parámetros ajustados del modelo difusivo. Los subíndices a, b, c y d muestran grupos homogéneos establecidos a partir de los intervalos LSD ($p < 0.05$).	23

Anexos

Anexo I. Protocolo de acopio del hígado fresco.....	30
Anexo II. Preparación de las muestras cilíndricas.....	32
Anexo III. Determinación de la humedad del hígado fresco.....	34

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Hígado como co-producto de la industria cárnica

La industria alimentaria es la principal actividad de la industria manufacturera en la Unión Europea. Durante 2015 la industria cárnica constituyó el subsector de mayor relevancia en ventas de toda la UE y, según el Directorio Central de Empresas (DIRCE), la industria cárnica es el tercer subsector en cuanto a número de empresas. Entre los productos exportados e importados más representativos en 2016 del sector cárnico, la carne de porcino fresca y refrigerada tiene un papel muy destacado (MAPAMA, 2016a).

El cerdo es el mamífero paquidermo doméstico de aprovechamiento alimenticio más completo y es uno de los alimentos básicos de la gastronomía española (MAPAMA, 2018). En España en el mes de Noviembre de 2016, se sacrificaron 5.145.993 de cerdos de cebo, en concreto en la Comunidad Valenciana este valor alcanzó 234.888 (INE, 2016). El consumo de carne de cerdo fresca en España en este mismo año fue de 10,1 kg per cápita siendo de las carnes preferidas por el consumidor. En la Figura 1 se observa tanto la evolución del número de animales como de la producción de carne de cerdo en el mes de Enero desde 2016 a 2018 observándose un claro aumento lo que confirma que en enero de 2018 más de 5 millones de cerdos en cebo fueron sacrificados (MAPAMA, 2016b).

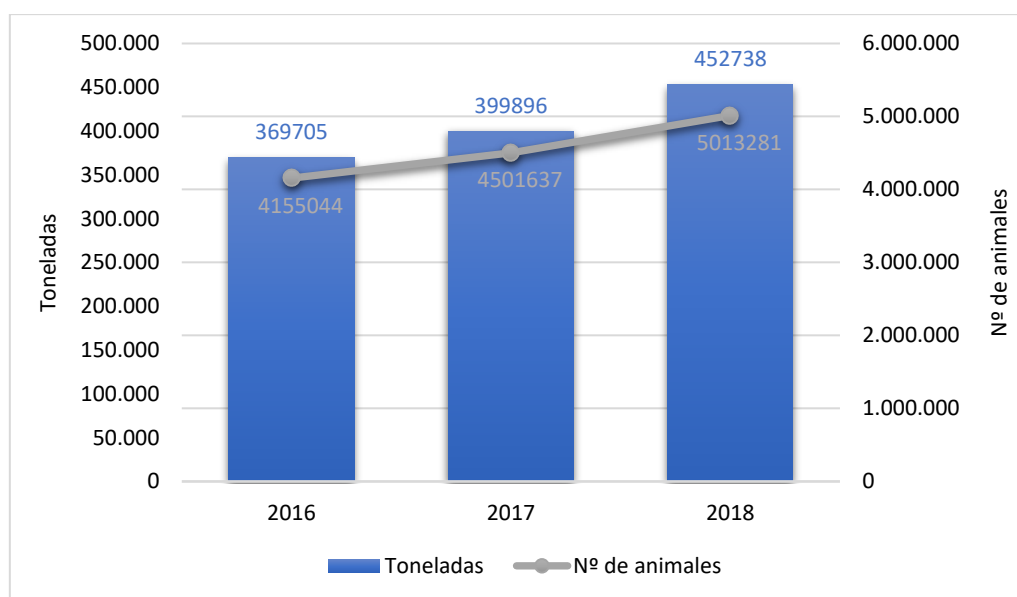


Figura 1. Evolución de la producción de cerdo en enero en España (MAPAMA, 2016a).

No existen datos de producción de hígado de cerdo, pero si se supone que los cerdos se sacrifican con un peso de 90 kg aproximadamente y el hígado pesa aproximadamente de 1 kg, se puede estimar que la producción de hígado de cerdo puede alcanzar en Enero de 2018 las 5000 toneladas. Este valor supone un elevado volumen para la industria cárnica de un producto de bajo valor añadido, esto podría suponer un problema ambiental, por eso es necesaria la búsqueda de nuevas aplicaciones que impliquen el aprovechamiento de tan grandes cantidades producidas. Hoy en día, se pretende recuperar algunos recursos que la industria nos ofrece para

poder llegar a una producción sostenible y a utilizar la mayor cantidad de producto posible, antes de desperdiciarlo.

1.2. Aplicaciones actuales y futuras del hígado de cerdo

La carne de cerdo sacrificada que se destina a consumo es, a parte de los cortes tradicionales, otros productos como grasa, cerebro, pies, orejas, sangre, hígado y estómago (Dietze, 2011). El hígado de cerdo tiene una humedad de 72 %, similar a la de otras especies. El contenido en grasa es del 3 %, tiene un 22 % de proteína y un contenido en cenizas de 1 %. Se puede decir que el hígado es una rica fuente de nutrientes necesarios como proteínas, aminoácidos esenciales, vitaminas y minerales (Seong et al., 2014). Por lo tanto, puede considerarse como un excelente producto con un elevado contenido en proteína y muy bajo contenido en grasa. Sin embargo, el consumo directo del hígado de cerdo está descendiendo principalmente debido al fuerte aroma del producto lo que condiciona el rechazo del consumidor. Así, el principal uso actual del hígado en la industria alimentaria es la elaboración de patés, aunque el volumen que se destina es bajo considerando la elevada producción de hígado de cerdo. Por lo tanto, el hígado de cerdo, al igual que el resto de las vísceras comestibles, se ha considerado un coproducto de la industria del porcino.

El uso del hígado de cerdo en la elaboración de comidas para animales de compañía constituye otra de las principales aplicaciones actuales. También, se utiliza como materia prima en la industria farmacéutica, porque es una fuente de vitamina B12 y suplemento nutricional en el tratamiento de la anemia. Del hígado también se puede extraer la heparina para su uso como anticoagulante (Jayathilakan et al., 2010). Por otra parte, los desechos alimentarios de algunas industrias pueden utilizarse como abono, aunque debido al gran contenido en proteínas de los desechos de origen animal esto es imposible (Galanakis, 2012). Por lo tanto, las aplicaciones actuales del hígado de cerdo no son muy numerosas, lo que constituye un riesgo elevado para la industria ya que de no buscarse nuevas alternativas el hígado podría ser considerado un residuo. Esto supondría un impacto no únicamente económico sino también medioambiental para la industria cárnica.

En cuanto a las aplicaciones futuras del hígado de cerdo, puede destacarse la separación y purificación de su fracción proteica debido a que actualmente la proteína de carne es una necesidad en muchas personas por su carencia en la dieta. Es por esto, que la obtención de la proteína de cerdo cuyo valor biológico es alto puede ser de gran interés (Jayathilakan et al., 2010). El uso del hígado de cerdo como ingrediente proteico podría realizarse directamente considerando que la proteína es el componente mayoritario de la fracción seca del hígado. Aunque, también podría plantarse una mayor purificación de la fracción proteica mediante el desgrasado del hígado con el objetivo de aumentar la riqueza en proteína del ingrediente. Además, el desgrasado también podría facilitar la eliminación de aromas no deseables del hígado que facilitarían su uso posterior como ingrediente. En ambos casos, la deshidratación debe considerarse como una etapa previa y necesaria para eliminar el mayor componente del hígado que es el agua.

1.3. Secado de alimentos

La deshidratación de alimentos es un método antiguo de conservación de alimentos, que permite disponer de una gran variedad de productos sin importar la época. Hoy en día, es una

de las operaciones unitarias más importantes en el procesado de alimentos (Contreras, 2014). Este proceso disminuye la actividad de agua, reduciendo el desarrollo de microorganismos, oxidaciones y reacciones enzimáticas que se podría producir durante el almacenamiento. La disminución de la actividad de agua, se asocia también a una pérdida en volumen y peso del alimento (Ozuna et al., 2011), lo que facilita el posterior almacenamiento y transporte del producto deshidratado. Sin embargo, esta operación puede provocar cambios indeseables en los alimentos como la pérdida de elementos volátiles, cambios en la textura, encogimiento, disminución de componentes bioactivos o cambios de color. Estos cambios dependen de la técnica empleada o la temperatura utilizada, por lo que, es importante definir las condiciones de secado más apropiadas (Contreras, 2014).

Hoy en día la técnica más utilizada para la deshidratación de alimentos es el secado convectivo por aire caliente. Esta consiste en aplicar una corriente de aire o vapor de agua sobrecalentada al alimento. Esta técnica consigue obtener productos homogéneos, aunque la calidad del producto se ve seriamente afectada por las altas temperaturas (García-Pérez, 2007). La deshidratación a baja temperatura es una alternativa a la anterior, porque te permite obtener un producto deshidratado de mayor calidad (Ozuna et al., 2014).

El secado convectivo ocurre en tres etapas: periodo de velocidad de secado creciente (A), periodo de velocidad de secado constante (B) y periodo de velocidad de secado decreciente (C) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En el periodo de velocidad de secado creciente el producto se calienta, lo que conlleva un aumento de la velocidad de evaporación del agua de la superficie del producto. Se puede considerar este periodo como el de adaptación del producto a las condiciones. En el periodo de velocidad de secado constante el movimiento del agua dentro del producto es lo bastante rápido como para mantener saturada la superficie. La velocidad de secado está controlada por la evaporación del agua y su transferencia desde la superficie saturada del material hasta el medio que lo rodea, esta transferencia se realiza por convección. Este periodo se prolonga hasta que el contenido en agua del producto desciende por debajo de la humedad crítica. El último periodo, de velocidad de secado decreciente comienza cuando la velocidad de secado disminuye porque la superficie del sólido deja de estar saturada, entonces aparecen zonas secas. A medida que transcurre el proceso, la fracción saturada disminuye, hasta llegar al momento donde toda la superficie estará seca. La velocidad de secado en esta última etapa está controlada por la difusión del agua en el interior del producto.

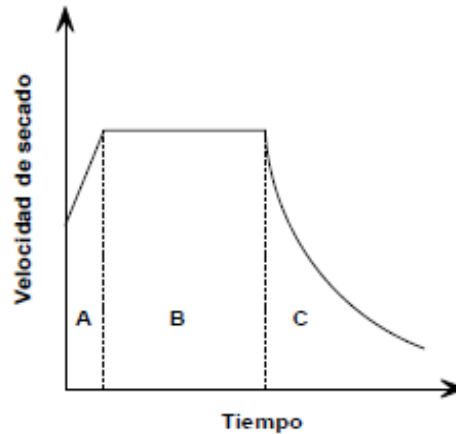


Figura 2. Periodos de velocidad característicos en el secado convectivo. (García-Pérez, 2007). A. Periodo de velocidad de secado creciente. B. Periodo de velocidad de secado constante. C. Periodo de velocidad de secado decreciente.

1.4. Secado a baja temperatura

La deshidratación de alimentos a bajas temperaturas es una etapa común en las industrias alimentarias. Este procesamiento involucra temperaturas bajas, por debajo de la temperatura ambiente (20 °C) y tiene como objetivo reducir el contenido en agua preservando los atributos de calidad. La temperatura a la que se produce el secado es importante pero, en la mayoría de los casos, los tiempos son largos (García-Pérez et al., 2012). Esta tecnología está limitada debido a la baja velocidad de secado, que alarga el proceso de deshidratación e incrementa directamente los costes de procesamiento (Ozuna et al., 2014).

La técnica de secado a baja temperatura convencional es la liofilización, en la que el alimento se congela y el agua se elimina por sublimación del hielo en una cámara de vacío. El producto que se obtiene es de muy alta calidad debido a las bajas temperaturas y un ambiente con ausencia de oxígeno, que limita la oxidación. Sin embargo, la liofilización a vacío requiere una elevada inversión inicial y coste de operación debido a la generación de vacío (Contreras, 2014).

La alternativa a la liofilización a vacío es el secado convectivo a baja temperatura. Este proceso es muy simple y consiste en circular sobre el producto una corriente de aire frío y seco. En este caso, la temperatura del aire puede estar por encima o por debajo del punto de congelación del producto y la humedad relativa tiene que ser muy baja (Santacatalina et al., 2015). El tiempo de secado puede reducirse cuando la humedad relativa del aire es baja o cuando aumenta la temperatura del aire. En estas condiciones la velocidad del aire influye poco (Fissore et al., 2018) ya que el control de la deshidratación se debe a la difusión del agua en el interior del producto.

Si se emplean temperaturas por debajo del punto de congelación, se realiza una liofilización a presión atmosférica (Meryman, 1959). En estas condiciones el aire no está saturado de vapor de agua, por lo que, se crea un gradiente de presión parcial de vapor entre el producto y el aire, que ocasiona la sublimación del hielo y la evaporación del vapor de agua con el aire. Este proceso se ha utilizado a lo largo de la historia como medio de conservación de alimentos en zonas frías, pero Meryman (1959) fue el primero en dar información sobre la liofilización a presión atmosférica (Santacatalina et al., 2015). La deshidratación a temperaturas superiores al punto de congelación del agua ocurre mediante la evaporación del agua que contiene el producto a

través de la corriente de aire. El aire transfiere la energía al producto para que se produzca la deshidratación. Mientras tiene lugar el secado tiene lugar la transferencia de energía y la transferencia de agua. La velocidad del proceso de transferencia de energía depende de la temperatura, humedad relativa y la velocidad del aire, pero también de la superficie expuesta del producto y de la presión. La transferencia de agua está limitada por una resistencia de fase externa o de fase interna (García-Pérez, 2007).

1.5. Modelización de las cinéticas de secado

La modelización matemática de los procesos es una herramienta básica que nos permite predecir cual será el desarrollo del proceso y cuantificar el efecto de las variables del proceso. La modelización es complicada cuando se trata de productos biológicos, dado al carácter altamente heterogéneo que tienen (Chou & Chua, 2001). Además, la modelización, se puede utilizar para mejorar la comprensión del proceso y desarrollar una estrategia de control para un proceso nuevo (Gómez-Salazar, 2015). Finalmente, la modelización matemática de los procesos es un paso previo y necesario para su optimización (Gómez-Salazar, 2015).

La modelización de un proceso de secado convectivo se puede dividir en los siguientes apartados:

- La identificación de resistencias controlantes es el primer paso en la modelización. Primero se debe identificar si la velocidad del proceso está controlada por la transferencia de calor o por la de materia. Cuando ambas resistencias sean significativas, el modelo deberá incluir ecuaciones que consideren la transferencia simultánea. En el caso que la velocidad del proceso esté controlada por la transferencia de materia, hay que identificar si la resistencia controlante es externa o interna (García-Pérez, 2007).
- La selección del mecanismo de transferencia de materia consiste en intentar explicar el movimiento del agua dentro del sólido. La teoría más utilizada para ello es la difusional, un modelo teórico. Los modelos teóricos se desarrollan utilizando los principios de la química, la física y la biología, aunque también hay modelos empíricos que no utilizan leyes físicas. Los modelos empíricos buscan describir e identificar las variables más relevantes y pueden ser muy útiles para aplicaciones industriales o simplificar fenómenos complejos (Blasco et al., 2006).
- El planteamiento matemático del modelo obteniendo las ecuaciones matemáticas del proceso, esto supone asumir una serie de hipótesis que pueden estar relacionadas con el sólido durante el secado. La complejidad necesaria en un modelo depende del objetivo a alcanzar (Gómez-Salazar, 2015).
- La resolución de ecuaciones matemáticas, cuya complejidad varía en función de condiciones de contorno asumidas y del modelo seleccionado. En general, cuanto más simple es el modelo más fácil es su resolución y el uso de modelos complejos puede requerir el uso de algoritmos matemáticos sofisticados que pueden aumentar el tiempo de cálculo.
- La validación del modelo, este paso es necesario para comprobar la fiabilidad de los resultados obtenidos por el modelo. La forma de hacerlo es extrapolando los resultados obtenidos a otras condiciones experimentales y ver el ajuste del modelo a estas (García-Pérez, 2007).

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo fue analizar el proceso de secado del hígado de cerdo a baja temperatura. Para alcanzar este objetivo particular, se propusieron los siguientes objetivos particulares:

- Obtener experimentalmente la isoterma de sorción de hígado de cerdo.
- Determinar las cinéticas de secado a baja temperatura por encima y por debajo del punto de congelación.
- Cuantificar la influencia de la temperatura en las cinéticas de secado.
- Modelizar las cinéticas de secado empleando modelos teóricos y empíricos.
- Cuantificar la influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos de los modelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materia prima y preparación de muestras

El hígado de cerdo utilizado en el trabajo como materia prima fue adquirido en un mercado municipal (Cabañal, Valencia). Cada hígado fresco (Figura 3) se dividió en 4 partes, según los cuatro lóbulos principales que lo constituyen: el lateral izquierdo, el medial izquierdo, el medial derecho y el lateral derecho. Cada parte se envasó a vacío, se congeló rápidamente en el abatidor (King ABF 05 C, Everlasting, España) durante 240 minutos para evitar daños por la formación de cristales grandes y luego se almacenó en congelación a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la realización de las experiencias de secado. Este procedimiento, descrito en el anexo I, era necesario, dado que, debido a la consistencia del hígado era difícil obtener unas muestras con una geometría determinada para ser utilizadas en las cinéticas.



Figura 3. Hígado de cerdo.

Aproximadamente dos horas antes de iniciar una cinética de deshidratación, la bolsa de hígado congelada se llevó a refrigeración $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que facilitó la obtención de las muestras mediante un sacabocados de 12,6 mm de diámetro interno. Posteriormente, los cilindros obtenidos se cortaron a una altura 15 mm, utilizándose 20 muestras cilíndricas (con un peso medio de 40 g) para cada cinética de deshidratación. El protocolo de obtención de muestras se describe con mayor detalle en el anexo II.

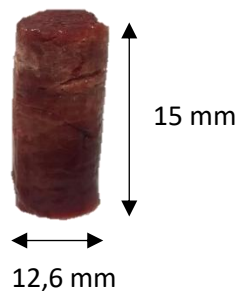


Figura 4. Muestra cilíndrica para las experiencias de secado.

3.2. Determinación del contenido de humedad

La humedad inicial del hígado se determinó en todas las experiencias de secado realizadas empleando el método de la AOAC nº 940.46 (AOAC, 1997). La preparación de las muestras consistió en su trituración utilizando un dispositivo doméstico (Manta BL201, 200W, España). Posteriormente, se colocaron 3 g de la muestra triturada en un pesasustancias junto con 2 g de arena para ayudar a la disgregación de la muestra y se homogenizó utilizando etanol al 96 % v/v. Posteriormente, los pesasustancias se introdujeron en una estufa de secado por convección (ED 115, Binder GmbH, Alemania) a 105 °C durante 24 h. Finalmente, los pesasustancias se enfriaron en un desecador y se pesaron. A partir de la variación de peso se calculó el valor del contenido de humedad. La determinación de la humedad experimental de las muestras se realizó en todos los casos por triplicado. Este procedimiento se explica con detalle en el anexo III.

3.3. Secadero convectivo a baja temperatura

Las experiencias de secado se realizaron en un secadero convectivo con recirculación de aire, con control de temperatura y aire, además de registro de peso de las muestras (García-Pérez et al., 2012), que se muestra en la Figura 5.

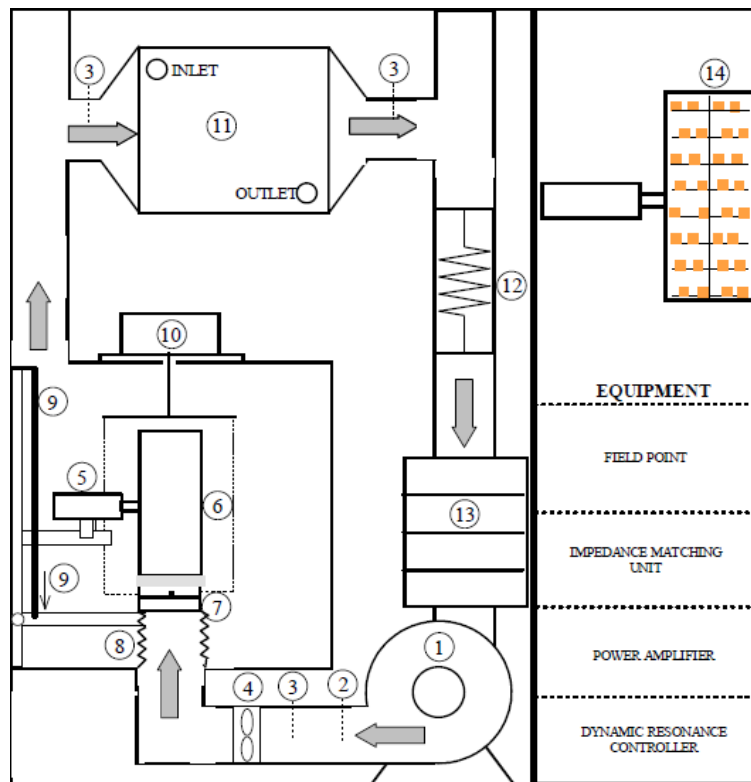


Figura 5. Esquema del secadero convectivo. (García-Pérez et al., 2012).

1. Ventilador centrífugo o soplante; 2. Sensor Pt-100; 3. Sensor de temperatura y humedad relativa; 4. Anemómetro; 5. Transductor piezoeléctrico; 6. Cilindro vibrante y cámara de secado; 7. Dispositivo para cargar la muestra; 8. Tubo retráctil; 9. Mecanismo de desplazamiento vertical; 10. Módulo de pesada; 11. Intercambiador de calor; 12. Resistencia eléctrica; 13. Cámara con bandejas de desecante; 14. Detalle de las muestras en el interior de la cámara de secado.

Las muestras de hígado cilíndricas se colocaron en el árbol portamuestras, tal y como se muestra en la Figura 6. En cada experiencia, se utilizaron 20 cilindros lo que supone un peso medio de 40 g. Posteriormente, el árbol portamuestras se introducía en la cámara de secado (Figura 5, ⑥ y Figura 6) **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** para proceder a realizar la experiencia correspondiente.



Figura 6. Portamuestras durante el secado.

Como se muestra en la Figura 5, la cámara de secado consiste en un cilindro de aluminio en cuyo interior se encuentran las muestras y el aire pasa a través de estas. Un soplante (COT-100, Soler & Palau, España) es el encargado de impulsar el flujo de aire a través de la cámara de secado y la velocidad del aire se mide con un anemómetro ($\pm 0,1$ m/s; 1468, Wilh. Lambrecht GmbH, Alemania). El flujo de aire es controlado mediante un PLC (cFP-2220, National Instruments, EE. UU.) utilizando un algoritmo PID (proporcional-integral-derivado) y actuando sobre un variador de frecuencia (MX2, Omron, Japón).

La temperatura del aire se consigue al combinar un intercambiador de calor y unas resistencias eléctricas. El flujo de aire se enfría al pasar por el intercambiador de calor (área 13m^2 , fin space 9 mm; Frimetal, España) que está conectado a un equipo de refrigeración y posteriormente, las resistencias eléctricas ajustan la temperatura deseada. La temperatura se mide en varios puntos del circuito, a la entrada de la cámara de secado, a la entrada y salida del intercambiador y a la salida del soplante, y se mide con una sonda Pt-100 y sensores combinados de temperatura y humedad relativa. Se usó un sistema FieldPoint compacto (cFP 2220, National Instruments, EE. UU.) con detector de temperatura de resistencias (RTD).

La humedad relativa del aire de secado se mantiene por debajo del 15% al hacer pasar el flujo de aire por un lecho de bandejas con un material desecante (drying beads, 6-8 mm, Rung Rueng Cosulting, Tailandia). Las bandejas son sustituidas periódicamente con nuevo material desecante regenerado en estufa a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Mientras se realiza el secado de las muestras, un sistema de pesada automático pesa la muestra a tiempos preestablecidos (30 min). En el momento de la pesada se activa un mecanismo de desplazamiento vertical, que mueve las muestras fuera del cilindro, quedando suspendidas en una balanza (PM4000, Mettler Toledo, EE. UU.).

Para la gestión del secadero se utilizó una aplicación informática desarrollada en LabView (National Instruments, EE. UU.) concretamente para este equipo. En esta aplicación se pueden definir los valores consigna de las variables que influyen en el secado (temperatura y velocidad de aire), el tiempo o porcentaje de pérdida de peso, el intervalo de tiempo entre pesadas y las

constantes del algoritmo PID. En la Figura 7 y Figura 8 se muestra las pantallas de la aplicación. Además, se genera un archivo de datos con toda la información en cada experiencia de secado.

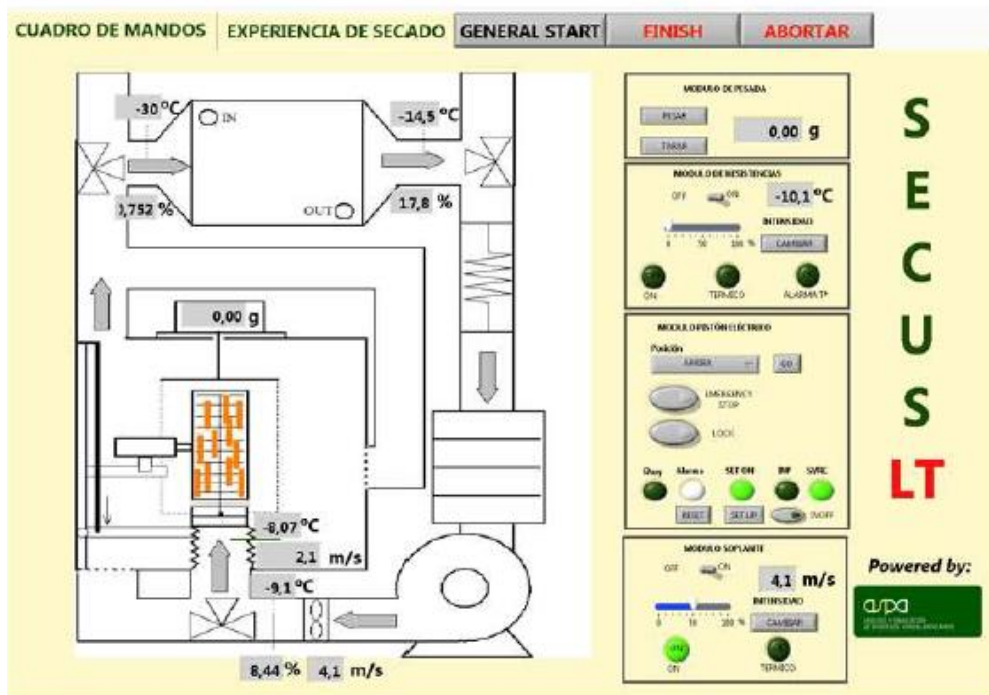


Figura 7. Pantalla principal de la aplicación del secadero.

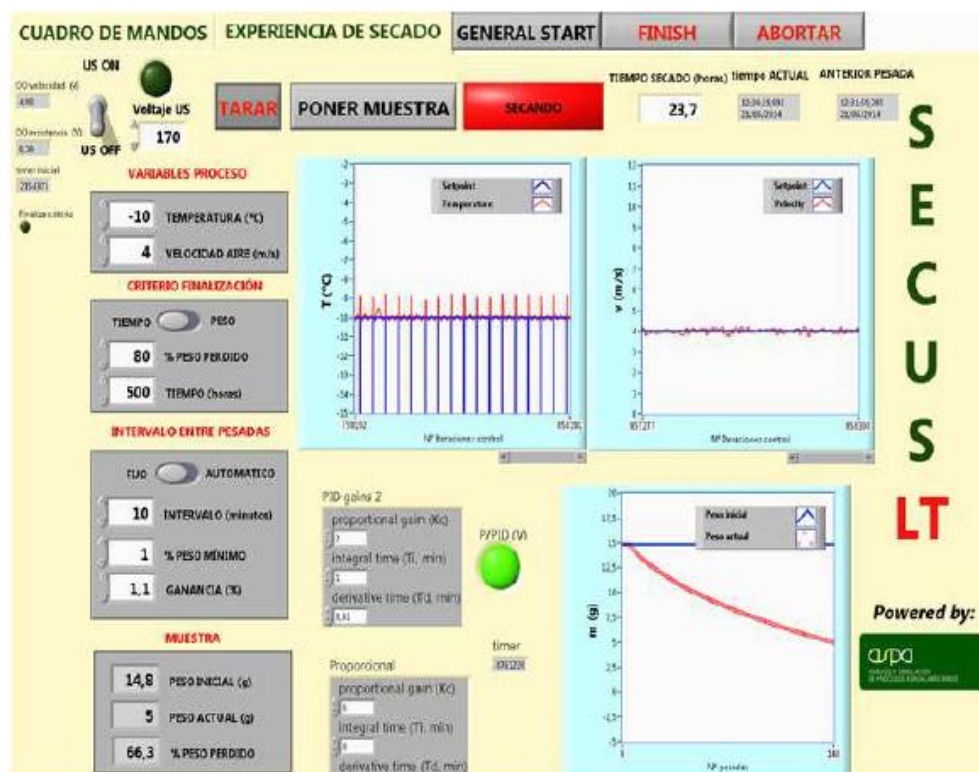


Figura 8. Pantalla de selección de variables de secado.

3.4. Experiencias de secado

Las experiencias de secado que se llevaron a cabo en este trabajo tuvieron la finalidad de determinar cómo afectan las condiciones de secado a las cinéticas de secado. Es por esto, que se realizaron experiencias de secado a una velocidad de aire de 2 m/s a 5 temperaturas diferentes (-10, -5, 0, 10 y 20°C). Las experiencias se realizaron hasta alcanzar aproximadamente el 60% de peso perdido con respecto al inicial, siendo el intervalo de pesada de las muestras de 30 min. A cada temperatura se realizaron 3 repeticiones haciendo un total de 15 experiencias.

Tabla 1. Esquema de las experiencias realizadas en el laboratorio.

Temperatura (°C)	-10	-5	0	10	20
Réplicas	x3	x3	x3	x3	x3

3.5. Isotherma de sorción del hígado de cerdo. Modelo de GAB

La actividad de agua es un parámetro muy importante porque nos indica la disponibilidad de agua en el alimento. Además, conocer el estado de equilibrio termodinámico entre el aire y la muestra es muy importante para la transferencia de materia durante el secado (Clemente et al., 2009) y la modelización de las cinéticas.

Las isothermas de sorción muestran la relación entre la actividad de agua de un producto y su humedad de equilibrio y proporcionan información muy útil tanto para procesos de almacenamiento como de deshidratación. Debido a que en la bibliografía previa no existían datos sobre isothermas de sorción de hígado, de cerdo u otras especies, se abordó la determinación experimental de las isothermas de sorción. El procedimiento para la obtención de la isotherma consistió en deshidratar hígado de cerdo previamente triturado durante diferentes tiempos (desde 1 hasta 50 horas) para conseguir diferentes contenidos de humedad. Así, para la deshidratación del hígado se colocaron aproximadamente 2 g en crisoles creando una capa de poco espesor y se secaron en una estufa de aire (ED 115, Binder GmbH, Alemania) caliente a 40 °C. Una vez finalizada la deshidratación, las muestras se dejaron 24 h para que el contenido de humedad se homogenizara y posteriormente se procedió a medir la actividad de agua, con un higrómetro eléctrico (Novasina, two TH200 model and one AW SPRINT TH500 model). La medida de la actividad de agua se realizó por triplicado para cada una de las muestras deshidratadas. Por último, se midió el contenido de humedad de la muestra utilizando el mismo procedimiento que se ha explicado en la sección 3.2 (García-Pérez, 2007).

Para la modelización de las isothermas experimentales se utilizó el modelo de GAB, que puede considerarse el más utilizado para describir las isothermas de alimentos (García-Pérez et al., 2008), y que se muestra en la Ecuación .

$$W_e = W_m \frac{C K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C - 1)K a_w)}$$

Ecuación 1

Donde: a_w es la actividad de agua, W_e es la humedad de equilibrio del alimento (kg agua/kg materia seca), W_m es la humedad en la monocapa (kg agua/kg materia seca) que corresponde a la humedad del producto cuando los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua, C y K son las constantes del modelo de GAB (Clemente, 2003).

3.6. Modelización de las cinéticas de secado

La modelización matemática de las cinéticas de secado se realizó con 2 modelos diferentes, un modelo empírico (Weibull) y un modelo teórico basado en las leyes difusionales.

3.5.1 Modelo de Weibull

Uno de los modelos que se utilizó es el de Weibull, este está basado en una función probabilística usada para describir el comportamiento de sistemas complejos variantes. Fue desarrollado en 1939 por W. Weibull (Cunha et al., 1998). Su utilización en tecnología de alimentos se centra en la descripción de procesos degradativos, ya que la degradación del alimento se puede considerar como un fallo del sistema alimento al someterse a unas condiciones determinadas de estrés (García-Pérez, 2007). El modelo de Weibull es presentado en la Ecuación .

$$\Psi = \exp\left(-\left(\frac{t}{\beta}\right)^\alpha\right)$$

Ecuación 2

Donde: Ψ es la humedad adimensional y t es el tiempo (s). α y β son los parámetros del modelo de Weibull. El parámetro β se considera una constante de velocidad de reacción, teniendo una relación inversa con la velocidad del proceso. Si aumenta de valor de β , disminuye la velocidad inicial del proceso de secado. α es el parámetro de la forma, como un índice de comportamiento (Cunha et al., 1998). Cuando $\alpha > 1$ predice tiempos muertos del proceso y si $\alpha = 1$, el modelo presenta una cinética de primer orden (García-Pérez, 2007). En la aplicación del modelo se utilizó la Ecuación 3, despejando el contenido de humedad de la humedad adimensional.

$$W(t) = W_o + (W_e - W_o) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\beta}\right)^\alpha\right)$$

Ecuación 3

Donde: los subíndices o y e hacen referencia al tiempo inicial y de equilibrio.

3.5.2 Modelo difusivo

Durante el secado de alimentos ocurren diferentes mecanismos de transferencia de materia y calor. Para describir el movimiento del agua en el interior del sólido es muy acertado considerar únicamente la difusión líquida. En los modelos difusionales se asume una difusividad efectiva que incluye todos los efectos relacionados con la cinética (Rodríguez, 2013). En 1921 fue formulada la teoría difusional por Lewis y posteriormente fue desarrollada por Sherwood (1929). Mediante ley de Fick y un balance microscópico de materia en un volumen control se obtiene la ecuación de gobierno del problema de transferencia de materia. La Ecuación y Ecuación son las ecuaciones de gobierno que se obtienen para una lámina infinita y un cilindro infinito suponiendo que el material es homogéneo e isótropo y que la difusividad efectiva (De) es constante.

$$\frac{\partial W_p(x, t)}{\partial t} = De \frac{\partial^2 W_p(x, t)}{\partial x^2}$$

Ecuación 4

$$\frac{\partial W_p(r, t)}{\partial t} = De \left(\frac{\partial^2 W_p(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W_p(r, t)}{\partial r} \right)$$

Ecuación 5

Donde W_p es el contenido en humedad local (kg agua/kg ms), D_e es la difusividad efectiva (m^2/s), t es el tiempo (s) la x y la r son las direcciones del movimiento características de las geometrías de lámina infinita y cilindro infinito (Clemente, 2003). La difusividad efectiva (De) es una propiedad característica del material relacionada con el transporte. Se puede considerar como la inversa de la resistencia interna a la transferencia de materia (Rodríguez, 2013).

Para resolver las ecuaciones de gobierno se necesita considerar que la humedad en el instante inicial del proceso de secado es igual en todos sus puntos y que las geometrías tanto de lámina infinita como de cilindro infinito presentan simetría, tal y como se muestra en la ecuación 6 para la geometría de lámina infinita.

$$\frac{\partial W_p(0, t)}{\partial x} = 0$$

Ecuación 6

La última condición considerada para la resolución de los modelos atiende al transporte en la interfase, en este caso se consideró que el proceso de secado fue controlado exclusivamente por el movimiento del agua en el interior del sólido. Es decir, se asumió que los puntos de la superficie alcanzaron la humedad de equilibrio nada más entrar en contacto con el aire de secado.

Una vez formulado el problema difusional se obtiene la ecuación que permite calcular la humedad media para todo el volumen del sólido para la lámina infinita (Ecuación 7) y el cilindro infinito (Ecuación 8), a partir de las cuales se obtiene la ecuación para un cilindro finito (Ecuación 9) que se considera la geometría resultante de la intersección de un cilindro infinito y una lámina infinita.

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_e (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \right]$$

Ecuación 7

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2} \exp\left(-\frac{D_e \alpha_n^2 t}{R^2}\right) \right]$$

Ecuación 8

$$W(t) = W_e + (W_o - W_e) \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D_e (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \right] \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2} \exp\left(-\frac{D_e \alpha_n^2 t}{R^2}\right) \right]$$

Ecuación 9

Donde: α_n representa los valores característicos determinados por las raíces de la función de Bessel de primer tipo y orden cero (García-Pérez, 2007).

3.7. Energía de activación

Normalmente, el ajuste de los parámetros cinéticos de los modelos presenta una relación de tipo Arrhenius con la temperatura. Así, se puede relacionar la difusividad efectiva del modelo difusional y la inversa de β del modelo de Weibull con la temperatura de la ecuación de Arrhenius, tal y como se muestra en las ecuaciones 10 y 11, y con esto obtener la energía de activación del proceso.

$$D_e = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Ecuación 10

$$1/\beta = 1/\beta_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Ecuación 11

Donde D_o y $1/\beta$ son factores preexponenciales (m^2/s), E_a es la energía de activación (kJ/kg), R es la constante de los gases perfectos (8,314 kJ/kmol K) y T es la temperatura (K)

3.8. Análisis estadístico y ajuste de los modelos

Se analizó la influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos mediante el análisis de varianza simple (ANOVA) y se establecieron los grupos homogéneos respecto de la media mediante los intervalos LSD (Least Significant Difference). Se consideró un p-valor de 0.05 para la significación estadística, realizándose el análisis en el Statgraphics Centurion XVII.

El ajuste de los modelos matemáticos se realizó mediante la herramienta de optimización del gradiente reducido generalizado (GRG) disponible en la herramienta Solver de la hoja de cálculo de Microsoft Excel. La función objetivo seleccionada para la identificación de los parámetros del modelo de Weibull, el difusional y el de GAB fue la suma del error cuadrático entre las humedades experimentales y las calculadas con el modelo correspondiente. Se obtenían así los valores de dichos parámetros que minimizaron el valor de la función objetivo.

La bondad del ajuste de los modelos a las cinéticas experimentales se cuantificó mediante la varianza explicada (Ecuación 12) y el error medio relativo (Ecuación 13).

$$\text{VAR} (\%) = \left(1 - \frac{\sum s^2_{yx}}{\sum s^2_y}\right) 100$$

Ecuación 12

$$\text{EMR} (\%) = \frac{100}{N} \left[\sum_{i=1}^N \frac{|W_{\text{exp}} - W_{\text{calc}}|}{W_{\text{exp}}} \right]$$

Ecuación 13

Donde $\sum s^2_y$ es la desviación estándar de la muestra; $\sum s^2_{yx}$ es la desviación estándar de la estimación; la N es el número de valores de W (kg agua/kg ms); la W_{exp} es la humedad experimental (kg agua/kg ms) y la W_{calc} es la humedad obtenida a partir de los modelos (kg agua/kg ms).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Isotherma de sorción. Modelo de GAB

Los datos experimentales obtenidos de la isoterma de sorción a 0 °C se muestran en la Tabla 2 y se representan en la Figura 9. Como se puede observar, la relación entre la actividad de agua y la humedad de equilibrio es de tipo II o III típica de alimentos no porosos, esta forma se ha observado tanto en vegetales poco porosos y también en productos cárnicos de cerdo, ternera y cerdo cocido y curado (Clemente, 2003). A medida que el producto pierde humedad la cantidad de agua disponible disminuye. Esto significa que conforme el producto se va deshidratando, es más difícil eliminar agua de él.

Tabla 2. Datos experimentales de la relación a 0 °C entre la actividad de agua y la humedad de equilibrio.

a_w	W_e (kg agua/kg ms)
0,957	36,36
0,886	26,78
0,781	17,54
0,775	17,92
0,720	16,98
0,662	13,20
0,468	12,91
0,453	8,81
0,432	9,81
0,407	6,72
0,403	10,16
0,364	7,51
0,339	7,21
0,338	6,79

La estimación de la humedad de equilibrio en las cinéticas de deshidratación es esencial para su modelización, para ello se ajustó el modelo de GAB a la isoterma de sorción, resultados que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros del modelo de GAB para la isoterma de sorción a 0°C.

W_m (kg agua/kg ms)	0,076
C	3,52
K	0,91
VAR (%)	97,5
EMR (%)	11,9

El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales. Aunque, debido a la elevada variabilidad experimental, el error medio relativo (EMR) fue ligeramente superior superior al 10% y el porcentaje de varianza se quedó en el 97,5 %. El buen ajuste del modelo se muestra en la Figura 9, donde se puede apreciar que, a pesar de la variabilidad experimental, el modelo de GAB sigue la tendencia.

El valor de la constante K obtenido para el hígado es cercano a 1, esto indica que las propiedades multicapa fueron muy similares a las propiedades de las moléculas del agua pura (García-Pérez, 2007). No existe datos previos de isotermas de hígado de cerdo o de otro animal y tampoco de vísceras como el pulmón o riñones, pero los parámetros del modelo de GAB son similares a otros obtenidos para carne de cerdo. Así, Clemente-Polo obtuvo los siguientes parámetros del modelo de GAB para jamón de cerdo a 25°C: $W_m=0,056$ kg agua/ kg ms, $C=27,813$ y $K=0,969$ (Clemente, 2003). Mientras que los parámetros del modelo de GAB en los músculos *Biceps femoris* y *Semimembranosus* de carne de cerdo son: $W_m=0,058$ kg agua/kg ms, $C=0,0078$ y $K=0,954$ y $W_m=0,058$, $C=0,0065$ y $K=0,946$, respectivamente (Clemente et al., 2009).

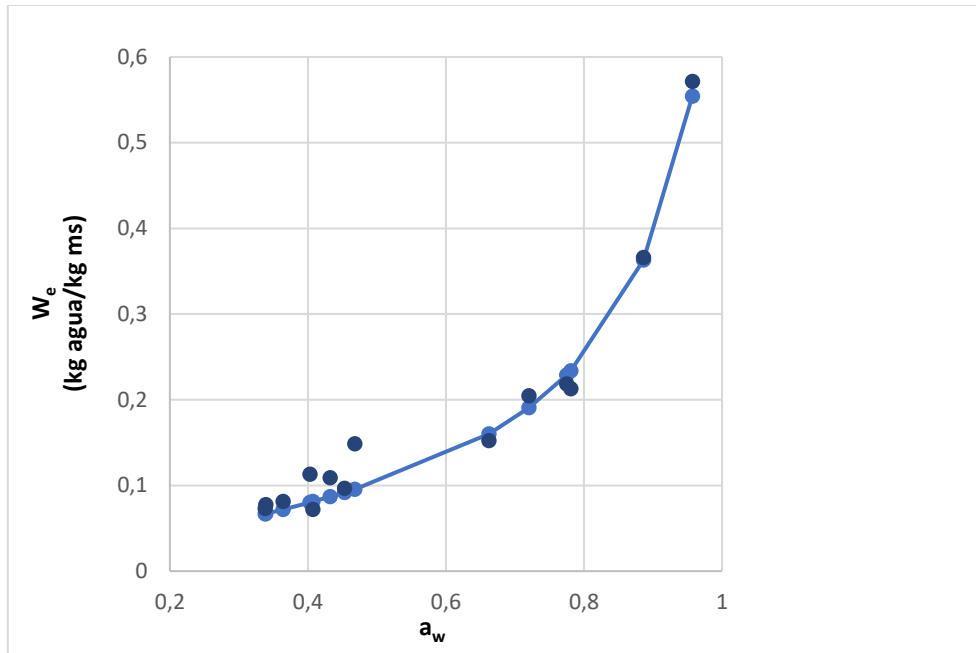


Figura 9. Isoterma de sorción del hígado de cerdo a 0 °C y ajuste del modelo de GAB.

4.2. Cinéticas de secado a baja temperatura

En la Figura 10, se muestra la evolución de la velocidad de secado ($-dW/dt$) para una experiencia de secado realizada a 0°C, observándose el mismo comportamiento para el resto de las temperaturas. El secado transcurre en la etapa de velocidad decreciente para todas las temperaturas analizadas, no observándose la aparición de periodos de inducción y velocidad de secado constante. Así, se puede considerar que la humedad inicial del producto coincide con la humedad crítica. El valor de la humedad inicial del hígado de cerdo se calculó para cada experiencia de secado realizada obteniéndose un valor medio de 0,7313 kg agua/kg hígado. En este periodo, el factor más limitante cinético es el movimiento del agua dentro de las muestras (García-Pérez, 2007). Por lo tanto, es de esperar que las cinéticas estén controladas por los mecanismos difusionales del movimiento del agua en el interior del sólido.

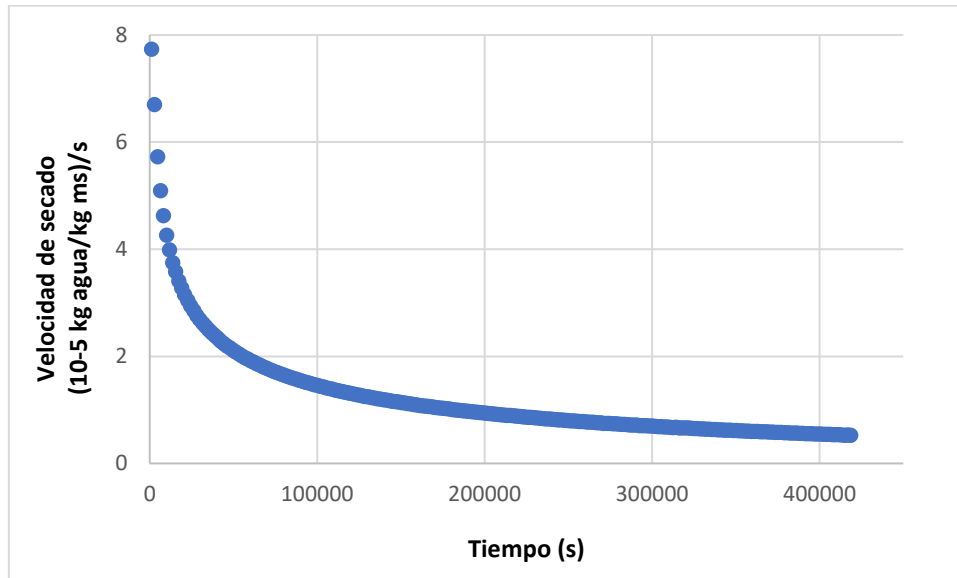


Figura 10. Curva de secado típica de las experiencias.

4.2.1. Temperaturas por encima del punto de congelación

En la Figura 11 se representan las cinéticas de secado realizadas a 0, 10 y 20 °C.

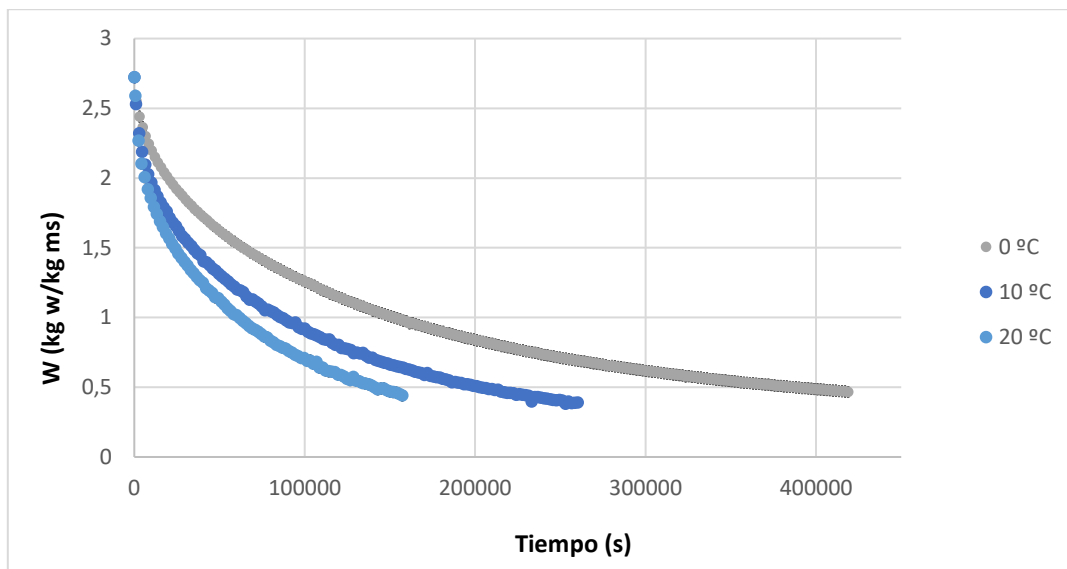


Figura 11. Cinéticas de secado a temperaturas superiores al punto de congelación.

Las cinéticas de secado de hígado de cerdo a temperaturas mayores que el punto de congelación siguen el típico comportamiento usual, es decir, a medida que la temperatura aumenta se produce una disminución en el tiempo de secado y, por tanto, un incremento en la velocidad de secado. Así, la influencia de la temperatura en el tiempo de deshidratación es evidente, a 20 °C para alcanzar una humedad de 0,50 kg agua/kg ms se necesitan aproximadamente 32 horas, a 10 °C 50 h y a 0 °C 95 h. Esto indica que el tiempo de secado a 20 °C para alcanzar una humedad de 0,5 kg representa únicamente el 33,7 % del tiempo de secado a 0 °C.



Figura 12. Aspecto de las muestras tras el secado a temperaturas mayores al punto de congelación para un contenido de humedad de 0,5 kg agua/kg de ms.

En la Figura 12, se muestra la apariencia visual de las muestras parcialmente deshidratadas a 20 °C. El color de las muestras es más oscuro que al inicio del proceso, la forma ya no es cilíndrica, han perdido totalmente su forma debido al encogimiento por la pérdida de agua. Al realizar un corte transversal se observa un tejido bastante homogéneo y también el endurecimiento de la superficie del producto (hardening), que es fenómeno común en productos cárnico (Clemente 2003). Es necesario indicar que para obtener un producto estable sería necesario alcanzar contenidos de humedad inferiores a 0,5 kg w/kg ms, tal y como se observa en la isoterma de sorción anteriormente analizada (Figura 9). En este sentido, es necesario recalcar que el objetivo del trabajo no era la obtención de hígado deshidratado estable si no analizar el proceso de deshidratación a baja temperatura. En estos procesos, y considerando que generalmente la mayor degradación del producto durante un proceso de deshidratación ocurre para contenidos de humedad superiores a 0,5 kg agua/kg ms, es común finalizar la deshidratación a humedades superiores en una primera etapa de análisis.

4.2.2. Temperaturas por debajo del punto de congelación

La Figura 13 muestra las cinéticas de secado de hígado de cerdo obtenidas a -5 y -10 °C.

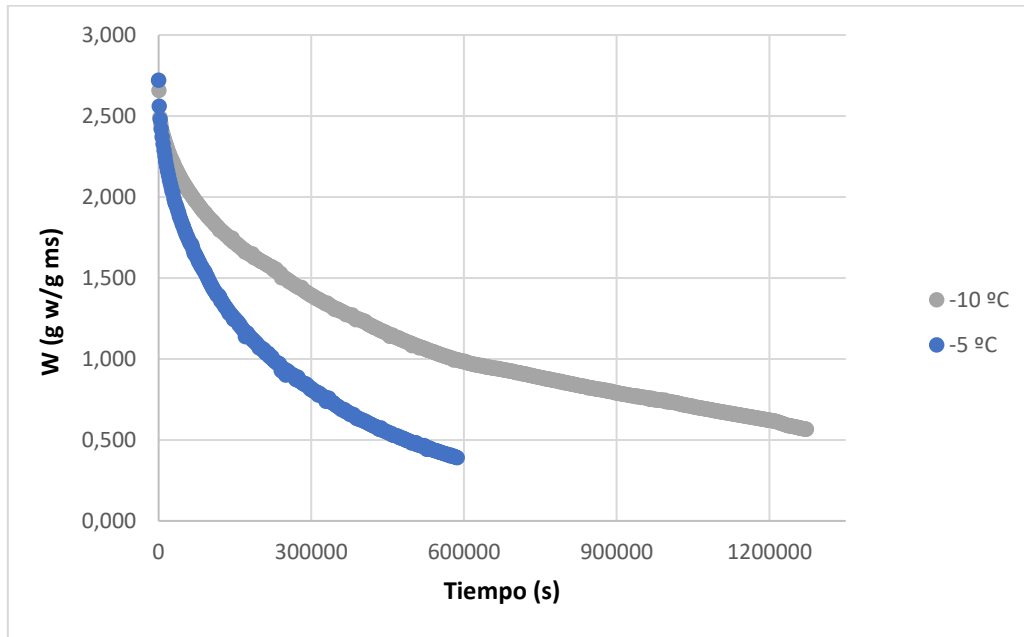


Figura 13. Cinéticas de secado a temperaturas inferiores al punto de congelación.

A partir de los resultados obtenidos para las cinéticas a menor temperatura podemos comprobar que al disminuir la temperatura de secado por debajo del punto de congelación los tiempos del proceso se incrementan y que la velocidad de secado es aún menor que los observados en la Figura 11. Así, vemos que para alcanzar una humedad de 0,55 kg agua/kg ms a -5 °C son necesarias 122 horas de secado y a -10 °C 251 h. Esto indica que el tiempo de secado a -5 °C para alcanzar una humedad de 0,5 kg representa el 48,6 % del tiempo de secado a -10 °C.



Figura 14. Aspecto de las muestras tras el secado a temperaturas por debajo del punto de congelación (-10 °C) hasta un contenido de humedad de 0,7 kg agua/kg ms.

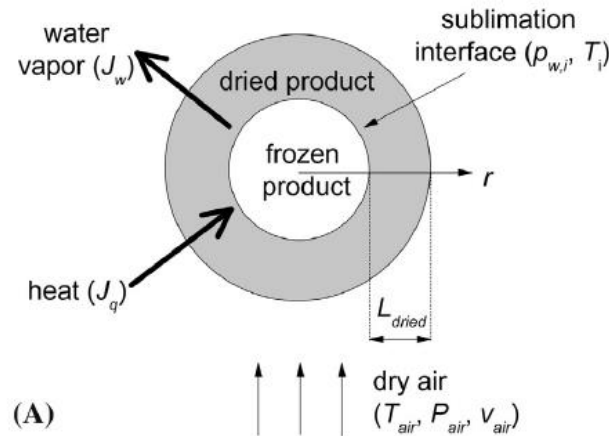


Figura 15. Esquema del corte transversal de la deshidratación de la muestra (Santacatalina et al., 2015).

En la Figura 14 se muestra la apariencia de una muestra parcialmente deshidratada a -10°C . Si se compara la Figura 12 con la Figura 14 se puede observar que la apariencia visual de las muestras es muy diferente. Las muestras deshidratadas a -10°C tienen un color más similar al inicial del hígado de cerdo. También, en estas muestras, se puede ver que la forma cilíndrica se conserva, no se produce encogimiento. Además, se pueden distinguir claramente la zona deshidratada en forma de corteza alrededor de otra zona que sigue húmeda y congelada en el interior, lo que corrobora lo que otros autores han apuntado de forma teórica (Figura 15).

4.3. Modelización de las cinéticas de secado

4.3.1. Modelo de Weibull

En la Tabla 4, se muestran los resultados del ajuste del modelo de Weibull a las cinéticas de secado de hígado de cerdo a las diferentes temperaturas.

Tabla 4. Parámetros del modelo de Weibull. Para cada parámetro, los subíndices a, b y c muestran grupos homogéneos establecidos a partir de los intervalos LSD ($p < 0.05$).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-10	-5	0	10	20
α	$0,561 \pm 0,009_a$	$0,598 \pm 0,031_{a,b}$	$0,613 \pm 0,025_b$	$0,573 \pm 0,006_a$	$0,577 \pm 0,027_{a,b}$
β (10^5 s)	$4,02 \pm 1,45_a$	$2,24 \pm 0,27_b$	$1,37 \pm 0,24_{b,c}$	$0,89 \pm 0,087_c$	$0,70 \pm 0,18_c$
VAR (%)	99,86	99,87	99,90	99,89	99,89
EMR (%)	2,23	1,39	2,11	1,21	1,56

Como se puede observar en la Tabla 4 y en la Figura 16, el ajuste del modelo a los datos obtenidos experimentalmente fue satisfactorio. Los valores de la varianza son superiores al 99 % y el EMR es muy bajo, menor del 10 %. La Figura 17 muestra que los residuos del modelo de Weibull a pesar de ser muy bajos presentan un patrón característico.

El parámetro α no varió en función de la temperatura porque fue similar en todas las experiencias. Sin embargo, se puede observar que β si se vio afectado por la temperatura de

secado, y disminuyó conforme aumentó la temperatura, siendo su valor a 20 °C un 51 % más bajo que el de 0 °C.

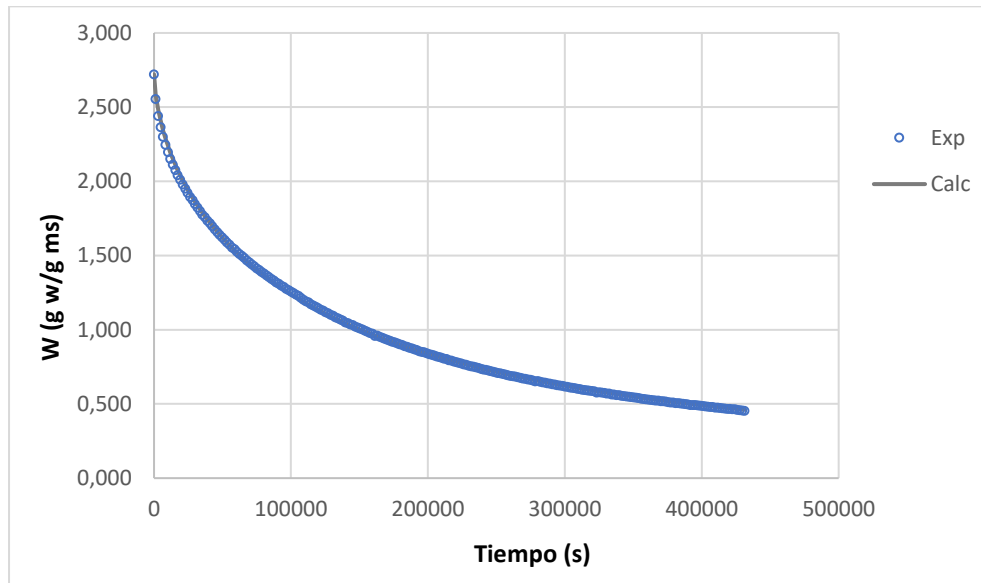


Figura 16. Ajuste del modelo de Weibull a la cinética de secado de 0 °C.

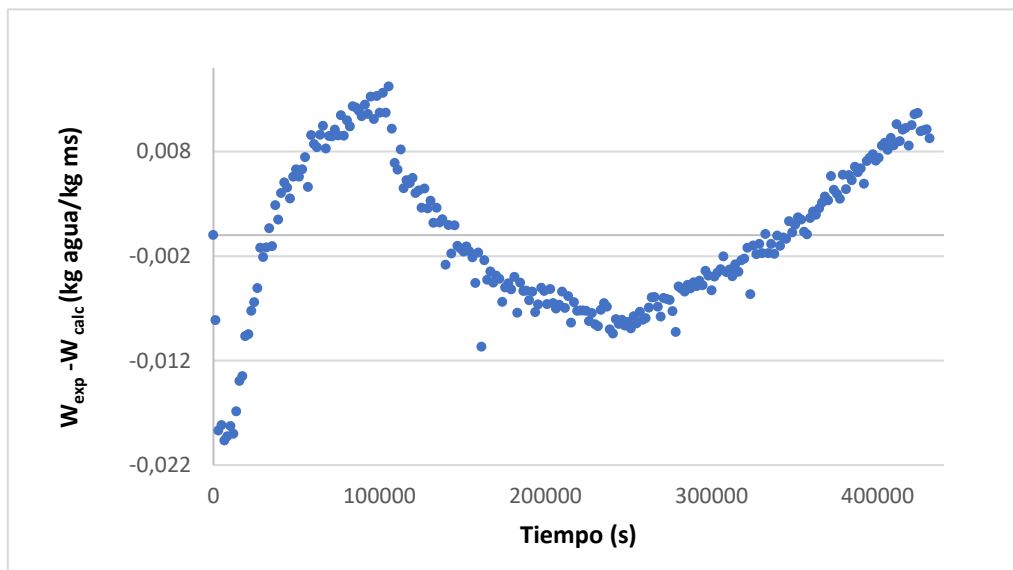


Figura 17. Distribución de los residuos obtenidos con el modelo de Weibull en la experiencia de 0 °C.

El análisis estadístico confirmó lo observado con anterioridad, el valor de α no varía de forma significativa con la temperatura ($p > 0.05$), su valor de p-value es de 0,0962 (Figura 18). Por el contrario, β con un p-value de 0,0007 tiene una relación significativa ($p < 0.05$) con la temperatura (Figura 19).

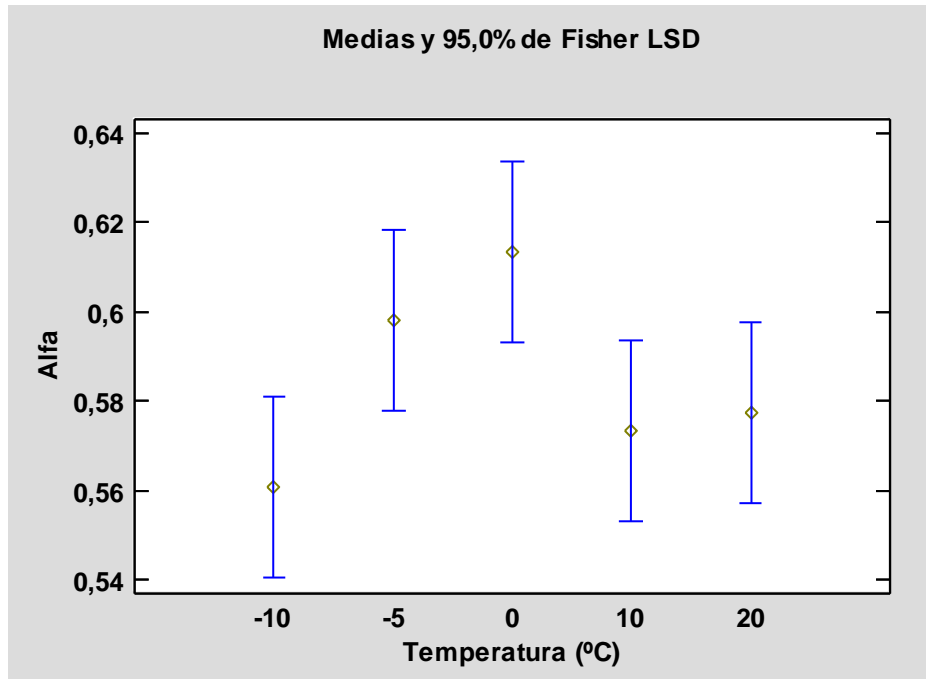


Figura 18. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro α del modelo de Weibull a las diferentes temperaturas.

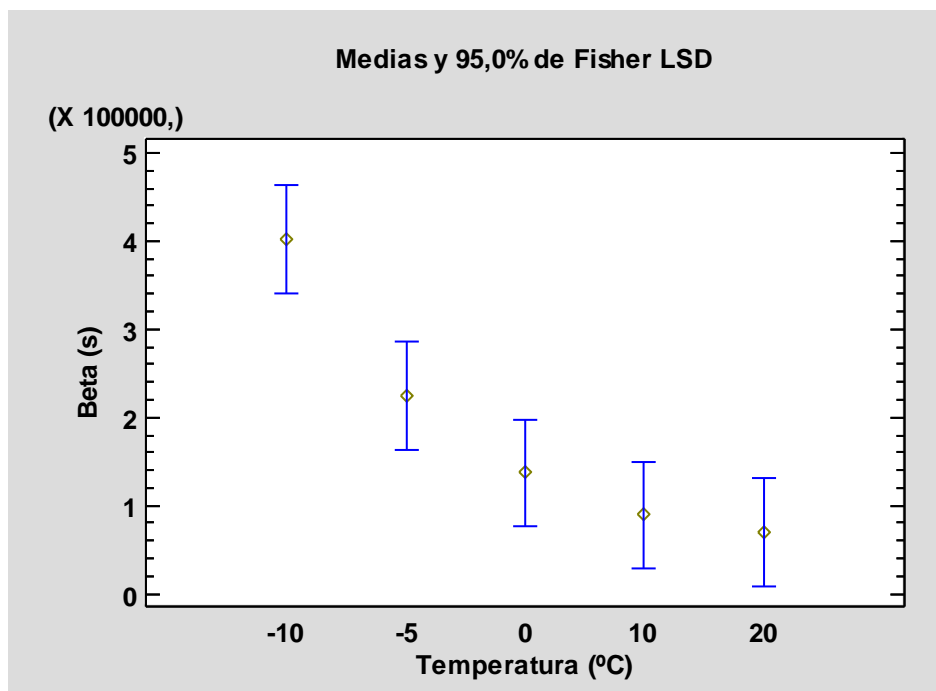


Figura 19. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro β del modelo de Weibull a las diferentes temperaturas.

4.3.2. Modelo difusivo

En la Tabla 5, se muestran los resultados de la modelización de las cinéticas de secado a baja temperatura utilizando el modelo teórico difusivo para cilindro finito. Este modelo se ajustó perfectamente a los resultados obtenidos en las experiencias, al igual que en el anterior modelo

los valores de varianza son superiores al 99% y el EMR es inferior al 10%. El buen ajuste del modelo también se puede apreciar en la Figura 20 donde se representan los valores experimentales y los calculados con el modelo. En la Figura 21 se muestran la distribución de residuos que a pesar de ser muy bajos no muestran un patrón aleatorio como sería deseado.

Los valores de difusividad efectiva son bajos, cercanos a 10^{-11} m²/s. Tal y como se ha comentado con anterioridad, resulta complicado la comparación de estos valores ya que no existen datos previos para productos similares al hígado. Así, los valores obtenidos son similares a los encontrados en bibliografía para el secado de carne de cerdo salada, los cuáles varían alrededor de $2 \cdot 10^{-11}$ m²/s para temperaturas de 0 a 10 °C (Clemente Polo, 2003) En el secado de bacalao, los valores de difusividad fueron más bajos oscilando entre 0,14 y 0,35 $\cdot 10^{-10}$ m²/s para temperaturas comprendidas entre X y Z °C (Ozuna et al., 2014). El valor de la difusividad efectiva aumenta conforme se incrementa la temperatura, llegando prácticamente a duplicarse cuando la temperatura se incrementa 10 °C.

Tabla 5. Parámetros ajustados del modelo difusivo. Los subíndices a, b, c y d muestran grupos homogéneos establecidos a partir de los intervalos LSD ($p < 0.05$).

Temperatura (°C)	-10	-5	0	10	20
D_e (10⁻¹¹ m²/s)	0,916±0,273 _a	1,529±0,165 _a	2,583±0,441 _b	3,775±0,257 _c	4,866±1,048 _d
VAR (%)	99,58	99,93	99,64	99,72	99,55
EMR (%)	2,23	0,79	3,53	2,18	4,14

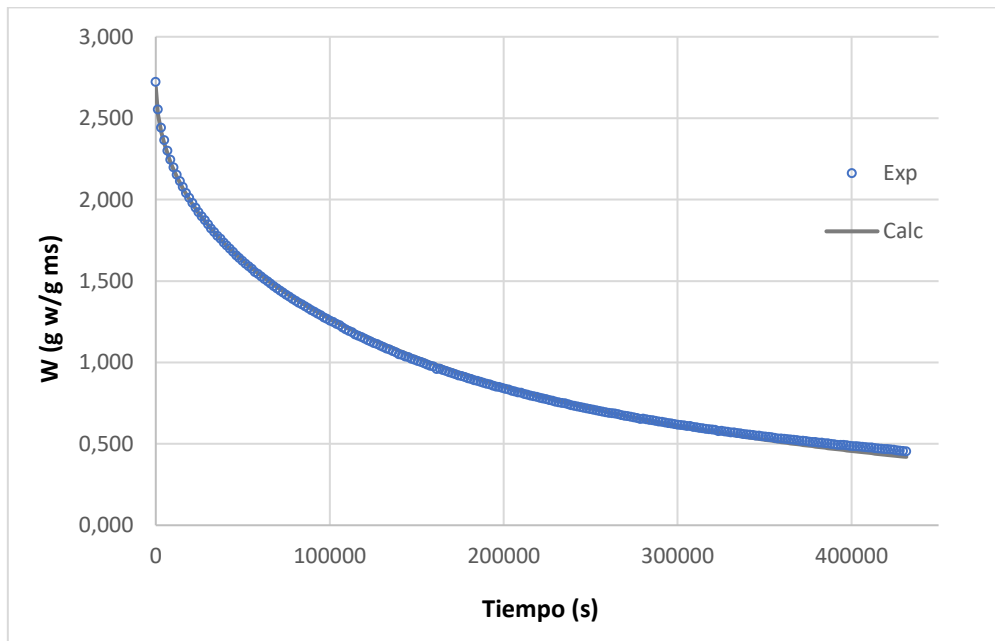


Figura 20. Ajuste del modelo difusivo a la cinética de secado de 0 °C.

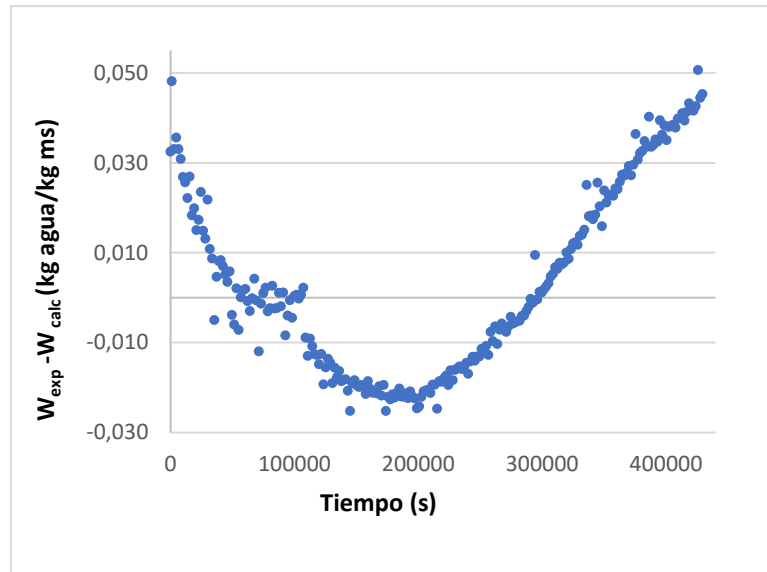


Figura 21. Distribución de los residuos obtenidos con el modelo difusional en las experiencias de 0 °C.

En la Figura 22, se muestran los valores medios de la difusividad efectiva junto con los intervalos LSD (95%) lo que evidencia la elevada significación de la temperatura en este parámetro.

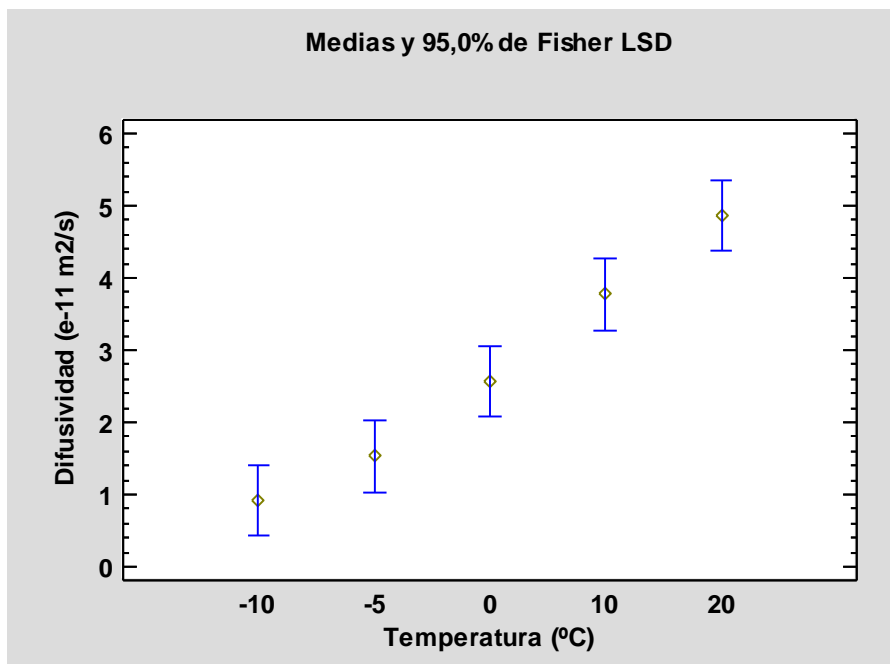


Figura 22. Valores medios e intervalos LSD (95%) del parámetro D_e del modelo difusional a las diferentes temperaturas.

4.3.3. Estimación de la Energía de Activación

La relación de los parámetros cinéticos de los modelos con la temperatura del aire de secado sigue en muchos casos la ecuación de Arrhenius. Mediante la representación del logaritmo neperiano de los valores de difusividad efectiva identificados o el parámetro $1/\beta$ de

Weibull, frente a la inversa de la temperatura, se estimó la energía de activación. Tal y como se puede observar en la Figura 23, se observa una diferencia tendencia para los valores por encima y por debajo del punto de congelación del producto. Esto ocurre porque a las temperaturas más bajas hay condiciones de liofilización y el proceso de eliminación de agua en la muestra ocurre por sublimación. En el caso de las temperaturas por encima del punto de congelación la pérdida de agua ocurre por evaporación, porque el agua está en estado líquido (García-Pérez, 2007). Así, es necesario calcular dos valores de energía de activación diferentes para ambos procesos (Tabla 6).

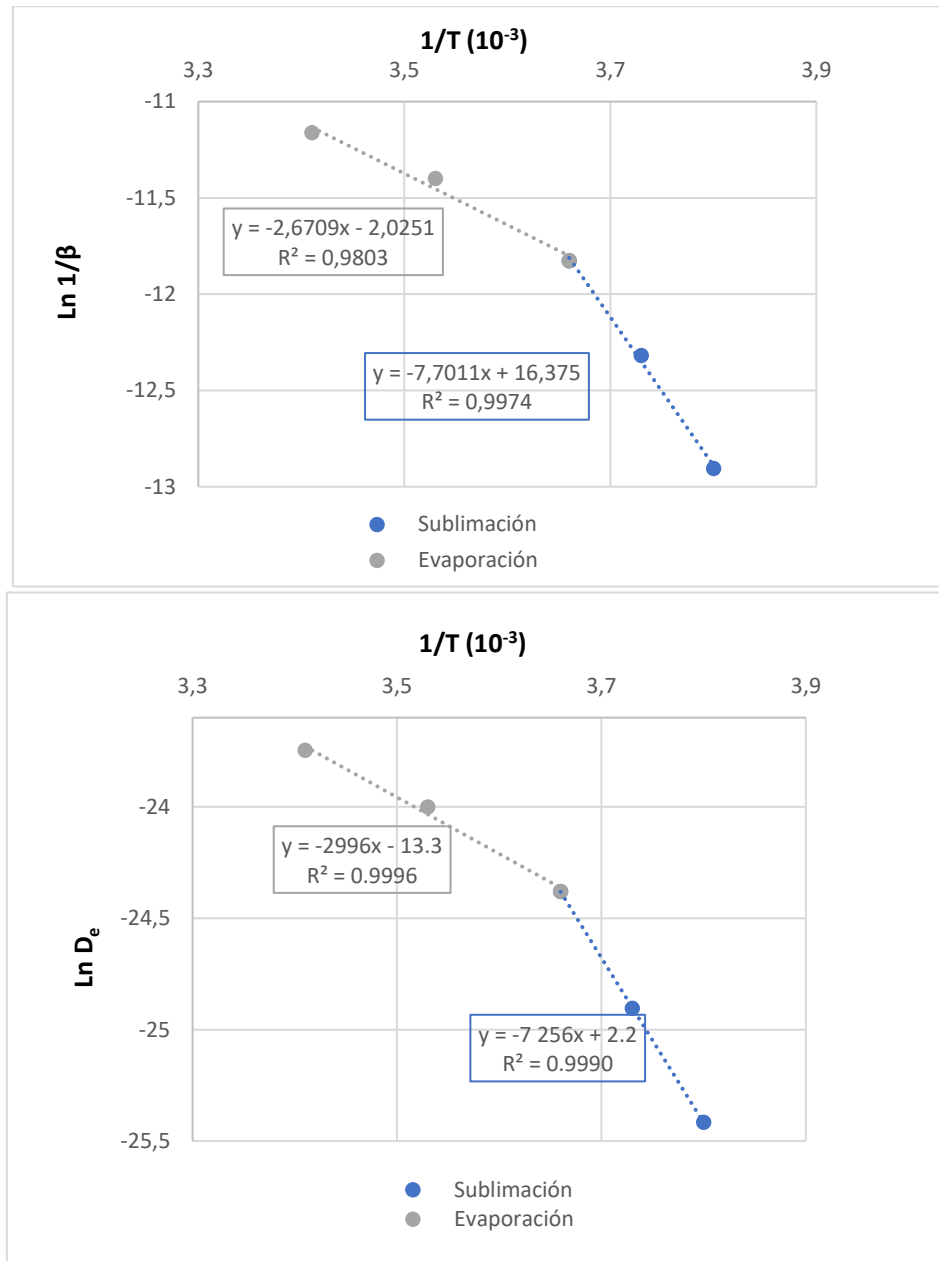


Figura 23. Influencia de la temperatura en la Energía de activación.

Tabla 6. Valores de la Energía de activación para temperaturas por encima y por debajo del punto de congelación.

Energía de activación (kJ/mol)	Modelo de Weibull		Modelo Difusional
	Liofilización	64,46	61,93
Evaporación	22,22	21,12	

Como se observa en la Tabla 6, la energía de activación en el proceso de secado a temperaturas por debajo del punto de congelación fue mucho más elevada, lo que indica que el proceso de eliminación de agua por liofilización consume mucha mayor energía que en el caso de la evaporación. Esta diferencia de energía de activación entre procesos de evaporación y sublimación ya fue observada con anterioridad para el secado de bacalao por Garcia-Perez (2007). Es necesario recalcar que los valores de energía de activación obtenidos para ambos modelos fueron muy similares. En la bibliografía, se han encontrado valores para secado a baja temperatura por encima del punto de congelación para cerdo fresco de 35,11 kJ/mol y para cerdo salado de 27,84 kJ/mol (Clemente, 2003).

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

- La temperatura no influyó únicamente en la velocidad de secado sino también en el aspecto visual del producto deshidratado. Así, en muestras parcialmente deshidratadas empleando temperaturas por encima del punto de congelación ($> 0^{\circ}\text{C}$), se observó un oscurecimiento, encogimiento, endurecimiento de la superficie y un aspecto interior homogéneo. Mientras que, en muestras secadas parcialmente por debajo del punto de congelación, el encogimiento y oscurecimiento fueron menos evidentes y se observaron dos zonas interiores claramente diferenciadas: una zona interna con alto contenido en agua (congelada) y una zona externa totalmente deshidratada.
- Los modelos matemáticos utilizados (difusional y Weibull) se ajustaron de manera satisfactoria ($\text{VAR}>99\%$ y $\text{EMR}<10\%$) a las cinéticas experimentales. El buen ajuste del modelo difusivo indica que en las condiciones empleadas en este trabajo el control de la velocidad de secado recayó en su totalidad en el movimiento del agua en el interior del sólido.
- Los valores de la difusividad efectiva identificados fueron inferiores a $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, lo que indica que el secado a baja temperatura de hígado de cerdo es un proceso lento, por lo que su implementación a nivel industrial debería conllevar un impacto positivo en la calidad del producto deshidratado, aspecto que debe tratarse en trabajos posteriores.
- Se obtuvieron valores de energía de activación para temperaturas por debajo del punto de congelación casi 3 veces superiores que cuando se emplearon temperaturas superiores. Este hecho evidencia el mayor consumo energético cuando la deshidratación ocurre por sublimación.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- A.O.A.C. (1997). Official method of analysis of the Association of Official Analytical Chemists International. 16th edition, 3rd revision, March.
- Blasco, M., García-Pérez, J.V., Bon, J., Carreres, J.E., Mulet, A. (2006). Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Science and Technology International*, 12: 315-323.
- Chou, S. K., & Chua, K. J. (2001). New hybrid drying technologies for heat sensitive foodstuffs. *Trends in Food Science and Technology*, 12(10), 359–369.
- Clemente, G., Bon, J., Benedito, J., & Mulet, A. (2009). Desorption isotherms and isosteric heat of desorption of previously frozen raw pork meat. *Meat Science*, 82(4), 413–418.
- Clemente Polo, G. (2003). *Efecto de la contraccion en la cinetica de secado de musculos de jamon*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Contreras Ruiz, M. (2014). *Estudio de Parámetros de Calidad de Manzana Deshidratada mediante Secado a baja Temperatura Asistido con Ultrasonidos*. Trabajo fin de grado, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Cunha, L. M., Oliveira, F. A. R., & Oliveira, J. C. (1998). Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. *Journal of Food Engineering*, 37(2), 175–191.
- Dietze, K. (2011). Pigs for Prosperity. *Diversification booklet number*, 15: 1-58.
- Fissore, D., M. Coletto, M., & A. Barresi, A. (2014). Lyophilisation: Atmospheric food freeze-drying: challenges and opportunities. *New food*.
- Galanakis, C. M. (2012). Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science & Technology*, 26(2), 68–87.
- García-Pérez, J. V. (2007). *Contribución Al Estudio De La Aplicación De Ultrasonidos De Potencia En El Secado Convectivo De Alimentos*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Clemente, G., & Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT - Food Science and Technology*, 41(1), 18–25.
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Riera, E., Rosselló, C., & Mulet, A. (2012). Intensification of Low-Temperature Drying by Using Ultrasound. *Drying Technology*, 30(11–12), 1199–1208.
- Gómez-Salazar, J. A., Clemente-Polo, G., & Sanjuan-Pellicer, N. (2015). Review of mathematical models to describe the food salting process. *DYNA*, 82 (190), 23-30.
- INE. (2016). *Secretaría General Técnica* (Vol. 2016).
- Jayathilakan, K., Sultana, K., Radhakrishna, & K., & Bawa, A. S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 49 (3), 278-293.
- MAPAMA. (2016a). *Indicadores de porcino primer trimestre 2016*. Recuperado 15-06-2018 de

https://ec.europa.eu/agriculture/market-observatory/meat_en%0Ahttps://ec.europa.eu/agriculture/sites/agriculture/files/market-observatory/meat/pigmeat/doc/dashboard-pig_en.pdf

- MAPAMA. (2016b). Informe Anual de la Industria Alimentaria 2014-2016. Consultado 21-06-2018 de <http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/cifras-de-la-industria-alimentaria/>
- MAPAMA. (2018). Pork meat. Consultado 07-07-2018 de https://www.mapama.gob.es/es/ministerio/servicios/informacion/cerdo_tcm30-103084.pdf
- Ozuna, C., Cárcel, J. A., Walde, P. M., & Garcia-Perez, J. V. (2014). Low-temperature drying of salted cod (*Gadus morhua*) assisted by high power ultrasound: Kinetics and physical properties. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23, 146–155.
- Ozuna, C., Ortuño, C., Cárcel, J. A., Mulet, A., & García-Pérez, J. V. (2011). Modeling Ultrasonically Assisted Convective Drying of Eggplant. *Drying Technology*. 29(13):1499-1509.
- Rodríguez, J. (2013). *Contribución al estudio de la intensificación del proceso de secado de tomillo (thymus vulgaris l.): aplicación de ultrasonidos de potencia y secado intermitente*. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 255 pp.
- Santacatalina, J. V., Fissore, D., Cárcel, J. A., Mulet, A., & García-Pérez, J. V. (2015). Model-based investigation into atmospheric freeze drying assisted by power ultrasound. *Journal of Food Engineering*, 151, 7–15.
- Seong, P. N., Park, K. M., Cho, S. H., Kang, S. M., Kang, G. H., Park, B. Y., ... Ba, H. Van. (2014). Characterization of Edible Pork By-products by Means of Yield and Nutritional Composition. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 34 (3), 297–306.