

## RESUMEN

### CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO DE SECADO DE TOMILLO (*Thymus vulgaris* L.): APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS DE POTENCIA Y SECADO INTERMITENTE

Los efectos del secado en los alimentos son frecuentemente el resultado de diferentes eventos los cuales tiene lugar consecutiva o simultáneamente. Entre ellas, se encuentra la remoción de la humedad y cambios importantes de sus propiedades, tales como sabor, color, degradación de vitaminas, componentes activos y textura.

A partir de estas consideraciones, los avances tecnológicos en los procesos de secado han centrado sus esfuerzos en la mejora de la calidad final de los productos y la reducción de los tiempos de proceso, se aborda la manera de reducir el consumo de energía lo que permitiría disminuir los costos de operación y el impacto ambiental. Uno de los procesos donde se persiguen tales intereses es el secado por aire caliente ya que, además de ocupar un importante lugar en la transformación de productos agroalimentarios y en los sistemas de tratamiento poscosecha, es una de las actividades industriales que supone mayor consumo energético e influye en diferentes parámetros de calidad.

En tal sentido, resultaría interesante poder estudiar la intensificación en una forma común de secado convectivo como son los lechos fijos y en un producto de gran interés para la industria de alimentos y farmacéutica como es el tomillo (*Thymus Vulgaris* L). El tomillo pertenece a la familia de las labiadas reconocidas por ser fuentes de compuesto fenólicos asociados a su actividad antioxidante. La capacidad antioxidante del tomillo (AC) se debe al aporte de monoterpenos fenólicos y compuestos aromáticos volátiles que contribuyen de manera significativa a la capacidad antioxidante. Los compuestos principales del aceite esencial de tomillo (thymol/carvacrol), pueden verse afectados por la magnitud de las condiciones de operación empleadas durante el proceso de secado, siendo necesario identificar condiciones óptimas de proceso que mejoren las cinéticas de secado y maximicen la capacidad antioxidante (AC).

La intensificación de los efectos del secado por aire caliente en lechos de hojas de tomillo, se puede abordar desde el punto de vista de mejora de las cinéticas de secado y la preservación de compuestos con actividad antioxidante sensibles al calor.

La introducción de nuevas tecnologías como fuentes adicionales de energía y la aplicación de un secado intermitente permitirían intensificar el proceso de secado. Dentro de las fuentes adiciones de energía, se puede destacar la aplicación de los ultrasonidos de potencia, los cuales pueden influir en la velocidad de secado sin producir un aumento significativo de la temperatura del material, favoreciendo su aplicación en el secado de materiales sensibles al calor. Como secado intermitente cabe destacar, el proceso de secado que es controlado por la temperatura de la superficie del sólido y se desarrolla con diferentes temperaturas del aire de secado.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue estudiar la intensificación del proceso de secado convectivo con el fin de reducir el tiempo de proceso y preservar la calidad final del producto seco.

Para abordar este objetivo, las hojas de tomillo se secaron siguiendo una metodología que consistió en secar hojas de tomillo bajo condiciones constantes de proceso, secado convectivo aplicando ultrasonidos de potencia y secado intermitente controlado por la temperatura de la superficie de la muestra secado, y posteriormente estudiar el efecto de cada método probado sobre las cinéticas de secado y sobre la AC, tal y como se presenta en los siguientes apartados:

### **Secado convectivo bajo condiciones constantes**

Para el estudio de la intensificación del proceso de secado de hojas de tomillo en lecho fijo, como punto de partida se analizó el efecto del secado convectivo bajo condiciones de operación constantes sobre las cinéticas de secado y sobre la capacidad antioxidante de los extractos de hojas de tomillo secas.

Para el estudio de las cinéticas de secado, se realizaron experiencias de secado a diferentes temperaturas (40, 50, 60, 70 °C) a  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Con el fin de poder describir la evolución de la humedad en función del tiempo y analizar el efecto de temperatura y la velocidad, se utilizaron modelos empíricos, un modelo teórico de lámina infinita basado en la ley particular de Fick y un modelo empírico "caja-negra" de red neuronal.

La velocidad de secado mostró una relación directa con la magnitud de la temperatura de secado aplicada. A partir del modelo teórico propuesto, se determinó la difusividad efectiva ( $D/L^2$ ) con valores entre  $3.68 \times 10^{-5}$  y  $2.12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y la dependencia de la difusividad con la temperatura de secado fue representada con la ecuación tipo Arrhenius, obteniéndose una energía de activación de  $49.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La bondad del ajuste del modelo teórico no fue satisfactoria, lo cual se atribuye a las hipótesis consideradas para el desarrollo del modelo. En base a estos resultados y para posteriores estudios resultó necesario desarrollar un modelo teórico difusional que considere resistencia interna y externa simultáneamente a la transferencia de calor y materia.

Los modelos empíricos propuestos fueron ajustados a los datos experimentales; adicionalmente, la dependencia de los parámetros de cada modelo a la temperatura de secado fue determinada a partir de una relación polinómica. Ello permitió estimar la evolución del contenido de humedad a cualquier temperatura en el intervalo de tiempo establecido. Además, se realizó una comparación de la bondad del ajuste de los modelos utilizando el porcentaje de los errores relativos (ER) y la varianza explicada (VAR). Las redes neuronales desarrolladas mostraron ser más precisas que los modelos probados para predecir la evolución de humedad con  $\text{VAR} > 99.3\%$  y un  $\text{ER} < 8.7\%$ . A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que modelos desarrollados a través de redes neuronales podrían ser considerados de especial interés en la formulación y resolución de problemas de optimización en línea y en el control predictivo de proceso.

El efecto de las condiciones de operación sobre la capacidad antioxidante (AC) fueron estudiadas a temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 °C) y velocidad del aire de secado de ( $1$  y  $2 \text{ m s}^{-1}$ ). De las muestras secas se extrajo su aceite esencial por la técnica de extracción con  $\text{CO}_2$  supercrítico a  $35 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,  $35 \text{ °C}$ . En las muestras obtenidas, se determinó AC usando el método FRAP (ferric reducing activity power). A partir de los resultados de la medición de la AC y de los valores experimentales de las cinéticas de secado, se formuló un problema de optimización para determinar las condiciones de operación que maximizaran la AC de los extractos de tomillo seco. Para la formulación del problema de optimización la temperatura de secado (T), la velocidad del aire de secado (V) y el tiempo de secado (t) fueron consideradas como variables decisorias, y la capacidad antioxidante de los extractos de tomillo seco se definió como función objetivo. Debido a la complejidad implicada en el desarrollo de modelos teóricos, y que no existen referencias de modelos para predecir la evolución de la AC del producto en función de las condiciones de operación, un modelo de red neural (ANN) fue desarrollado para tal fin. Las restricciones que limitan la región de búsqueda de las variables decisorias se determinaron a partir de los valores experimentales de las condiciones de secado y de los resultados del proceso. Los límites de la V y T pueden establecerse directamente, y la restricción del tiempo de secado (t) se fija indirectamente por los valores de las demás condiciones de funcionamiento y de la humedad final ( $W_f$ ) deseada. Para estimar el contenido final de humedad del producto seco en función de las condiciones de operación se desarrolló una ANN. Las ANNs se desarrollaron considerando una arquitectura multicapa, de alimentación hacia adelante y un proceso de aprendizaje de retro-propagación.

Los valores de la AC de los extractos del producto seco variaron entre 21.0 y 107.2 [Trolox] (mmol/L). La AC se incrementó significativamente cuando la temperatura y la velocidad del aire aumentaban; sin embargo a temperaturas del aire superiores a  $70 \text{ °C}$  a  $2 \text{ m/s}$  AC disminuyó, lo cual puede ser debido a la degradación de algunos compuestos con capacidad antioxidante.

Las ANNs desarrolladas mostraron una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados con un coeficiente de correlación mayor de 0.993 y un error relativo menor de 3.06 %.

El problema de optimización fue resuelto para diferentes casos experimentales y el resultado de la AC calculado con las condiciones óptimas obtenidas por la herramienta desarrollada aumentó entre 4.9 % y 360.4 % según diferentes casos considerados. Adicionalmente, la herramienta desarrollada fue validada, obteniendo diferencias entre los valores calculados y valores de experimentales de la AC entre el 2 y el 7%. A partir de los resultados obtenidos cabría señalar que para maximizar la AC del tomillo seco resulta necesario llevar a cabo una gestión óptima del proceso.

### ***Secado convectivo asistido por ultrasonidos de potencia***

La intensificación del secado convectivo mediante la aplicación de ultrasonidos de alta intensidad podría constituir una forma de mejorar sistemas tradicionales de secado por convección. Por lo tanto, el objetivo principal de este estudio fue evaluar la influencia de los ultrasonidos de alta intensidad en los fenómenos de transferencia durante el secado convectivo en un lecho de alta porosidad de materiales no porosos, como las hojas de tomillo, y evaluar la capacidad antioxidante de los extractos de las hojas secas.

Para el estudio del efecto de los ultrasonidos sobre los fenómenos de transferencia, se llevaron a cabo experiencias de secado a 1, 2 y 3 m s<sup>-1</sup> y diferentes temperaturas del aire (40, 50, 60, 70, y 80 ± 1.2 °C), y a diferentes niveles de densidad acústica (0, 6.2, 12.3, 18.5 kW m<sup>-3</sup>). Para conocer el efecto de los ultrasonidos sobre la cinética de secado, fue desarrollado un modelo difusional con resistencia externa, considerando simultáneamente fenómenos de transferencia de materia y calor, tanto en el lecho como en las hojas de tomillo, resistencia interna y externa a los procesos de transporte y con condiciones de contorno variables en el tiempo. El modelo desarrollado compuesto por un sistema de ecuaciones de derivadas parciales, se resolvió aplicando el método numérico de elementos finitos.

De los resultados de las cinéticas de secado se observó que la velocidad de secado aumentó conforme la velocidad y temperatura del aire y la potencia aplicada de los ultrasonidos aumentaban. El efecto de los ultrasonidos se observó a temperaturas del aire menores o igual a 60 °C. El efecto de los ultrasonidos sobre la intensificación de la cinética de secado también fue influenciado por la velocidad del aire: cuanto mayor fue la velocidad del aire, el efecto de los ultrasonidos fue menor.

El modelo difusional desarrollado, permitió entender mejor los mecanismos de transporte que ocurren durante el proceso de secado. El modelo desarrollado mostro un buen ajuste entre los valores experimentales y los calculados (VAR ≥ 99.4%; ER ≤ 4.9%); permitiendo identificar la difusividad efectiva ( $D/L^2$ ), el coeficiente de transferencia de materia ( $h_{mv}$ ), y el coeficiente de transferencia de calor ( $h$ ). Del análisis de los parámetros identificados se pudo observar que estos fueron afectados por la temperatura del aire, velocidad del aire y por los ultrasonidos.

Del análisis de la variación del parámetro  $D/L^2$  en función de las condiciones de operación, se pudo determinar el efecto de estas condiciones sobre la resistencia interna a la transferencia de materia. El efecto de la velocidad del aire afecta a la resistencia externa. El efecto de la temperatura se pudo observar en que  $D/L^2$  aumentó cuando la temperatura incrementó. Esto significa que la resistencia interna a la transferencia de materia disminuyó a medida que aumenta la temperatura del aire. El efecto de los ultrasonidos sobre  $D/L^2$  sólo se observó para temperaturas menores o igual 60 °C.

Con respecto a los valores de los parámetros  $h_{mv}$ , y  $h$  se observó un efecto más marcado de la aplicación de los ultrasonidos que para los valores de  $D/L^2$ . Este comportamiento puede estar relacionado con los efectos de la energía acústica que incide sobre el lecho. El lecho, al ser muy poroso, permite que los ultrasonidos penetren y afecten a la capa límite y por lo tanto a la resistencia externa en las hojas. La hoja de tomillo, al ser un material poco poroso, con pequeños espacios intercelulares, característicos de estos productos, hace que sea menos propenso a la influencia de los ultrasonidos, por lo que el efecto sobre la resistencia interna fue menor.

El efecto de la velocidad del aire se vincula a la resistencia externa, el coeficiente de transferencia de materia aumentó a medida que la velocidad del aire aumentó. La resistencia externa a la transferencia de materia fue significativamente afectada por la aplicación de energía ultrasónica, esta tiene un mayor efecto para velocidades del aire bajas siendo despreciable a una velocidad de  $3 \text{ m s}^{-1}$ . Esto sugiere que la resistencia externa está más influenciada por los ultrasonidos a velocidades de aire bajas, debido no sólo a un mayor espesor de la capa límite a bajas velocidades de aire, sino también a la perturbación del campo ultrasónico que se presenta a altas velocidades del aire.

Los parámetros  $h_{mv}$ , y  $h$  relacionados con las resistencias externas, aumentaron conforme la temperatura aumentó, por lo que las resistencias a las transferencia de materia y calor disminuyeron a medida que la temperatura se elevó. Los coeficientes de transferencia de materia y calor aumentaron en función de la intensidad de los ultrasonidos aplicada, pero este efecto sólo se observó a temperaturas del aire menores a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, la influencia de los ultrasonidos disminuyó a medida que la temperatura aumentaba.

Del mismo modo que se estudió el efecto de la aplicación de los ultrasonidos sobre los fenómenos de transporte en el proceso de secado, se analizó su posible efecto sobre la capacidad antioxidante de los extractos de las hojas secas. El aceite esencial fue extraído por medio de un método de extracción con fluido supercrítico, y la capacidad antioxidante de los extractos se midió por FRAP (ferric reducing activity power).

A partir de las condiciones experimentales y de los resultados obtenidos, se formuló un problema de optimización para determinar las condiciones de operación que maximizaran la AC de los extractos de tomillo seco (función objetivo). Como variables decisorias se consideraron las condiciones de operación controlables: temperatura del aire de secado ( $T$ ), la velocidad del aire de secado ( $V_H$ ), potencia de los ultrasonidos y el tiempo de secado ( $t$ ). Las restricciones de las variables decisorias fueran establecidas a partir de los valores experimentales, de las condiciones de funcionamiento y de los resultados de las experiencias de secado. Para cuantificar la función objetivo en función de las condiciones de operación consideradas como variables decisorias, se desarrolló un modelo matemático. Debido a la complejidad involucrada en el desarrollo de modelos teóricos para predecir la evolución de la capacidad antioxidante durante el proceso de secado de tomillo y evitar largos cálculos para aplicaciones de gestión en tiempo real, fue desarrollada para tal fin una red neuronal (ANN).

Adicionalmente se analizó la influencia de los ultrasonidos (US) sobre la velocidad de secado ( $r_d$ ), la cual se calculó a partir de los valores experimentales de la evolución del contenido de humedad. La velocidad de secado aumentó con la temperatura y velocidad del aire, por lo tanto, el tiempo de secado se reduce para alcanzar el contenido deseado de humedad final. El efecto de los ultrasonidos sobre la  $r_d$  se observó a temperaturas de secado de entre  $40$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , y una velocidad de aire de entre  $1$  y  $2 \text{ m s}^{-1}$ . Para temperaturas del aire mayores a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , una velocidad del aire de secado de  $3 \text{ m s}^{-1}$ , la aplicación de US no aumentó  $r_d$ ; por lo tanto, la influencia de los US bajo estas condiciones de operación fue despreciable. El hecho de que US no ejerciera ninguna influencia a velocidad de aire de  $3 \text{ m s}^{-1}$  se atribuye a la perturbación del campo acústico.

De las medidas de AC, se pudo observar que en general aumentó significativamente en función de la magnitud de las condiciones de operación aplicadas en el proceso de secado. Los valores de la AC son mayores para muestras secadas a  $2 \text{ m s}^{-1}$  que a  $1 \text{ m s}^{-1}$ ; disminuyendo en muestras secadas a  $3 \text{ m s}^{-1}$ , lo que podría ser debido a un mayor calentamiento superficial. El efecto de la temperatura sobre la AC muestra una relación directa; sin embargo a  $2 \text{ m s}^{-1}$  y temperaturas de secado superiores a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , la AC disminuyó, lo cual podría ser debido a la degradación del aceite esencial. El efecto US sobre la cinéticas de secado se observó a velocidades del aire  $1$  y  $2 \text{ m s}^{-1}$  y temperaturas menores o igual a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; para temperaturas superiores a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y experiencias de secado a  $3 \text{ m s}^{-1}$  el efecto de los US fue despreciable, repercutiendo indirectamente sobre la variación de AC.

La variación de AC en este estudio puede atribuirse principalmente al efecto de la temperatura, velocidad del aire y los ultrasonidos sobre la cinéticas de secado, y por tanto, en la degradación y formación de los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

La herramienta de gestión desarrollada para determinar las condiciones óptimas de operación en función de las condiciones iniciales de la muestra y condiciones ambientales, mostró ser de gran utilidad. Permitía establecer los valores de las condiciones de operación para poder maximizar la AC. Para probar la fiabilidad de la herramienta de gestión desarrollada se realizaron tres ensayos de validación, con diferentes contenidos de humedad inicial de la muestra. La AC de los extractos de tomillo seco se midió y se comparó con los resultados calculados, obteniéndose una diferencia entre 3.3 y el 4.5%.

### ***Secado intermitente controlado por la temperatura de la superficie de la muestra***

La selección de un adecuado método de secado, una buena gestión del proceso y el desarrollo de un adecuado modelo matemático que permitan determinar las condiciones óptimas de funcionamiento, son esenciales para obtener productos de una alta calidad, a un mínimo coste, con un rendimiento máximo.

Como procedimiento de gestión se puede considerar la aplicación de una estrategia de secado con un perfil de temperatura variable durante el proceso. Este enfoque puede resultar en la reducción del tiempo de secado y la preservación de compuestos con capacidad antioxidante. El objetivo de este estudio en particular fue aplicar una estrategia de secado basado en dos periodos consecutivos de secado que permitiera gestionar el proceso, con el fin de disminuir el tiempo de secado y aumentar la capacidad antioxidante de los extractos de las hojas secas (AC). Para ello, se analizó la influencia de la velocidad del aire, la temperatura del aire, y la estrategia de secado propuesta sobre la cinética de secado así como sobre la AC.

A partir de las referencias bibliográficas, se encontró que 70 °C era la mejor temperatura de secado que favorece el incremento de compuestos con capacidad antioxidante, y temperaturas superiores a esta causan daños excesivos en la estructura del material y pérdida del aceite esencial. Con base a estas consideraciones se estableció una estrategia de secado consistente en aplicar dos periodos consecutivos de secado. En el primer período de secado el producto se somete a una temperatura de 80 °C durante un tiempo dado, evitando que la superficie de las hojas supere los 70 °C. En el segundo período de secado, el producto se somete a una temperatura de aire inferior (40, 50, 60, 70 °C), hasta el contenido de humedad final deseada. La aplicación del primer período de secado a alta temperatura podría reducir el tiempo de secado total ( $t$ ), en comparación con procesos en los que el suministro de calor es continuo; por lo tanto, puede mejorar la eficiencia energética.

Para evitar daños o degradaciones de los compuestos de interés por exposición excesivo a temperaturas de 80 °C, fue necesario establecer el tiempo de exposición a 80 °C para que la superficie de la muestra alcance una temperatura de 68 °C  $\pm$  2 °C. Dada la dificultad de medición experimental de la temperatura de la superficie de las hojas durante el proceso de secado, la evolución de dicha temperatura se determinó a través de un modelo difusivo con resistencia interna y externa. El modelo desarrollado consideró simultáneamente fenómenos de transferencia de calor y de materia en el lecho y en las hojas de tomillo.

A partir de la modelización del proceso de secado se estableció el tiempo de exposición a 80 °C para que la superficie de la muestra alcanzara una temperatura de 68 °C. Para el proceso de secado a 80 °C y velocidades de aire de 1 y 2 m s<sup>-1</sup> no se encontraron diferencias significativas en la evolución de la temperatura superficial. Por lo tanto, el tiempo de exposición para la superficie de la muestra para llegar a una temperatura de aproximadamente 68 °C fue de 600 s.

Para extender la aplicación a otras temperaturas, corroborar los resultados a otras temperaturas de secado, y para probar la precisión del modelo desarrollado, la estrategia de secado considerada se llevó a cabo en dos periodos consecutivos de secado: el primer período de secado fue a 80 °C durante 300 s ( $T_{a11}$ ) ó 600 s ( $T_{a12}$ ) e inmediatamente se desarrolló el segundo periodo de secado (40, 50, 60 y 70 °C ( $T_{a2}$ )) hasta que el contenido final de humedad fuera inferior al 10% (d.b.) a 1 y 2 m s<sup>-1</sup>. Los resultados de esta estrategia de secado fueron comparados con el experimento de secado a temperatura constante del aire (40, 50, 60, y 70 °C).

Como era de esperar, el aumento del tiempo del primer periodo de secado aumentó la cinética de secado. Por lo tanto, el tiempo total de secado se redujo entre 7.9 y 39.2%, en comparación con experiencias de secado a temperatura de aire constantes. El modelo desarrollado se ajustó a los resultados experimentales, mostrando una buena precisión (VAR  $\geq$  99.7%; ER  $\leq$  5.9%). El modelo matemático permitió identificar parámetros que se relacionan con los procesos de transporte interno y externo. Del análisis de los parámetros identificados se pudo concluir que los mecanismos de transferencia de calor y materia involucrados en el secado de las hojas de tomillo se vieron afectados significativamente por la velocidad y temperatura del aire. Estos resultados permitieron explicar el comportamiento de las cinéticas de secado obtenidas por la aplicación de dos periodos consecutivos de secado.

Valores de la AC mostraron una variación entre  $39.9 \pm 0.6$  y  $114.1 \pm 1.6$  mmol/LTrolox. La aplicación del primer período de secado permitió aumentar la AC entre el 4,7 y el 27,4% con respecto a los valores obtenidos bajo condiciones constantes de secado. Sin embargo, a temperatura constante del aire de 80 ° C, se produjo una disminución de la AC, que podría ser debido a la degradación de compuesto con capacidad antioxidante y a cambios en su estructura. En base a los resultados obtenidos, parece ser que el aumento de las actividades antioxidantes observadas cuando se aplican los dos períodos consecutivos de secado, se debe probablemente a la composición particular de estos aceites esenciales, y al efecto de tiempo/temperatura del primer periodo de secado sobre sus componentes principales, permitiendo la rápida formación de compuestos con propiedades antioxidantes.

Por lo tanto, a través de dicha estrategia de secado, se puede acortar el tiempo para que la superficie de las hojas alcance una temperatura de 70 ° C, permitiendo aumentar la cantidad de compuestos con capacidad antioxidante y se puede reducir el tiempo total de secado, lo que se vincula al consumo de energía y la productividad.

Se puede concluir que la aplicación de ultrasonidos de potencia y la metodología de secado intermitente aplicada, permitió intensificar el proceso de secado reduciendo el tiempo de total de proceso y aumentando la capacidad antioxidante de los extractos de tomillo seco. Esto contribuye a aumentar la eficiencia, la productividad y reducir el consumo energético en comparación con procesos de secado bajo condiciones constantes.

A partir de los resultados obtenidos para cada metodología de secado aplicada cabría señalar que para maximizar la AC del tomillo seco resulta necesario llevar a cabo una gestión adecuada del proceso, estableciendo las condiciones óptimas de operación en cada caso.