



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**



**INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO**

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SECADO EN LAS CINÉTICAS DE DESHIDRATACIÓN DE PEPITAS DE UVA

MASTER EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

Nombre alumno: Carmen Martínez Saiz

Director/a: Gabriela Clemente Polo
Neus Sanjuán Pellicer

Centro: Departamento de Tecnología de Alimentos

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SECADO EN LAS CINÉTICAS DE DESHIDRATACIÓN DE PEPITAS DE UVA.

Martínez, C.; Clemente, G.; Sanjuán, N.¹

RESUMEN

La industria vitivinícola genera gran cantidad de subproductos, alrededor del 16% de la uva es materia prima no aprovechable. Dichos subproductos son una fuente importante de polifenoles. Además, las pepitas de uva también son ricas en aceites. Generalmente, un paso previo a la extracción de compuestos de interés, es la deshidratación.

En el presente trabajo, se deshidrataron pepitas de uva a distintas condiciones de temperatura (40, 50, 60 y 70°C), de velocidad de aire (1, 1.5, 2 y 3 m/s) y con y sin la aplicación de ultrasonidos. Los resultados experimentales se modelizaron mediante el modelo de Peleg y un modelo difusivo. La energía de activación se calculó a partir de la ecuación de Arrhenius.

En los resultados se observó que, al aumentar la temperatura se incrementó también la velocidad de deshidratación. El valor de la energía de activación obtenido, a partir de los resultados de los dos modelos utilizados, concuerda con los valores de otros productos agroalimentarios. Por otro lado, se determinó que para una velocidad de aire de secado superior a 2 m/s la resistencia externa a la transferencia de materia era despreciable frente a la interna. Por último, respecto a la aplicación de ultrasonidos, se observó que éstos facilitaban la deshidratación de las pepitas de uva.

PALABRAS CLAVE: pepitas de uva, deshidratación, modelización, energía de activación, difusividad efectiva.

RESUM

L'indústria vitivinícola genera gran quantitat de subproductes, al voltant del 16% del raïm és matèria primera no aprofitable. Aquests subproductes són una font important de polifenols. A més a més, les llavors del raïm són també riques en oli. Un pas previ a l'extracció de compostos d'interès, és la deshidratació.

En aquest treball, es van deshidratar llavors de raïm a diferents condicions de temperatura (40, 50, 60 i 70°C), de velocitat d'aire (1, 1.5, 2 i 3 m/s) i amb l'aplicació o no d'ultrasons. Els resultats experimentals es

¹ GRUPO ASPA (Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia, C/ Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, España.

modelitzaren amb el model de Peleg i amb un model difusiu. L'energia d'activació es va calcular a partir de l'equació d'Arrhenius.

En els resultats es va observar que, amb l'augment de la temperatura, es va incrementar també la velocitat de deshidratació. El valor de l'energia d'activació obtinguda, a partir dels resultats dels models utilitzats, està en concordança amb valors d'altres productes agroalimentaris. D'altra banda, es va determinar que per a velocitats d'aire majors a 2 m/s, la resistència externa a la transferència de matèria era menyspreable front a la interna. Per últim, respecte a l'aplicació d'ultrasons, es va observar que amb aquests es facilitava la deshidratació de les llavors de raïm.

PARAULES CLAU: llavors de raïm, deshidratació, modelització, energia d'activació, difusivitat efectiva.

ABSTRACT

Wine industry generates a high amount of by-product; around 16% of the grape is a non profitable raw material. These by-products are an important polyphenols source. Moreover, grape seeds are also rich in oil. Dehydration is a previous step to the extraction of valuable compounds.

In this research work, grape seeds were dehydrated at different conditions of temperature (40, 50, 60 and 70°C), air velocity (1, 1.5, 2 and 3 m/s) and with and without ultrasound application. The experimental results were modelled by means of the Peleg equation and a diffusive model. The activation energy was calculated with the Arrhenius equation.

In the results it was observed that when the temperature increased, the dehydration velocity increased too. The activation energy value obtained from the modelling results is in agreement with other values found in literature for foodstuffs. On the other hand, it was determined that for air velocity higher than 2 m/s, the external resistance to mass transfer was negligible with respect to the internal one. Finally, it was observed that the ultrasound application made easier grape seeds dehydration.

KEY WORDS: grape seeds, dehydration, modelling, activation energy, effective diffusivity.

INTRODUCCIÓN

El sector vitivinícola español es de gran importancia tanto por el valor económico que genera como por la extensión que ocupa. España, con 1.16 millones de hectáreas destinadas al cultivo de la uva (de la que el 97.4% se destina a vinificación, el 2% a uva de mesa, el 0.3% a la elaboración de pasas y el 0.3% restante a viveros), sigue siendo el país con mayor extensión de viñedo de la Unión Europea y del mundo. La vid ocupa el tercer lugar en extensión de los cultivos españoles, detrás de los cereales y el olivar. La producción de vino en España según los datos del Fondo Español de Garantía Agraria (FEGA) ascendió en 2007 a 34.3 millones de hectolitros (ICEX, 2008).

La industria vitivinícola genera gran cantidad de subproductos, ya que aproximadamente un 16% de la uva es materia prima no aprovechable para la fabricación de vino. Este porcentaje varía en función del método de prensado empleado para la obtención del mosto y la variedad de la materia prima. Entre los subproductos que se generan se encuentran; el raspón (5-6%), el hollejo (7%) y las pepitas (4%) (Aleixandre, 1999).

Estos subproductos presentan una valiosa composición, ya que son una importante fuente de polifenoles, como por ejemplo los taninos. Además las pepitas son muy ricas en aceites, cuya cantidad oscila desde un 13 a un 20% dependiendo de la variedad y las condiciones del cultivo (Clemente et al., 2008). Estos aceites tienen importantes propiedades nutricionales como por ejemplo, están libres de colesterol, tienen baja cantidad de grasas saturadas, contienen ácido linoleico y lipoproteínas de alta densidad y son ricas en vitamina E y antioxidantes (Arvanitoyannis et al., 2006).

Cabe destacar que la gran cantidad de residuos vitivinícolas representa un elevado riesgo medioambiental, además de una importante pérdida económica. Por ello es importante estudiar la manera de valorizar dichos subproductos, por ejemplo extrayendo sus componentes funcionales.

Generalmente, el primer paso que se debe realizar antes de la extracción de estos compuestos es la deshidratación del material, para que así, al eliminar el agua, se evite la degradación del producto a la hora de almacenarlo, transportarlo y procesarlo, ya que, la actividad microbiológica y las reacciones fisicoquímicas se minimizan (Clemente et al., 2008).

La deshidratación de los alimentos es un proceso complejo, puesto que se realizan intercambios tanto de materia como de energía. En la mayoría de los procesos de deshidratación se observan dos etapas. La primera etapa ocurre a velocidad de extracción constante, esto es así porque la humedad interna del producto es transportada hacia la superficie a la misma velocidad en que ocurre la evaporación. En la segunda etapa la velocidad de extracción disminuye, esto ocurre en función del cambio de fase del alimento hasta alcanzar su humedad crítica. Este punto crítico es característico de cada alimento (Cohen y Yang, 1995).

Es importante conocer las cinéticas de secado de diferentes subproductos agroalimentarios, con el fin de determinar aquellas condiciones en las que los daños y las pérdidas de componentes funcionales son menores.

Entre los diferentes métodos de deshidratación se pueden citar los siguientes: deshidratación osmótica, secado con microondas, secado en lecho fluidizado, secado convectivo con aire caliente y con la aplicación de ultrasonidos (Cohen y Yang, 1995). Los dos últimos son utilizados en el presente trabajo.

El secado convectivo es un método simple. Se realiza en una cámara cerrada, con un flujo continuo de aire caliente, a una cierta temperatura y velocidad. La temperatura es una de las condiciones de secado más importante, ya que la movilidad de las partículas de agua aumenta con la temperatura del aire de secado. Por eso las cinéticas de secado se aceleran cuando aumenta la temperatura. Así se define la energía de activación, como la mínima energía requerida por la humedad del alimento para ser eliminada durante el proceso de secado. Representa una barrera energética que debe ser excedida para poder llevar a cabo la deshidratación del producto (Clemente et al., 2008).

La variable velocidad es también importante, puesto que está ligada a la resistencia interna y externa a la transferencia de materia. La resistencia interna es característica de cada producto, mientras que la resistencia externa se define en función del grosor de la capa límite de difusión. En función de la velocidad del aire de secado, se deberá considerar que tipo de resistencia predomina en el proceso. (Cárcel et al., 2007).

El secado con aplicación de ultrasonidos es más complejo que el anterior, puesto que al flujo de aire se le aplican ultrasonidos a una determinada frecuencia. Los ultrasonidos pueden interferir en el secado del alimento acortando sus tiempos de exposición al calor, puesto que intervienen tanto en la resistencia interna como externa, acelerando así las cinéticas de secado del producto (Cohen y Yang, 1995; Cárcel et al., 2007).

En la literatura, se pueden encontrar modelos de secado empíricos y teóricos (Sanjuán et al., 2003; Mulet et al., 2005; Vega-Gálvez et al., 2008). Los modelos teóricos, como por ejemplo el modelo difusivo, tratan de explicar el problema usando leyes físicas. Sin embargo, desde un punto de vista matemático, son más complicados. Los modelos empíricos, como el modelo de Peleg, son sencillos de resolver y hay ocasiones en que los resultados que se obtienen son suficientemente buenos para los propósitos buscados (Clemente et al., 2008).

El objetivo del presente trabajo fue obtener cinéticas de deshidratación de pepita de uva, a diferentes condiciones de secado (temperatura, velocidad y aplicación o no de ultrasonidos). Posteriormente, las cinéticas fueron modelizadas con un modelo difusivo y el modelo de Peleg, evaluando así la influencia de las diferentes condiciones de secado en la deshidratación del producto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia Prima

Como materia prima se utilizó hollejo procedente del estrujado de uvas tintas (*Vitis vinifera* var Bobal) utilizadas en la fabricación de vino. La materia prima fue recogida en una industria vitivinícola situada en Requena (Valencia). Se mantuvo refrigerada a 2 ± 0.2 °C en bolsas de plástico cerradas hasta el momento de su utilización.

La preparación de la muestra consistió en la separación de la piel (64.20 ± 3.19 %), las pepitas (29.58 ± 3.94 %) y el raspón (6.23 ± 1.44 %), todo ello a mano con la ayuda de tamices. Las pepitas fueron guardadas en refrigeración a 2 ± 0.2 °C envueltas en film transparente para preservar su contenido inicial de humedad, hasta el momento de la realización de las cinéticas de secado.

La humedad inicial de la muestra se determinó por desecación en una estufa a vacío a 70 °C hasta que la muestra alcanzó un peso constante (AOAC, 1997).

Cinéticas de Secado

Se obtuvieron cinéticas de secado de las pepitas a diferentes condiciones de temperatura y velocidad del aire: 40, 50, 60 y 70 °C y 1, 1.5, 2 y 3 ms^{-1} . Además, también se determinaron cinéticas experimentales con aplicación de ultrasonidos (75 W de potencia) a las citadas temperaturas y a velocidades de 1 y 1.5 ms^{-1} . Todas las cinéticas se realizaron por triplicado.

Para llevar a cabo las cinéticas de deshidratación se utilizó un secadero convectivo a escala de laboratorio que se muestra en la figura 1. Es un equipo de flujo vertical y horizontal totalmente automatizado que realiza pesadas de la muestra a tiempos prefijados por el usuario. Dispone de un programa que permite ajustar la velocidad y la temperatura del aire de secado. Además está conectado a un equipo generador de señales ultrasónicas y a un amplificador de las mismas, el cual permite la aplicación de ultrasonidos en el secado de la muestra cuando se requiera. La variación del peso de la muestra en función del tiempo transcurrido queda registrada en el programa del secadero.

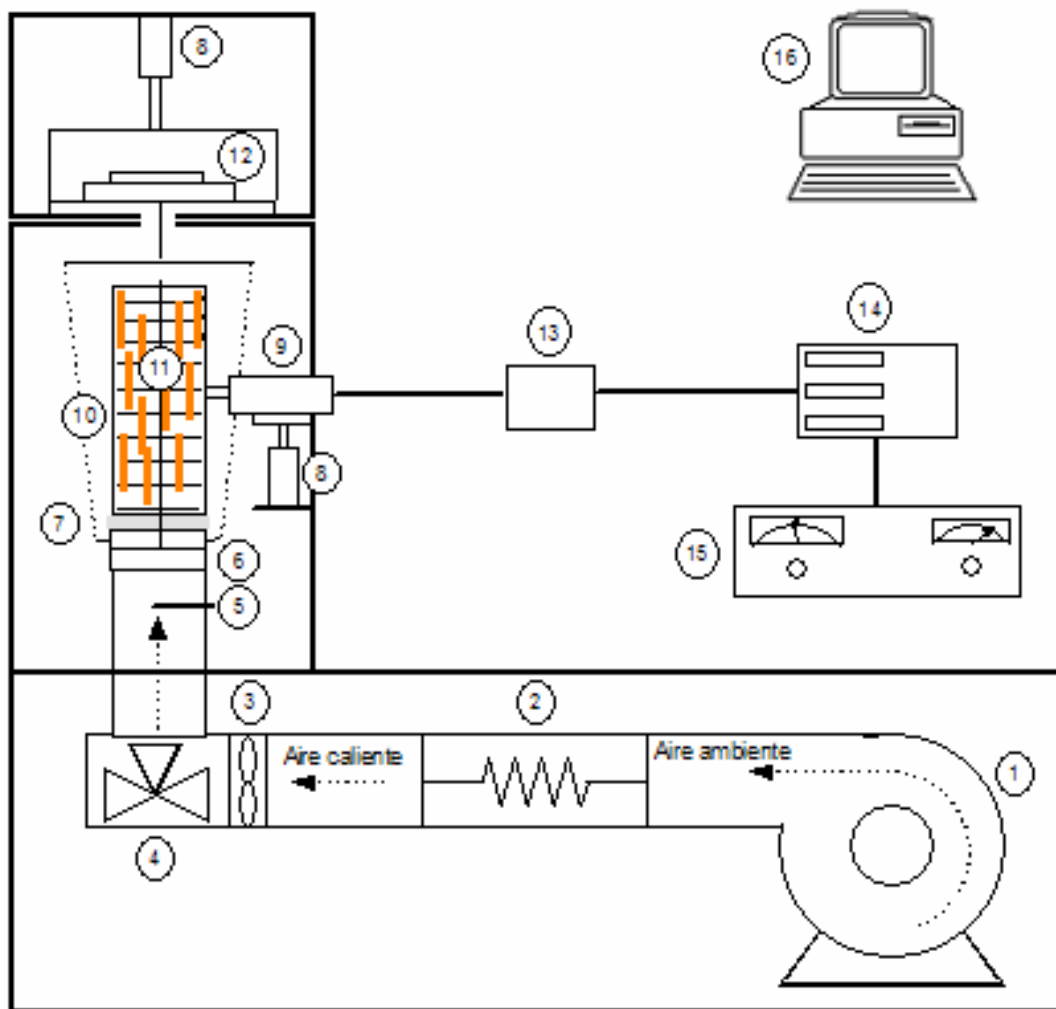


FIGURA 1. Esquema básico del secadero convectivo a escala de laboratorio. 1. Ventilador; 2. Resistencias; 3. Anemómetros; 4. Válvulas de tres vías; 5. Pt-100; 6. Cámara portamuestras; 7. Material de acople; 8. Pistones neumáticos; 9. Cilindro vibrante; 10. Tirantes; 11. Portamuestras; 12. Balanza; 13. Caja de impedancias; 14. Watímetro; 15. Generador; 16. Ordenador.

Las muestras se colocaron dentro de la cámara de secado en un soporte de platos paralelos que se muestra en la figura 2. Los platos estaban perforados con el fin de garantizar que el aire de secado incidiera sobre la muestra en toda su superficie.



FIGURA 2. Soporte portamuestras de platos paralelos.

Modelización

La modelización de los datos experimentales se llevó a cabo mediante dos modelos: el modelo de Peleg y un modelo difusivo.

MODELO DE PELEG

El modelo de Peleg (Peleg, 1988) es un modelo empírico que se muestra en la ecuación 1.

$$W = W_o - \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (1)$$

Donde t es el tiempo (segundos), W contenido de humedad (g agua /g sólido seco) a tiempo t , W_o el contenido inicial de humedad de la muestra (g agua /g sólido seco) y k_1 y k_2 son las constantes del modelo.

La humedad de equilibrio (W_e) del producto durante su deshidratación se obtendría mediante la ecuación 2.

$$W_e = W_o - \left(\frac{1}{k_2} \right) \quad (2)$$

La constante k_1 es una constante cinética. A partir de ella se puede determinar el efecto de la temperatura en la cinética de secado y obtener la energía de activación de la muestra a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 3).

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_p} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Donde k_p es un factor preexponencial, E_a la energía de activación (kJ/mol), R la constante de los gases perfectos ($8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y T la temperatura del aire de secado (K).

A partir de la ecuación 3, representando $\ln(1/k_1)$ frente $1/T$, se obtiene la energía de activación a partir de la pendiente de la recta obtenida tras el ajuste de regresión lineal.

MODELO DIFUSIVO

La modelización de los datos experimentales también se realizó mediante el modelo difusivo. Es un modelo teórico que está basado en la ley de Fick.

En el presente trabajo se consideró que las pepitas tenían geometría esférica, que no existía resistencia externa al transporte de materia y tampoco cambios de dimensiones en la muestra durante la deshidratación. Tras la formulación del problema se obtuvo la ecuación de gobierno (ecuación 4), así como la condición inicial (ecuación 5), y las condiciones de contorno (ecuación 6 y 7).

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$W(r,0) = W_o \quad (5)$$

$$W(\mathfrak{R},t) = W_e \quad (6)$$

$$\frac{\partial W}{\partial r}(0,t) = 0 \quad (7)$$

Al integrar las tres ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación general (ecuación 8).

$$\frac{W_M - W_e}{W_o - W_e} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-De\gamma_n^2 nt}}{(\gamma_n \mathfrak{R})^2} \quad \text{dónde } \gamma_n \mathfrak{R} = n\pi \quad (8)$$

Siendo W_o la humedad inicial de la muestra (g agua/g sólido seco), W_M el contenido en humedad medio (g agua/g sólido seco), W_e la humedad de equilibrio de la muestra en base seca, r la distancia axial (m), \mathfrak{R} el radio de la esfera (m) y D_e la difusividad efectiva (m^2s^{-1}).

La humedad de equilibrio fue calculada mediante el modelo de Peleg (ecuación 2) y la influencia de la temperatura en la difusividad efectiva se obtuvo a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación 9).

$$D_e = D_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Donde D_0 es un factor preexponencial (m^2/s).

A partir de la ecuación 9, al representar $\ln(D_e)$ frente $1/T$ se obtiene la energía de activación del producto.

La bondad del ajuste para ambos modelos, se determinó mediante el porcentaje de varianza, explicada según la ecuación 10 (Rinaman et al., 1996).

$$\% \text{ var} = \left[1 - \frac{S^2_{xy}}{S^2_y} \right] 100 \quad (10)$$

Siendo las ecuaciones 11 y 12 las utilizadas para la obtención de los valores de S_{xy}^2 y S_y^2 respectivamente.

$$S_{xy}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i \text{ exp}} - W_{i \text{ calc}})^2}{(N - I - 1)} \quad (11)$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{i \text{ exp}} - \overline{W}_{i \text{ calc}})^2}{N - 1} \quad (12)$$

Donde $W_{i \text{ exp}}$ es la humedad inicial experimental y $W_{i \text{ calc}}$, la humedad inicial calculada (ambas en g agua /g sólido seco), $\overline{W}_{i \text{ calc}}$ la media de la humedad calculada (g agua/g sólido seco), N el número de términos utilizados en el cálculo e I el número de constantes del modelo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados experimentales

En las figuras siguientes se muestran, a modo de ejemplo, las cinéticas experimentales obtenidas para diferentes temperaturas y velocidad de 1 m/s (figura 3); diferentes velocidades y 40°C (figura 4); con y sin la aplicación de ultrasonidos para 70°C y 1 m/s (figura 5). Cabe destacar que el comportamiento de las cinéticas de secado para las otras condiciones estudiadas fue similar al que se muestra en las figuras.

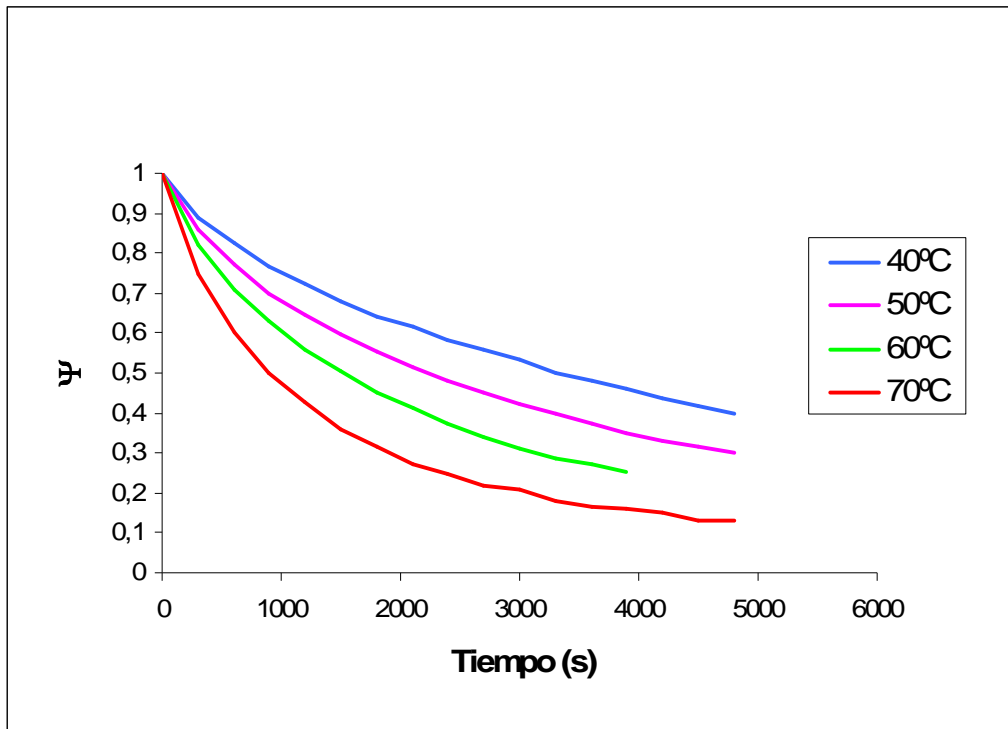


FIGURA 3. Influencia de la temperatura a la velocidad de 1 m/s.

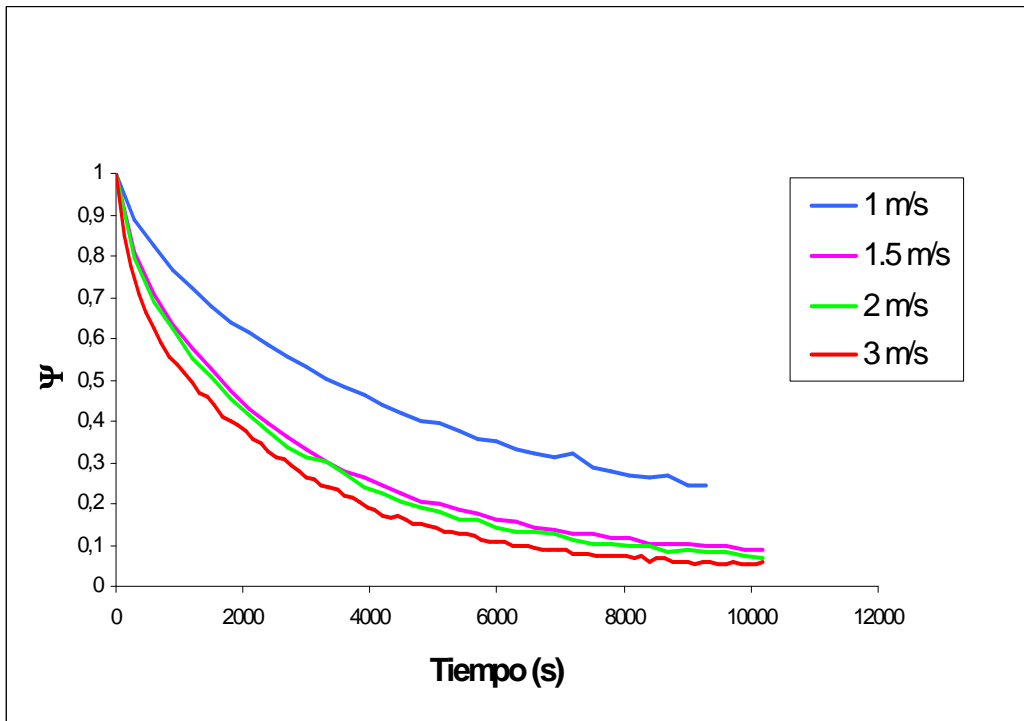


FIGURA 4. Influencia de la velocidad a la temperatura de 40°C

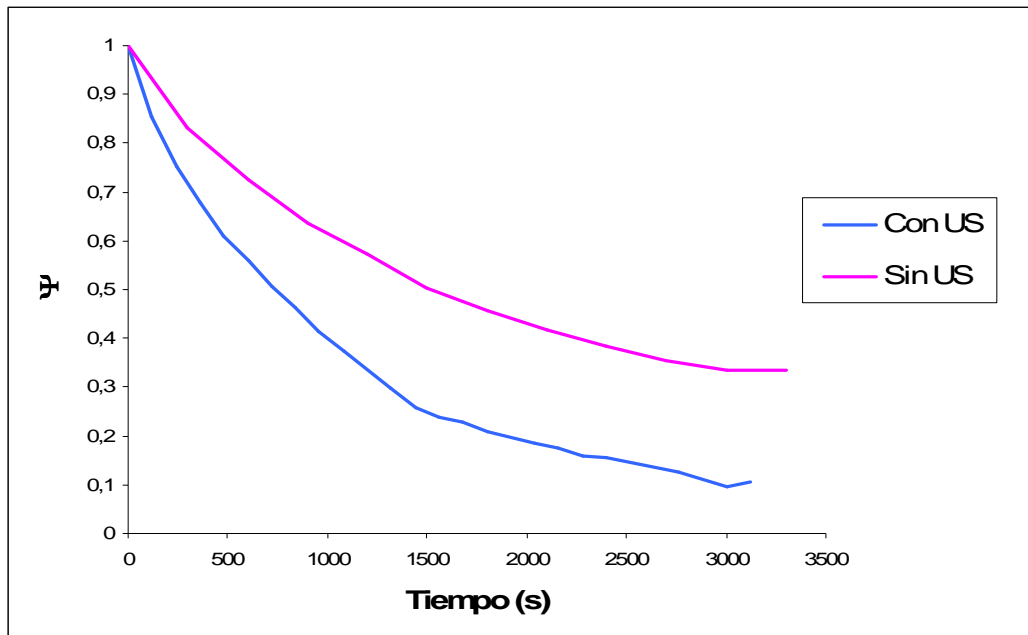


FIGURA 5. Influencia de los ultrasonidos a 70°C y 1 m/s.

En la figura 3 se observa como al aumentar la temperatura, el tiempo necesario para alcanzar un cierto contenido en humedad disminuye. Es decir que cuanto más elevada sea la temperatura, la muestra tardará menos tiempo en deshidratarse. Este resultado es comparable con estudios de otros productos agroalimentarios como por ejemplo, aloe vera (Vega et al., 2007), pimienta roja (Vega-Gálvez et al., 2008) y pepitas de uva (Roberts et al., 2008).

En la figura 4 se representa la influencia, en las cinéticas de deshidratación, de la velocidad a una misma temperatura, en este caso 40°C. En la gráfica se muestra como al aumentar la velocidad del aire en el secado, el tiempo requerido para la deshidratación es menor. Sin embargo, cabe destacar que para las velocidades de 1.5, 2 y 3 m/s las cinéticas son similares, lo que podría deberse a que para velocidades inferiores a 1.5 m/s la resistencia externa es comparable a la resistencia interna durante la deshidratación del producto, mientras que para velocidades mayores, es la resistencia interna la predominante, no influyendo así la velocidad del aire en las cinéticas de secado. Similares resultados se han obtenido en otros estudios, como por ejemplo en patata (Roselló et al., 1992) o brócoli (Mulet et al., 1999).

Por último en la figura 5 se observa la influencia de la aplicación de ultrasonidos para dos muestras deshidratadas a 70 °C y 1 m/s. Esta gráfica muestra que el tiempo requerido para secar el producto es menor si se aplican ultrasonidos durante el mismo, obteniéndose valores de humedad más bajos que para muestras secadas sin la aplicación de ultrasonidos. Resultados similares se han obtenido en otros estudios, como por ejemplo en caqui (Cárcel et al., 2007), zanahoria y corteza de limón (García-Pérez et al., 2009) y en hojas de olivo (Cárcel et al., 2009).

Modelización

Tras la modelización de las cinéticas de secado experimentales con los modelos descritos en el apartado de materiales y métodos, se obtuvieron los siguientes resultados.

MODELO DE PELEG

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos, mostrando la tabla 1 los resultados de las constantes de Peleg para las cinéticas obtenidas sin aplicación de ultrasonidos y la tabla 2 las constantes de Peleg para las cinéticas obtenidas con aplicación de ultrasonidos.

TABLA 1. Constantes de Peleg para las cinéticas sin aplicación de ultrasonidos.

Muestra	k_1	k_2	R^2 (%)
1 m/s sin US			
40 °C	3609.87	1.89	99.60
50 °C	3005.59	1.38	99.30
60 °C	2100.36	1.40	99.46
70 °C	1818.19	1.80	99.82
1.5 m/s sin US			
40 °C	2348.55	2.23	99.98
50 °C	2168.06	1.57	99.83
60 °C	1291.70	1.64	99.92
70 °C	1162.99	1.36	99.80
2 m/s sin US			
40 °C	2443.22	1.95	99.65
50 °C	1813.05	1.82	99.82
60 °C	1191.96	1.73	99.47
70 °C	1126.53	1.75	99.16
3 m/s sin US			
40 °C	1891.79	2.07	99.92
50 °C	1323.11	1.80	99.91
60 °C	1027.07	1.42	99.89
70 °C	784.35	1.53	99.91

TABLA 2. Constantes de Peleg para las cinéticas con aplicación de ultrasonidos.

Muestra	k1	k2	R2 (%)
1 m/s con US			
40 °C	3955.06	2.60	98.93
50 °C	2081.70	1.82	99.53
60 °C	1780.09	1.66	99.32
70 °C	1149.12	1.63	99.22
1.5 m/s con US			
40 °C	3288.45	1.72	99.47
50 °C	1733.90	1.68	99.10
60 °C	1395.71	1.61	99.01
70 °C	819.62	1.54	99.88

Para todas las cinéticas se obtuvo un R^2 mayor del 99%, por lo que se puede considerar el ajuste satisfactorio. También se observa una disminución de los valores de k_1 conforme aumenta la temperatura de las cinéticas.

MODELO DIFUSIVO

Tras la modelización de los datos experimentales mediante el modelo difusivo se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 3.

TABLA 3. Difusividades efectivas para las distintas condiciones estudiadas.

	1 m/s				1.5 m/s			
	Con US		Sin US		Con US		Sin US	
	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza
40 °C	0.644±0.027	92.962	0.544±0.111	96.599	0.701±0.008	96.703	0.523±0.039	98.640
50 °C	1.000±0.151	94.666	0.626±0.105	97.807	1.210±0.142	95.570	0.915±0.165	97.061
60 °C	1.180±0.105	94.922	0.917±0.031	97.814	1.550±0.041	96.262	1.160±0.012	97.240
70 °C	1.570±0.145	94.036	1.250±0.352	92.194	2.030±0.022	97.410	1.230±0.049	98.172

	2 m/s		3 m/s	
	Sin US		Sin US	
	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza	Difusividad 10^{10} (m^2/s)	% Varianza
40 °C	0.994±0.002	95.039	1.100±0.216	97.051
50 °C	1.260±0.026	93.075	1.410±0.073	96.280
60 °C	1.690±0.056	95.631	1.640±0.170	97.081
70 °C	2.120±0.103	94.258	2.300±0.221	96.621

Para todas las cinéticas de secado el porcentaje de varianza es mayor al 92%, siendo en la mayoría de ellas superior al 96%.

Saravacos y Maroulis (2001) observaron que la mayoría de los valores de difusividad efectiva para alimentos de la bibliografía estaban comprendidos entre $1 \cdot 10^{-11}$ y $1 \cdot 10^{-8}$. Además observaron una tendencia de aumento en los valores de difusividad efectiva al aumentar la temperatura. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el presente trabajo de investigación (tabla 3). Además, en otros estudios realizados con otros productos agroalimentarios, se obtienen resultados del mismo orden, como por ejemplo, brócoli (Simal et al., 1998) y tubérculos de *curcuma longa* (Mulet et al., 2005). Cabe destacar que en la bibliografía se han encontrado resultados similares para pepitas de uva (Roberts et al., 2008; Clemente et al., 2009).

Influencia de la temperatura

En las tablas 1, 2 y 3 se observa una influencia de la temperatura en los parámetros de ambos modelos. Para determinar dicha influencia en las cinéticas de secado se utilizó la ecuación de Arrhenius (ecuaciones 3 y 9) a partir de la cual se calculó la energía de activación.

La obtención de la energía de activación a partir del modelo de Peleg se realizó representando $\ln(1/k_1)$ frente la inversa de la temperatura, $1/T$ (K^{-1}) para cada una de las velocidades. En la figura 6 se muestra un ejemplo de una de ellas, en este caso para la velocidad de 3 m/s sin aplicación de ultrasonidos.

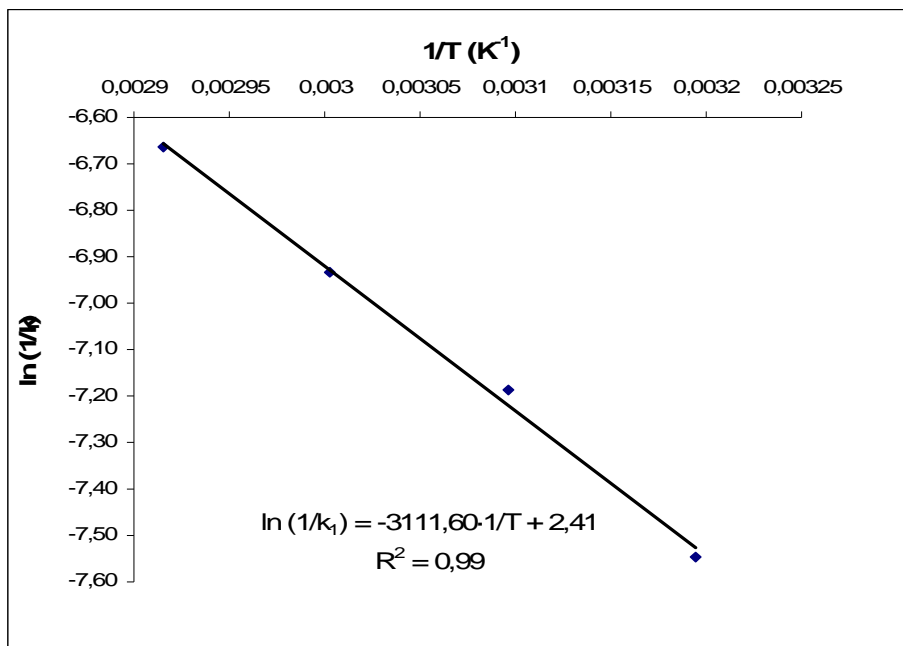


FIGURA 6. Ajuste lineal de $\ln(1/k_1)$ frente $1/T$ (K^{-1}).

A partir de la pendiente de la recta se obtuvo el valor de la energía de activación.

Del mismo modo, representando $\ln(D_e)$ frente la inversa de la temperatura se obtuvo la energía de activación a partir de los resultados del

modelo difusivo. En la figura 7 se muestra un ejemplo de este ajuste para la velocidad de 1.5 m/s sin aplicación de ultrasonidos.

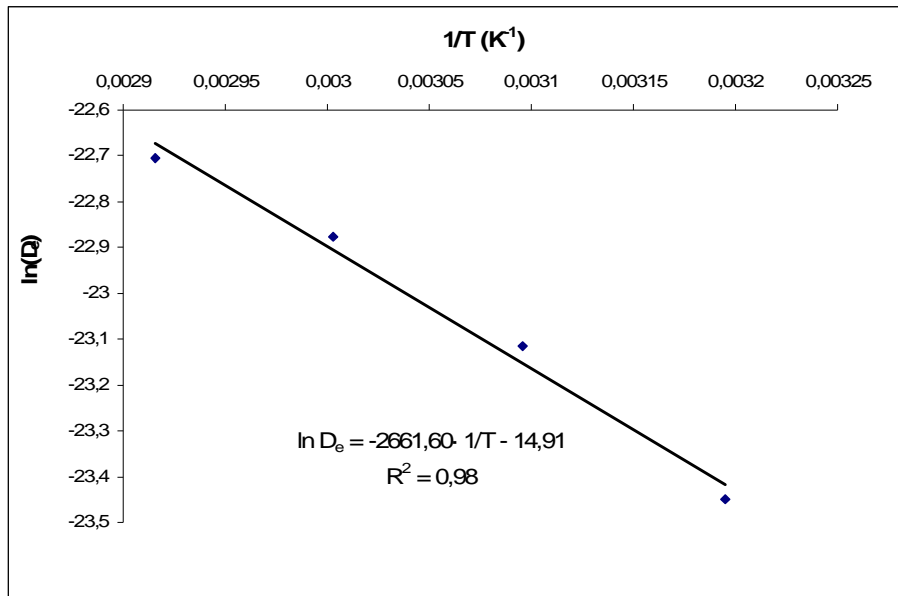


FIGURA 7. Ajuste lineal de $\ln(D_e)$ frente $1/T$ (K^{-1}).

En la tabla 4 se muestran los resultados de la energía de activación obtenidos para cada una de las condiciones ensayadas.

TABLA 4. Energía de activación (kJ/mol) obtenida a partir del modelo de Peleg y del modelo difusivo.

		E_a (kJ/mol)	
		Modelo Peleg	Modelo difusivo
1 m/s	con US	34.57	25.24
	sin US	21.56	25.57
1.5 m/s	con US	39.16	30.82
	sin US	23.39	25.31
2 m/s	sin US	24.58	22.89
3m/s	sin US	25.86	21.09

Los valores obtenidos en la tabla 4 se encuentran dentro del rango de valores de energías de activación establecidos para productos agroalimentarios, que según el estudio de Ramallo et al., de 2001 está comprendido entre 15 y 95 kJ/mol. Además son muy similares a los obtenidos para diferentes productos alimentarios, como por ejemplo, 30.45 kJ/mol para pepitas de uva (Roberts et al., 2008), 30.37 kJ/mol para aloe vera (Vega et al., 2007) y 31.04 kJ/mol para hojas de hierba mate (Ramallo et al., 2001).

La obtención de la energía de activación por el modelo empírico de Peleg representa la ventaja de que los cálculos matemáticos son más sencillos y

como se muestra en la tabla 4 los resultados obtenidos mediante ambos modelos son comparables.

Influencia de la velocidad

En la figura 8 se representa la influencia de la velocidad en los valores obtenidos de difusividad efectiva para la temperatura de 60 °C.

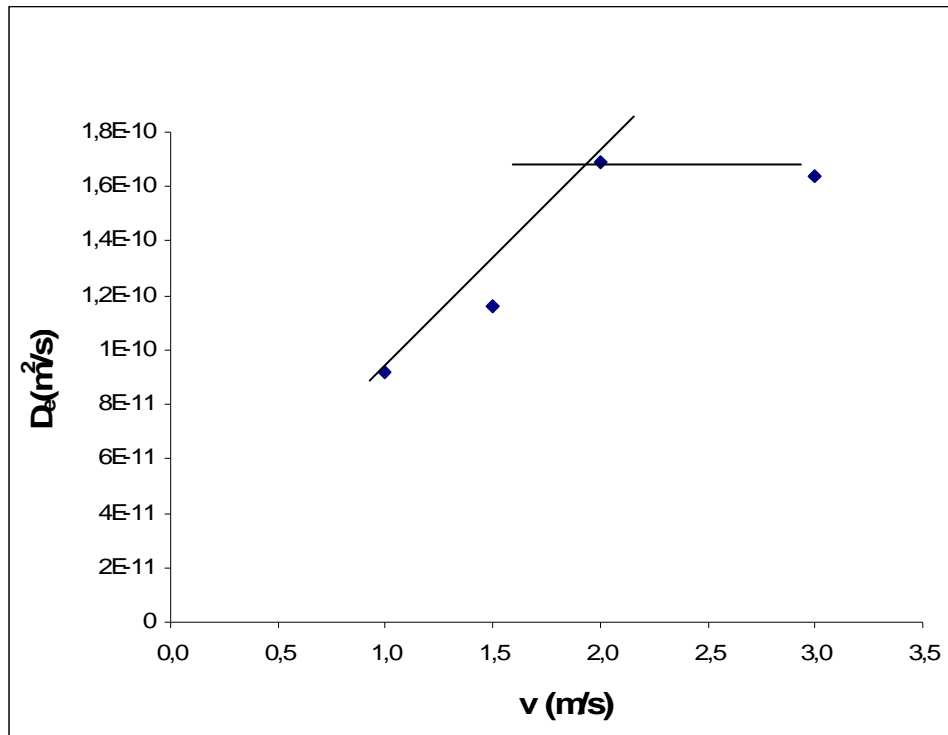


FIGURA 8. Influencia de la velocidad a 60 °C.

Esta gráfica muestra un ascenso en la difusividad con la velocidad del aire de secado, para velocidades menores a 2 m/s, mientras que para velocidades mayores, el valor de la difusividad se mantiene constante. La difusividad efectiva es una propiedad característica de cada alimento y no debe estar influenciada por las condiciones externas. Si estas condiciones no se consideran cuando en realidad son importantes, la difusividad efectiva calculada en el modelo se verá afectada por el incumplimiento de esta hipótesis. En la figura 8 el valor constante de D_e al aumentar la velocidad indicaría un predominio de la resistencia interna a la transferencia de materia frente a la externa en esas condiciones. Por el contrario, para velocidades de aire inferiores a 2 m/s tanto la resistencia interna como externa influirán en las cinéticas de deshidratación. Por esta razón, modelizar las cinéticas de secado sin considerar resistencia externa cuando la velocidad del aire no es muy elevada, implica la obtención de valores de D_e menores a los esperados. En estos casos la resistencia externa debería considerarse incluyendo en el modelo un coeficiente de transferencia de materia entre el producto y el aire. Se han obtenido resultados similares en otros estudios realizados para otros alimentos, como por ejemplo, pimiento rojo (Sanjuán et

al., 2003), tubérculos de *curcuma longa* (Mulet et al., 2005) y piel de naranja (Clemente, et al., 2006).

Influencia de los ultrasonidos

En la tabla 3, se observa que los valores de difusividad efectiva obtenidos al aplicar ultrasonidos son mayores que para muestras deshidratadas solo con aire caliente, para una misma temperatura y velocidad. Esto indicaría que la aplicación de ultrasonidos favorecería la deshidratación, puesto que las ondas producidas por los ultrasonidos pueden interferir tanto en la resistencia interna como externa. En alimentos sólidos estas ondas producen rápidas series de contracciones y expansiones del material por el que viajan. Estos movimientos provocan microscópicos canales que facilitan el transporte de agua hacia el exterior del alimento (Gallego-Juárez et al., 1999). Por ello los productos secados con aplicación de ultrasonidos necesitan menor tiempo de exposición al calor, disminuyendo así pérdidas y deterioros en los compuestos funcionales que posteriormente se puedan extraer. Resultados similares a estos se obtuvieron en otros estudios, como por ejemplo en piel de naranja (Clemente et al., 2006) y en caqui (Cárcel et al., 2007).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron cinéticas de deshidratación de pepitas de uva a diferentes condiciones de temperatura, velocidad y con aplicación o no de ultrasonidos.

Las cinéticas fueron modelizadas mediante el modelo de Peleg y un modelo difusivo, obteniendo resultados satisfactorios en ambos casos.

Se observó que al aumentar la temperatura, aumentaba la velocidad de deshidratación. Se calculó la energía de activación a partir de los resultados obtenidos mediante el modelo de Peleg y el modelo difusivo. En ambos casos se obtuvieron valores concordantes con los de la bibliografía. El modelo de Peleg presentó la ventaja de ser más sencillo matemáticamente.

Para velocidades de aire inferiores a 2 m/s se determinó que la resistencia externa y la resistencia interna tenían influencia en la deshidratación, mientras que para velocidades mayores a 2 m/s, la resistencia externa podía considerarse despreciable.

La aplicación de ultrasonidos disminuyó el tiempo de deshidratación, probablemente debido a que las ondas ultrasónicas facilitan la extracción de agua del material.

NOMENCLATURA

D_e	Difusividad efectiva	m^2/s
D_o	Factor preexponencial	m^2/s
E_a	Energía de activación	kJ/mol
l	Número de constantes del modelo	

k_1	Constante del modelo de Peleg	
k_2	Constante del modelo de Peleg	
k_p	Factor exponencial del modelo de Peleg	
n	Número de términos experimentales	
R	Constante de los gases perfectos	8.31 J/K·mol
\mathcal{R}	Radio de la esfera	m
r	Distancia axial	m
T	Temperatura aire secado	K
t	Tiempo	s
W	Contenido humedad respecto al tiempo	g agua/g ss
W_e	Humedad de equilibrio	g agua/g ss
W_M	Contenido de humedad medio	g agua/g ss
W_o	Contenido de humedad inicial	g agua/g ss
$W_{i\text{ exp}}$	Humedad experimenta	g agua/g ss
$W_{i\text{ calc}}$	Humedad calculada	g agua/g ss
$\overline{W}_{i\text{ calc}}$	Media de la humedad calculada	g agua/g ss
Ψ	Humedad adimensional	

AGRADECIMIENTOS

Las autoras del presente trabajo agradecen el apoyo económico de la Generalitat Valenciana, Conselleria d'Empresa Universitat i Ciencia (GV06/122).

REFERENCIAS

- Aleixandre, J.L. 1999. Vinos y bebidas alcohólicas. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- AOAC 1997. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. Arlington, USA.
- Arvanitoyannis, I.S.; Ladas, D.; Mavromatis, A. 2006. Pontential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**: 475-487.
- Cárcel, J.A.; García-Pérez, J.V.; Riera, E.; Mulet, A. 2007. Influence of high-intensity ultrasound on drying kinetics of Persimon. *Drying Technology*, **25**: 185-193.
- Cárcel, J.A.; Nogueira, R.I.; García-Pérez, J.V.; Sanjuán, N.; Riera, E. 2009. Ultrasound effects on the mass transfer processes during drying kinetic of olive leaves (*Olea europea*, var. Serrana). Conferencia presentada a: Diffusion of Solids and Liquids (DFS 2009).
- Clemente, G.; Bon, J.; Sanjuán, N.; Benedito, J.J.; Mulet, A. 2006. Cinéticas de deshidratación de piel de naranja. Póster presentado al IV Congreso Español de Ingeniería de Alimentos (CESIA 06).
- Clemente, G.; Bon, J.; Benedito, J.; Sanjuán, N.; Mulet, A. 2008. Temperature influence on grape seeds dehydration. 16th Internacional Drying Symposium (IDS 2008).
- Clemente, G.; Sanjuán, N.; Peña, R.; Bon, J.; Mulet, A. 2009. Modelling of grape seeds dehydration. Póster presentado a: Annual Meeting of Institute of Food Technologist (IFT 2009).
- Cohen, J.S.; Yang, T.C.S. 1995. Progress in food dehydration. *Trends in Food Science & Technology*, **6**: 20-25.

- Gallego-Juárez, J.A.; Rodríguez, G.; Gálvez, J.C.; Yang, T.S. 1999. A new high-intensity ultrasonic technology for food dehydration. *Drying Technology*, **17** (3): 597-608.
- García-Pérez, J.V.; Cárcel, J.A.; Riera, E.; Mulet, A. 2009. Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel. *Drying Technology*, **27**: 281-287.
- ICEX (2008). Instituto Español de Comercio Exterior, [en línea]. Dirección URL: <http://www.winesfromspain.com/icex/cda/controller/pageGen/0,3346,1559872_4928901_4938452_2_-1,00.html> [Consulta: 2 de Septiembre 2009].
- Mulet, A.; Sanjuán, N.; Bon, J.; Simal, S. 1999. Drying model for highly porous hemispherical bodies. *European Food Research and Technology*, **210**: 80-83.
- Mulet, A.; Blasco, M.; García-Reverter, J.; García-Pérez, J.V. 2005. Drying kinetics of *Curcuma longa* rhizomes. *Journal of Food Science*, **70**: 318-323.
- Peleg, M. 1998. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Sciences*, **53** (4): 1216-1219.
- Ramallo, L.A.; Pokolenko, J.J.; Balmaceda, G.Z.; Schmalko, M.E. 2001. Moisture diffusivity, shrinkage, and apparent density variation during drying of leaves at high temperatures. *International Journal of Food Properties*, **4**(1): 163-170.
- Rinaman, W.C.; Heil, C.; Strauss, M.; Mascagni, M.; Sousa, M. 1996. Probability and statistics. En: *Standard Mathematical Tables and Formulae*, 30th Edition, CRC Press, Inc., Florida, United States of America. 569-668.
- Roberts, J.S.; Kidd, D.R.; Padilla-Zakour, O. 2008. Drying kinetics of grape seeds. *Journal of Food Engineering*, **89**: 460-465.
- Roselló, C.; Cañellas, J.; Simal, S.; Berna, A. 1992. A simple mathematical model to predict the drying kinetics of potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **40** (12): 2374-2378.
- Sanjuán, N.; Lozano, M.; García-Pascual, P.; Mulet, A. 2003. Dehydration kinetics of red pepper (*Capsicum annuum* L. var Jaranda). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **83**: 697-701.
- Saravacos, G.D.; Maroulis, Z.B. 2001. Transport properties of foods. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Simal, S.; Roselló, C.; Mulet, A. 1998. Modelling of air drying in regular shaped bodies. *Trends in Chemical Engineering*, **4**: 171-180.
- Simal, S.; Femenia, A.; García-Pascual, P.; Roselló, C. 2003. Simulation of the drying curves of meta-based product: effect of the external resistance to mass transfer. *Journal of Food Engineering*, **58**: 193-199.
- Vega, A.; Uribe, E.; Lemus, R.; Miranda, M. 2007. Hot-air drying characteristics of aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and influences of temperature on kinetic parameters. *LWT Food Science and Technology*, **40** (10): 1698-1707.
- Vega-Gálvez, A.; Lemus Mondaca, R.; Bilbao-Sainz, C.; Yagnam, F.; Rojas, A. 2008. Mass transfer kinetics during convective drying of red pepper var. Hungarian (*Capsicum annuum* L.): mathematical modelling and evaluation of kinetic parameters. *Journal of Food Process Engineering*, **31** (1): 120-137.