



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## ***IMPACTO DE LAS CONDICIONES DE LIOFILIZACIÓN DEL PURÉ DE NARANJA EN EL TIEMPO DE PROCESO***

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN GESTIÓN DE  
LA SEGURIDAD Y CALIDAD ALIMENTARIA

ALUMNO/A: DANELLA ALEJANDRA MATHEUS VALERO

TUTORES ACADÉMICOS:  
NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE  
MARIA DEL MAR CAMACHO VIDAL

DIRECTOR EXPERIMENTAL: LUIS A. EGAS ASTUDILLO

*Curso Académico: 2017-2018*

VALENCIA, 14 de Septiembre del 2018

# **IMPACTO DE LAS CONDICIONES DE LIOFILIZACIÓN DEL PURÉ DE NARANJA EN EL TIEMPO DE PROCESO**

Matheus, D.<sup>1</sup>; Martínez-Navarrete, N.<sup>1</sup>; Camacho, MM<sup>1</sup>; Egas, LA<sup>1</sup>

## **RESUMEN**

En este trabajo se propuso conocer el impacto de factores como el método de congelación, la temperatura de calefacción del estante del liofilizador y la presión de la cámara en el proceso de liofilización de puré de naranja con biopolímeros añadidos (5% de goma arábica y 1% de fibra de bambú). La congelación se llevó a cabo empleando un abatidor a -35°C durante 180 min (congelación rápida) y mediante un arcón congelador a -45°C durante 24 horas (congelación lenta). El factor temperatura se trabajó en dos niveles, con estantes de liofilizador a temperatura ambiente y a 50°C. Por último, para el factor presión, se trabajó programando el liofilizador a dos presiones durante el secado, 1mbar y 0,05mbar.

Los resultados obtenidos indicaron que existe un efecto significativo e importante de la temperatura, y, en menor medida, de la presión de secado en la duración del proceso. En este sentido, para conseguir una muestra con un determinado contenido de humedad, liofilizar a 50°C y presión menor a 1 mbar, serían las mejores condiciones para acortar el tiempo de proceso, independientemente de la velocidad de congelación de la muestra.

**PALABRAS CLAVE:** liofilización, naranja, método de congelación, presión de liofilización, calefacción de estante de liofilizador, humedad.

## **SUMMARY**

In this paper it was proposed to know the impact of factors such as the freezing method, the heating temperature of the freeze dryer shelf and the pressure of the chamber in the process of freeze drying of orange purée with added biopolymers (5% of gum arabic and 1% of bamboo fiber). The freeze was carried out using a blaster at -35°C for 180 min (fast freezing) and a freezer chest at -45°C for 24 hours (slow freezing). The temperature factor was worked on two levels, with application of 50°C through the shelves of the freeze dryer and without heat application, at room temperature. Finally, for the pressure factor, it was worked by programming the freeze dryer at two pressures during drying, 1mbar and 0,05mbar.

The results showed that there is a significant and important effect of the temperature, and, to a lesser extent, the drying pressure in the duration of the process. In this sense, to obtain a sample with a certain moisture content,

---

<sup>1</sup> Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria (CUINA). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n. 46022. Valencia.

lyophilize at 50°C and pressure less than 1mbar, would be the best conditions to shorten the process time, regardless of the freezing speed of the sample.

KEY WORDS: freeze drying, orange, freezing method, freeze drying pressure, freeze dryer shelves temperature, moisture.

## RESUM

En este treball es va proposar conèixer l'impacte de factors com el mètode de congelació, la temperatura de calefacció de l'estant del liofilizador i la pressió de la cambra en el procés de liofilització de puré de taronja amb biopolímeros afegits (5% de goma aràbiga i 1% de fibra de bambú) . La congelació es va dur a terme emprant un abatidor a -35°C durant 180 min (congelació ràpida) i per mitjà d'un bagul congelador a -45°C durant 24 hores (congelació lenta) . El factor temperatura es va treballar en dos nivells, amb estants de liofilizador a temperatura ambient i a 50°C. Finalment, per al factor pressió, es va treballar programant el liofilizador a dos pressions durant l'assecat, 1mbar i 0,05mbar.

Els resultats obtinguts van indicar que hi ha un efecte significatiu i important de la temperatura, i, en menor grau, de la pressió d'assecat en la duració del procés. En este sentit, per a aconseguir una mostra amb un determinat contingut d'humitat, liofilitzar a 50°C i pressió menor a 1 mbar, serien les millors condicions per a acurtar el temps de procés, independentment de la velocitat de congelació de la mostra.

PARAULES CLAU: liofilització, taronja, mètode de congelació, pressió de liofilització, calefacció d'estant de liofilizador, humitat

## 1. INTRODUCCIÓN

La liofilización es un proceso de deshidratación empleado en la industria alimentaria, farmacéutica y biotecnológica, con el fin de estabilizar y conservar los productos, reduciendo las pérdidas de compuestos termolábiles y aquellos responsables del sabor y aroma (Cortés et al., 2015).

En la industria alimentaria, el interés comercial en la liofilización surge debido a la calidad superior de los productos liofilizados a diferencia de otros métodos de deshidratación (Berk, 2018; Casanova, 2016). Los productos liofilizados presentan una humedad residual muy baja, por lo tanto, el riesgo de deterioro químico, bioquímico o microbiológico es mínimo. Además, la liofilización no requiere la aplicación de altas temperaturas por lo que las características organolépticas de los productos se mantienen y su valor nutritivo resulta menos afectado. Hace algunos años atrás los productos liofilizados eran aplicados solo a productos de alto valor agregado, o destinados de manera exclusiva a colectivos concretos, por ejemplo, astronautas, montañistas, militares o niños; (Ramirez, 2006; Ratti, 2001; Fellows 2000). Hoy en día, la liofilización tiene múltiples aplicaciones, tales como café, hierbas aromáticas, cereales para el desayuno, golosinas, sopas y comidas instantáneas, snacks, galletas y productos de panadería, batidos, productos nutricionales, productos del mar, lácteos, frutas, zumos, entre otros más. Sin dejar de mencionar su aplicación en el ámbito gastronómico, en su constante búsqueda por técnicas que permitan crear nuevos platos sin que los insumos pierdan su sabor y aroma, chefs reconocidos empiezan a aplicar la liofilización en sus cocinas. Por otro lado, tenemos a la comunidad de deportistas, que son consumidores habituales de productos nutricionales y de alto valor proteico, por lo que buscan algunos suplementos o bebidas rehidratantes, entre los cuales se encuentra una gran variedad de productos liofilizados.

La deshidratación por liofilización requiere la congelación del agua del producto para su eliminación por sublimación. Todos los alimentos presentan, en menor o mayor proporción, una fase líquida formada por agua y solutos solubles. Cuando el alimento se enfría por debajo de su temperatura de congelación, puede formarse hielo y una disolución crioconcentrada, o puede obtenerse una matriz amorfa en estado vítreo dependiendo de la composición del alimento, de la temperatura final y de la velocidad de enfriamiento. Un alimento en estado vítreo es muy difícil de secar por liofilización (Armijo, 2008).

Aun cuando la congelación se hace a velocidades que permiten la formación de cristales de hielo, cuanto más lenta sea se formarán menos cristales, aunque de mayor tamaño. Una congelación rápida producirá un gran número de cristales de hielo pequeños (Karelovic, 2012; Fellows, 2000; Leniger y Beverloo, 1975).

Algunos estudios indican que la congelación influye en gran medida en el tiempo del secado durante la liofilización (Bogdan et al., 2014; Searles et al., 2001; Kasper y Friess, 2011). Esto es debido a la morfología de los cristales de hielo, que controlan la resistencia del producto al flujo de vapor en la sublimación durante el secado primario y la desorción del agua residual a través

de los poros durante el secado secundario. De esta manera la velocidad de congelación lenta produce cristales de hielo grandes que después de sublimarse se transforman en poros grandes que pueden favorecer la liofilización disminuyendo drásticamente el tiempo de secado primario. Por otro lado, una congelación rápida produce cristales de hielo pequeños que dificultan el secado (Kasper y Friess, 2011; Armijo et al. 2008).

El secado primario, o sublimación de hielo, comienza una vez que se reduce la presión de la cámara del liofilizador, manteniéndola muy por debajo de la presión de vapor en la superficie del hielo ( $<6,106$  mbar). Esta etapa implica la transferencia de calor y de masa (vapor de agua). Comúnmente, el vapor de agua se transfiere siempre desde el frente de sublimación, que separa la superficie de la capa seca porosa del alimento de la capa congelada, hacia el condensador. Por su parte, la transferencia de calor hasta el frente de sublimación se realiza bien por conducción a través de la parte todavía congelada o bien por radiación y/o conducción a través de la capa seca porosa (Tse-Chao et al. 2010). El vapor de agua producido en la sublimación es eliminado a través de los poros de la matriz sólida del producto y condensado por un condensador a baja temperatura ( $<-45^{\circ}\text{C}$ ). Durante esta fase, toda la energía que es cedida al producto es utilizada como calor latente para el cambio de estado de hielo a gas, por lo que la temperatura del producto apenas se ve modificada (Alted, 2015; Fellows, 2000). En esta etapa se elimina la mayor cantidad del agua libre y parte de agua ligada en alimentos liofilizados (Welti et al. 2005).

Por lo general, la fase de secado primario es la más larga de la liofilización, por ello el desarrollo proceso se ha centrado en optimizarla, es decir, acortar el tiempo de secado primario aplicando calor y/o modificando la presión de la cámara sin influir en la calidad del producto. La aplicación de calor no sólo es empleada para disminuir el tiempo de proceso, lo cual tiene una gran importancia económica, sino también para obtener un producto con una humedad menor. Esto se consigue ajustando la temperatura de las bandejas del liofilizador (Alted, 2015). Por su parte, la presión de la cámara influye en la transferencia de vapor y por ende en la velocidad de secado (Aleixandre, 1994). Por ejemplo, si la presión aumenta, la velocidad de sublimación será menor y la temperatura del material aumentará. Estudios han demostrado que presiones muy bajas pueden producir tasas de sublimación de hielo más altas en la fase de secado primario (Tang y Pikal, 2004).

En el secado secundario, el agua no congelada presente en el producto se elimina por fenómenos de desorción, generalmente a temperatura elevada y baja presión. Algunas veces puede existir un solapamiento entre el secado primario y el secado secundario, cuando partes secas de la muestra liofilizada comienzan su secado secundario, aunque quede hielo pendiente de sublimar que enfría al producto. Sin embargo, la mayor parte del secado secundario ocurre después de que el secado primario ha terminado y la temperatura del producto ha aumentado (Tang y Pikal, 2004; Orrego, 2008). En la práctica, nunca se termina de eliminar totalmente el agua en la desorción, por lo tanto, el proceso finaliza cuando se estima que la humedad residual no afectará la calidad del producto final,

asegurando una buena conservación. Esta humedad residual está normalmente en torno al 1-3% (p/p) (Barbosa-Cánovas et al., 2000). No existen muchos estudios respecto a la optimización de la liofilización centrándose en el secado secundario, sin embargo, es un aspecto que no debe dejarse de lado.

Aunque la técnica de la liofilización presenta un gran número de ventajas entre las que se destacan la calidad del producto final, la reducción en el peso del producto y la consecuente factibilidad para su transporte y almacenamiento, la liofilización sigue siendo un proceso costoso, que involucra la inversión en equipos, alto coste energético y tiempo de proceso. (Cabrera, 2016; Díaz, 2015; Ramirez, 2006). Por lo tanto, resulta fundamental estudiar el comportamiento de los productos sometidos a diferentes condiciones de proceso con la finalidad de optimizar su coste.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el impacto del método de congelación, temperatura y presión de secado por liofilización en el tiempo del proceso para puré de naranja.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. MATERIAS PRIMAS Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS**

En este estudio se ha empleado naranja (*Citrus x sinensis*) de la variedad Chislett adquirida en un supermercado local de la ciudad de Valencia. Las piezas fueron seleccionadas teniendo en cuenta su firmeza, tamaño, color visual y ausencia de daños físicos superficiales.

Las naranjas fueron lavadas y peladas, eliminando el albedo y las semillas, seguidamente se trituraron en un robot de cocina (Thermomix Vorwek, Francia) a velocidad 4 durante 40s, seguidamente a velocidad 9 durante 40s. En base al triturado total se calcularon las cantidades de biopolímeros a agregar, según lo sugerido por Algarra (2017) para obtención de zumos rehidratados con valor de viscosidad más cercanos a la de los productos comerciales: 5 g de goma arábica (GA) (Scharlau, España) y 1 g de fibra de bambú (FB) (Vitacel®, Alemania) por cada 100 g de puré de naranja. La mezcla de los biopolímeros y el triturado se realizó con ayuda de la Thermomix a velocidad 2 por 5 min, hasta obtener un puré homogéneo.

Con el fin de caracterizar el puré, se procedió al análisis de los sólidos solubles totales (°Brix), mediante un refractómetro Refracto 30PX (Mettler Toledo, Japón), y a la determinación de la humedad, en estufa de vacío a 60°C y p<100 mm Hg (Vacioterm, J.P. Selecta, España), hasta llegar a un peso constante (método 20.013, AOAC, 1980), y aplicando la Ec. (1).

$$X_w = \frac{m_o - m_f}{m_o} \quad (1)$$

Donde:  $X_w$  = fracción másica de agua presente en el producto (g agua/ g producto);  $m_o$  = masa de la muestra previa al secado (g),  $m_f$  = masa de la muestra posterior al secado (g)

El puré de naranja con biopolímeros añadidos se distribuyó en recipientes de aluminio (10 cm largo, 7 cm de ancho y 5 cm de altura), donde la muestra no sobrepasaba 1 cm de espesor. Tal y como se describe a continuación, para su liofilización, las bandejas con la muestra fueron congeladas mediante dos procesos: (a) congelación rápida, (b) congelación lenta. Durante todo el proceso de secado las bandejas fueron colocadas en la cámara de liofilización de manera tal que la superficie inferior permaneciera en contacto con los estantes del liofilizador.

## 2.2. LIOFILIZACIÓN

### 2.2.1. Congelación

#### a. CONGELACIÓN RÁPIDA

Para la congelación rápida se empleó un abatidor (Hiber, modelo RDM051S ABB BF051, Italia). Primero se pre-enfrió el equipo hasta que la cámara alcanzó  $-25^{\circ}\text{C}$ . En ese momento se introdujeron las muestras y se inició un ciclo de congelación “hard” ( $-35^{\circ}\text{C}$  en 180 min). Finalizado el proceso de congelación, las muestras se almacenaron a  $-45^{\circ}\text{C}$ , en el arcón congelador utilizado para la congelación lenta, hasta el secado.

#### b. CONGELACIÓN LENTA

Para la congelación lenta, se empleó un arcón congelador (Liebherr Mediline, Alemania), durante un mínimo de 24 horas, a  $-45^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.2. Secado

Las muestras congeladas se introdujeron en un liofilizador (Telstar Lyo Quest, España), provisto con una cámara de 45 cm de alto y 27 cm de diámetro y una temperatura de condensador de  $-45^{\circ}\text{C}$ . Se realizaron ensayos sin aporte de calor (temperatura ambiente) y con aporte de calor ( $50^{\circ}\text{C}$ ) en los estantes del liofilizador. Se programó el liofilizador a dos presiones de liofilización, 0,05 mbar y 1 mbar. En total se realizaron 8 experiencias por duplicado (Tabla 1).

### 2.2.3. Monitoreo de la temperatura durante proceso de liofilización

Durante el proceso de congelación y de liofilización, tanto la evolución de la temperatura de las muestras como la de la cámara de liofilización se

monitorearon cada 30s, a través de sondas PT100, clase A (Termya, España) conectadas a un sistema Data logger DNL 910A, administrado por un computador. Una vez que las muestras alcanzaron una temperatura constante en el tiempo y cercana a la temperatura de la cámara, en la etapa de secado secundario, las muestras permanecieron aproximadamente dos horas, asegurando de esta manera que todas las muestras se encuentran completamente secas. Después se retiraron del liofilizador. Estudios paralelos del grupo de investigación dentro de la línea donde está incluido este trabajo muestran que cuando la temperatura del puré de naranja alcanza un valor cercano a la temperatura interna de la cámara, se obtienen muestras secas con humedades óptimas.

Las muestras liofilizadas se empacaron a vacío (Edesa, España), para de esta forma evitar la ganancia de humedad y se trituraron con ayuda de un mortero, con el fin de obtener un polvo homogéneo. Se caracterizó, en cuanto a su contenido en agua, el polvo obtenido mediante un valorador coulométrico Karl-Fischer (KFT) C10s Compact (Mettler Toledo, Suiza), programado con una máxima deriva de 25µg/min, el cual estableció el contenido de humedad residual de la torta liofilizada obtenida bajo las condiciones anteriormente descritas en 2.2.1 y 2.2.2. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

#### **2.2.4. Diseño experimental**

El experimento se basó en un diseño de tres factores (Tabla 1): Factor 1: temperatura de calefacción del estante (T) con dos niveles; T<sub>1</sub>: temperatura ambiente; T<sub>2</sub>: 50°C. Factor 2: presión (P) con dos niveles; P<sub>1</sub>: 0,05 mbar, P<sub>2</sub>: 1 mbar. Factor 3: método de congelación (C) con dos niveles; C<sub>1</sub>: congelación rápida en abatidor, C<sub>2</sub>: congelación lenta en arcón. Así, por ejemplo, el tratamiento T<sub>1</sub>P<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, se trata del proceso de liofilización a temperatura ambiente en los estantes del liofilizador (T<sub>1</sub>), presión 0,05 mbar (P<sub>1</sub>) y muestras congeladas rápidamente en abatidor (C<sub>1</sub>). Con este diseño tenemos una combinación del orden 2x2x2, dando un total de 8 tratamientos, los cuales fueron realizados por duplicado. La variable respuesta, contenido de humedad residual de la torta liofilizada de puré de naranja, fue determinado por triplicado en cada tratamiento anteriormente descrito.

Para determinar el efecto significativo de cada uno de los factores T, P y C respecto a la humedad residual, se realizó un Análisis Multifactorial (ANOVA) y un test de significancia LSD Fisher, con un nivel de confianza  $\alpha=0,05$ ; para ello se utilizó el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI.



**TABLA 1.** Diseño experimental completamente al azar con tres factores (presión, temperatura, y método de congelación)

	<b>Factor 1: Temperatura de calefacción del estante</b>			
	<b>TEMPERATURA AMBIENTE (T<sub>1</sub>)</b>		<b>TEMPERATURA 50°C (T<sub>2</sub>)</b>	
<b>Factor 2: PRESION</b>	<b>Factor 3: Método de Congelación</b>			
	<b>Abatidor (C<sub>1</sub>)</b>	<b>Congelador arcón (C<sub>2</sub>)</b>	<b>Abatidor (C<sub>1</sub>)</b>	<b>Congelador arcón (C<sub>2</sub>)</b>
<b>0,05 mbar (P<sub>1</sub>)</b>	T <sub>1</sub> P <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> P <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> C <sub>2</sub>
<b>1 mbar (P<sub>2</sub>)</b>	T <sub>1</sub> P <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> P <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> C <sub>2</sub>

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS AL INICIO Y FINAL DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN

La muestra inicial de puré con solutos presentó un valor medio de °Brix de  $16,90 \pm 0,10$  g sólidos solubles/100 g fracción líquida en el producto, y un valor medio de humedad de  $86 \pm 8$  g agua/100 g puré. Los resultados de humedades de muestras liofilizadas y tiempos de secado para cada uno de los tratamientos que corresponden a una temperatura de calefacción del estante, presión y método de congelación, se presentan en la Tabla 2. Es preciso indicar que al final de cada experiencia todas las muestras se encontraron correctamente secas, en un intervalo de humedad de 2,5 a 6,5 g de agua /100 g de muestra, dependiendo del tratamiento. Estos niveles de humedad son mayores a los reportados por Algarra (2017) en un estudio donde utilizó puré de naranja con la misma formulación. La diferencia puede ser explicada por el método analítico utilizado para su determinación. Algarra (2017) calculó la humedad por gravimetría, mientras que en este estudio se empleó un valorador coulométrico Karl-Fischer que ofrece una valoración rápida, precisa y más exacta en muestras con poco contenido en agua.

Entre los diferentes tratamientos, se observa que las muestras liofilizadas a 50°C, a pesar de haber sido obtenidas con menor tiempo de liofilización, presentaron humedades menores que las obtenidas a temperatura ambiente. Esto es concordante con Alted (2015), que en un estudio empleando puré de pomelo encontró que muestras sometidas a 40°C disminuyen el tiempo de secado en un 14,7% con respecto a aquellas sometidas a 30°C.

**TABLA 2.** Valores medios y desviación estándar de los tiempos de secado por liofilización y humedad de las muestras obtenidas a las diferentes condiciones de proceso.

<b>Muestra*</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Humedad (g agua/100g muestra)</b>
T <sub>1</sub> P <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	27,0 ± 1,4	4,8 ± 0,6 <sup>c</sup>
T <sub>1</sub> P <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	27,0 ± 1,4	4,38 ± 0,08 <sup>c</sup>
T <sub>1</sub> P <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	26,8 ± 1,8	6,2 ± 0,3 <sup>d</sup>
T <sub>1</sub> P <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	26,8 ± 1,8	6,18 ± 0,12 <sup>d</sup>
T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	19,5 ± 1,4	2,52 ± 0,13 <sup>a</sup>
T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	19,5 ± 1,4	2,52 ± 0,15 <sup>a</sup>
T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	19,1 ± 1,6	2,88 ± 0,13 <sup>b</sup>
T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	19,1 ± 1,6	2,98 ± 0,12 <sup>b</sup>

\*Código de la muestra según la Tabla 1.

Letras iguales indican grupos homogéneos establecidos por ANOVA ( $p < 0,05$ ) teniendo en cuenta los datos de la columna de humedad.

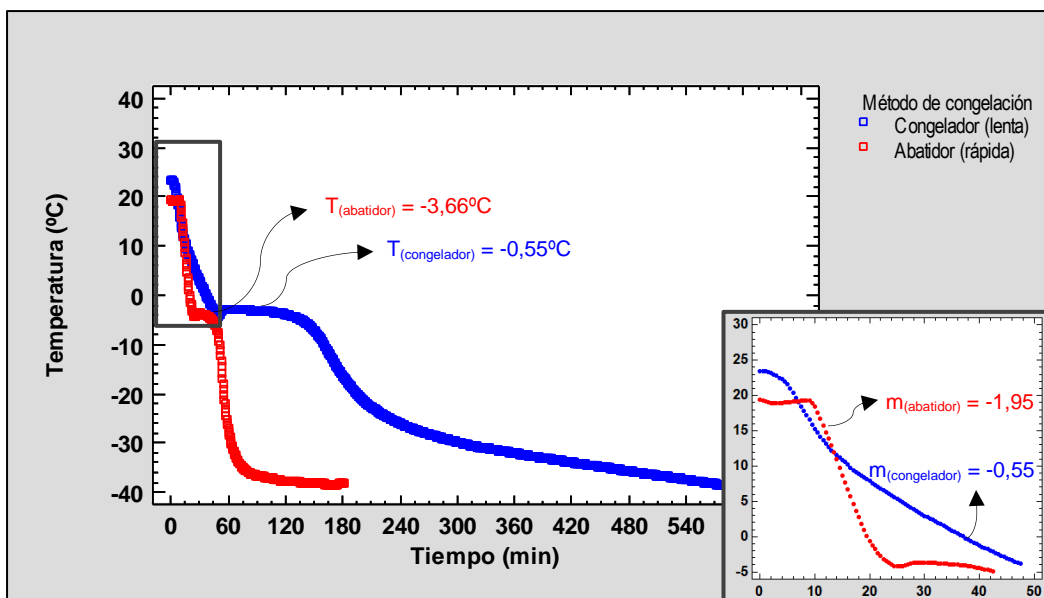
Por otro lado, cuando se aplican diferentes presiones a una misma temperatura de calefacción no se observa una diferente evolución de la temperatura del producto con el tiempo y, por lo tanto, no hay diferencias marcadas en cuanto al tiempo de secado, probablemente debido a que, aunque sean presiones diferentes, en todos los casos se ha empleado valores menores al punto triple del agua (<6,106 mbar), llegando como máximo a 1 mbar. Sin embargo, las diferencias de presión de trabajo parecen ser suficientes como para que las muestras liofilizadas a presiones mayores tuvieran mayores humedades. El método de congelación no parece afectar a la humedad de las muestras ni al tiempo de liofilización.

Los resultados del ANOVA Multifactorial de tipo LSD de Fisher para la variable humedad confirman, con un 95% de nivel de confianza, que los factores que tienen un efecto significativo sobre esta variable son la presión y la temperatura ( $p < 0,05$ ). Asimismo, existe interacción entre estos dos factores, de manera que a temperatura ambiente afecta más la presión a la que se trabaja que cuando se aumenta la temperatura. Según los valores de humedad que se observan en la Tabla 2, se puede decir que la temperatura de calefacción es el factor que más influye en el tiempo de secado.

## 3.2. CURVAS TEMPERATURA -TIEMPO DURANTE LA LIOFILIZACIÓN

### 3.2.1. Comportamiento frente a la congelación

La evolución de la temperatura en las muestras durante su congelación mediante el arcón congelador y el abatidor se muestra en la figura 1. El comportamiento de las muestras en cada equipo es distinto puesto que se observa diferentes pendientes en la etapa de enfriamiento: para abatidor una pendiente de  $-1,95$  y para arcón una pendiente de  $-0,55$ . Del mismo modo, se puede observar que, antes de la etapa de transición, las dos curvas presentan un subenfriamiento debido a la propia cinética del proceso de congelación. Las temperaturas de transición son de  $-3,66$  y  $-0,55$  °C para abatidor y arcón respectivamente.



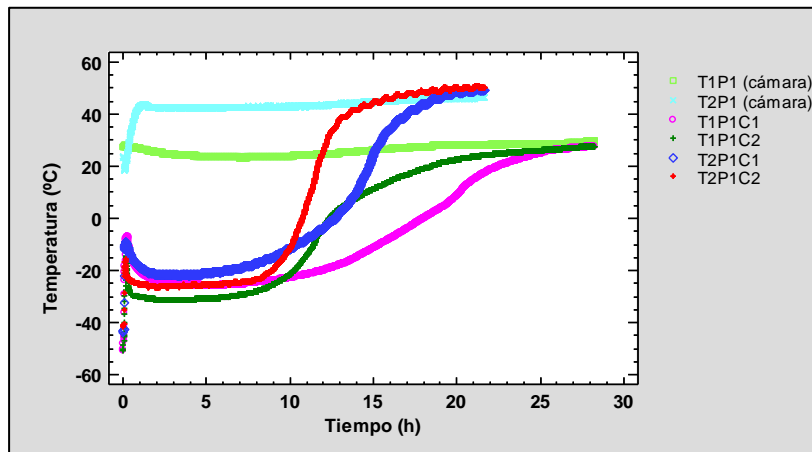
**FIGURA 1.** Curva temperatura-tiempo durante la etapa de congelación de puré de naranja usando abatidor (congelación rápida) y arcón congelador (congelación lenta).

En la Figura 1 también se observa que la duración de la etapa del cambio de estado o congelación (zona crítica) es menor cuando se trata del abatidor (20min), mientras que cuando se emplea el congelador es mayor (70min). Por ello, confirmando la teoría sobre la velocidad de congelación (Fellows, 2000; Leiger y Beverloo, 1975), en este estudio vamos a considerar a la congelación por abatidor como una congelación rápida y a la congelación por arcón congelador como una congelación lenta. Cuando ya se ha formado todo el hielo, el producto sigue enfriándose hasta la temperatura del equipo.

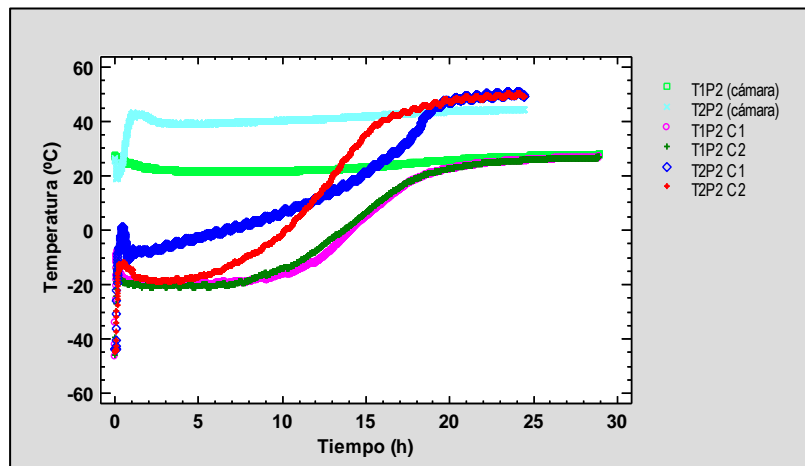
### 3.2.2. Comportamiento frente al secado

En la figura 2, se muestran las curvas temperatura-tiempo para las diferentes muestras trabajadas. Se observa, tanto en la figura 2(a) como en la 2(b), que las muestras, inicialmente, se encuentran a una temperatura de aproximadamente  $-45^{\circ}\text{C}$ . Una vez que las muestras se introducen en el liofilizador y se pone en marcha, la temperatura de la muestra empieza a subir rápidamente debido a la diferencia de temperatura que existe entre los estantes del liofilizador y la temperatura de las muestras congeladas. A medida que el liofilizador se estabiliza a la presión programada, la temperatura del producto empieza a descender, hasta llegar a un equilibrio (etapa de secado primario o sublimación) que depende del tratamiento aplicado. En esta etapa predomina la sublimación. A partir de un determinado momento la temperatura empieza a aumentar y las curvas adquieren pendientes más o menos acusadas, dependiendo del tratamiento. Durante este tiempo los fenómenos de sublimación y desorción del agua no congelada se solapan. Finalmente, en la etapa de secado secundario, donde predomina la desorción, la temperatura de la muestra se estabiliza hasta alcanzar la temperatura interna de la cámara (Alted, 2015). En todos los casos, el efecto de la temperatura del estante se hace más evidente al terminar la etapa de secado primario, cuando empieza a darse el solapamiento de la sublimación con la desorción. En cualquier caso, se observa como calentar las bandejas del liofilizador a  $50^{\circ}\text{C}$  hace que la muestra alcance antes la temperatura de la cámara, lo que permite acortar el tiempo de proceso.

En la figura 2(a) se muestra la evolución de la  $T$  durante el tiempo de liofilización cuando la presión aplicada en la cámara es  $P_1 = 0.05$  mbar. A cada temperatura de secado, la menor pendiente de la zona intermedia estaría indicando una mayor prevalencia de la sublimación frente a la desorción. Por lo tanto, parece que las tasas de secado están influenciadas por el método de congelación. Apoyándonos en la teoría de Karelovic (2012) y Fellows (2000), esto puede ser debido a la morfología de los cristales que se forman durante la etapa de congelación. En el caso de congelación lenta se forman cristales voluminosos de hielo que se van sublimando con mayor facilidad, a diferencia de las muestras que pertenecen a la congelación rápida que muestran mayor resistencia al flujo de vapor, por poseer cristales de hielo pequeños, por lo tanto, su sublimación es más lenta.



(a)



(b)

**FIGURA 2.** Curvas temperatura-tiempo del proceso de liofilización en puré de naranja para los diferentes tratamientos. T1=temperatura ambiente sin calefacción, T2=temperatura de bandeja 50°C, P<sub>1</sub>=0,05mbar, C<sub>1</sub>=congelación rápida en abatidor; C<sub>2</sub>=congelación lenta en arcón congelador, TP=Temperatura en la cámara durante la liofilización bajo condiciones de cada uno de los tratamientos.

En la figura 2(b) se observa la evolución de la T durante el tiempo de secado cuando la presión aplicada en la cámara es 1 mbar. Los tratamientos T<sub>1</sub>P<sub>2</sub>C<sub>2</sub> y T<sub>1</sub>P<sub>2</sub>C<sub>1</sub> no muestran ningún efecto por el tipo de congelación cuando el estante se encuentra a temperatura ambiente. Por otro lado, en el tratamiento T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C<sub>2</sub> se observa una pequeña zona de sublimación probablemente debido al efecto de la presión y del método de congelación (lenta). En cuanto al tratamiento T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C<sub>1</sub>, no se observa una etapa de sublimación clara sino más bien un cambio de pendiente, efecto que puede ser atribuido a la subida de temperatura de la muestra, superando los 0,8°C a los 20 minutos del proceso durante la estabilización de la presión del liofilizador, que habría provocado la descongelación parcial. Esta descongelación no se observó en T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C<sub>2</sub> a pesar de que se realizó bajo las mismas condiciones de presión de cámara y

temperatura de calefacción de bandeja, lo que nos podría llevar a decir que cuando las presiones son mayores y se aplica calor a través de los estantes de liofilización, las muestras que poseen cristales de hielo pequeños (congelación rápida) son más sensibles a descongelarse. Es importante indicar que, aunque la curva tenga este comportamiento, al final del proceso la muestra se encontraba totalmente seca y con una humedad óptima baja. Siguiendo la teoría de algunos autores, podemos decir que la presión influye en la transferencia de vapor, produciéndose a presiones altas menores tasas de sublimación y, por ende, un aumento del tiempo de secado primario (Aleixandre, 1994, Tang y Pikel, 2004), por lo que resulta interesante estudiar este efecto en diferentes matrices alimentarias.

#### **4. CONCLUSIONES**

La calefacción de las bandejas del liofilizador a 50°C disminuye el tiempo de liofilización y tiene un efecto significativo sobre la humedad del producto liofilizado: a mayores temperaturas se disminuye el tiempo y se logran menores valores de humedad.

La presión de la cámara de liofilización también afecta al tiempo del proceso, aunque en menor medida que la temperatura de las bandejas. Trabajar a menor presión permite acortar el tiempo de secado, especialmente si se trabaja a temperaturas bajas.

Una congelación lenta, que supone la formación de cristales más grandes, facilita la sublimación del hielo, pero no permite acortar la duración del proceso de secado porque no se modifica el tiempo necesario para que ocurra la desorción.

## 5. REFERENCIAS

- ALEIXANDRE, J.L. 1994. Fundamentos de los procesos de conservación de alimentos. Editorial Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia. España.
- ALGARRA, E. 2017. Viscosidad del zumo obtenido por rehidratación de naranja en polvo en función de su tamaño de partícula. Trabajo de fin de grado. Universidad Politécnica de Valencia.
- ALTED, L. 2015. Mejora de las condiciones de liofilización para la obtención de fruta en polvo. Trabajo de fin de grado. Universidad Politécnica de Valencia.
- AOAC. 1980. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist. 15<sup>th</sup> ed. Washington DC, USA: Horwitz, W.
- ARMIJO, J.; CONDORHUAMAN, C.; HILARIO, B. 2008. Estudio experimental del ciclo de liofilización de productos orgánicos naturales. *Per. Quím. Ing. Quím.* **11(2)**: 23-28.
- BARBOSA, G.; VEGA, H. 2000. Deshidratación de Alimentos. Editorial ACRIBIA S.A. España.
- BERK, ZEKI. 2018. Food Process Engineering and Technology. Chapter 23 Freeze drying (lyophilization) and freeze concentration. 3<sup>rd</sup> Edition. Israel Institute of Technology, Israel.
- BOGDAN, A.; MOLINA, M.; TENHU, H.; BERTEL, E.; BOGDAN, N.; LOERTING, T. 2014. Visualization of freezing process in situ upon cooling and warming of aqueous solutions- *Scientific reports.* 4, 7414; DOI:10.1038/srep07414 (2014). Dirección URL: <https://www.nature.com> [Consulta: 26 Jul, 2018]
- CABRERA, A. 2016. Identificación de las etapas de secado durante el proceso de liofilización. Trabajo de fin de grado. Universidad Politécnica de Valencia.
- CASANOVA, M.A. 2016. Viabilidad económica de producción industrial de fruta en polvo en función del proceso. Trabajo de fin de máster. Universidad Politécnica de Valencia.
- CORTÉS, M.; HERRAR, E.; RODRIGUEZ, E. 2015; Optimización experimental del proceso de liofilización de uchuva adicionada con componentes activos por impregnación al vacío. *VIATE, Revista de la facultad de ciencias farmacéuticas y alimentarias Universidad de Antioquia.* **22(1)**: 47-56.
- DÍAZ, R. 2015. Efecto de los pretratamientos de deshidratación e incorporación de solutos en el valor funcional del pomelo liofilizado. Trabajo de fin de grado. Universidad Politécnica de Valencia.
- FELLOWS, P. 2000. Tecnología el procesado de los alimentos: Principios y práctica. 2da Edición. Editorial ACRIBIA, S.A. España.
- KARELOVIC, F. 2012. Influencia del método de congelamiento en el daño microestructural de arándanos liofilizados. Tesos de grado. Universidad de Chile.
- KASPER, J.C.; FRIESS, W. 2011. The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **78(2)**: 248–263.
- LENIGER, H.A.; BEVERLOO, W.A. 1975. Food Process Engineering. D. Reidel, Dordrecht.
- METTLER TOLEDO [en línea]. Equipos & Soluciones. Valoradores de Karl-Fischer. Dirección URL: < <https://www.mt.com> > [Consulta: 01 de Ago. 2018]
- ORREGO, C. 2008. Congelación y Liofilización de Alimentos. Gobernación de Caldas. Artes Gráficas Tizan, Colombia.
- RAMIREZ, J.S. 2006. Liofilización de Alimentos. *ReCiTela*, [en línea] **6 (2)**: 1-23. Dirección URL: <<https://es.calameo.com>> [Consulta: 27 Jul. 2018]
- RATTI, C. 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *J. Food. Eng.* **49 (4)**: 311-319.
- SEARLES, J.A.; CARPENTER, J.F.; RANDOLPH, T.W. 2001. The ice nucleation temperature determines the primary drying rate of lyophilization for samples frozen on a temperature-controlled shelf. *J. Pharm. Sci.* **90(7)**: 860–871.
- TANG, X.; PIKAL M.J. 2004. Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice.
- TSE-CHAO, H.; BAO-LIN, L.; HUA, Z. 2010 Freeze-drying of pharmaceutical and food products. Science Press. China.

WELTI, J.; VERGARA, F.; PÉREZ, E.; REYES, A. 2005 Fundamentals and new tendencies of freeze-drying of foods. Universidad de las Américas. Segundo Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos.