

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



## ***IDENTIFICACIÓN DE LAS ETAPAS DE SECADO DURANTE EL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN***

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA AGROALIMENTARIA Y DEL  
MEDIO RURAL

AUTOR: ADRIÁN CABRERA GÓMEZ  
TUTORA: NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE  
CO-TUTORA: MARÍA DEL MAR CAMACHO VIDAL

*Curso Académico: 2015-2016  
VALENCIA, JULIO 2016*

Licencia Creative Commons “Reconocimiento no Comercial –Sin Obra Derivada”





# **IDENTIFICACIÓN DE LAS ETAPAS DE SECADO DURANTE EL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN**

## **RESUMEN**

La liofilización es una técnica empleada en la deshidratación de alimentos que proporciona productos con una elevada estabilidad, comodidad de manejo, facilidad de transporte y almacenamiento, así como con un alto valor nutritivo y organoléptico. El proceso consta de tres etapas. La primera de ellas corresponde con la congelación del producto. A ella le sigue una segunda etapa en la cual se realiza un secado por sublimación del agua congelada. Durante la tercera etapa ocurre un segundo secado por evaporación del agua no congelada del producto. En la segunda y tercera etapa, los cambios de estado tienen lugar generalmente a baja presión y temperatura, de tal forma que se mantienen las características organolépticas y nutritivas del producto inicial. El correcto control y optimización de las condiciones presión-temperatura durante cada una de las etapas es fundamental si se pretende obtener productos de excelente calidad y mejorar la economía del proceso. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio con el objetivo de conocer e identificar las etapas de secado por sublimación y evaporación. Para ello se han realizado diferentes experiencias, en las cuales muestras de pomelo triturado han sido sometidas a diferentes temperaturas y tiempos de liofilización. Durante el proceso se ha registrado en continuo la temperatura del producto. A los productos obtenidos se les ha medido la humedad, el espesor y el tamaño y número de poros formados. El registro de la temperatura del producto durante el proceso parece ser lo más indicado para identificar las diferentes etapas y también el punto final del proceso.

**PALABRAS CLAVE:** Liofilización, mecanismo de secado, análisis de imagen, humedad, espesor.

*Autor:* Cabrera Gómez, Adrián.

*Tutor Académico:* Martínez Navarrete, Nuria

*Cotutor:* Camacho Vidal, M<sup>a</sup> Mar

Valencia, 29 Julio de 2016

## **ABSTRACT:**

Freeze drying is a technique used for food dehydration that gives products with a high stability, ease of operation, ease of transport and storage, and a high nutritional value and taste. The process consists of three stages. The first one corresponds to the freezing of the product. It is followed by a second stage in which the drying is carried out by sublimation of the frozen water. In the third stage a second drying is conducted by water evaporation. During the second and third stages, the phase changes occur generally at low pressure and temperature, such that the organoleptic and nutritional characteristics of the product are maintained. The proper control and optimization of the pressure-temperature conditions during each of the stages is crucial to obtain products of excellent quality and to improve the process economics. In this work a study has been conducted to identify the stages of drying by sublimation and evaporation. To this end different grapefruit samples have been subjected to different freeze-drying temperatures and times. The sample temperature has been registered along all the process. In the obtained products, humidity, thickness, and size and number of pores formed have been measured. The evolution of the product temperature along the process seems to be more appropriate to identify the different stages and also the end point of the process

**KEY WORDS:** Freeze drying, drying mechanism, image analysis, water content, thickness,

*Autor:* Cabrera Gómez, Adrián.

*Tutor Académico:* Martínez Navarrete, Nuria

*Cotutor:* Camacho Vidal, M<sup>a</sup> Mar

Valencia, 29 Julio de 2016

Primero y en particular, quiero agradecer a mis tutoras, Nuria Martínez Navarrete y María del Mar Camacho Vidal, vuestra dedicación y entusiasmo. Gracias por vuestras ideas, consejos y conocimientos que han dado pie a poder comenzar y culminar esta gran aventura.

También he de agradecer a mis compañeros y amigos, en especial a Luis Egas por su interés, ayuda y sobretodo sus sabios consejos.

Por último, me gustaría agradecer a mi familia todo el apoyo que me han dado, en especial a Gemma, a mis padres y a mis abuelos. Ellos han sido el motor principal durante estos años. Gracias por vuestro cariño y apoyo incondicional.

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>                 | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVO.....</b>                     | <b>6</b>  |
| <b>3. MATERIAL Y MÉTODOS.....</b>           | <b>7</b>  |
| <b>3.1. Liofilización.....</b>              | <b>7</b>  |
| <b>3.2. Determinaciones analíticas.....</b> | <b>8</b>  |
| <b>4. RESULTADOS.....</b>                   | <b>9</b>  |
| <b>5. CONCLUSIONES.....</b>                 | <b>18</b> |
| <b>6. BIBLIOGRAFIA.....</b>                 | <b>19</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Humedad ( $x_w$ ) y espesor de la muestra después de liofilizar.....  | 9  |
| Tabla 2. Temperatura de inicio ( $T_0$ ) y fin ( $T_f$ ) de cada etapa identificada en el proceso de secado por liofilización sin aporte de calor, duración y velocidad de la misma..... | 11 |
| Tabla 3. Temperatura de inicio ( $T_0$ ) y fin ( $T_f$ ) de cada etapa identificada en el proceso de secado por liofilización a 25 °C, duración y velocidad de la misma.....             | 12 |

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de las capas formadas durante la liofilización.....   | 4  |
| Figura 2. Etapas del secado por liofilización (Barbosa y Vega, 2000).....   | 4  |
| Figura 3. Curvas temperatura-tiempo de dos muestras durante el secado a vacío, con aplicación de calor (25 °C) a una de ellas.....                                      | 10 |
| Figura 4. Imágenes de los productos a diferentes tiempos de liofilización sin aplicación de calor (izquierda) y a 25 °C (derecha).....                                  | 13 |
| Figura 5. Evolución de la temperatura del producto y de la humedad en función del tiempo de liofilización sin aplicar temperatura (en naranja) y a 25 °C (en azul)..... | 14 |
| Figura 6. Evolución de la temperatura del producto y del espesor en función del tiempo de liofilización sin aplicar temperatura (en naranja) y a 25 °C (en azul).....   | 15 |
| Figura 7. Evolución del número acumulado de poros en función del área a los diferentes tiempos de liofilización sin aplicación de calor.....                            | 15 |
| Figura 8. Evolución del número acumulado de poros en función del área a los diferentes tiempos de liofilización a 25 °C.....  | 16 |





# **1. INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

La liofilización es una técnica de secado utilizada en la industria de los alimentos, farmacéutica y biotecnológica con el fin de estabilizar y conservar los productos, reduciendo la pérdida de compuestos lábiles de interés y por tanto aumentando su calidad (Cortés et al., 2015). El proceso consiste en una congelación previa del producto y posteriormente una deshidratación a baja presión que transcurre en dos etapas, secado primario o etapa de sublimación del agua congelada y secado secundario o de evaporación del agua no congelada (Tang y Pikal, 2004). Ambas etapas de secado se realizan, convencionalmente, a baja presión, lo que permite en ambos casos un cambio de estado del agua a bajas temperaturas (Barbosa y Vega, 2000).

La conservación de productos a baja presión y temperatura se remonta a muchos años atrás. Ya 200 años a.C. los incas utilizaban este método para la fabricación del chuño (patata liofilizada) y charqui (carne de llama). Posteriormente los vikingos aplicaron este método para la conservación del arenque. En el siglo XIX, Pasteur y otros científicos comienzan a estudiar el proceso y a ponerlo en práctica, ante la necesidad de conservar tejidos animales y vegetales sin destruirlos. Finalmente, en 1943, el profesor Alexandre Fleming da nombre a este proceso de conservación con el nombre de Liofilización (Ramírez, 2006).

La metodología utilizada en el proceso ha evolucionado a lo largo de su historia. La tecnología utilizada tiene sus raíces en la crio-desección. El término *crio* significa “frio” en griego y hace referencia a una fase previa de congelado, mientras que el término *desección* hace referencia a una deshidratación del producto que corresponde con la fase posterior. Pues bien, las primeras técnicas y estudios utilizados estaban basados en esta crio-desección y fue a partir del siglo XIX cuando se empezó a buscar la mejora de las técnicas de secado, con el fin de preservar la calidad, así como de ralentizar las reacciones químicas que puedan ocurrir durante el proceso buscando poder tratar al producto bajo condiciones controladas. Bacterias, virus y otros microorganismos fueron utilizados en estas primeras aplicaciones (Flosdorf y Kimball, 1939).

La liofilización antes de 1905 no incluía el uso de vacío, ya que no se disponía de bombas de vacío mecánicas. Fue en 1905 cuando Benedict y Maning introdujeron el vacío en el proceso, dando pie a una técnica basada en la congelación previa y posteriormente una deshidratación por sublimación y evaporación. En la segunda guerra mundial y durante la posguerra, la liofilización se desarrolló comercialmente ante la necesidad de

conservar el plasma sanguíneo, trabajo realizado por Greaves, Henalf y Flosdorf, y de preparar antibióticos a base de penicilina. Los diversos estudios que se llevaron a cabo sobre el proceso revolucionaron el uso de esta técnica, facilitando su aplicación a productos alimenticios a partir de 1958 (Ramírez, 2006).

Los productos liofilizados presentan una humedad residual muy baja y, por tanto, el riesgo de deterioro químico, bioquímico o microbiológico es mínimo. Además, el hecho de que el proceso pueda realizarse a bajas temperaturas hace que los compuestos termolábiles se conserven en gran medida. Por su parte, el vacío hace que el peligro de oxidación del producto sea nulo. Además, la sublimación del hielo da lugar a la obtención de un producto poroso que permite una rehidratación o reconstitución rápida y eficaz (Ratti, 2013). Esto, junto con la innovadora presentación comercial que, de cara al consumidor, le confiere el proceso de liofilización al producto, son unos de los motivos más destacables e interesantes para su aplicación a escala industrial (Casanova, 2016). Por otro lado, los productos deshidratados ocupan menos volumen y son de fácil manejo, características importantes para su transporte, almacenamiento y comodidad de consumo. En contraposición a las ventajas comentadas se encuentra el coste de producción de los productos liofilizados, destacando como causa principal de este inconveniente la necesidad de aplicación de vacío y el largo tiempo necesario para llevar a cabo la operación, además del coste de inversión en equipamiento.

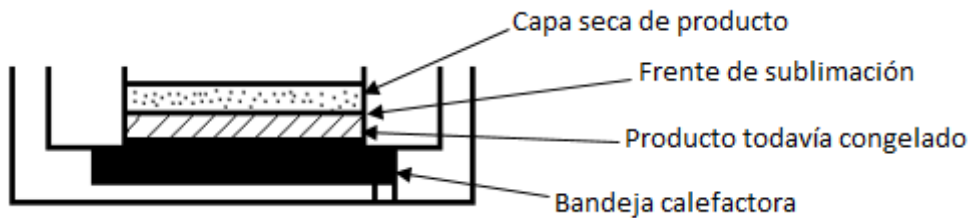
Actualmente, la liofilización es una técnica utilizada en distintos ámbitos, pero especialmente destaca su uso en la industria farmacéutica, aplicada a la conservación de compuestos termolábiles de la sangre, cepas de microorganismos, etc. (Aleixandre, 1994; Tang y Pikal, 2004). También se utiliza en la elaboración de productos para la industria química, en el secado de materiales orgánicos como madera y flores, conservación de libros y documentos de interés. En la industria alimentaria, la liofilización se aplica a productos de alto valor añadido, como pueden ser alimentos destinados de manera exclusiva a colectivos concretos como, por ejemplo, astronautas, montañistas, militares o bebés o, también, a alimentos en los cuales es económicamente interesante conservar al máximo posible su calidad organoléptica, como lo son el té, el café aromático, ingredientes de sopas deshidratadas, algunas frutas como frambuesas, fresas, etc. (Bermejo, 1999; Ramírez, 2006). De hecho, desde hace ya algunos años se apuntaba hacia el aumento en la oferta de alimentos liofilizados al comensal común, interesado en disponer de alimentos novedosos y con mejores características organolépticas (Ramírez, 2006). Si bien es cierto que la liofilización es un proceso largo y energéticamente costoso,

la elevada calidad de los productos obtenidos lo ha convertido en el proceso de elección en productos como los comentados anteriormente. Pero, además, en el caso particular de las frutas, se ha demostrado económicamente más rentable que otra de las técnicas de deshidratación que también rinde productos de muy elevada calidad, como es la atomización (Casanova, 2016). Esto, junto a los nuevos hábitos de consumo de la población, puede abrir oportunidades crecientes a la liofilización para ampliar la oferta de productos de fruta de alta calidad en el mercado. En este sentido, cualquier avance que permita disminuir el tiempo de proceso y, por tanto, el coste del producto, contribuirá a este avance.

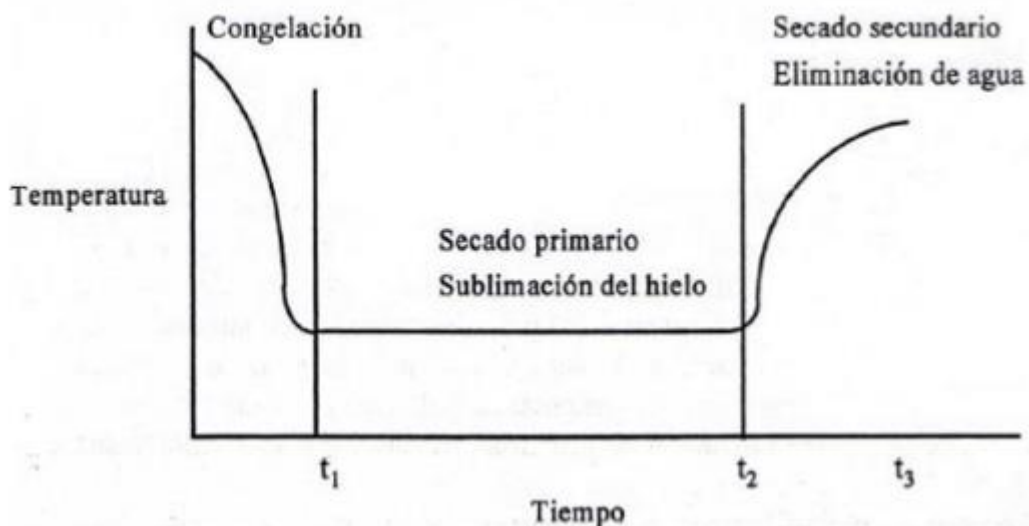
Dado que el principio en el que se basa la liofilización es la sublimación del hielo del alimento previamente congelado, esto sólo va a poder conseguirse de forma eficaz si la temperatura y la presión parcial de vapor del agua (hielo) son inferiores a las del punto triple, que en el caso del agua pura son  $0,01^{\circ}\text{C}$  y  $610\text{ Pa}$  (Casp y Abril, 1998). El hecho de que en los alimentos el agua no se encuentre en estado puro, si no formando disoluciones más o menos concentradas de solutos solubles en agua, hace que este punto triple quede desplazado hacia temperaturas y presiones más bajas (Barbosa y Vega, 2000). Así, una vez el producto se encuentre en condiciones inferiores a las del punto triple, ocurrirá la sublimación de todo el hielo, para lo cual absorberá calor latente de sublimación, que es del orden de  $680\text{ kcal/kg}$  de hielo (Heldman y Hartel, 1997). El aporte de este calor deberá controlarse de forma muy precisa, para evitar la fusión, aunque sea parcial, del alimento congelado (Aleixandre, 1994). Por otra parte, el vapor de agua que se genera durante el proceso debe ser eliminado para así mantener la baja presión necesaria. De ello se encarga el condensador del liofilizador, que trabaja a baja presión y temperatura convirtiendo el vapor en hielo.

Según lo mencionado, el proceso secado por liofilización implica transferencia de calor y de masa, en concreto de vapor de agua. El vapor de agua se transfiere siempre desde el frente de sublimación, que separa la superficie de la capa seca del alimento de la 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. En la Figura 1 se esquematiza lo comentado. Por otra parte, en la figura 2 se muestra, de forma teórica, la evolución de la temperatura del producto durante las diferentes etapas del proceso. Sin embargo, este comportamiento teórico difícilmente se observa en el caso práctico de liofilización de un alimento.

La velocidad de sublimación puede estar limitada por la transferencia de vapor o de calor, así como por el espesor del producto. Si suponemos una situación en la que el producto se encuentra a presión atmosférica, en un ambiente muy seco y en el que la transferencia de calor sea relativamente fácil, la transferencia de vapor de agua a través de la capa seca será el factor que limite la velocidad global de deshidratación. En otro supuesto, como lo es la liofilización bajo vacío, el factor limitante en la velocidad global de deshidratación será la transferencia de calor a través de la capa seca y porosa (Aleixandre, 1994). La transferencia de vapor se ve limitada cuando aumenta la presión en la cámara del liofilizador y ello repercute en una menor velocidad de secado. Por ello se trabaja bajo vacío (Aleixandre, 1994).



**Figura 1. Esquema de las capas formadas durante la liofilización**



**Figura 2. Etapas del secado por liofilización (Barbosa y Vega, 2000)**

Por otra parte, teniendo en cuenta que no toda el agua presente en un alimento es congelable, el secado primario solo disminuye el contenido de humedad del alimento hasta un cierto punto, que depende de su composición. La humedad residual será eliminada en la siguiente etapa, que corresponde con el secado secundario, por evaporación. Para ello se debe mantener el vacío realizado al comienzo del proceso y realizar un control de la velocidad de calentamiento, ya que la temperatura del producto no debe sobrepasar su temperatura de colapso (Barbosa y Vega, 2000). El colapso se asocia al cambio de la matriz amorfa del producto de vítrea a gomosa, lo que ocurre a la denominada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que va aumentando a medida que el producto se va secando (Martínez-Navarrete et al., 2000). Esto supone una marcada disminución de su viscosidad y, consecuentemente, cambios muy importantes en las propiedades mecánicas y difusionales. En este sentido, en el estado gomoso el producto comienza a ser inestable de forma que se inician fenómenos como el pardeamiento enzimático y no enzimático, pérdida de sustancias volátiles aromáticas, desarrollo de fenómenos de pegajosidad y pérdida de la estructura porosa (Casp y Abril, 1999). Además, Barbosa y colaboradores (2000) aseguran que el colapso del material se traduce en una disminución de la velocidad de sublimación de hielo residual en el frente de sublimación del producto. El tiempo destinado al secado secundario depende, sobre todo, de la estructura que desarrolle el producto, puesto que el vapor de agua formado se elimina al difundirse a través del producto. Es por ello que una estructura en la cual exista una red de poros extensa y unida por canales supondrá un transporte de agua hacia el exterior más rápido que cuando el producto carezca de esta red de poros y canales. Por otro lado, el final de esta etapa, y por tanto de la liofilización, no es siempre obvio, puesto que la medida de humedad durante el proceso es difícil de llevar a cabo, ya que el producto no suele presentar una humedad uniforme, siendo sus zonas superficiales menos húmedas que su zona interior.





## **2. OBJETIVO**



## **2. OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo es proponer un método que permita identificar el mecanismo de secado predominante en cada momento del proceso. Para ello se ha estudiado la evolución de la temperatura y de diferentes propiedades físicas de la muestra durante el secado por liofilización.



### **3. MATERIAL Y MÉTODOS**



### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha empleado Pomelo (*Citrus paradise*) de la variedad Star Ruby adquirido en un supermercado de la ciudad de Valencia. Dicha fruta fue lavada, pelada, cortada y retirado su eje central, procediéndose posteriormente a su triturado durante 40 segundos a velocidad máxima mediante un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwerk, España), para obtener aproximadamente 800 mL de triturado por carga.

Seguidamente, y con el fin de caracterizar el triturado de pomelo utilizado como materia prima, se procedió a la medición de sólidos solubles totales (°Brix), mediante un refractómetro Refracto 30PX (Mettler Toledo) y a la determinación de la humedad, por secado a  $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  y  $p < 100$  mm Hg (Vacioterm, J.P., Selecta), hasta llegar a peso constante (método 20.013, AOAC, 1990), y aplicando la ec. 1.

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

dónde:  $x_w$ : 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).

Una cantidad conocida del triturado de pomelo se distribuyó en recipientes de aluminio de 5,8 cm de diámetro interno y 1 cm de altura que se introdujeron en un congelador Liebherr Mediline durante 5 h a  $-45^{\circ}\text{C}$ , que se mantuvo siempre lleno hasta su capacidad media. El proceso se monitoreó a través de sondas PT100 Fourtec Wireless Network, que permiten el registro de la temperatura de las muestras cada 30 s (RF/Temp Logger, DataNet ZigBee Wireless Network).

#### 3.1 Liofilización

Las muestras congeladas se introdujeron en un liofilizador Telstar Lyo Quest, siendo las condiciones de trabajo las siguientes: temperatura del condensador  $-55^{\circ}\text{C}$ , presión en la cámara  $5 \times 10^{-2}$  mbar. Se realizaron ensayos sin aporte de calor y con aporte de calor a las bandejas siendo, en este caso, la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . De igual manera que en la etapa de congelación, el proceso se monitoreó mediante el equipo Wireless Network. Los ensayos realizados comprendieron diferentes tiempos de liofilización entre 5 y 24

horas. Para cada ensayo se colocaron 3 recipientes en cada una de las tres bandejas de la cámara del liofilizador y se utilizaron los de la bandeja intermedia para el registro de datos.

### **3.2 Determinaciones analíticas**

Una vez transcurrido el tiempo establecido de liofilización, las muestras se extrajeron del liofilizador, se pesaron y se colocaron en un desecador con silicagel durante 15 minutos. En ese momento se les midió el espesor y la distribución de tamaños de poro. La humedad de las muestras liofilizadas se determinó a partir de la humedad inicial del producto y del peso antes y después del proceso, aplicando el correspondiente balance de materia. Para obtener el espesor de cada una de las muestras se utilizó un pie de rey y se midió en 3 puntos de cada muestra para sacar un valor medio.

El tamaño y número de poros se midió por análisis de imagen. Para ello, de todas las muestras se tomaron fotos con una cámara fotográfica Canon EOS 350D Digital, en modo “Macro” y “Automático”, con una lente EFS 18 -55 mm. Para la toma de fotografías de la muestra se utilizó un soporte marca Kaiser el cual permite fijar la altura para la toma de la fotografía y estandarizar la iluminación. Se utilizaron campanas de iluminación con bombillas de luz blanca (Lexman 741 lumen, 14 W, 6500K). Las fotografías obtenidas de las muestras fueron de su superficie superior e inferior (ambas tomadas a 23 cm de altura) y del corte transversal de la muestra (26 cm). Para el análisis de las fotografías se utilizó el software ImageJ, 10.2.





## **4. RESULTADOS**



#### 4. RESULTADOS

La tabla 1 recoge, para cada una de las experiencias, que se corresponde con una temperatura y tiempo de liofilización determinado, algunas de las propiedades registradas para las muestras. La materia prima con la que se trabajó presentó un valor medio (con una desviación estándar) de 11,2 (0,4) g sólidos solubles/100 g fracción líquida y 88,0 (0,4) g agua/100 g producto.

**Tabla 1. Humedad ( $x_w$ ) y espesor de las muestras después de liofilizar**

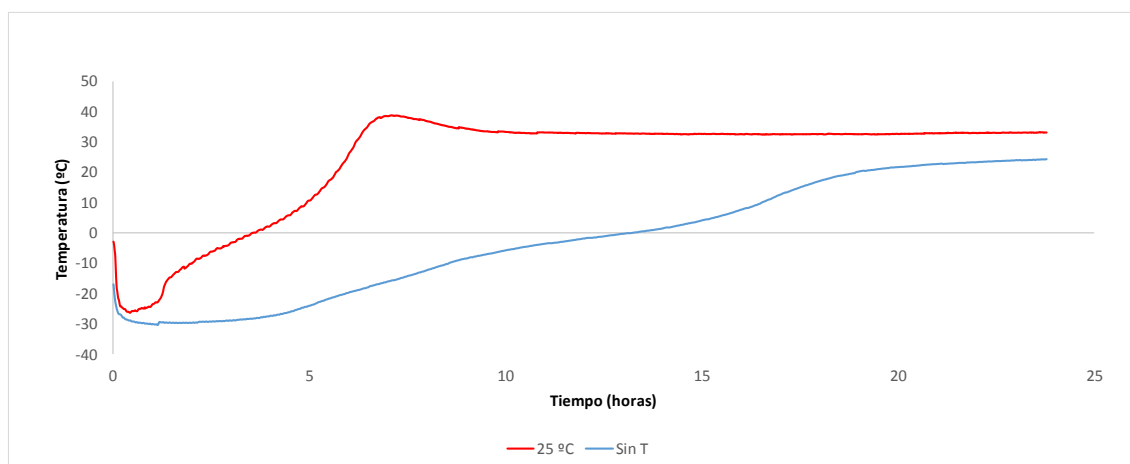
| T (°C)<br>t (h) | Humedad (g agua/ g muestra) |                                | Espesor (cm)               |                             |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|                 | -                           | 25                             | -                          | 25                          |
| 5               | -                           | 0,6 ± 0,002 <sup>e</sup>       | -                          | 0,38 ± 0,06 <sup>a</sup>    |
| 7               | -                           | 0,23 ± 0,12 <sup>d</sup>       | -                          | 0,43 ± 0,02 <sup>a</sup>    |
| 9               | -                           | 0,12 ± 0,008 <sup>c</sup>      | -                          | 0,60 ± 0,07 <sup>b</sup>    |
| 12              | 0,39 ± 0,11 <sup>b;y</sup>  | 0,033 ± 0,005 <sup>a;b;x</sup> | 0,41 ± 0,02 <sup>a;x</sup> | 0,90 ± 0,05 <sup>c;y</sup>  |
| 15              | 0,24 ± 0,16 <sup>b;y</sup>  | 0,041 ± 0,003 <sup>b;x</sup>   | 0,59 ± 0,05 <sup>b;x</sup> | 0,86 ± 0,02 <sup>c;y</sup>  |
| 18              | 0,071 ± 0,001 <sup>a</sup>  | -                              | 0,69 ± 0,09 <sup>c</sup>   | -                           |
| 21              | 0,05 ± 0,02 <sup>a;y</sup>  | 0,032 ± 0,003 <sup>a;b;x</sup> | 0,71 ± 0,02 <sup>c;x</sup> | 0,91 ± 0,03 <sup>c;y</sup>  |
| 24              | 0,03 ± 0,004 <sup>a;x</sup> | 0,030 ± 0,003 <sup>a;x</sup>   | 0,72 ± 0,03 <sup>c;x</sup> | 0,92 ± 0,017 <sup>c;y</sup> |

Letras diferentes (a, b, c, ...) en columnas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) con el factor tiempo de liofilización para cada temperatura. Letras diferentes (x, y) en filas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) con el factor temperatura de liofilización para el mismo tiempo.

Las humedades de los productos liofilizados varían significativamente ( $p < 0,05$ ) dependiendo del tiempo y el calor aportado en cada una de las experiencias, si bien es cierto que a medida que aumenta el tiempo de liofilización están tienden a estabilizarse alrededor de una humedad final del 3%, la cual se corresponde con un producto final adecuadamente seco. Además, los datos obtenidos, para un mismo tiempo de liofilización, muestran que si se realiza un aporte de calor a las muestras por parte de las bandejas del liofilizador la humedad final es significativamente menor ( $p < 0,05$ ), excepto en el último tiempo que, como la muestra ya está seca del todo en los dos casos, no se observan diferencias significativas ( $p > 0,05$ ).

Los datos muestran también un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) del espesor de las muestras a medida que aumenta el tiempo de liofilización, que se estabiliza en un valor, a su vez, significativamente ( $p < 0,05$ ) mayor cuando la muestra sufre un aporte de calor por parte de las bandejas del liofilizador. Cuando no se realiza este aporte, el valor al cual se estabiliza es de aproximadamente 0,7 cm, mientras que en las experiencias en las cuales si se realiza el valor es aproximadamente de 0,9 cm.

En cada una de las experiencias de liofilización realizadas se registró la evolución de la temperatura de las muestras durante el proceso, en intervalos de 30 ó 120 segundos. En la figura 3 se muestra, como ejemplo, la evolución de la temperatura en unas muestras mantenidas durante 24 h en la cámara del liofilizador, en un caso sin aplicar temperatura a las bandejas y en el otro caso aplicando una temperatura de 25 °C.



**Figura 3. Curvas temperatura-tiempo de dos muestras durante el secado a vacío, con aplicación de calor (25 °C) a una de ellas.**

Ambas curvas evolucionan de forma similar, con diferentes tramos que describen, por etapas, un comportamiento más o menos lineal. Para interpretar de mejor modo la evolución de las curvas, se identificaron las diferentes etapas lineales de las mismas y se obtuvieron las pendientes de cada tramo, que estarían indicando la velocidad de

calentamiento de la muestra. La duración de cada etapa se identificó a partir de los puntos de corte de las rectas correspondientes (Tablas 2 y 3). El descenso inicial de la temperatura (etapa 0) se debe al reajuste de la misma después de la colocación de las muestras en el liofilizador, que previamente había sido enfriado. Este descenso acusado se estabiliza, coincidiendo con el momento en que la presión en la cámara ha descendido hasta el vacío fijado (inicio etapa 1). La temperatura a la que se estabiliza la muestra a la que no se aplicó calor fue del orden de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que en el otro caso fue próxima a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir de un determinado momento la temperatura comienza a aumentar y las curvas adquieren pendientes más o menos acusadas dependiendo de si hay o no aporte de calor (etapas 2, 3 y 4). En ambos casos se alcanza un nuevo valor de temperatura de equilibrio al final de proceso (etapa 5). Como puede observarse al comparar las tablas 2 y 3, hay diferencias en la duración de cada etapa para cada proceso de liofilización y, además, la duración de todas las etapas, a excepción de la 5 (que dura el tiempo que se prefijó), es menor cuando se aplica temperatura durante el secado, lo que contribuye a la mayor velocidad de calentamiento de las muestras en este caso.

**Tabla 2. Temperatura de inicio ( $T_0$ ) y fin ( $T_f$ ) de cada etapa identificada en el proceso de secado por liofilización sin aporte de calor, duración y velocidad de la misma.**

| Etapa                  | Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ ) |  | Duración (min) | Velocidad ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) |
|------------------------|--|--|--|----------------|---|
| Etapa 0 <sup>(1)</sup> | $-12,8 \pm 10,7$                           | $-35,1 \pm 1,7$                          |  | $15 \pm 8$     | $-1,9 \pm 1,4$                              |
| Etapa 1 <sup>(2)</sup> | $-35,1 \pm 1,7$                            | $-30 \pm 2$                              |  | $334 \pm 137$  | $0,010 \pm 0,004$                           |
| Etapa 2 <sup>(3)</sup> | $-30 \pm 2$                                | $-14 \pm 4$                              |  | $165 \pm 117$  | $0,12 \pm 0,05$                             |
| Etapa 3 <sup>(4)</sup> | $-14 \pm 4$                                | $0,9 \pm 1,9$                            |  | $322 \pm 38$   | $0,050 \pm 0,011$                           |
| Etapa 4 <sup>(5)</sup> | $1 \pm 2$                                  | $17 \pm 5$                               |  | $150 \pm 60$   | $0,11 \pm 0,06$                             |
| Etapa 5 <sup>(6)</sup> | $19 \pm 2$                                 | $22,9 \pm 1,4$                           |  | $193 \pm 94$   | $0,030 \pm 0,015$                           |





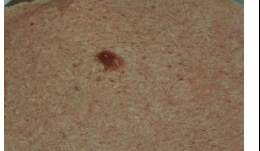

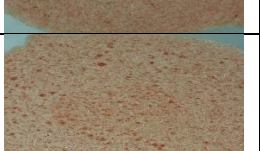
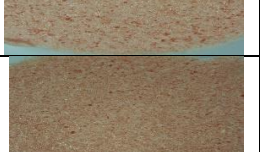

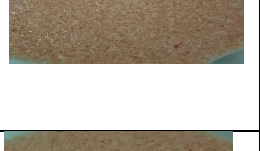
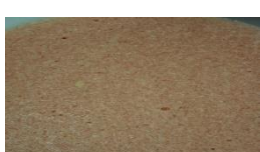
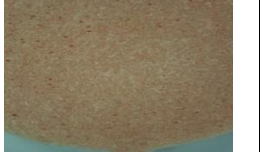
- (1) Media de los datos de las experiencias de 12, 15, 18, 21 y 24 horas de liofilización.
- (2) Media de los datos de las experiencias de 12, 15, 18, 21 y 24 horas de liofilización.
- (3) Media de los datos de las experiencias de 12, 15, 18, 21 y 24 horas de liofilización.
- (4) Media de los datos de las experiencias de 12, 15, 18, 21 y 24 horas de liofilización.
- (5) Media de los datos de las experiencias de 15, 18, 21 y 24 horas de liofilización.
- (6) Media de los datos de las experiencias de 18, 21 y 24 horas de liofilización.

**Tabla 3. Temperatura de inicio ( $T_0$ ) y fin ( $T_f$ ) de cada etapa identificada en el proceso de secado por liofilización a 25 °C, duración y velocidad de la misma.**

| Etapa                  | Temperatura inicial (°C) | Temperatura final (°C) | Duración (min) | Velocidad (°C/min) |
|------------------------|--------------------------|------------------------|----------------|--------------------|
| Etapa 0 <sup>(1)</sup> | -6 ± 5                   | -25 ± 3                | 8 ± 4          | -2,8 ± 1,8         |
| Etapa 1 <sup>(2)</sup> | -25,3 ± 3                | -22 ± 3                | 43 ± 24        | 0,06 ± 0,02        |
| Etapa 2 <sup>(3)</sup> | -22 ± 3                  | -9 ± 4                 | 50 ± 38        | 0,4 ± 0,4          |
| Etapa 3 <sup>(4)</sup> | -9 ± 4                   | 6 ± 3                  | 177 ± 57       | 0,09 ± 0,03        |
| Etapa 4 <sup>(5)</sup> | 7 ± 3                    | 29 ± 7                 | 127 ± 72       | 0,23 ± 0,11        |
| Etapa 5 <sup>(6)</sup> | 32 ± 2                   | 30 ± 4                 | 562 ± 411      | 0,01 ± 0,03        |

- (1) Media de los datos de las experiencias de 5, 7, 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.
- (2) Media de los datos de las experiencias de 5, 7, 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.
- (3) Media de los datos de las experiencias de 5, 7, 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.
- (4) Media de los datos de las experiencias de 5, 7, 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.
- (5) Media de los datos de las experiencias de 7, 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.
- (6) Media de los datos de las experiencias de 9, 12, 15, 21 y 24 horas de liofilización.

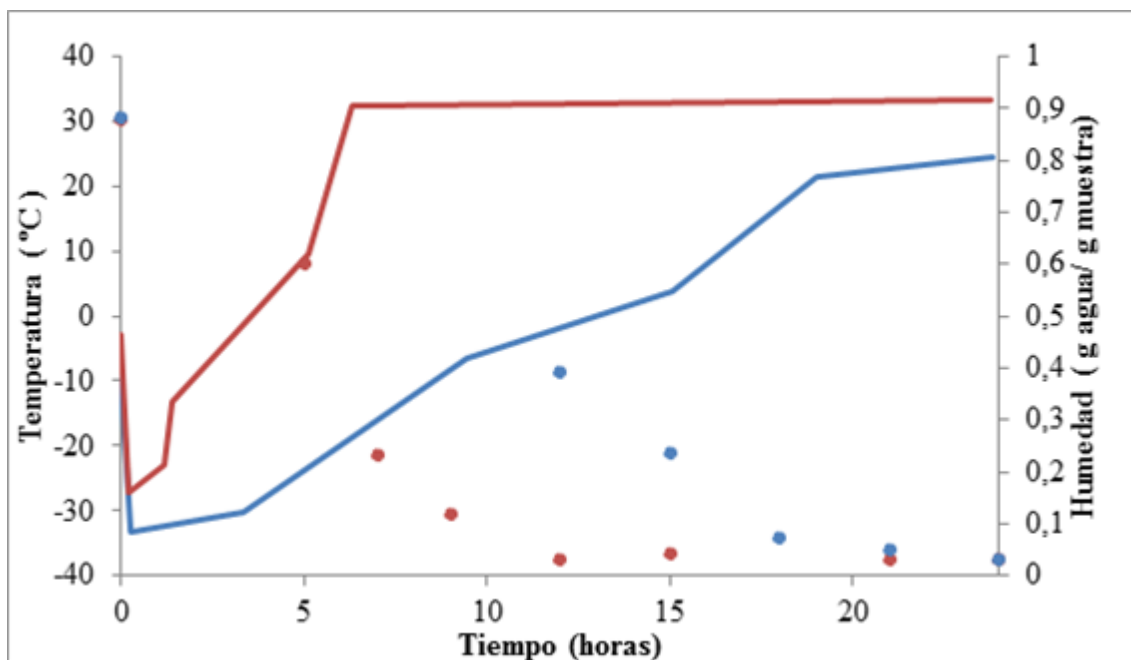
Por otra parte, la Fig. 4 muestra imágenes de la superficie del producto liofilizado a los diferentes tiempos. Como puede observarse, a 5 y 7 h cuando se aplica temperatura ó a 12 h cuando no, se observan partes del producto que claramente no están secas del todo. De hecho, las muestras a esos tiempos presentan todavía una parte importante de producto congelado en su parte inferior. Pero además hay que decir que, aunque aparentemente el resto de imágenes parecen indicar que las muestras sí que se han secado bien, realmente, algunas de ellas todavía mostraban una textura gomosa cuando se sacaron del liofilizador. No fue posible identificar la presencia de hielo en estos casos, aunque, en caso de quedar una fina capa de producto congelado, éste podría haberse fundido durante su manipulación.

| t (h) | 25°C  | Sin T  |
|-------|---|--|
| 5     |    |  |
| 7     |    |  |
| 9     |    |  |
| 12    |    |    |
| 15    |   |   |
| 18    |   |  |
| 21    |  |  |
| 24    |  |  |

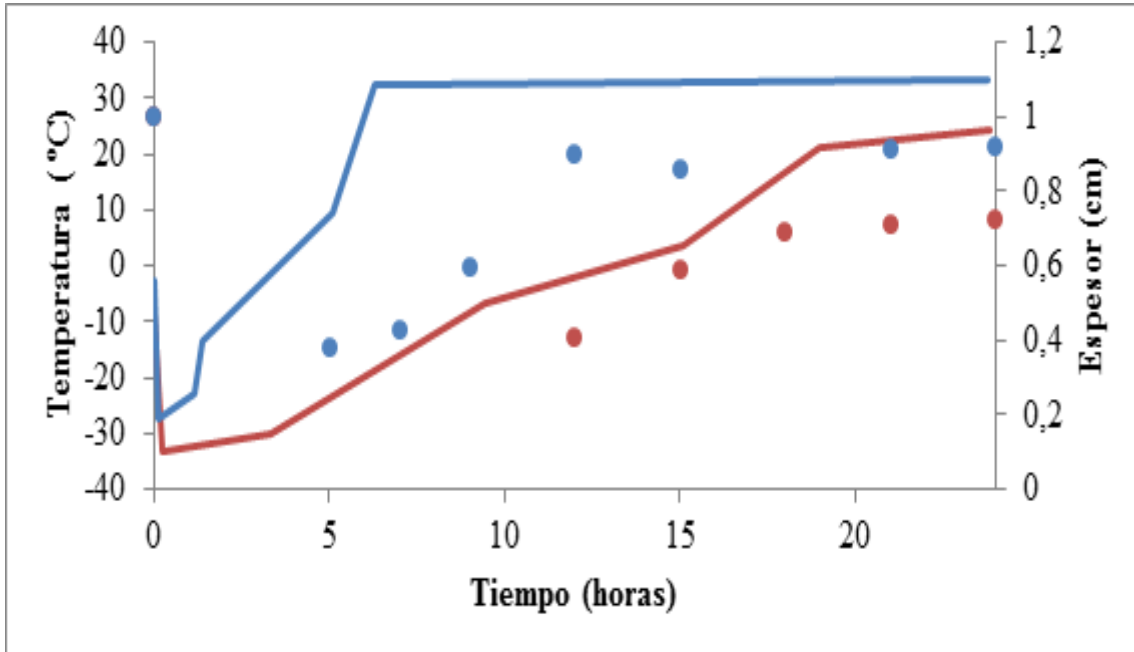
*Figura 4. Imágenes de los productos a diferentes tiempos de liofilización sin aplicación de calor (izquierda) y a 25 °C (derecha).*



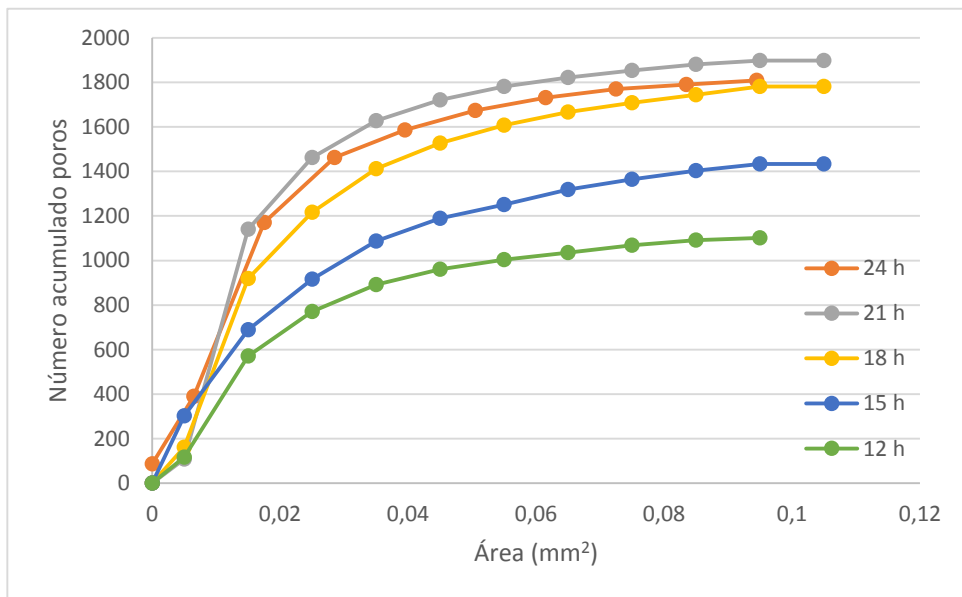
Con el fin de combinar los datos de evolución de la temperatura con la humedad y espesor con que quedan las muestras a los diferentes tiempos de proceso, se han construido las Figuras 5 y 6. En estas figuras aparece la evolución de la temperatura según el comportamiento lineal ajustado combinada con los valores experimentales de humedad de las muestras liofilizadas (Fig. 5) y espesor de las mismas (Fig. 6). Según la Fig. 5, la disminución de la humedad de las muestras es muy acusada hasta el final de la etapa 4, pero incluso ésta sigue disminuyendo durante el principio de la etapa 5, lo que indica que el proceso de secado aún no ha terminado al iniciarse esta etapa. Con respecto al espesor (Fig. 6), teniendo en cuenta que el espesor inicial de las muestras era de 1 cm, lo que se observa es una disminución inicial y una recuperación a lo largo del proceso. Esto puede ser debido a que, mientras aún queda una parte importante de hielo en las muestras, se han formado pocos poros en el producto y, hasta que se mide el espesor, éste disminuye como consecuencia de la fusión del hielo. Sin embargo, cuando avanza el proceso, el volumen de poros formado es ya importante y el espesor aumenta. De hecho, el análisis de imagen realizado a las fotos permitió cuantificar la evolución del tamaño y número de poros formado a los diferentes tiempos de liofilización considerados (Fig. 7 y 8). Como se observa en estas figuras, el número de poros formado aumenta con el tiempo de proceso.



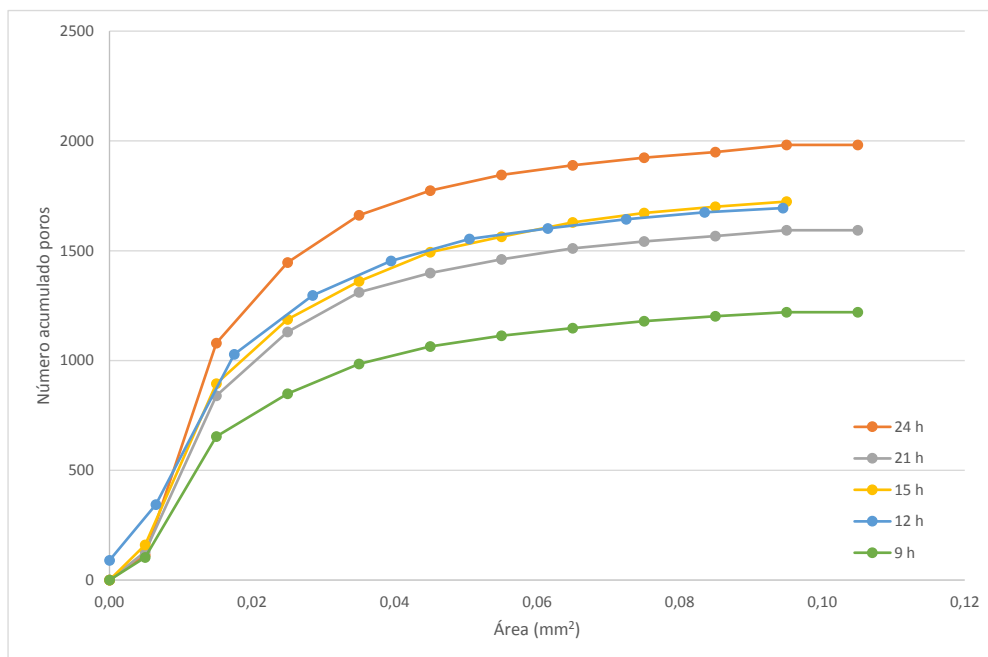
**Figura 5. Evolución de la temperatura del producto y de la humedad en función del tiempo de liofilización sin aplicar temperatura (en naranja) y a 25 °C (en azul).**



**Figura 6. Evolución de la temperatura del producto y del espesor en función del tiempo de liofilización sin aplicar temperatura (en naranja) y a 25 °C (en azul).**



**Figura 7. Evolución del número acumulado de poros en función del área a los diferentes tiempos de liofilización sin aplicación de calor.**



**Figura 8. Evolución del número acumulado de poros en función del área a los diferentes tiempos de liofilización a 25 °C.**

La información obtenida no permite relacionar, con facilidad, las diferentes etapas observadas con los cambios de fase del agua que ocurren durante la liofilización. Sí que parece que la etapa 1 se corresponde con el secado primario asociado a la sublimación y la etapa 5 con el secado secundario en que ocurre la evaporación. Sin embargo, durante las etapas 2, 3 y 4 parece que ambos fenómenos se solapan en diferente extensión, de manera que quizás podrían unificarse en una sola etapa. Durante el secado primario, todo el calor aportado por el ambiente o por la bandeja del liofilizador, es invertido en este cambio de fase, de manera que no aumenta la temperatura de la muestra. A medida que la cantidad de hielo disminuye, el calor necesario para la sublimación y/o evaporación también disminuye y entonces comienza a aumentar la temperatura de la muestra. Durante todo este tiempo, como la cantidad tanto de hielo como de agua líquida es pequeña, la temperatura de la muestra va aumentando hasta que se alcanza la temperatura del entorno. En ese momento, es necesario todavía un tiempo más para asegurar la finalización del proceso. Sin embargo, tanto los cambios de humedad como de espesor del producto en esa etapa son tan pequeños que no permiten identificar de forma adecuada el punto final. Con sólo esta información disponible, sería necesario observar una cierta constancia de

cualquiera de estos parámetros para asegurar la obtención de producto adecuadamente seco.



## **5. CONCLUSIONES**



## **5. CONCLUSIONES**

Todas las propiedades medidas a las muestras permiten seguir la evolución del producto a lo largo del proceso. Sin embargo, la identificación del punto final del mismo a partir de cualquiera de ellas es difícil porque cambian muy poco cuando el producto ya casi está totalmente seco. El registro de la temperatura del producto durante el proceso parece ser lo más indicado para identificar las diferentes etapas y también el punto final. Además, como este registro no es destructivo y proporciona la información en continuo, puede asegurarse la obtención de un producto totalmente seco.





## **6. BIBLIOGRAFIA**



## 6. BIBLIOGRAFIA

- ALEIXANDRE BENAVENT, J.L. (1994). *Fundamentos de los procesos de conservación de alimentos*. Editorial Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia. 515 pp.
- BARBOSA, G.; VEGA, H. (2000). *Deshidratación de Alimentos*. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza. 297 pp.
- BERMEJO, M.V. (1999). *Seminario liofilización*. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Valencia. Valencia.
- CASP, A.; ABRIL, J. (1999). *Procesos de conservación de alimentos*. Editorial Mundi-Prensa. Madrid. 494 pp.
- CASANOVA, M.A. (2016). *Viabilidad económica de producción industrial de fruta en polvo en función del proceso*. Trabajo Final de Máster. E.T.S.I.A.M.N. Universidad Politécnica de Valencia. 35 pp.
- CORTÉS, M.; HERRERA, E.; RODRÍGUEZ, E. (2015). Experimental optimization of the freeze dry process of cape gooseberry added with active compounds by vacuum impregnation. *Vitae, Revista de la facultad de ciencias farmacéuticas y alimentarias.*, 22: 47-56.
- FLOSDORF, E.W.; KIMBALL, A.C. (1939). *Studies with h. Pertussis: Maintenance of cultures in phase I*. Department of Bacteriology, University of Pennsylvania Medical School. United States.
- HELDMAN, D.R.; HARTEL, R.W. (1997). *Principles of Food Processing*. Ed. AN Aspen Publishers. Gaithersburg, Maryland, EE.UU. 288 pp.
- MARTÍNEZ-NAVARRETE, N., FITO, P., ANDRÉS, A., & CHIRALT, A. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- RAMÍREZ, J.S. (2006). *Liofilización de Alimentos*. Reciteia, 6. Cali, Colombia.
- RATTI, C. (2013). *Freeze drying for food powder production*. Ed. Woodhead publishing. Cambridge.
- TANG, X.; PIKAL, M.J. (2004). *Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice*. *Pharmaceutical Research.*, 21(2): 191-200.

