



# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

## *EVALUACIÓN DEL PUNTO FINAL DE LA LIOFILIZACIÓN EN LA PULPA DE NARANJA*

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: Francisco Javier Maleno Berenguer

TUTORES ACADÉMICOS:  
Nuria Martínez Navarrete  
Javier Martínez Monzó

*Curso Académico: 2018-2019*

VALENCIA, Septiembre 2019

# **EVALUACIÓN DEL PUNTO FINAL DE LA LIOFILIZACIÓN EN LA PULPA DE NARANJA**

Maleno, FJ<sup>1</sup>.; Martínez-Navarrete, N.<sup>1</sup>; Martínez J.<sup>1</sup>

## **RESUMEN**

Las frutas son un alimento fundamental para llevar una dieta sana y equilibrada, sin embargo, se consideran alimentos perecederos por su alto contenido en agua. La fruta en polvo se presenta como una importante alternativa para el consumo de estos alimentos con un alto contenido en compuestos responsables de su peculiar aroma y sabor, además de su alto contenido en compuestos bioactivos. Sin embargo, el uso de procesos no térmicos será especialmente deseable en este caso, debido al carácter termolábil de estos compuestos. Se ha demostrado a través de diferentes estudios que, con la liofilización, se obtienen productos de muy alta calidad, logrando mantener en mayor proporción su valor nutritivo y las cualidades organolépticas del mismo. Además, tiene como mayor ventaja una mejor estabilidad del producto, fácil transporte y almacenamiento. El principal inconveniente que presenta esta tecnología es el gran consumo de energía que conlleva, por lo que actualmente sólo se utiliza para la obtención de productos de alto valor añadido. En este sentido, minimizar el tiempo de proceso es crucial. En este trabajo se ha profundizado en el estudio de un procedimiento que permita determinar con una cierta precisión el punto final del proceso. Para ello se ha trabajado con puré de naranja formulado con 5% de goma arábica y 1 % de fibra de bambú.

**PALABRAS CLAVE:** Liofilización, cinética de secado, evolución de la temperatura.

## **SUMMARY**

Fruit are a fundamental food for a healthy and balanced diet. However, they are considered perishable foods due to the fact of their high water content. Fruit powder is presented as an important alternative for the consumption of these foods with a high content of compounds responsible for their particular aroma and flavor, in addition to their high content of bioactive compounds. However, the use of non-thermal processes will be especially desirable in this case, due to the thermolabile character of these compounds. It has been demonstrated through different studies that, with freeze-drying, high quality products are obtained, managing to maintain in greater proportion their nutritional value and the organoleptic qualities. In addition, better product stability, easy transport and storage are the major advantages. The main disadvantage of this technology is the large consumption of energy that is needed, so it is currently only used to obtain high value added products. In this

sense, minimizing the process time is crucial. In this paper we have deepened in the study of a procedure that allows to determine with certain precision the end point of the process. For this purpose, we have worked with orange puree formulated with 5 % gum Arabic and 1% bamboo fibre.

KEY WORDS: Freeze-drying, drying kinetics, temperature development,

## RESUM

Les fruites són un aliment fonamental per a portar una dieta sana i equilibrada, no obstant això, es consideren aliments peribles pel seu alt contingut en aigua. La fruita en pols es presenta com una important alternativa per al consum d'aquests aliments amb un alt contingut en compostos responsables del seu peculiar aroma i sabor, a més del seu alt contingut en compostos bioactius. No obstant això, l'ús de processos no tèrmics serà especialment desitjable en aquest cas, a causa del caràcter termolàbil d'aquests compostos. S'ha demostrat a través de diferents estudis que, amb la liofilització, s'obtenen productes de molt alta qualitat, aconseguint mantindre en major proporció el seu valor nutritiu i les qualitats organolèptiques d'aquest. A més, té com a major avantatge una millor estabilitat del producte, fàcil transport i emmagatzematge. El principal inconvenient que presenta aquesta tecnologia és el gran consum d'energia que es necessita, per la qual cosa actualment només s'utilitza per a l'obtenció de productes d'alt valor afegit. En aquest sentit, minimitzar el temps de procés és crucial. En aquest treball s'ha aprofundit en l'estudi d'un procediment que permetia determinar amb una certa precisió el punt final del procés. Per a això s'ha treballat amb puré de taronja formulat amb 5% de goma aràbiga i 1% de fibra de bambú.

PARAULES CLAU: Liofilització, cinètica de a'ssecat, evolució de la temperatura.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las frutas, según el Código Alimentario Español, se definen como el fruto, la infrutescencia, semillas, partes carnosas de órganos florales, que han alcanzado la madurez para su consumo. Para conseguir una dieta rica, equilibrada y saludable es fundamental el consumo de éstas. Según la Organización Mundial de la salud y la FAO, se recomienda como objetivo poblacional la ingesta de un mínimo de 400 gramos diarios de frutas y verduras para prevenir enfermedades crónicas como las cardiopatías, el cáncer, la diabetes o la obesidad (OMS, 2019). De hecho, se ha estimado que en 2017 se podrían haber salvado hasta 3,9 millones de vidas en el mundo si se hubiera realizado un consumo adecuado de frutas y verduras. Éstas son una fuente rica de vitaminas y minerales, fibra alimentaria y otros compuestos bioactivos con propiedades antioxidantes (Martínez-Navarrete et al., 2008).

La producción y el consumo mundial de los cítricos ha experimentado un crecimiento exponencial desde mediados de los años 1980, destacando el cultivo de naranjas, limones y limas, los cuales aumentaron su globalización gracias a las mejoras en el transporte y envasado consiguiendo una buena calidad a un mejor precio (FAO, 2000). Según el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, en 2018 se han producido crecimientos en la producción de todos los cultivos de cítricos, siendo el de la naranja hasta un 14,3% mayor con respecto al anterior año (**Tabla 1**, MAPAMA, 2019).

Dentro de la producción mundial, España se encuentra como el quinto país que más produce y el primer productor de naranja en Europa, además de ser el primer exportador a la comunidad europea, principalmente, con sus zonas de Castellón, Valencia, Alicante, Murcia, Almería, Málaga y Huelva (Palacios, 2005).

**TABLA 1.** Estimaciones de producción de cítricos de la cosecha campaña 2018-19 frente a las producciones de 2016 y 2017 (Fuente: MAPAMA)

<b>Cultivos (000 t)</b>	<b>Mes</b>	<b>Definit. 2016</b>	<b>Definit. 2017</b>	<b>Provis. 2018</b>	<b>2018 (2017=100)</b>
<b>Limón (*)</b>	2	995,9	927,9	<b>1.127,1</b>	121,5
<b>Pomelo(*)</b>	2	73,3	78,0	<b>81,2</b>	104,1
<b>Naranja(*)</b>	2	3.654,8	3.368,7	<b>3.849,6</b>	114,3
<b>Mandarina total</b>		2.342,9	1.996,3	<b>2.385,0</b>	119,5
-Satsuma	12	214,0	156,4	<b>205,3</b>	131,3
-Clementina (*)	1	1.544,1	1.272,6	<b>1.533,6</b>	120,5
-Híbridos mandarina (*)	3	584,8	567,3	<b>646,1</b>	113,9

(\*)Última estimación: 2019

Respecto a la composición de la naranja, como se muestra en la **Tabla 2**, se trata de una fruta de reducido valor calórico y bajo contenido en grasa. La parte comestible del fruto, que generalmente representa un 73 % del total de la fruta, un 88,6 % es agua, además de las escasas cantidades que representan la fibra dietética y proteína. Por otro lado, cabe destacar que es una fuente muy importante de vitamina C, lo que favorece la absorción intestinal del hierro, y fuente de folatos, la cual contribuye a la formación normal de las células sanguíneas. Presenta un alto contenido en flavonoides, siendo los más destacados la hesperidina, neohesperidina, naringina, nariutina, tangeretina y nobuletina. Además, contiene en su composición ácidos orgánicos como el ácido málico y el ácido cítrico. Este último es capaz de potenciar la acción de la vitamina C, mejorar la absorción intestinal del calcio y facilitar la eliminación de residuos tóxicos del organismo (Valero et al., 2018)

**TABLA 2.** Composición nutricional de las naranjas por 100g de porción comestible (Moreiras et al., 2010)

Naranja	
Energía (kcal)*	42
Proteína (g)	0,8
Hidratos de carbono (g)	8,6
Fibra (g)	2
Calcio (mg)	36
Hierro (mg)	0,3
Yodo (µg)	2
Magnesio (mg)	12
Zinc (mg)	0,18
Sodio (mg)	3
Potasio (mg)	200
Fósforo (mg)	28
Selenio (µg)	1
Tiamina (mg)	0,1
Riboflavina (mg)	0,03
Eq de niacina (mg)	0,3
Vitamina B <sub>6</sub>	0,06
Vitamina A (µg)	40
Folato (µg)	37
Vitamina C (mg)	50

Sin embargo, el alto contenido en agua de la naranja lo convierte en un alimento perecedero, lo que ha conducido a buscar alternativas que permitan su conservación durante un periodo mayor de tiempo. Existen métodos que permiten mantener la calidad por periodos más largos, no obstante, algunos

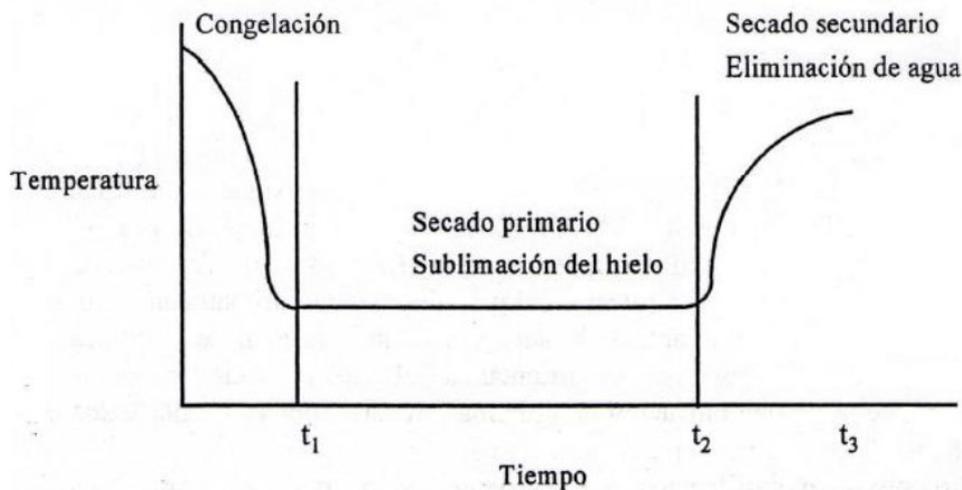
son costosos y otros pueden afectar de forma considerable la textura, color y sabor de la fruta (Giraldo et al., 2004). En la actualidad, los métodos de conservación más empleados en frutas son la refrigeración, el uso de absorbentes de etileno, el uso de atmósferas controladas, aplicación de películas y aplicación de fitorreguladores (Parikh, 1990). Una alternativa a los métodos clásicos de conservación es la liofilización. En este sentido, en este estudio, se ha trabajado con naranja liofilizada para crear una alternativa saludable y de calidad a lo que el consumidor puede encontrar hoy en día en los supermercados.

Lo cierto es que los primeros ensayos de liofilización para la conservación de alimentos ya se realizaban hace cientos de años por los incas, para la fabricación del chuño. El procedimiento era sencillo, una vez molida la patata, se almacenaba en las cimas de la montaña, aprovechando las bajas temperaturas y presiones, obteniendo, por sublimación del agua congelada, un alimento en polvo con una mayor vida útil. Este proceso es conocido como liofilización natural. Pero no fue hasta mitad del siglo XIX cuando finalmente Alexandre Fleming dio el nombre al proceso de conservación con el nombre de Liofilización, después de que Pasteur y otros científicos comenzaran a investigar y a ponerlo en práctica con anterioridad (Ramírez, 2006).

El método de conservación por liofilización es un proceso de secado utilizado y aplicado por la industria farmacéutica, biotecnológica y alimentaria, con el objetivo de conservar y estabilizar los productos, minimizando la pérdida de compuestos termolábiles de interés y aquellos responsables del sabor y aroma (Cortes et al., 2015). Inicialmente su aplicación comenzó dentro de la industria farmacéutica, en la cual destaca por su aplicación para la conservación de compuestos termolábiles de la sangre, cepas de microorganismos, etc. (Alexandre, 1994; Tang y Pikal, 2004). Por otra parte, las principales aplicaciones dentro de la industria alimentaria se encuentran en productos de alto valor añadido, tales como alimentos para bebés, té, café, alimentos para astronautas, montañistas o de uso militar, ingredientes para sopas deshidratadas, frutas como fresas, frambuesas, etc. (Bermejo, 1999; Ramírez, 2006).

La liofilización consta de 3 etapas (Figura 1). La primera es la congelación del producto, para posteriormente provocar la sublimación del hielo, normalmente a baja presión y finalizar con la eliminación del agua no congelada por evaporación. La temperatura requerida para la congelación completa del producto va a depender directamente de la naturaleza del disolvente y los solutos que comprenden el mismo producto. En el caso de los alimentos, cuando se enfría por debajo de su temperatura de congelación, se forman cristales de hielo, y los solutos se aíslan en la región intersticial entre los cristales de hielo. Es interesante buscar que el producto ya congelado tenga una estructura sólida sin intersticios para que se produzca posteriormente el máximo secado por sublimación. No obstante, hay que tener en cuenta que no es posible congelar toda el agua presente en un alimento, por lo que podemos encontrar diferentes estructuras que incluyen cristales de

hielo, zonas vítreas amorfas, eutécticos y mezclas de eutécticos. Un alimento que presenta un estado vítreo es complejo de secar por liofilización. Estas estructuras son principalmente favorecidas por la presencia de ácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, azúcares y por las altas concentraciones de sólidos en el producto inicial. Otro punto importante, es que para asegurar que el producto previamente congelado sufra pocas alteraciones en el proceso posterior de sublimación, se debe conocer con claridad la velocidad óptima de enfriamiento, la temperatura mínima de fusión incipiente y la temperatura en la que ocurre la máxima solidificación (Jennings, 2008; Orrego, 2003; Armijo et al. 2008).



**FIGURA 1.** Etapas de secado por Liofilización (Barbosa-Cánovas et al. 2000)

El principio básico de la sublimación se puede explicar mediante el diagrama de fases del agua (Figura 2). Este diagrama representa la presión de vapor del agua frente a la temperatura a la que ocurren los cambios de fase, donde a las líneas OA, OB y OC, son las líneas de fusión, vaporización y sublimación, respectivamente. El punto que confluye entre las tres líneas define el punto triple, único punto en el que pueden coexistir los tres estados: sólido, líquido y vapor. Por lo tanto, para producir la sublimación del agua congelada se requiere disminuir la presión por debajo del punto triple, y así, pasar del estado sólido al estado de vapor directamente (Armijo et al., 2008). Sin embargo, hay que tener presente que el proceso de congelación en los alimentos es más complejo que la congelación de agua pura (Potter, 1998).

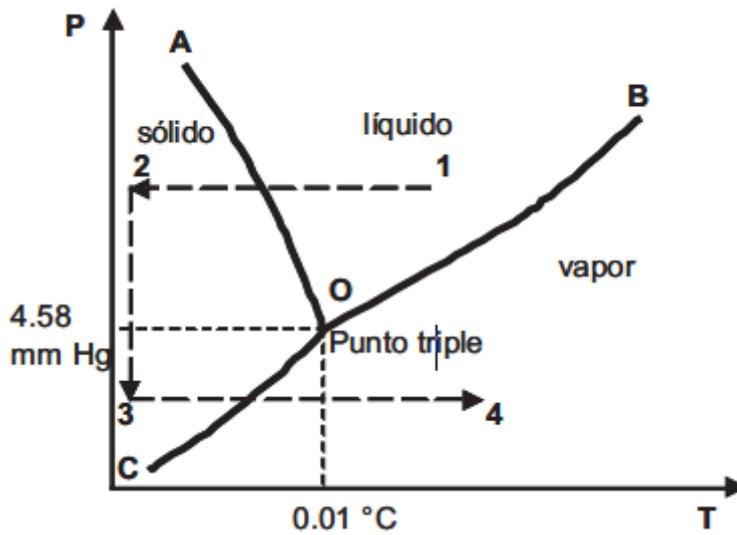


FIGURA 2. Diagrama de fases para el agua pura (Armijo et al., 2008)

La etapa de sublimación es también conocida como secado primario y es la más larga de la liofilización. Como se ha comentado anteriormente, consiste en la eliminación del hielo por sublimación directamente desde la fase sólida a fase gaseosa gracias al condensador de que dispone el equipo del liofilizador. Para que esto suceda, es necesaria una gran cantidad de energía que, bajo condiciones de vacío, provoca que el calor atraviese las capas secas o congeladas del alimento. Debido al gradiente de presión de vapor entre la superficie congelada del producto y el condensador se consigue mantener la sublimación (Orrego, 2008; Parada, 2010). Hay que tener en cuenta, que para que se produzca una sublimación correcta, es importante conocer hasta que temperatura se puede calentar el producto sin conseguir que se funda el hielo. En el caso de que sucediera, se podrían causar alteraciones en el producto llegando éste a bullir, por acción del vacío, y creando el fenómeno denominado “puffing”. No obstante, mientras ocurra la sublimación, se mantendrá controlada la temperatura del producto (Orrego, 2008). Cuando queda poco o nada de hielo por sublimar, el producto comienza a calentarse.

Por último, durante la tercera etapa o secado secundario, el agua no congelada que permanece en el producto se elimina por fenómenos de desorción al aumentar la temperatura del producto. Puede ocurrir que las partes secas del producto comiencen su secado secundario antes de que haya finalizado la sublimación del hielo durante el secado primario. El final del proceso de liofilización no es obvio, ni tampoco se consigue eliminar totalmente el contenido en agua. En alimentos, la liofilización suele terminar cuando la humedad residual del producto se encuentre entre 1-5 % para garantizar una óptima calidad y conservación del producto final (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

El deterioro químico, bioquímico o microbiológico en los productos liofilizados es mínimo debido a que presentan una humedad residual muy

baja. Gracias a que el proceso se realiza a vacío y a bajas temperaturas, los compuestos termolábiles son conservados en gran medida y se evita el problema de la oxidación. Como resultado, se obtiene un producto poroso lo que permite una fácil y eficaz rehidratación o reconstitución (Ratti, 2013). Además de la calidad organoléptica que se obtiene en los productos liofilizados, tiene la gran ventaja de que se reduce el peso del producto y, por tanto, una mayor facilidad a la hora de su transporte y almacenamiento (Barreto, 1966).

El objetivo de este trabajo es el de profundizar en el estudio del proceso de secado por liofilización de un puré de naranja, tratando de encontrar una herramienta que permita optimizar el tiempo de proceso. En concreto, el trabajo se ha centrado en el estudio de la evolución de la temperatura del producto durante el secado.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materias primas y preparación de la muestra

Para el siguiente estudio se ha trabajado con Naranja (*Citrus x sinensis*) de la variedad Navel comprada en un supermercado local de la ciudad de Valencia. La fruta fue seleccionada por medio de una inspección visual y táctil para que fuera lo más homogénea posible. Dichos cítricos fueron lavados y pelados, eliminando semillas y albedo. Posteriormente se procedió a su triturado en un robot de cocina (Thermomix Vorwerk, Francia) a una velocidad 4 durante 40 segundos y seguidamente a velocidad máxima durante otros 40 segundos.

Para aumentar la estabilidad física del triturado de naranja obtenido después de su deshidratación, se agregaron los solutos goma Arábica (GA) (Scharlau, España) y fibra de bambú (FB) (VITACEL<sup>®</sup>, Alemania) en proporción 100:5:1 según lo sugerido por Algarra (2017). La adición de dichos biopolímeros se realizó con el mismo robot de cocina a una velocidad 2-3 durante 5 minutos.

Con el objetivo de caracterizar el puré obtenido, se procedió a la determinación de los sólidos solubles (°Brix), mediante un refractómetro Refracto 30PX (Mettler Toledo, Japón) y a la determinación de la humedad utilizando una estufa de vacío a 60 °C y p <100 mm Hg (Vacioterm, J.P. Selecta, España), hasta conseguir un peso constante (Método 20.013, AOAC, 1990), 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)

Obtenido el puré de naranja con los biopolímeros añadidos se repartió, de forma homogénea y en cantidades conocidas, sin superar 1 cm de espesor, en recipientes de aluminio con dimensiones de 5,8 cm de diámetro y 1 cm de altura. Además, para revisar la evolución de la temperatura durante la congelación y el secado por liofilización se incorporó una sonda de temperatura TCK conectada a un sistema DataNet Logger (DNL 910A) ubicada siempre en la zona central en cada uno de los recipientes.

## **2.2. Liofilización**

### **2.2.1. CONGELACIÓN**

Preparadas las muestras, se introdujeron en un congelador a  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Ing. Climas, Barcelona, España), durante un mínimo de 48 horas para su posterior liofilización.

### **2.2.2. SECADO**

Las muestras congeladas se deshidrataron en un liofilizador (Liofilizador Lyo Quest, España) bajo las siguientes condiciones de presión 0,05 mbar y una temperatura en el condensador de  $-50^{\circ}\text{C}$ . Se trabajó a temperatura ambiente, sin aporte de calor a los estantes del liofilizador. Se realizaron un total de 10 experiencias, por duplicado, que comprendieron diferentes tiempos de liofilización entre 11 y 30 horas. Cabe destacar que, durante todo el proceso de secado, la superficie inferior de los recipientes de aluminio se mantuvo en contacto con el estante intermedio del liofilizador. Para ello, se utilizaron soportes, del diámetro del recipiente, que ayudaban a asegurar tal contacto.

Como se ha comentado anteriormente, para poder identificar las etapas de congelación, secado primario y secundario, se registraron los datos de temperatura cada 30 segundos, tanto de las muestras como de la cámara de liofilización. Finalizado el tiempo fijado de liofilización, las tortas deshidratadas obtenidas se extrajeron del liofilizador y se envasaron al vacío (Edesa, España) con suma atención para evitar que la muestra ganase humedad.

## **2.3. Análisis de humedad**

La humedad de las muestras liofilizadas se realizó mediante un valorador caulométrico Karl-Fisher (KFT) C10s Compact (Mettler Toledo, Suiza), programado con una deriva máxima de  $25\text{ }\mu\text{g}/\text{min}$ . Las determinaciones de humedad se realizaron por triplicado.

## **2.4. Análisis de las curvas de liofilización**

Para la caracterización y ajuste de la variación de temperatura en función del tiempo se utilizó un modelo general sigmoideal, aplicando la Ec. 2:

$$T = T_0 + \frac{a}{\left(1 + \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{b}\right)\right)^c} \quad (2)$$

Donde:

$T_0$  = Temperatura inicial (°C).

$a$  = Temperatura de equilibrio– Temperatura inicial (°C)

$t$  = tiempo (h)

$t_0$  = tiempo punto medio de la sigmoide (h)

$T$  = Temperatura (°C)

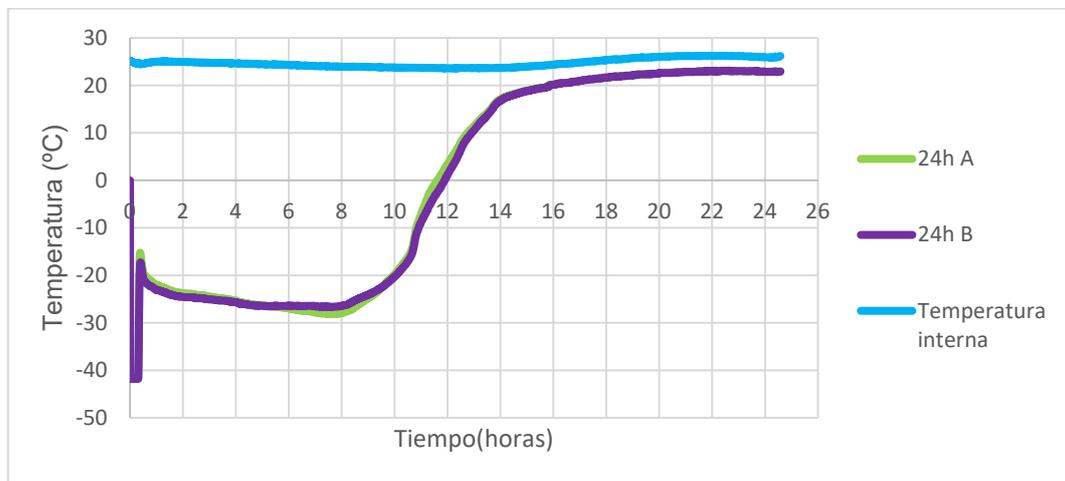
$b$  y  $c$  = Parámetros relacionados con la forma sigmoide

Los resultados experimentales se ajustaron utilizando el software Sigmaplot v. 11 (Systat Software, Inc., Germany)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Efecto de las condiciones de la liofilización y análisis de las curvas de temperatura en función del tiempo.

La **Fig. 3** muestra, como ejemplo, la evolución de las curvas temperatura-tiempo de dos muestras congeladas que fueron sometidas a secado a vacío durante 24,5 horas, sin aplicación de calor a las bandejas del liofilizador, que se mantuvo a una temperatura media de 17 °C.



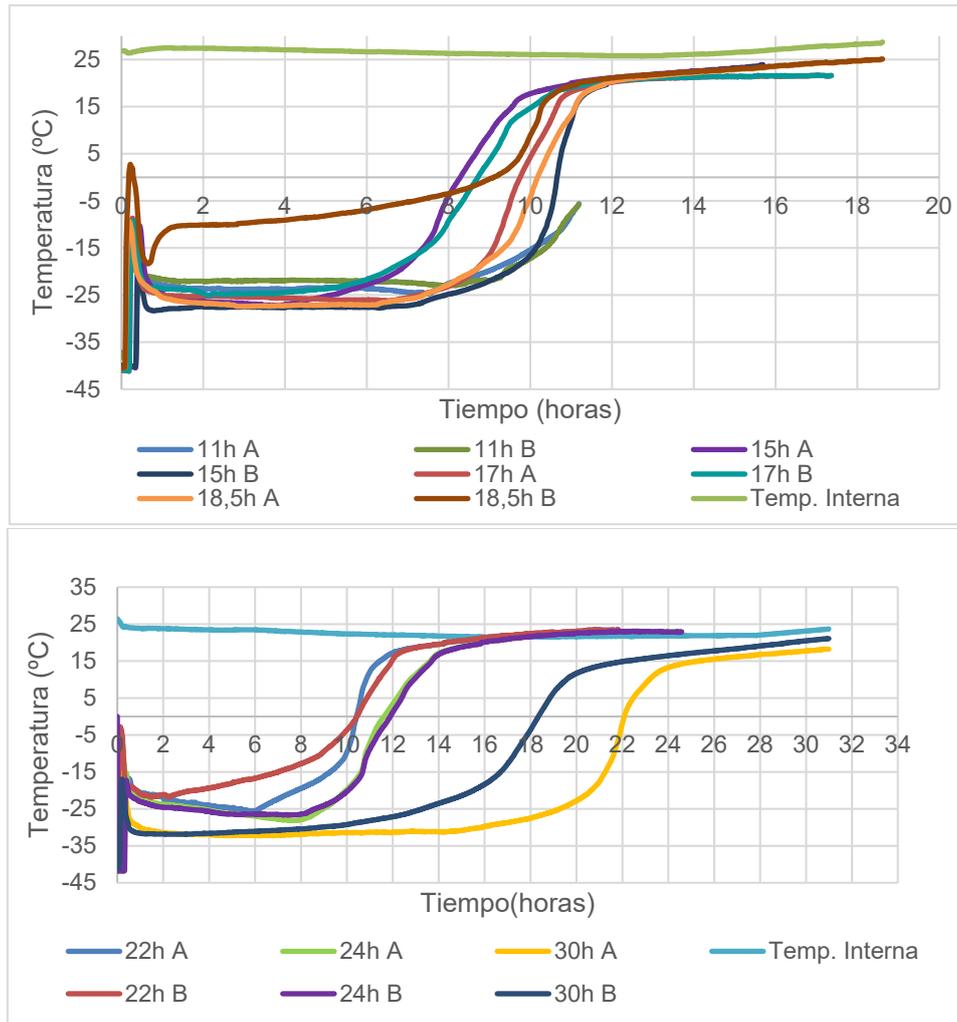
**FIGURA 3.** Curvas experimentales temperatura-tiempo de dos muestras congeladas (A y B) y secadas a vacío durante 24,5 h.

Las muestras se encontraban en el congelador a una temperatura de aproximadamente -40 °C. El aumento de temperatura que se observa al principio corresponde al traslado de las muestras desde el congelador hasta el liofilizador. Una vez introducidas en el liofilizador e iniciado el proceso, las muestras sufren un acusado descenso de temperatura. Conforme se alcanzan las condiciones de temperatura y presión programadas en el liofilizador, la temperatura de las muestras alcanza un equilibrio, que se mantiene durante

un cierto tiempo. Esta primera etapa es la que se reconoce como secado primario donde la mayor parte del calor, obtenido en este caso del ambiente, se emplea en sublimar el hielo presente en las muestras. Cuando ya queda poco hielo, los fenómenos de sublimación y desorción del agua no congelada empiezan a solaparse, dando lugar a un aumento rápido de la temperatura en las muestras. Por último, cuando ya la temperatura de las muestras esta próxima a la de la cámara de secado, la muestra sigue aumentando de temperatura, ya más lentamente, hasta llegar a igualarla si se deja el tiempo suficiente. Esta es la etapa que se conoce como secado secundario, en la que prevalece la desorción del agua no congelada. La experiencia reflejada en la **Fig. 3**, tuvo una duración programada de 24,5 horas y la muestras A y B liofilizadas obtenidas presentaron 4,6 y 4,7 % de humedad, respectivamente.

La **Fig. 4** muestra todas las curvas temperatura-tiempo de las experiencias programadas en el trabajo, donde se puede comprobar que el equilibrio de temperatura de las muestras con la temperatura interna de la cámara se produce, a excepción de las experiencias de 11 y 30 horas, entre las 10 y 14 horas aproximadamente, consolidando la reproducibilidad de éstas. En el secado de 11 h lo que se observa es que la muestra no llega a alcanzar la temperatura de la cámara porque el proceso se detuvo antes. De hecho, esta muestra presentó, al final del proceso, zonas húmedas. En el caso de la muestra de 30 h, no se encuentra ninguna justificación al comportamiento anómalo, porque lo que esta experiencia habrá que tomarla con cierta cautela.

Las curvas de la **Fig.4** se ajustaron a una ecuación sigmoideal tal como se describe en el apartado 2.4 de materiales y métodos. Los resultados de los ajustes se pueden observar en la **Tabla 3**. Para este modelo en todos los casos, los parámetros a estudiar nos indican que la suma de " $T_0$ " y " $a$ " es la temperatura de equilibrio que se alcanza al final del tratamiento (temperatura de la cámara, aproximadamente 20°C). Los parámetros " $b$ " y " $c$ " están relacionados con la forma sigmoideal que toma la curva en cada caso. Cuanto mayor es " $b$ " y menor es " $c$ " la curva es menos sigmoideal y la subida de temperatura es más rápida y viceversa. Los valores de los parámetros " $b$ " y " $c$ " están también relacionados con la dificultad con la que penetra el calor en el interior de la muestra.



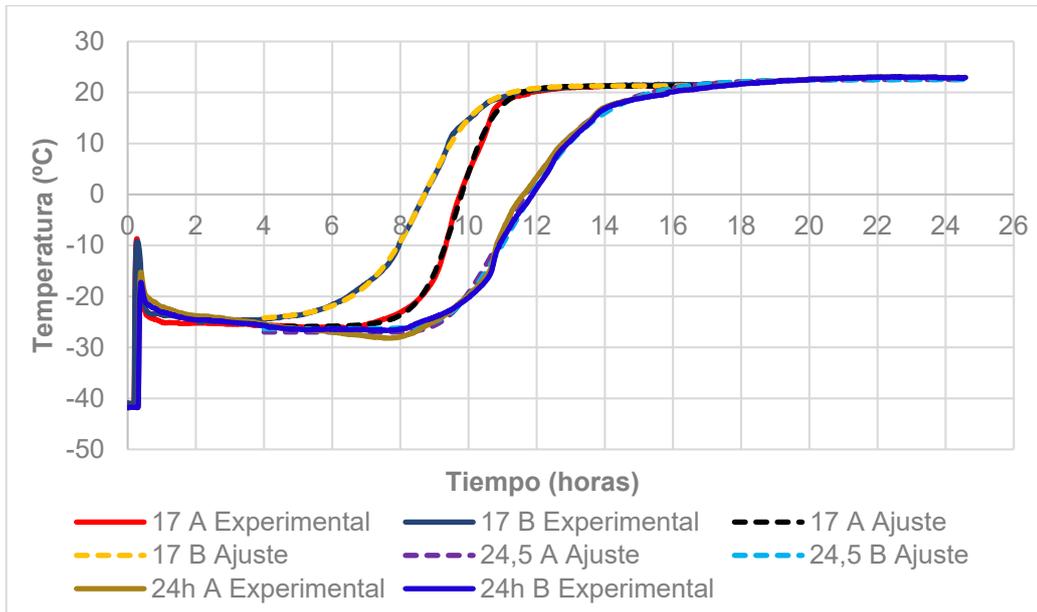
**FIGURA 4.** Curvas experimentales temperatura-tiempo obtenidas a diferentes tiempos de secado a vacío de muestras congeladas.

**TABLA 3.** Valores medios y desviación estándar de los parámetros obtenidos del modelo ajustado según la Ec. (2), a diferentes tiempos de (15, 17, 18.5, 22, 24.5 y 30 horas).

	a	b	c	t <sub>0</sub>	T <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
<b>15 h</b>	48,67 ± 0,63	0,52 ± 0,46	0,80 ± 0,81	9,49 ± 2,33	-26,45 ± 0,90	0,9991 ± 0,0005
<b>17 h</b>	46,56 ± 0,84	0,62 ± 0,13	0,77 ± 0,18	9,40 ± 0,50	-25,28 ± 0,86	0,9999 ± 7E-05
<b>18,5 h</b>	40,69 ± 13,69	0,48 ± 0,08	0,44 ± 0,15	10,63 ± 0,04	-17,52 ± 13,63	0,998 ± 0,0018
<b>22 h</b>	43,48 ± 3,76	0,73 ± 0,24	0,53 ± 0,02	11,14 ± 0,32	-21,52 ± 4,18	0,998 ± 0,001
<b>24,5 h</b>	48,37 ± 2,15	0,83 ± 0,34	2,86 ± 3,46	10,84 ± 3,11	-26,37 ± 2,09	0,9985 ± 0,0003
<b>30 h</b>	49,34 ± 2,03	1,06 ± 0,71	0,39 ± 0,09	21,01 ± 2,54	-32,67 ± 1,69	0,9986 ± 0,0005

En la **Fig.5** se pueden distinguir, como ejemplos, los datos experimentales y los modelos ajustados para las muestras con 17 y 24,5 horas de secado. Como se observa tanto en la tabla ( $R^2 > 0,99$  en todos los casos)

como en las figuras, el modelo sigmoidal se ajusta perfectamente a los valores experimentales de temperatura.

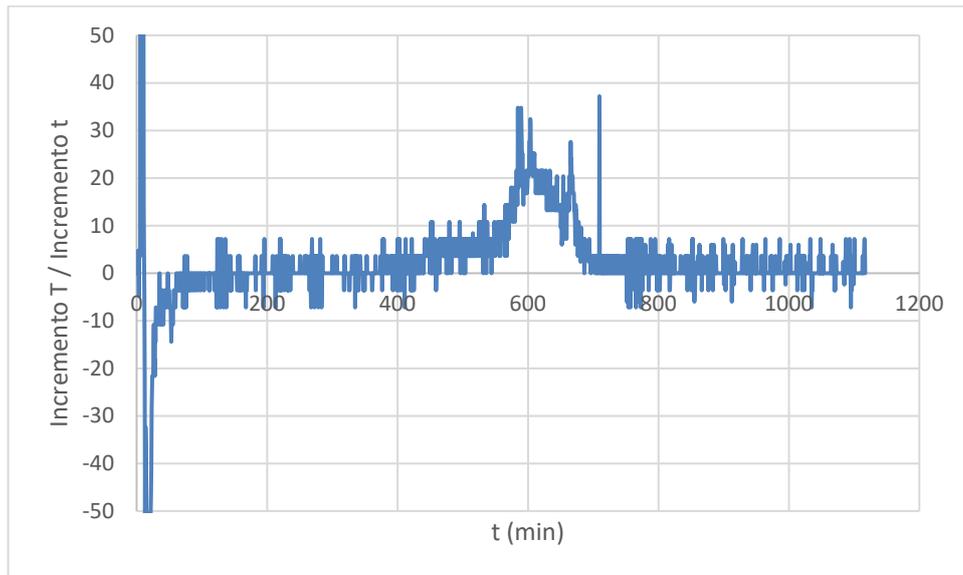


**FIGURA 5.** Ejemplos de curvas ajustadas del producto-tiempo de secado por liofilización durante 17 y 24,5 horas.

Como se ha comentado anteriormente, durante el secado por liofilización se identifica un primer periodo en el que la temperatura del producto se mantiene baja, próxima a la temperatura del producto congelado, y constante y un segundo periodo en que esta temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar la temperatura de la cámara de secado. Tradicionalmente, el primer periodo se identifica con el secado primario, en el que ocurre la sublimación y el segundo con el secado secundario que se corresponde con la desorción del agua no congelada. Sin embargo, la separación entre secado primario y secundario no siempre es tan clara, cuando se procesan alimentos y, además, la evolución de la temperatura de las muestras cambia cuando la congelación y el secado se llevan a cabo en equipos diferentes, como ha sido el caso en este trabajo.

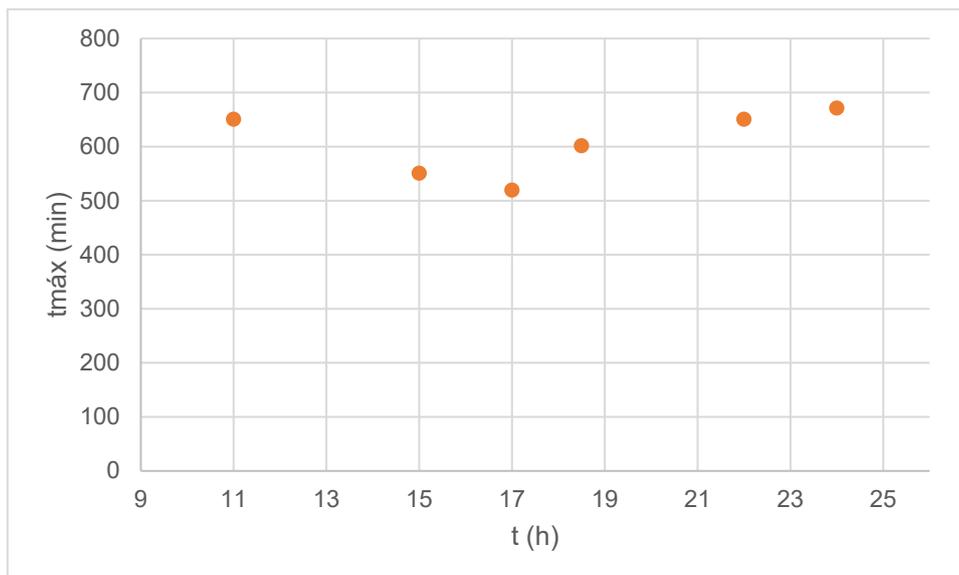
Tratando de poder identificar de mejor manera ambas etapas y los fenómenos predominantes en cada momento, se analizó la velocidad de cambio de temperatura de la muestra calculada a partir de la relación entre el incremento de temperatura entre 2 datos consecutivos y el correspondiente incremento de tiempo ( $\Delta T/\Delta t$ ). La **Fig. 6** muestra, como ejemplo, esta velocidad de cambio para una de las muestras. La curva  $\Delta T/\Delta t$  vs.  $t$  permite identificar una primera fase donde el cambio de temperatura con el tiempo se mantiene constante. Esto es coherente con el hecho de que durante este tiempo ocurre la sublimación de una cantidad importante del hielo de la muestra, de manera que el calor que la muestra congelada obtiene del ambiente se invierte en la sublimación y no se modifica la temperatura de la

muestra. Cuando a la muestra ya le queda poco hielo, se observa como su temperatura aumenta cada vez más rápido hasta alcanzar un valor máximo. Cuando ya prácticamente no queda hielo y solo se produce evaporación por desorción, la temperatura de la muestra está cada vez más próxima a la de la cámara, de manera que su velocidad de calentamiento es cada vez menor. Con este análisis de la curva de temperatura, podría identificarse el secado primario hasta el momento en que se alcanza el valor máximo de  $(\Delta T/\Delta t)$  y, a partir de él, el secado secundario.



**FIGURA 6.** Ejemplo de la variación de la velocidad de calentamiento de la muestra secada durante 18.5 h a lo largo del proceso. T: temperatura; t (tiempo).

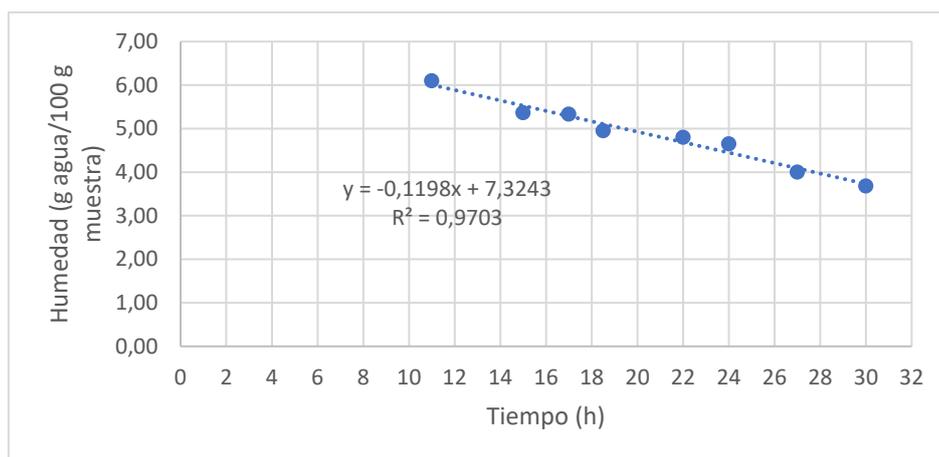
La **Fig. 7** muestra el tiempo de secado al que se alcanza el valor máximo de este cociente para cada uno de los tratamientos. Como se puede observar en esta figura, para las muestras liofilizadas este cambio de secado primario a secundario por término medio se produce a los 550 minutos de liofilización. El conocimiento de este punto se puede utilizar como referencia para determinar qué mecanismos de secado están actuando en cada fase del proceso de liofilización.



**FIGURA 7.** Tiempo aproximado en el que la velocidad de cambio de temperatura de la muestra alcanza su valor máximo ( $t_{máx}$ ) a los diferentes tiempos de secado estudiados ( $t$ ).

### 3.2. Efecto del tiempo de liofilización sobre la humedad de las muestras.

La materia prima con la que se trabajó presentó un valor medio  $16,90 \pm 0,10$  g sólidos solubles/100g fracción líquida en el producto y un valor medio de humedad de  $86 \pm 8$  g agua/100 g producto. Para el estudio de la cinética de secado de las diferentes liofilizaciones, se obtuvieron resultados de humedad de las diferentes muestras por triplicado. La **Fig. 8** presenta los resultados del valor medio de humedad de las muestras liofilizadas a cada uno de los tiempos.



**FIGURA 8.** Evolución de la humedad en el tiempo de secado por liofilización.

Como se puede observar en la **Fig. 8**, la evolución de la humedad con el tiempo de secado por liofilización es lineal en un intervalo de 6,1 a 3,7 g de agua / 100 g producto en un intervalo de tiempo de 11 a 30 horas de secado por liofilización. Cabe destacar que las muestras obtenidas se encontraron

correctamente secas a excepción de las obtenidas en la experiencia de 11 horas, la cual, como ya se ha comentado, presentaba pequeñas áreas húmedas en la zona central.

De los resultados obtenidos se puede observar que el realizar liofilizaciones a temperatura ambiente implica tiempos de liofilización largos, superiores a 18 h para obtener humedades inferiores al 5%. Es por ello por lo que otros estudios que se están realizando en el equipo de trabajo profundizan en la liofilización a temperaturas más elevadas que permitan una reducción considerable de los tiempos de liofilización sin afectar a la calidad del producto obtenido.

#### **4. CONCLUSIONES**

Tras las diferentes experiencias de liofilización realizadas bajo una presión 0,05 mbar y una temperatura aproximada en el condensador de -45°C, podemos concluir que un tiempo de liofilización igual o superior a 18 horas, origina un producto final de calidad adecuada, siendo su humedad residual final inferior a 58 g de agua/100 g de producto. Por su parte, la monitorización de la evolución de la temperatura del producto durante el secado por liofilización es una herramienta útil para seguir en continuo el secado del producto y conocer los mecanismos que actúan en cada caso. Ello permitirá detener el proceso teniendo la seguridad de que el producto se encuentra perfectamente seco.

## 5. REFERENCIAS

- AGENCIA ESTATAL BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO. (1967). Decreto 2484/1967, de 21 de septiembre, por el que se aprueba el texto del Código Alimentario Español. [Internet]. Recuperado de: <https://www.boe.es/boe/dias/1967/10/17/pdfs/A14180-14187.pdf>
- ALEIXANDRE BENAVENT, J.L. (1994). Fundamentos de los procesos de conservación de alimentos. Editorial Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia. 515 pp.
- 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.
- ARMIJO, J., CESARIO CONDORHUAMAN, C., & BENIGNO HILARIO, R. (2008). Estudio experimental del ciclo de liofilización de productos orgánicos naturales.
- 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.
- A.O.A.C. (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 2 vols 15<sup>th</sup> ed. Washington DC, USA: Horwitz, W.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G., VEGA-MERCADO, H., & IBARZ, A. (2000). Deshidratación de alimentos. Zaragoza: Acribia.
- BARRETO, H. F. (1966). Liofilización un método de secado para alimentos. Perú: Instituto interamericano de ciencias agrícolas de la OEA.
- BERMEJO, M.V. (1999). Seminario liofilización. Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Valencia. Valencia.
- CÓRTEZ, 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.
- FUNDACIÓN ESPAÑOLA DE LA NUTRICIÓN (2009). Mercado Saludable de los Alimentos [Internet]. 2009. Recuperado de: [http://www.fen.org.es/mercadoFen/mercadofen\\_ajus\\_General.html](http://www.fen.org.es/mercadoFen/mercadofen_ajus_General.html)
- GIRALDO, H. (2004). "Conservación de frutas por método combinado ". Revista de Investigaciones. Universidad del Quindío N° 14.
- JENNINGS, A. (2008). Lyophilization. Introduction and Basic Principles. New York. 4-8, pp. 261-355.
- MAPAMA (2019). Avances de superficies y producciones de cultivos. Recuperado de: [https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/cuaderno\\_marzo2019\\_tcm30-509129.pdf](https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/cuaderno_marzo2019_tcm30-509129.pdf)
- MARTÍNEZ-NAVARRETE, N., FITO, P., ANDRÉS, A., & CHIRALT, A. (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Valencia, España. Universidad Politécnica de Valencia.
- METTLER TOLEDO [En línea]. Equipos & Soluciones. Valoradores de Karl-Fisher. Dirección URL: < <https://www.mt.com> > [Consulta: 01 abril 2018]
- MOREIRAS O, CARBAJAL A, CABRERA L, CUADRADO C (2010). Tablas de composición de alimentos. Guía de prácticas. Ediciones Pirámide. 16ª edición. (2013).
- OMS (2019). Aumentar el consumo de frutas y verduras para reducir el riesgo de enfermedades no transmisibles. Recuperado de: [https://www.who.int/elena/titles/fruit\\_vegetables\\_ncds/en/](https://www.who.int/elena/titles/fruit_vegetables_ncds/en/)
- ORREGO, C. (2003). Procesamiento de alimentos. Manizales, Colombia: Editorial Universidad Nacional de Colombia.
- ORREGO, C. (2008). Congelación y Liofilización de Alimentos. Gobernación de caldas. Artes Gráficas Tizan, Colombia.
- PALACIOS, J. (2005). Citricultura. Editorial Tucuman. Argentina. 518 pp.
- PARADA, R. L. (2010). Adición de maltodextrina o goma arábiga a pulpa de fresa para la obtención de polvos liofilizados estables durante el almacenamiento. Cholula, Puebla, México: Universidad de las Americas Puebla.
- PARIKH, H.R., NAIR G.M. & MODI, V.V. (1990). Some Structural Changes during Ripening of Mangoes (*Mangifera indica* var. Alphonso) by Abscisic Acid Treatment. *Annals of Botany* 65:121-127.
- POTTER, N. (1986). Food Science. 5º Edit. Kluwer Academic. Estados Unidos.

RAMIREZ, 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

VALERO, T., RODRIGUEZ, P., RUIZ, EMMA., ÁVILA, JM., Y VARELA, G. (2018). La Alimentación Española. Características nutricionales de los principales alimentos de nuestra dieta. (pp. 287-288). 2ª edición. Madrid, España. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Secretaria General Técnica. Centro de publicaciones.