



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE MONITORIZACIÓN DE LIOFILIZACIÓN DE POLLO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DIELÉCTRICA

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

ALUMNO: Enrique Algarra Alexandre

TUTOR: Pedro J. Fito Suñer

TUTORA: Marta Castro Giráldez

DIRECTOR EXPERIMENTAL: Juan Ángel Tomás Egea

Curso Académico: 2019/2020
VALENCIA, 7 de febrero de 2020



DESARROLLO DE UN SISTEMA DE MONITORIZACIÓN DE LIOFILIZACIÓN DE POLLO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA

E. Algarra-Alexandre¹, J.A. Tomás-Egea¹, M. Castro-Giráldez¹, P.J. Fito-Suñer¹

RESUMEN

La congelación es un método de conservación muy extendido en la industria cárnica. Además, es una parte importante de otros procesos complejos como la liofilización, que consiste en una deshidratación para reducir la a_w tras congelarse el producto a muy bajas temperaturas (-20/-40°C). El objetivo de este estudio fue desarrollar un modelo termodinámico del proceso de liofilización de carne de pollo utilizando espectrofotometría en el rango de radiofrecuencia, infrarrojo y visible. Se realizó un proceso de congelación y posterior liofilización de dos cilindros de pollo. En uno de ellos se estudió la variación de masa y la variación de temperatura en su cara plana mediante una cámara termográfica. El otro se utilizó para monitorizar la temperatura en la superficie y el centro mediante termopares, y para medir las propiedades dieléctricas con un sensor introducido en el centro de la muestra y conectado al analizador de impedancias. Además, durante el proceso de liofilización se monitorizó la variación de volumen y de la humedad relativa del ambiente. Utilizando los datos obtenidos, se ha desarrollado un modelo termodinámico capaz de explicar las fases de deshidratación que sufre el producto. Es posible utilizar este modelo para optimizar el proceso de liofilización y describir los mecanismos de transporte de agua desde el interior de la muestra hacia el exterior, prediciendo fenómenos de sublimación y evaporación, mejorando así el proceso de liofilización en la industria alimentaria. Además, la espectroscopía dieléctrica es capaz de predecir tanto la formación de los núcleos de hielo durante la congelación, como la pérdida de agua durante los primeros minutos de la liofilización.

Palabras clave: congelación, liofilización, termodinámica, propiedades dieléctricas, radiofrecuencia, pollo.

ABSTRACT

Freezing is a widely used preservation method in meat industry. In addition, it's an important part of other complex processes such as freeze-drying, which consists of a dehydration aimed to reduce the a_w after freezing the product at very low temperatures (-20/-40°C). The objective of this study was to develop a thermodynamic model of the freeze-drying process in poultry meat using spectrophotometry in the radiofrequency, infrared and visible range. A freezing

¹ Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Universidad Politècnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España



and subsequent lyophilisation process was carried out on two chicken cylinders. In one of them, the mass variation and the temperature variation in its flat face were studied by means of a thermographic camera. The other one was used to monitor the temperature at the surface and in the center by means of thermocouples, and to measure the dielectric properties with a sensor introduced in the center of the sample and connected to the impedance analyzer. In addition, during the freeze-drying process, the variation in volume and relative humidity of the environment was monitored. Using the data obtained, a thermodynamic model has been developed capable of explaining the phases of dehydration that take place in the product. It is possible to use this model to optimize the freeze-drying process and describe the mechanisms of water transport from the inside of the sample to the outside, predicting phenomena of sublimation and evaporation, thus improving the freeze-drying process in food industry. Thus, dielectric spectroscopy is able to predict both ice cores formation during freezing and water loss during firsts minutes of freeze-drying.

Keywords: Freezing, Freeze-drying, thermodynamics, dielectric properties, radiofrequency, poultry

RESUM

La congelació és un mètode de conservació molt estès a la indústria càrnia. A més, és una part important d'altres processos complexos com la liofilització, que consisteix en una deshidratació per reduir l' a_w després congelar-se el producte a molt baixes temperatures (-20/-40°C). L'objectiu d'aquest estudi ha sigut desenvolupar un model termodinàmic del procés de liofilització en carn de pollastre, utilitzant l'espectrofotometria en el rang de radiofreqüència, infraroig i visible. Es va realitzar un procés de congelació i posterior liofilització de dos cilindres de pollastre. En un d'ells es va estudiar la variació de massa i la variació de temperatura en la seva cara plana mitjançant una càmera termogràfica. L'altre es va utilitzar per monitoritzar la temperatura a la superfície i el centre mitjançant termoparells, i per mesurar les propietats dielèctriques amb un sensor introduït en el centre de la mostra i connectat a l'analitzador d'impedàncies. A més, durant el procés de liofilització es va monitoritzar la variació de volum i de la humitat relativa de l'ambient. Utilitzant les dades obtingudes, s'ha desenvolupat un models termodinàmic, capaç d'explicar les fases de deshidratació que sofreix el producte. És possible utilitzar aquest model per a optimitzar el procés de liofilització i descriure els mecanismes de transport d'aigua des de l'interior de la mostra cap a l'exterior, predient fenòmens de sublimació i evaporació, millorant així el procés de liofilització en la indústria alimentària. A més la espectroscopia dielèctrica és capaç de predir la formació de nuclis de gel durant la congelació, com la perdua d'aigua durant els primers minuts de liofilització.

Paraules clau: congelació, liofilització, termodinàmica, propietats dielèctriques, radiofreqüència, pollastre.

INTRODUCCIÓN

Sector avícola

La producción de aves en España ha seguido una tendencia alcista en estos últimos años hasta alcanzar las 1,625 Mt en 2018, según datos del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 2019). El aumento en el consumo de pollo en todo el mundo se puede atribuir a su coste relativamente bajo, la facilidad de preparación de la carne (Wideman et al., 2016), a sus buenas propiedades sensoriales (Petracci et al., 2015), buenas propiedades nutricionales y dietéticas (Estévez, 2015), y a la imagen saludable de las carnes blancas en comparación con las carnes rojas, identificadas como "probablemente cancerígenas para los humanos (Grupo 2A)" de la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (Bouvard, 2015).

El componente mayoritario de la carne de pollo es el agua, siendo en el tejido vivo un 75% del peso (USDA, 2007), y puede variar durante el post-mortem entre 65-80%. Como consecuencia, la carne es un entorno ideal para el crecimiento de microorganismos, razón por la cual es clasificado como producto altamente perecedero y es necesario realizar operaciones de conservación como la deshidratación para prolongar su vida útil (Traffano-Schiffo et al., 2014).

Congelación

La congelación es un método de conservación muy extendido en los productos cárnicos, ya que, en comparación con otros métodos, conlleva a una pérdida mínima de calidad durante el almacenamiento a largo plazo (Soyer et al., 2010). La congelación implica disminuir la actividad del agua del producto congelando el agua congelable (Fennema et al., 1973), lo que provoca la reducción de la velocidad de crecimiento de microorganismos, de la actividad enzimática y de las reacciones oxidativas, debido a la formación de cristales de hielo que modifica la disponibilidad del agua y evita que se favorezcan reacciones deteriorativas (Singh y Heldman, 2001).

El proceso de congelación puede dividirse en tres fases distintas: una prerrefrigeración o fase de enfriamiento, en la que el material es enfriado desde su temperatura inicial hasta la temperatura de congelación (T_m), un periodo de cambio de fase que representa la cristalización de la mayor parte del agua congelable y una fase de atemperamiento en la que el producto alcanza la temperatura final del proceso (Castro-Giráldez et al., 2014).

La principal ventaja de modelizar el proceso de congelación es llegar a comprender los complejos cambios motivados por las variaciones de temperatura y los cambios en la cantidad y disponibilidad de agua en un sistema alimentario. También ayuda a identificar la estabilidad de los alimentos durante el almacenamiento, así como a seleccionar una condición adecuada para el procesamiento (Rahman, 2006), estimando los requisitos de refrigeración de los sistemas de congelación y diseñando el equipo para un procesamiento efectivo y racional (Delgado y Sun, 2001).

Liofilización

La liofilización es un proceso que tiene como objetivo la deshidratación de un producto mediante la congelación y posterior sublimación del hielo a bajas presiones (Taylor et al., 2006). El objetivo de este proceso es lograr una reducción de la actividad del agua (a_w), ralentizándose como consecuencia los procesos de deterioro a los que se ve sometido un alimento (Barbosa-Cánovas et al., 2006). La liofilización es reconocida desde hace mucho tiempo como uno de los mejores métodos de secado para preservar las propiedades originales del producto seco resultante, sin embargo, también se reconoce como un método de deshidratación costoso debido a su complejidad operacional (Nakagawa y Ochiai, 2015). La importancia de este proceso en la industria agroalimentaria reside, principalmente, en la alta calidad de los productos resultantes en comparación con otros procesos de deshidratación. Esto es debido a que la liofilización no se lleva a cabo a altas temperaturas, preservando así en el alimento características como el sabor, color o la apariencia y minimizando el daño que sufren los compuestos termolábiles (Berk, 2018).

En el proceso de liofilización, el producto primero pasa por una etapa de congelación para después ser sometido a presiones de vacío, sufriendo la consecuente sublimación del agua desde estado sólido a gaseoso, al situarse estas condiciones de presión y temperatura por debajo del punto triple en el diagrama de estado del agua.

La deshidratación tiene lugar en dos pasos: primero se da la sublimación, en esta etapa se lleva a cabo la eliminación del agua congelada, pasando directamente a vapor de agua (Ray et al., 2017); segundo, se produce la desorción de la mayoría del agua no congelable que se encuentra retenida en la matriz sólida del alimento (Pikal et al., 1990). Esta fase de desorción, o secado secundario, comienza cuando el hielo se ha eliminado y permite la eliminación del agua no congelable (Rey y May, 2004). Normalmente el proceso se lleva a cabo hasta una humedad final del producto del 1-3% (Berk, 2018).

El proceso de deshidratación mediante la liofilización ha sido modelizado anteriormente en diferentes estructuras alimentarias como manzana (Nakagawa y Ochiai, 2015), arándanos (Tao et al., 2018), arroz (Oikonomopoulou et al., 2011), y en diferentes disoluciones con interés farmacéutico (Ogienko et al., 2017; De Meyer et al., 2017; Ray et al., 2017).

Termografía infrarroja

La termografía infrarroja es una técnica de medida bidimensional para medir la temperatura en la superficie de los materiales en evaluaciones no destructivas (Giorleo y Meola, 2002; Gowen et al., 2010). Monitorizar un proceso mediante termografía infrarroja es interesante gracias a la posibilidad de medir la evolución de las temperaturas a lo largo de una superficie sin establecer contacto con la misma (Vadivambal y Jayas, 2011). El funcionamiento de esta técnica de medición se basa en que convierte la

radiación emitida por la superficie de un cuerpo en datos de temperatura (Vadivambala y Jayas, 2011) mediante la medición del flujo de fotones emitidos por el mismo. Los fotones son absorbidos por los orbitales exteriores de carbonos depositados sobre un pirosensor, cambiando su conductividad eléctrica.

Espectrofotometría

La espectrofotometría se basa en la interacción entre un flujo de fotones y un sistema complejo. Los fotones son partículas elementales con spin nulo, sin masa, y que se mantienen siempre a la velocidad de la luz, lo que provoca que la partícula sólo pueda variar su movimiento o energía a través de su vibración. Además, al generar interacciones de baja energía, su penetración es muy elevada, pudiéndose utilizar para analizar tejidos complejos. La interacción entre el sistema biológico y los fotones dependerá del rango de frecuencia de los fotones que circulan. En radiofrecuencia hay dos dispersiones en función del rango de frecuencia al que se trabaja: α y β (Schwan, 1998). La dispersión α , también conocida como efecto counterion, es producida en el rango desde los Hz hasta unos pocos kHz, y representa la orientación de las cargas móviles dentro del sistema biológico, en el cual un pequeño cambio en el movimiento de iones producirá un aumento de esta dispersión dieléctrica (Foster y Schawn, 1989; Pethig, 1985; Kuang y Nelson, 1997). La dispersión β se produce en el rango del espectro de la radiofrecuencia (desde unos pocos kHz hasta los MHz) y describe las interacciones con cargas fijas o de baja movilidad que se encuentran en el sistema biológico. Esta dispersión se divide a la vez en dos tramos, unas que engloban las interacciones con cargas pertenecientes a macromoléculas estructurales como las proteínas, y otras en el segundo tramo, de mayor energía, dónde se encuentran las interacciones con las cargas asociadas a la tensión superficial o polarizaciones interfaciales de las superficies sólidas en contacto con el medio fluido, fenómeno conocido como efecto Maxwell-Wagner. La utilización y aplicación de esta tecnología para la monitorización de procesos se ha incrementado notablemente en las últimas décadas (Nelson 1999; Kremer 2002).

Por tanto, el objetivo de este trabajo de investigación es el desarrollo de un modelo termodinámico que explique los fenómenos de deshidratación que ocurren durante la liofilización y desarrollar herramientas de monitorización de este proceso basadas en la espectrofotometría dieléctrica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando cilindros de 2 cm de diámetro y 2 cm de altura, obtenidos de pechugas de pollo deshuesado del matadero de Productos Florida, localizado en Almazora, Castellón, España,

con 36 horas postmortem. La obtención de los cilindros se realizó mediante un sacabocados de 2 cm de diámetro y de forma perpendicular a las fibras.

Procedimiento experimental

Se realizó un proceso de congelación y posterior liofilización de dos cilindros de pollo en cada experimental realizado. Uno de los cilindros se utilizó para registrar la variación de masa mediante una célula de carga (FS2030-000X-0500-G) y la variación de temperatura en su cara plana mediante la cámara termográfica Optris PI 160. El otro cilindro se utilizó para monitorizar la temperatura en la superficie y el centro mediante termopares tipo K, y para medir las propiedades dieléctricas con un sensor de puntas introducido en el centro de la muestra y conectado al analizador de impedancias 4294A de Agilent. A su vez, se registró la temperatura de una superficie de emisividad certificada (Optris GmbH, Berlín, Alemania) tanto con un termopar tipo K como con la cámara termográfica. También se registró la temperatura ambiente del proceso con otro termopar tipo K. Además, durante el proceso de liofilización se monitorizó la variación de volumen del primer cilindro mediante análisis de imagen realizando fotografías con una cámara NIYPS minicamera 1080p y con el software ImageJ, y la humedad relativa del ambiente mediante un higrómetro (HIH-4000). Los termopares, la célula de carga y el higrómetro estaban conectados a un multiplexor Agilent 34901A (Agilent Technologies, Malasia).

La congelación de las muestras se llevó a cabo a -40°C durante 35 minutos en un arcón de congelación con circulación forzada de aire (Modelo ACR-45/87, Dycometal, S.L, Barcelona, España). Se colocaron las muestras en el centro del congelador, en condiciones de régimen turbulento, en un soporte impreso en PLA con una impresora 3D. Como tapa del congelador se utilizó una lámina de aislamiento de poliestireno extruido ($68 \times 52 \times 4$) (Chovafoam tipo 4I, Leroy Merlin, SL, Valencia, España).

El proceso de sublimación se llevó a cabo a una presión entre 85-90 Pa durante 24 horas. Para ello se utilizó el liofilizador Lioalfa-6 de Telstar, Alemania.

Todos los cables y sensores necesarios para la toma de datos fueron introducidos en la cámara de secado sustituyendo la tapa original del liofilizador por una de metacrilato (Figura 1), diseñada a medida para adaptarse a las dimensiones del liofilizador y perforada para permitir el paso de los cables, se utilizaron silicona y epoxi para sellar la zona de perforación y asegurar la hermeticidad y el vacío necesario.

Además, antes de la congelación y después de la liofilización se registró la masa de la muestra mediante una balanza de precisión Mettler Toledo AB304-S ($\pm 0,001$). También se obtuvo la humedad del producto fresco siguiendo la normativa ISO 1442 (1997) para productos cárnicos, secando las muestras a 105°C y presión atmosférica durante 48 horas.

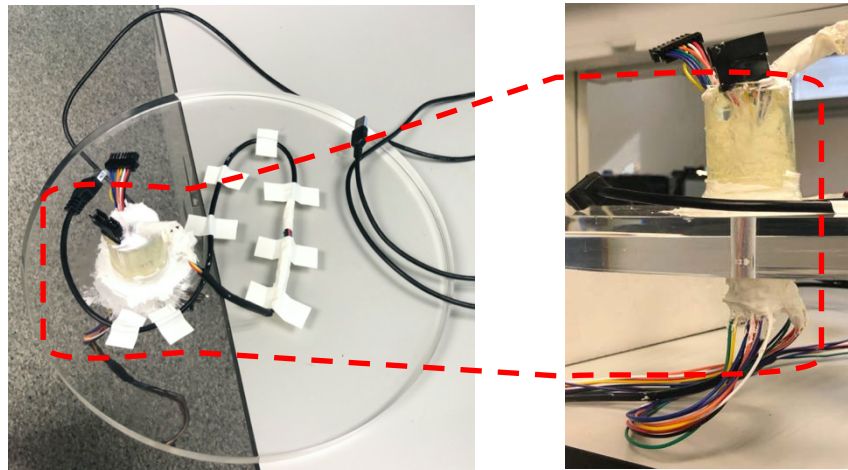


FIGURA 1. Tapa de metacrilato atravesada por cables y sellada para lograr vacío.

Un esquema del montaje experimental se muestra en la figura 2.

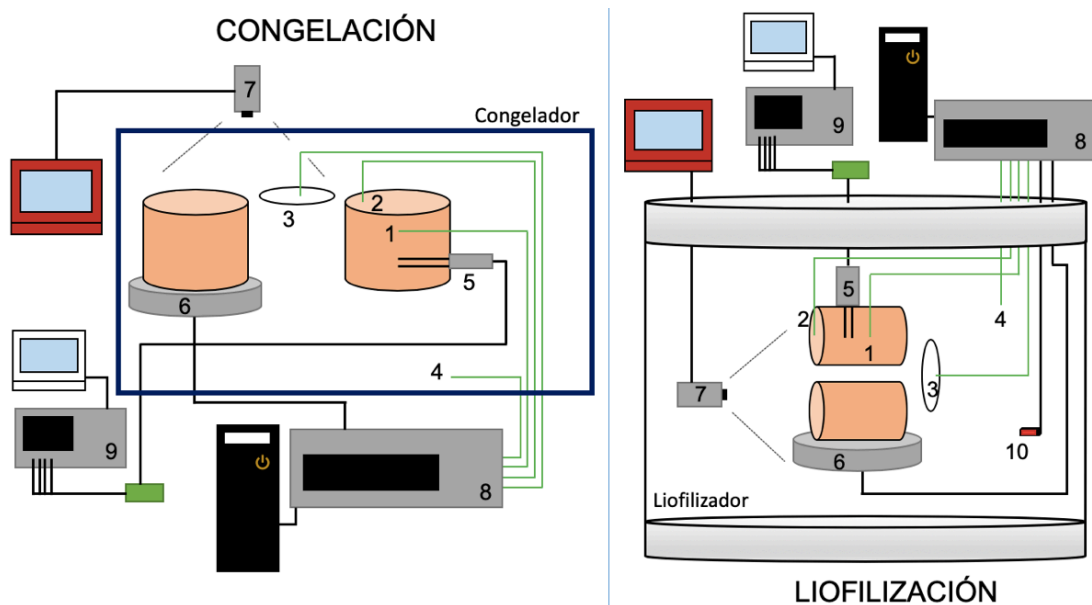


FIGURA 2. Esquema del montaje experimental, dónde 1, 2, 3 y 4 son los termopares en el centro y superficie de la muestra, superficie de emisividad certificada y ambiente, respectivamente, 5 es el sensor de puntas para la espectrofotometría de radiofrecuencia, 6 es la célula de carga con la que se monitoriza la variación de masa, 7 es la cámara termográfica, 8 es el multiplexor Agilent 34901A, 9 es el analizador de impedancias y 10 el higrómetro.

Cámara termográfica

Las imágenes térmicas fueron adquiridas usando la Cámara termográfica Optris PI 160 (Optris GmbH, Berlín, Alemania). Esta usa un conjunto de plano focal bidimensional con 160x120 píxeles, un rango espectral de 7,5 a 13 μm , una resolución de 0,05 $^{\circ}\text{C}$ y una precisión de $\pm 2\%$. La cámara cubre un rango de temperaturas de -20 a 900 $^{\circ}\text{C}$. Tiene un campo de visión de $23^{\circ}\times 17^{\circ}$ con una distancia mínima de 2 cm. La cámara utiliza el software Optris PI Connect (Optris GmbH, Berlín, Alemania). La cámara se conectó directamente a un ordenador para grabar todo el proceso. Se utilizó una superficie de emisividad certificada de 25 mm de diámetro ($\epsilon = 0,95$) (Optris GmbH, Berlín, Alemania) como emisor de referencia para calcular la energía reflejada recibida por la cámara infrarroja.

Espectrofotometría de radiofrecuencia

Se desarrolló un sensor de dos puntas de acero de 10 mm de largo, 0,8 mm de diámetro y con una separación entre sí de 1,3 mm (Figura 3). El sensor de puntas se introdujo en el centro del cilindro por la superficie lateral de éste, de forma que las propiedades dieléctricas se midieron en perpendicular a la dirección de las fibras. Este sensor se conectó a un analizador de impedancias Agilent 4294A, que midió el espectro dieléctrico en el rango de 40 Hz hasta 1 MHz. La calibración del equipo se realizó en abierto y corto.

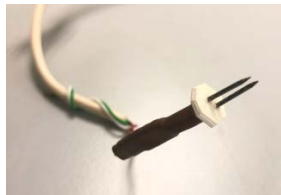


FIGURA 3. Sensor de puntas para espectrofotometría de radiofrecuencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Proceso Completo

En la figura 4 se puede observar la evolución de la temperatura del centro y superficie de una muestra durante el proceso de congelación y el posterior proceso de deshidratación llevado a cabo en el equipo de liofilización.

Además, en la figura se muestra la monitorización de la presión absoluta y de la humedad relativa en la cámara de liofilización. Se puede observar que, durante el proceso de congelación, la superficie de la muestra baja más rápido su temperatura con respecto al centro, mostrando este último una meseta de formación de aglomerados de hielo mayor. Tras el proceso de congelación la muestra sufre un aumento de la temperatura muy pronunciado hasta que empieza a perder agua en la cámara de liofilización, para lo cual la muestra empieza a captar energía interna de ella misma y del ambiente para evaporar y sublimar, lo que provoca una bajada de temperatura en el centro y en la superficie. La pérdida de agua en la cámara de liofilización puede ser

explicada por la baja humedad relativa del ambiente que provoca una inercia termodinámica para la salida del agua de la muestra. Además, también se puede ver una bajada muy acentuada de la presión que provoca que la muestra se sitúe en condiciones de presión y temperatura por debajo del punto triple del agua, lo que causa una espontaneidad para la sublimación del agua.

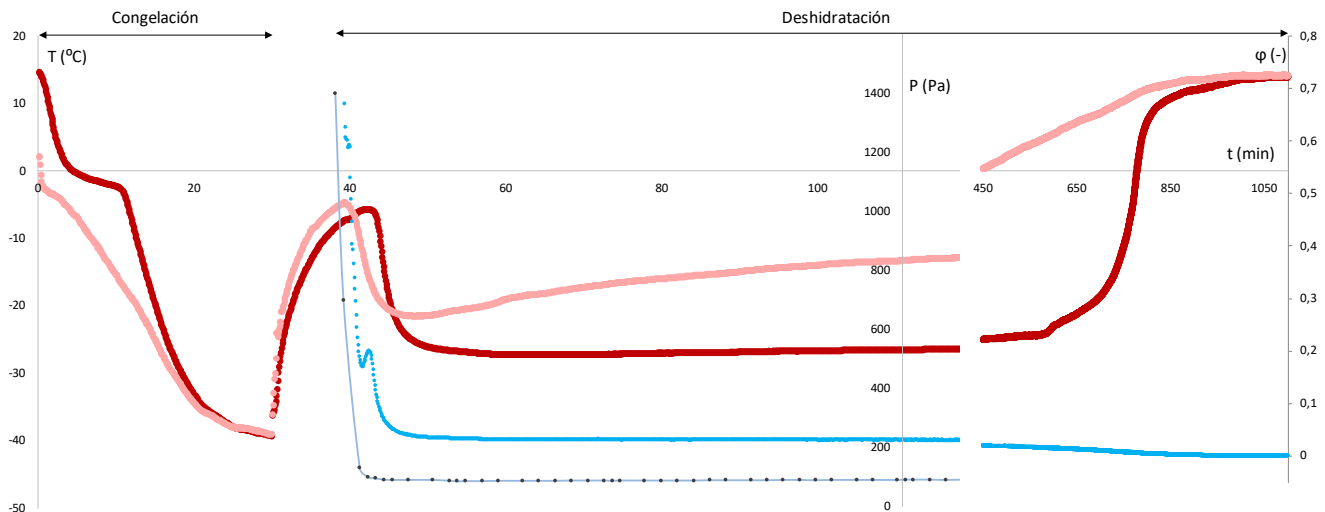


FIGURA 4. Evolución de las temperaturas, humedad relativa y presión con respecto al tiempo. Siendo: ■ Humedad relativa (-), ■ Presión (Pa), ■ Temperatura en la superficie (°C) y ■ Temperatura en el centro (°C).

Durante el proceso de congelación y posterior liofilización, se registró la masa de las muestras mediante una célula de carga. En el proceso de congelación la masa se mantuvo constante. En la cámara de liofilización, en cambio, la muestra sufre una drástica deshidratación que se ve registrada en la variación de masa calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta M = \frac{M^t - M^0}{M^0} \quad (1)$$

Donde M representa la masa de la muestra (kg) y el superíndice t representa cada tiempo de proceso, siendo 0 el tiempo inicial. La curva de variación de masa se puede observar en la figura 5. Se puede apreciar que existe una caída de la masa de aproximadamente del 34% durante los primeros 20 minutos, después una zona de caída más lenta, hasta el minuto 969 aproximadamente en el que la muestra ha perdido el 76% de su masa y en el que se puede considerar que ha terminado la liofilización, ya que posteriormente la masa se mantiene constante.



FIGURA 5. Variación de masa total de las muestras de pollo durante el proceso de liofilización.

2. Sublimación y Evaporación.

En el proceso de deshidratación, posterior a la congelación, tal y como se ha mostrado en la figura 6, la muestra sufre un calentamiento rápido asociado al bajo calor específico que tiene el hielo. Para poder explicar los distintos fenómenos de deshidratación que se producen en esta fase en la figura 5 se ha representado la temperatura superficial de la muestra de varios procesos de liofilización sobre un diagrama de estado del agua. En esta figura se puede observar cuando se producirá sublimación espontánea asociada a sus variables de estado. Se observa como se produce un descenso de presión y temperatura sin alcanzar la curva de cambio de estado, una vez la muestra alcanza la curva transita por la misma sublimando la superficie, una vez sublimada se produce un incremento de la temperatura superficial hasta alcanzar la temperatura ambiente.

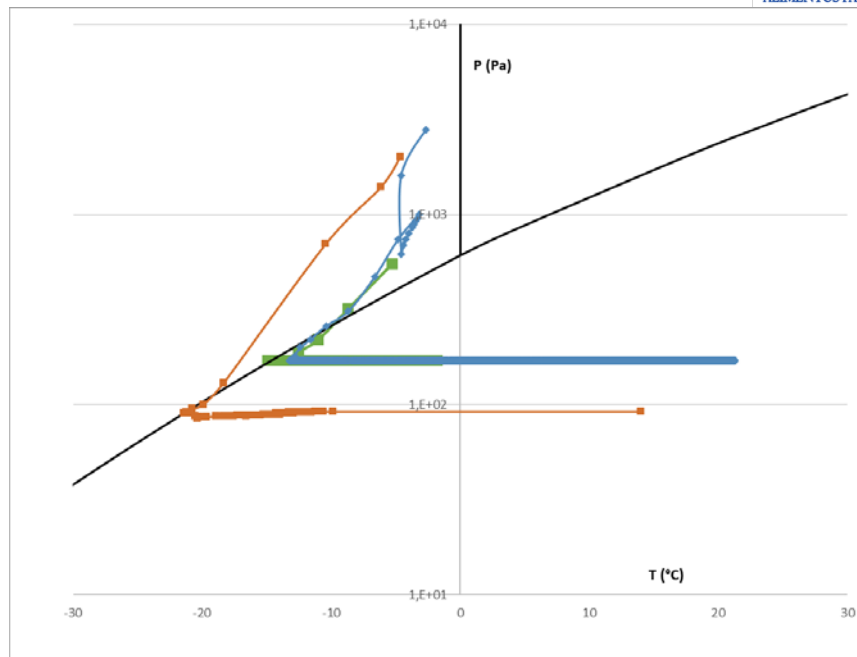


FIGURA 6. Diagrama de estado del agua donde se observan distintos procesos de liofilización al mostrar la temperatura superficial respecto a la variación de la presión absoluta.

Este descenso inicial de la temperatura lejos de la curva de cambio de estado espontaneo solo puede ser posible por la necesidad del sistema de transformar energía interna en energía de cambio de estado. Este fenómeno solo puede ser producido por la inercia termodinámica inducida por el potencial químico del agua, el cual crece notablemente al descender bruscamente la humedad relativa.

En la figura 7 se observa la temperatura superficial, interna (centro de la muestra) y de la temperatura ambiente sobre el diagrama de estado del agua. Como se observa en la misma, la temperatura interna inicia un descenso de la temperatura lejos de la curva de cambio de estado, esto es debido a que, pese a la espontaneidad del proceso, solo cuando tiene el aporte de energía calorífica necesaria puede realizar el cambio de estado. Además, se puede observar en la temperatura ambiente un descenso en el inicio del proceso de liofilización, posiblemente asociado a la pérdida de energía interna por la fuerte inercia termodinámica del potencial químico del agua.

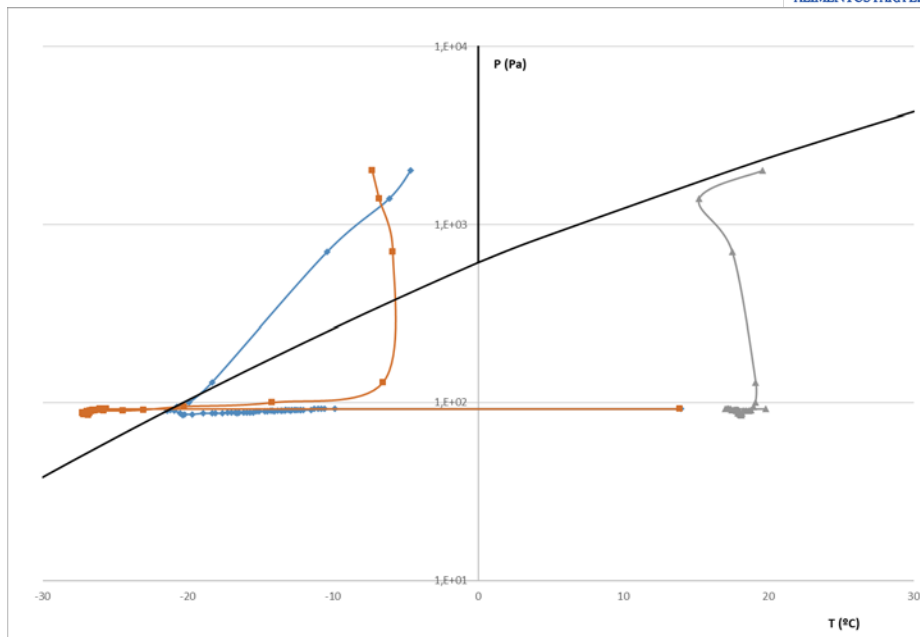


FIGURA 7. Diagrama de estado del agua donde se observan el proceso de liofilización de una muestra (temperatura superficial (■), temperatura en el centro de la muestra (■) y temperatura aen el ambiente (■).

En decir que, si el fenómeno de sublimación se asocia rápidamente a la espontaneidad de cambio de estado que se produce al cruzar los límites del cambio de estado, definido por las variables de estado, los procesos asociados a la deshidratación por gradientes termodinámicos vendrán fundamentalmente asociados a la depresión de la humedad relativa. En la figura 8 se muestra un esquema de los dos fenómenos de deshidratación acoplados que se producen durante la liofilización.

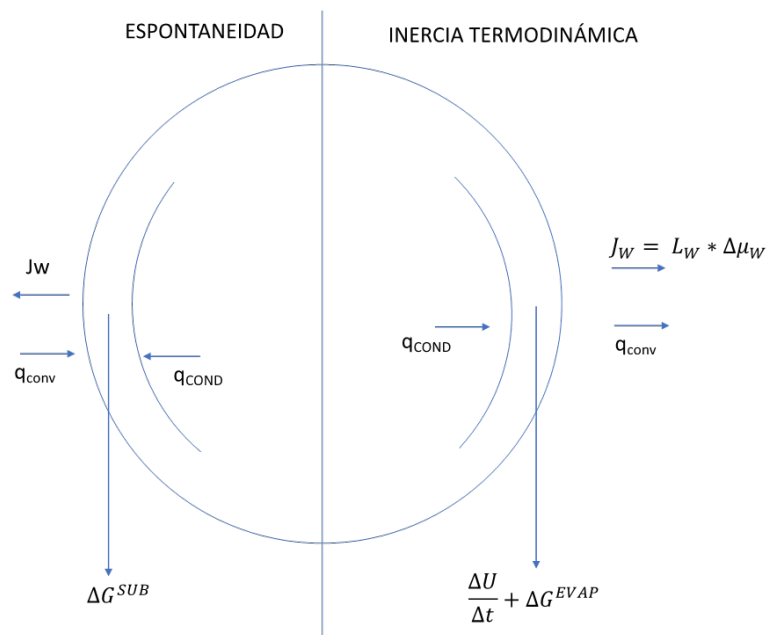


FIGURA 8. Esquema de los fenómenos que gobiernan en el proceso de deshidratación durante la liofilización.

Si el proceso de deshidratación es espontáneo, la zona que reciba calor, tanto por el interior en forma de conducción (ver ecuación 3), y, por ende, por enfriamiento del interior, como por el exterior en forma de convección (ver ecuación 2), ambos asociados a gradientes de temperatura, invertirán dicho calor en producir la sublimación del agua. El agua en estado líquido estará interactuando con el tejido por lo que predominará la sublimación frente a la evaporación.

$$q_{conv} = h (T_s - T_{amb}) \quad (2)$$

Siendo q_{conv} el calor transmitido hacia la superficie por convección (W), h el coeficiente individual de transmisión de calor por convección (W/m^2K), T_s la temperatura de superficie ($^{\circ}C$) y T_{amb} la temperatura del ambiente.

$$q_{cond} = \frac{k (T_s - T_i)}{r} \quad (3)$$

Siendo q_{cond} el calor transmitido hacia el centro de la muestra por conducción (W), k la conductividad térmica (W/mK), T_s la temperatura de superficie ($^{\circ}C$), T_i la temperatura del centro y r el radio de la muestra.

Por otro lado, se producirá una inercia termodinámica asociada al descenso de la humedad relativa, pudiéndose obtener el gradiente de potencial químico del agua en la superficie de la muestra según la siguiente ecuación.

$$\Delta\mu_w = RT \ln \frac{a_w}{\varphi_{amb}} \quad (4)$$

Siendo $\Delta\mu_w$ la variación de potencial químico del agua (J/mol), R la constante de gases ideales ($8,314472 J/mol K$), T la temperatura de la superficie ($^{\circ}C$), a_w la actividad del agua y φ_{amb} la humedad relativa dentro del sublimador.

El calor por convección es posible calcularlo, con la ecuación 2, para una convección natural asociada a la temperatura ambiente y el calor por conducción también es posible calcularlo, con la ecuación 3, para las dimensiones de la muestra y para la conductividad de la carne de pollo congelada obtenida por bibliografía (Delgado y Sun, 2001).

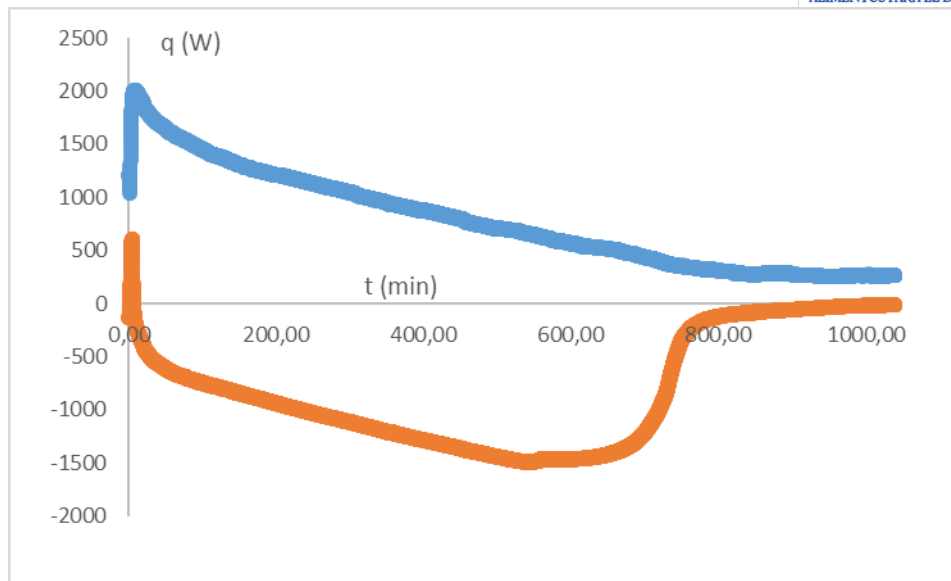


FIGURA 9. Esquema de los fenómenos que gobiernan en el proceso de deshidratación durante la liofilización. Calor externo por convección (■) y calor interno por conducción (■).

En la figura 9 se muestra la evolución de los calores de conducción y de convección a lo largo del proceso de deshidratación, donde se puede observar como el aporte de calor exterior es continuo durante todo el proceso de liofilización, sin embargo, el calor por conducción hacia la superficie es positivo en los primeros 6 minutos del proceso y pasa a negativo hasta el final del proceso.

Con el fin de calcular el gradiente de potencial químico del agua en la superficie de la muestra a lo largo del proceso de liofilización, se ha estimado la actividad del agua en superficie a partir de la humedad de la muestra (figura 10) calculada por balances de materia a partir de la variación de masa (figura 5, mediante la isoterma de sorción a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Deusa, 2019).

Mediante la ecuación 4 se ha calculado el gradiente de potencial químico del agua en la superficie de la muestra a lo largo del proceso de liofilización, mostrándose el mismo en la figura 11. En esta figura es posible observar como, al estar relacionado con el descenso de la humedad relativa y también con el ascenso de la temperatura de superficie, el gradiente de potencial químico aumenta exponencialmente conforme avanza el proceso de liofilización.

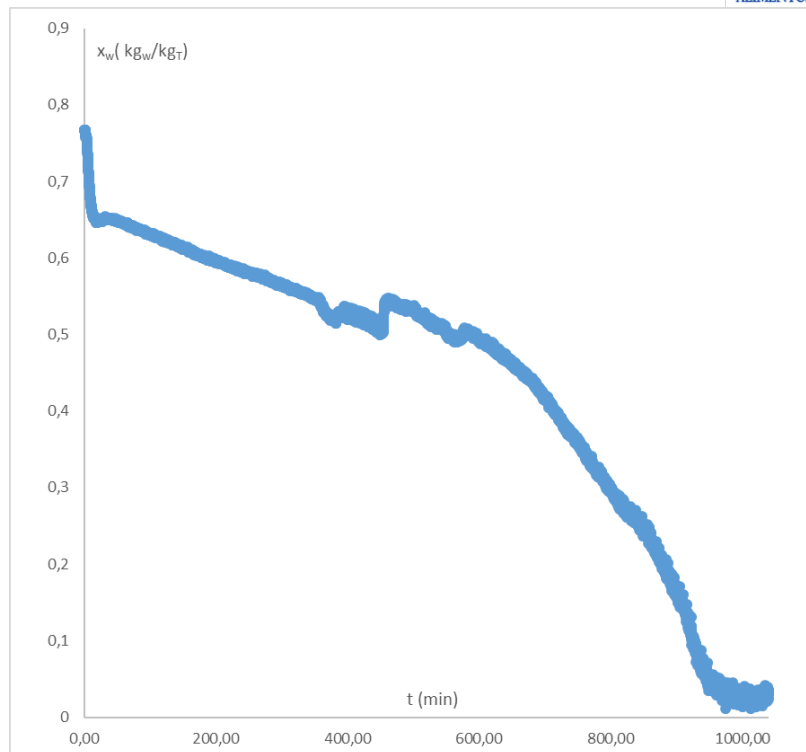


FIGURA 10. Evolución de la fracción másica de agua de la muestra a lo largo del proceso de liofilización.

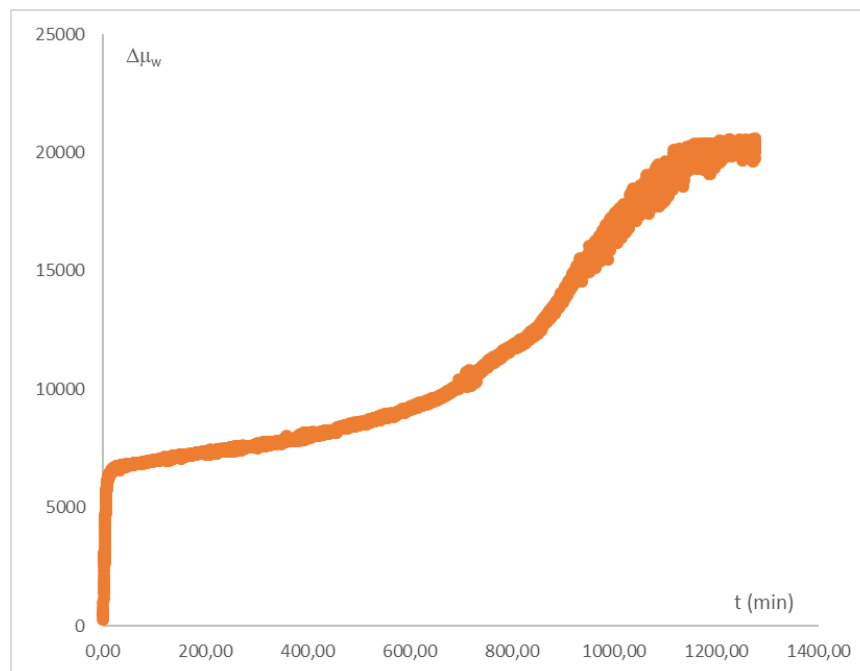


FIGURA 11. Evolución del gradiente de potencial químico del agua, en la superficie de la muestra, a lo largo del proceso de liofilización.

Es posible decir que cuando la muestra se encuentre en una zona de espontaneidad al cambio de estado predominara la sublimación, ya que el agua congelada solo presenta interacciones agua-agua mientras que el agua

líquida presenta interacciones múltiples con el tejido y con los solutos del medio. De tal manera que en la figura 12 se ha segregado por zonas, la deshidratación del agua, manteniendo en las zonas de espontaneidad la sublimación de hielo (siempre que exista) y la evaporación por inercia termodinámica en las zonas de no espontaneidad y en el tejido ya sublimado.

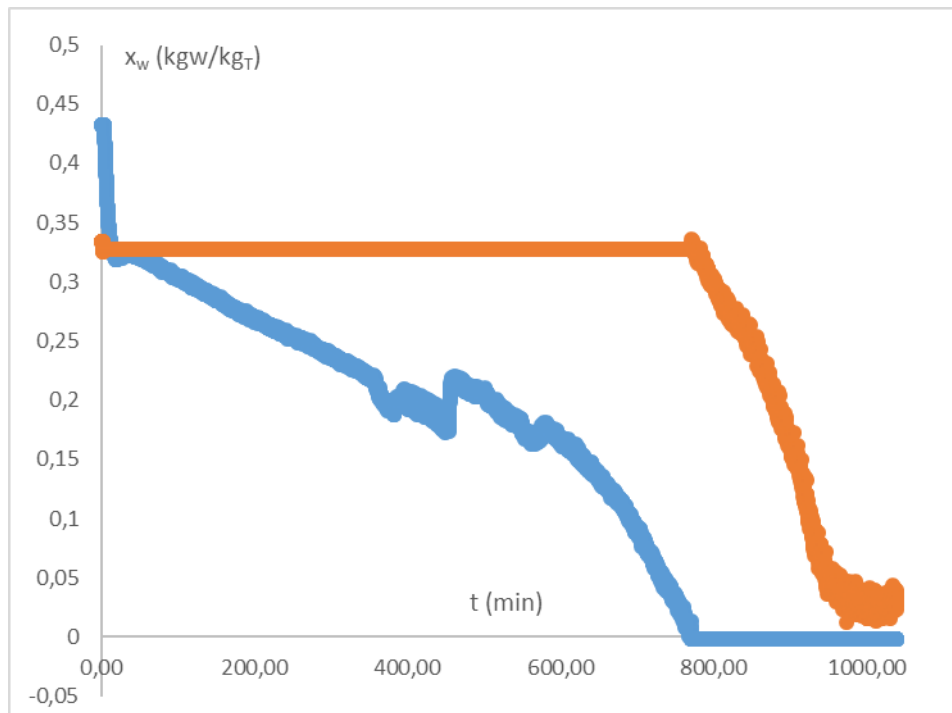


FIGURA 12. Evolución de la fracción másica de agua congelada (■) y de la fracción de agua líquida (■), a lo largo del proceso de liofilización.

3. Monitorización por propiedades dieléctricas

El proceso de congelación y posterior liofilización se monitorizó mediante propiedades dieléctricas. La medida de las mismas representa una media de toda la muestra ya que el sensor de penetración cubría todo el radio de la muestra.

La figura 13 muestra la evolución de los espectros dieléctricos durante el proceso de congelación. Se puede observar que la reducción de la movilidad del agua por la formación de hielo produce un desplazamiento de los espectros que se aplanan con el tiempo. Esa caída de la movilidad se aprecia mejor si se analiza una frecuencia puntual de 1MHz (Figura 14), a esta frecuencia el fenómeno dieléctrico predominante es la dispersión beta, que esta relacionada con la orientación de las cargas fijas de las proteínas, estas tendrán más movilidad en función de la cantidad de agua en estado líquido que tengan, por esta razón es lógico que al reducir la disponibilidad de agua líquida se reduzca la constante dieléctrica. Se puede observar que a partir del minuto 11 el valor de la constante dieléctrica se mantiene prácticamente

constante, en ese punto, si se observa la curva de congelación (Figura 4) se puede apreciar que es el momento a partir del cual la congelación ha acabado y se produce una bajada de temperatura de la muestra.

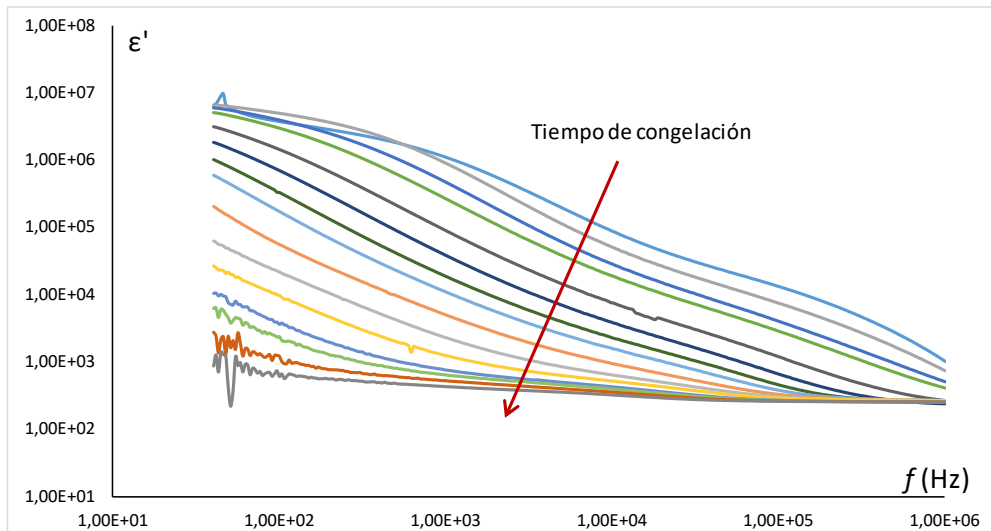


FIGURA 13. Evolución de los espectros de la constante dieléctrica con el tiempo de congelación.

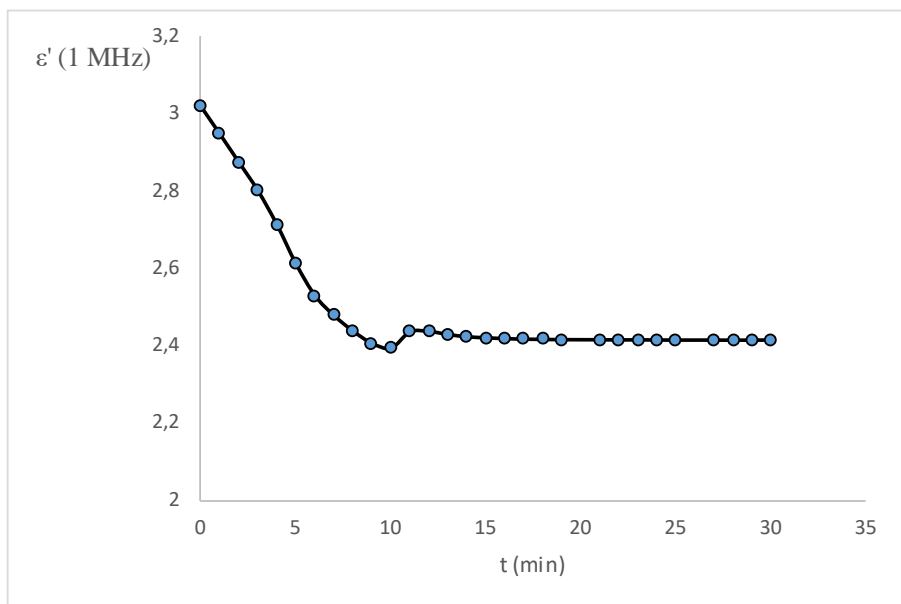


FIGURA 14. Evolución de la constante dieléctrica a 1 MHz con el tiempo de congelación.

En la figura 15 se puede observar la evolución de la constante dieléctrica a 1 MHz en el proceso de liofilización. Al igual que en el proceso de congelación, al analizar la constante dieléctrica a 1 MHz, el efecto dieléctrico

predominante sigue siendo la dispersión beta, por tanto, una reducción del agua líquida generará una reducción en el valor de la constante dieléctrica.

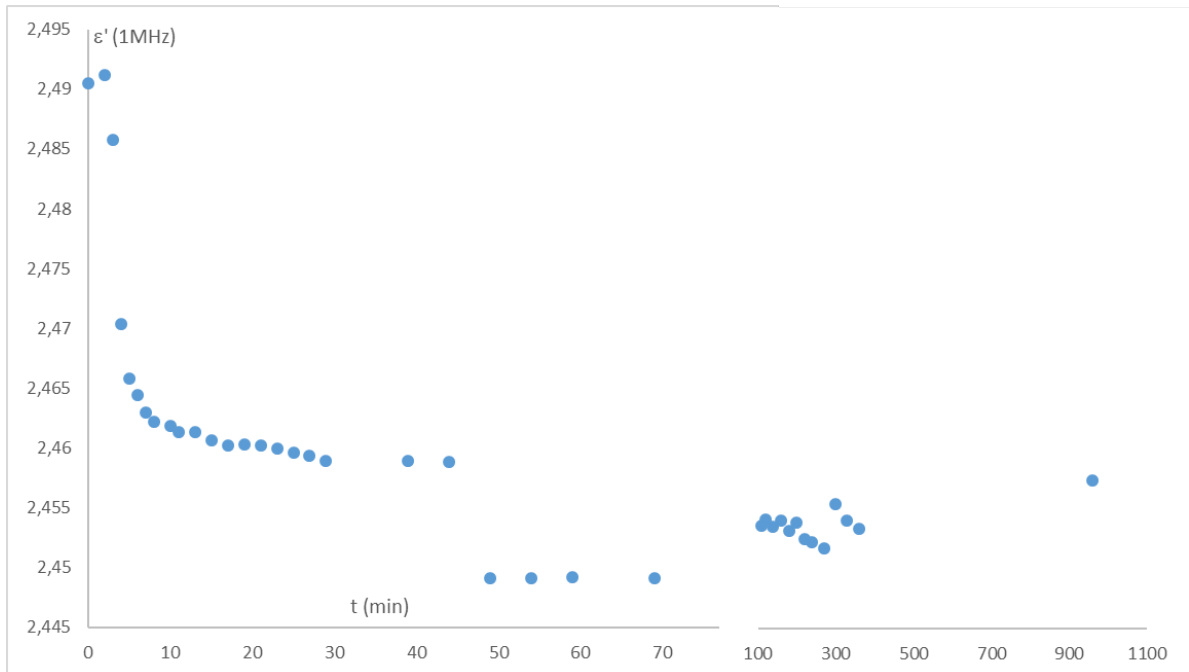


FIGURA 15. Evolución de la constante dieléctrica a 1 MHz con el tiempo de liofilización.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que en el proceso de liofilización el mecanismo de deshidratación por inercia termodinámica genera una deshidratación comparable al mecanismo de sublimación por espontaneidad, siendo un mecanismo clave para alcanzar los niveles de humedad final del producto liofilizado.

La utilización de propiedades dieléctricas en el proceso de liofilización permite, en el proceso de congelación, determinar el tiempo de formación de núcleos y aglomerados de hielo y en el proceso de deshidratación, monitorizar el inicio de la pérdida de agua.



REFERENCIAS.

- Barbosa-Cánovas, G.V.; Ortega-Rivas, E.; Juliano, P.; Yan, H. 2006. Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Berk, Z. 2018. *Food process engineering and technology*. Academic Press.
- Bouvard, V.; Loomis, D.; Guyton, K.Z.; Grosse, Y.; Ghissassi, F.E.; Benbrahim-Tallaa, L.; Guha, N.; Mattock, H.; Straif, K.; Corpet, D. 2015. Carcinogenicity of consumption of red and processed meat. *The Lancet Oncology*, **16(16)**:1599-1600.
- Castro-Giráldez, M.; Balaguer, N.; Hinarejos, E.; Fito, P.J. 2014. Thermodynamic approach of meat freezing process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, **23**:138-145.
- De Meyer, L.; Lammens, J.; Mortier, S.T.F.; Vanbillemont, B.; Van Bockstal, P.J.; Corver, J.; Nopens, I.; Vervaet, C.; De Beer, T.; 2017. Modelling the primary drying step for the determination of the optimal dynamic heating pad temperature in a continuous pharmaceutical freeze-drying process for unit doses. *International journal of pharmaceuticals*, **532(1)**: 185-193.
- Delgado, A.E.; Sun, D.W. 2001. Heat and mass transfer models for predicting freezing processes – A review. *Journal of Food Engineering*, **47(3)**:157-174.
- Estevez, M. 2015. Oxidative damage to poultry: From farm to fork. *Poultry Science*, **94**:1368–1378.
- Fennema, O.R.; Powrie, W.D.; Marth, E.H. 1973. Low temperature preservation of foods and living matter. Marcel Dekker, New York.
- Foster, K.R., Schwan, H.P. 1986. Dielectric properties of tissues. En: Polk, C., Postow, E. *CRC handbook of biological effects of electromagnetic fields*. CRC Press, 27-96.
- Giorleo, G.; Meola, C. 2002. Comparison between pulsed and modulated thermography in glass–epoxy laminates. *Ndt & E International*, **35(5)**:287-292.
- Gowen, A.A.; Tiwari, B.K.; Cullen, P.J.; McDonnell, K.; O'Donnell, C.P. 2010. Applications of thermal imaging in food quality and safety assessment. *Trends in food science & technology*, **21(4)**:190-200.
- Kuang, W.; Nelson, S.O. 1997. Low-frequency dielectric dispersion from ion permeability of membranes. *Journal of colloid and interface science*, **193(2)**:242-249.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 2019. “El sector de la avicultura de carne en cifras: principales indicadores económicos”, Subdirección General de Productos Ganaderos, Dirección General de Producciones y Mercados Agrarios.
- Nakagawa, K.; Ochiai, T. 2015. A mathematical model of multi-dimensional freeze-drying for food products. *Journal of food engineering*, **161**:55-67.
- Ogienko, A.G.; Drebuschak, V.A.; Bogdanova, E.G.; Yunoshev, A.S.; Ogienko, A.A.; Boldyreva, E.V.; Manakov, A.Y. 2017. Thermodynamic aspects of freeze-drying. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **127(2)**:1593-1604.
- Oikonomopoulou, V.P.; Krokida, M.K; Karathanos, V.T. 2011. Structural properties of freeze-dried rice. *Journal of Food Engineering*, **107(3-4)**:326-333.
- Pikal, M. J.; Shah, S.; Roy, M. L.; Putman, R. 1990. The secondary drying stage of freeze drying: Drying kinetics as a function of temperature and chamber pressure. *International Journal of Pharmaceutics*, **60(3)**:203–207.
- Pethig, R. 1985. Dielectric and Electrical Properties of Biological Materials. *Journal of Bioelectricity*, **4(2)**:7-9.
- Petracci, M.; Mudalal, S.; Soglia, F.; Cavani, C. 2015. Meat quality in fast-growing broiler chickens. *World's Poultry Science Journal*, **71(2)**:363–374.
- Rahman, M.S. 2006. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends in Food Science and Technology*, **17**:129–141.
- Ray, P.; Rielly, C.D.; Stapley, A.G. 2017. A freeze-drying microscopy study of the kinetics of sublimation in a model lactose system. *Chemical Engineering Science*, **172**:731-743.
- Rey, L.; May, J.C. 2004. Freeze-Drying/Lyophilization of Pharmaceutical & Biological Products, Revised and Expanded. CRC Press.
- Schwan, H.P. 1988. Biological effects of non-ionizing radiations: cellular properties and interactions. *Annals of biomedical engineering*, **16(3)**:245-263.
- Singh, R.P; Heldman, D.R. 2001. Introduction to Food Engineering. Academic Press. California, EE. UU.



- Soyer, A.; Ozalp, B.; Dalmis, U.; Bilgin, V. 2010. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat. *Food Chemistry*, **120(4)**:1025–1030.
- Tao, Y.; Wu, Y.; Yang, J.; Jiang, N.; Wang, Q.; Chu, D.T.; Han, Y.; Zhou, J. 2018. Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces. *Powder Technology*, **323**:208-218.
- Taylor, W. P.; Roeder, P.L.; Rweyemamu, M.M. 2006. History of vaccines and vaccination. Virus Plagues of Large and Small Ruminants, *Biology of Animal Infections*, **11**:222-246.
- Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J.; Balaguer, N. 2014. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, **128**:103-110.
- USDA. 2007. Contenido en agua de carnes y aves. Servicio de Inocuidad e Inspección de los Alimentos, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos.
- Vadivambal, R.; Jayas, D.S. 2011. Applications of thermal imaging in agriculture and food industry - A review. *Food and Bioprocess Technology*, **4(2)**:186-199.
- Wideman, N.; O'Bryan, C.A.; Crandall, P. G. 2016. Factors affecting poultry meat colour and consumer preferences - A review. *World's Poultry Science Journal*, **72(2)**:353–366.