

RESUM

CONTRIBUCIÓ A L'ESTUDI DE LA INTENSIFICACIÓ DEL PROCÉS D'ASSECATGE DE TIMÓ (*Thymus vulgaris* L.): APLICACIÓ D'ULTRASONS DE POTÈNCIA I ASSECATGE INTERMITENT

Els efectes de l'assecatge en els aliments són sovint el resultat de diversos esdeveniments, els quals tenen lloc consecutivament o simultàniament. Entre aquests es troba la remoció de la humitat i els canvis importants de les propietats, com ara sabor, color, degradació de vitamines, components actius i textura.

A partir d'aquestes consideracions, els avenços tecnològics en els processos d'assecatge han centrat els esforços en la millora de la qualitat final dels productes i la reducció dels temps de procés. També s'aborda la forma de reduir el consum d'energia, la qual cosa permetria disminuir els costos d'operació i l'impacte ambiental. Un dels processos en què es persegueixen aquests interessos és l'assecatge mitjançant aire calent, ja que, a més d'ocupar un important lloc en la transformació de productes agroalimentaris i en els sistemes de tractament postcollita, és una de les activitats industrials que suposa major consum energètic i influeix en diferents paràmetres de qualitat.

En aquest sentit, resultaria interessant poder estudiar la intensificació en una forma comuna d'assecatge convectiu com és l'ús de llits fixos, i en un producte de gran interès per a la indústria d'aliments i farmacèutica com és el timó (*Thymus vulgaris* L.). El timó pertany a la família de les labiades reconegudes per ser font de compostos fenòlics associats a la seua activitat antioxidant. La capacitat antioxidant del timó (AC) es deu a l'aportació de monoterpens fenòlics i compostos aromàtics volàtils que contribueixen significativament a la seua capacitat antioxidant. Els compostos principals de l'oli essencial de timó (timol/carvacrol) es poden veure afectats per la magnitud de les condicions d'operació emprades durant el procés d'assecatge, que fan necessari identificar condicions òptimes de procés per millorar les cinètiques d'assecatge i maximitzar l'AC.

La intensificació dels efectes de l'assecatge mitjançant aire calent en llits de fulles de timó es pot abordar des del punt de vista de la millora de les cinètiques d'assecatge i la preservació dels compostos amb activitat antioxidant, sensibles a la calor.

La introducció de noves tecnologies com a fonts addicionals d'energia i l'aplicació d'un assecatge intermitent permetrien intensificar el procés d'assecatge. Entre les fonts addicionals d'energia, es pot destacar l'aplicació dels ultrasons de potència, els quals poden influir en la velocitat d'assecatge sense produir un augment significatiu de la temperatura del material. Tot plegat n'afavoreix l'aplicació en l'assecatge de materials sensibles a la calor. Com a assecatge intermitent, cal destacar el procés d'assecatge que és controlat per la temperatura de la superfície i es desenvolupa amb diferents temperatures de l'aire d'assecatge.

Per tant, l'objectiu d'aquest treball ha sigut estudiar la intensificació del procés d'assecatge convectiu per tal de reduir el temps de procés i preservar la qualitat final del producte sec.

Per abordar aquest objectiu, les fulles de timó s'han assecat seguint una metodologia que ha consistit a assecat fulles de timó sota condicions constants de procés, un assecatge convectiu assistit per ultrasons de potència i un assecatge intermitent controlat per la temperatura de la superfície de la mostra, i posteriorment s'ha estudiat l'efecte de cada mètode provat sobre les cinètiques d'assecatge i sobre l'AC, tal com es presenta en els apartats següents:

Assecatge convectiu sota condicions constants

Com a punt de partida en l'estudi de la intensificació del procés d'assecatge de fulles de timó en llit fix, s'ha analitzat l'efecte de l'assecatge convectiu sota condicions d'operació constants

sobre les cinètiques d'assecatge i sobre la capacitat antioxidant dels extractes de fulles de timó seques.

Per a l'estudi de les cinètiques d'assecatge, s'han dut a terme experiències d'assecatge a temperatures diferents (40, 50, 60, 70 °C) a 1 m s^{-1} . Amb l'objectiu de descriure l'evolució de la humitat en funció del temps i analitzar l'efecte de temperatura i la velocitat, s'hi han utilitzat models empírics, un model teòric de làmina infinita basat en la llei particular de Fick i un model empíric *caixa-negra* de xarxa neuronal.

La velocitat d'assecatge ha mostrat una relació directa amb la magnitud de la temperatura d'assecatge aplicada. A partir del model teòric proposat, s'ha determinat la difusivitat efectiva (D/L^2) amb valors entre $3,68 \times 10^{-5}$ i $2,12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, i la dependència de la difusivitat amb la temperatura d'assecatge ha sigut representada amb una equació de tipus Arrhenius, amb una energia d'activació de 49,42 kJ mol⁻¹. La bondat de l'ajust del model teòric no va ser satisfactòria, la qual cosa s'atribueix a les hipòtesis considerades per al desenvolupament del model. Basant-nos en aquets resultats i per a estudis posteriors, resulta necessari desenvolupar un model teòric difusional que considere la resistència interna i externa a la transferència de calor i matèria simultàniament.

Els models empírics proposats han sigut ajustats a les dades experimentals; addicionalment, la dependència dels paràmetres de cada model amb la temperatura d'assecatge ha sigut determinada a partir d'una relació polinòmica. Això ha permès estimar l'evolució del contingut d'humitat a qualsevol temperatura en l'interval de temps establert. A més, s'ha portat a terme una comparació de la bondat de l'ajust dels models utilitzant el percentatge dels errors relatius (ER) i la variància explicada (VAR). Les xarxes neuronals desenvolupades han mostrat ser més precises que els models empírics per predir l'evolució d'humitat amb VAR > 99,3% i un ER < 8,7%. A partir dels resultats obtinguts, es pot concloure que els models desenvolupats a través de xarxes neuronals podrien ser considerats d'especial interès en la formulació i resolució de problemes d'optimització en línia i en el control predictiu del procés.

L'efecte de les condicions d'operació sobre la capacitat antioxidant (AC) ha sigut estudiat a diferents temperatures (40, 50, 60, 70, 80 °C) i velocitats de l'aire d'assecatge (1 i 2 m s^{-1}). L'oli essencial de les mostres seques s'ha extret mitjançant la tècnica d'extracció amb CO₂ supercrític a $35 \times 10^3 \text{ kPa}$, 35 °C. En les mostres obtingudes s'ha determinat l'AC usant el mètode FRAP (*ferric reducing activity power*). A partir dels resultats de la mesura de l'AC i dels valors experimentals de les cinètiques d'assecatge, s'ha formulat un problema d'optimització per a determinar les condicions d'operació que maximitzaren l'AC dels extractes de timó sec. Per a la formulació del problema d'optimització, la temperatura d'assecatge (T), la velocitat de l'aire d'assecatge (V) i el temps d'assecatge (t) han sigut considerades com a variables decisòries, i la capacitat antioxidant dels extractes de timó sec s'ha definit com a funció objectiu. A causa de la complexitat en el desenvolupament dels models teòrics, i també perquè no hi ha referències de models empírics per a predir l'evolució de l'AC del producte en funció de les condicions d'operació, s'ha hagut de desenvolupar un model de xarxa neural (ANN). Les restriccions que limiten la regió de cerca de les variables decisòries s'han determinat a partir dels valors experimentals de les condicions d'assecatge i dels resultats del procés. Els límits de V i T poden establir-se directament, i la restricció del temps d'assecatge (t) es fixa indirectament a partir dels valors de les altres condicions de funcionament i de la humitat final (W_f) desitjada. Per a estimar el contingut final d'humitat del producte sec en funció de les condicions d'operació, s'ha desenvolupat una ANN. Aquesta s'ha construït considerant una arquitectura multicapa, d'alimentació cap endavant, i un procés d'aprenentatge de retropropagació.

Els valors de l'AC dels extractes del producte sec han variat entre 21,0 i 107,2 [Trolox] (mmol/L). L'AC s'incrementava significativament a mesura que la temperatura i la velocitat de l'aire augmentaven; no obstant això, a temperatures de l'aire superiors a 70 °C a 2 m s^{-1} AC disminueixen, cosa que pot ser deguda a la degradació d'alguns compostos amb capacitat antioxidant.

Les ANN desenvolupades han mostrat una bona concordança entre els valors experimentals i els calculats amb un coeficient de correlació major de 0,993 i un error relatiu menor de 3,06%.

El problema d'optimització ha sigut resolt per a diferents casos experimentals, i el resultat de l'AC calculat amb les condicions òptimes obtingudes amb l'eina desenvolupada ha augmentat entre 4,9% i 360,4% segons els diferents casos considerats. Addicionalment, l'eina ha sigut validada, i s'han obtingut diferències entre els valors calculats i els valors d'experimentals de l'AC entre el 2 i el 7%. A partir dels resultats obtinguts, s'hauria d'assenyalar que per a maximitzar l'AC del timó sec pareix que cal dur a terme una gestió òptima del procés.

Assecatge convectiu assistit per ultrasons de potència

La intensificació de l'assecatge convectiu per mitjà de l'aplicació d'ultrasons d'alta intensitat podria constituir una forma de millorar sistemes tradicionals d'assecatge per convecció. Per tant, l'objectiu principal d'aquest estudi ha sigut avaluar la influència dels ultrasons d'alta intensitat en els fenòmens de transferència durant l'assecatge convectiu en un llit d'alta porositat de materials no porosos, com les fulles de timó, i avaluar la capacitat antioxidant dels extractes de les fulles seques.

Per a l'estudi de l'efecte dels ultrasons sobre els fenòmens de transferència, s'han dut a terme experiències d'assecatge a 1, 2 i 3 m s⁻¹ i diferents temperatures de l'aire (40, 50, 60, 70, i 80 ± 1,2 °C), i a diferents nivells de densitat acústica (0, 6,2, 12,3, 18,5 kW m⁻³). Per conèixer l'efecte dels ultrasons sobre la cinètica d'assecatge, s'ha desenvolupat un model teòric difusional, que considera simultàniament fenòmens de transferència de matèria i calor, tant en el llit com en les fulles de timó, de resistència interna i externa als processos de transport i amb condicions de contorn variables en el temps. El model matemàtic es compon d'un sistema d'equacions de derivades parcials, el qual s'ha resolt aplicant el mètode numèric d'elements finits.

Dels resultats de les cinètiques d'assecatge, s'ha observat que la velocitat d'assecatge augmentava a mesura que la velocitat i la temperatura de l'aire i la potència aplicada dels ultrasons augmentaven. L'efecte dels ultrasons s'ha observat a temperatures de l'aire inferiors a 70 °C. L'efecte dels ultrasons sobre la intensificació de la cinètica d'assecatge també ha sigut influenciat per la velocitat de l'aire: a major velocitat de l'aire, menor l'efecte dels ultrasons.

El model matemàtic desenvolupat, amb condicions de contorn variables amb el temps, ha permès entendre millor els mecanismes de transport que ocorren durant el procés d'assecatge. El model ha mostrat un bon ajust entre els valors experimentals i els calculats (VAR ≥ 99,4%; ER ≤ 4,9%); això ha permès identificar la difusivitat efectiva (D/L^2), el coeficient de transferència de matèria (h_m), i el coeficient de transferència de calor (h).

De l'anàlisi de la variació del paràmetre D/L^2 en funció de les condicions d'operació s'ha pogut determinar l'efecte d'aquestes condicions sobre la resistència interna a la transferència de matèria. L'efecte de la velocitat de l'aire afecta la resistència externa. L'efecte de la temperatura s'ha pogut observar en el fet que D/L^2 augmentava a mesura que la temperatura s'incrementava. Això significa que la resistència interna a la transferència de matèria disminueix a mesura que augmenta la temperatura de l'aire. L'efecte dels ultrasons sobre D/L^2 només s'ha observat per a temperatures menors o igual 60 °C.

Respecte als valors dels paràmetres h_m , i h s'ha observat un efecte més marcat de l'aplicació dels ultrasons que per als valors de D/L^2 . Aquest comportament pot estar relacionat amb els efectes de l'energia acústica que incideix sobre el llit. El llit, com que és molt porós, permet que els ultrasons penetren i afecten la capa límit i per tant la resistència externa en les fulles. La fulla de timó, pel fet de ser un material poc porós, amb xicotets espais intercel·lulars característics d'aquests productes, fa que siga menys propensa a la influència dels ultrasons, per la qual cosa l'efecte sobre la resistència interna ha sigut menor.

L'efecte de la velocitat de l'aire es vincula a la resistència externa: el coeficient de transferència de matèria augmenta a mesura que la velocitat de l'aire augmenta. La resistència externa a la transferència de matèria s'ha vist significativament afectada per l'aplicació d'energia ultrasònica, que té un efecte major per a velocitats de l'aire baixes i és menyspreable a una velocitat de 3 m s⁻¹. Això suggereix que la resistència externa està més influenciada pels ultrasons a velocitats d'aire baixes, a causa no sols d'una major grossària de la capa límit a velocitats d'aire baixes, sinó també per la pertorbació del camp ultrasònic que es presenta a velocitats de l'aire altes.

Els paràmetres h_{mv} , i h relacionats amb les resistències externes augmenten a mesura que la temperatura augmenta, per la qual cosa les resistències a les transferències de matèria i calor disminueixen a mesura que la temperatura s'eleva. Els coeficients de transferència de matèria i calor augmenten en funció de la intensitat dels ultrasons aplicada, però aquest efecte només s'ha observat a temperatures de l'aire menors a 70 °C. Per tant, la influència dels ultrasons disminueix a mesura que la temperatura augmentava.

De la mateixa manera que s'ha estudiat l'efecte de l'aplicació dels ultrasons sobre els fenòmens de transport en el procés d'assecatge, se n'ha analitzat el possible efecte sobre la capacitat antioxidant dels extractes de les fulles seques. L'oli essencial s'ha extret mitjançant un mètode d'extracció amb fluid supercrític, i la capacitat antioxidant dels extractes s'ha mesurat amb FRAP (*ferric reducing activity power*).

A partir de les condicions experimentals i dels resultats obtinguts, s'ha formulat un problema d'optimització per determinar les condicions d'operació que maximitzaren l'AC dels extractes de timó sec (funció objectiu). Com a variables decisòries, s'han considerat les condicions d'operació controlables: temperatura de l'aire d'assecatge (T), la velocitat de l'aire d'assecatge (V_H), potència dels ultrasons i el temps d'assecatge (t). Les restriccions de les variables decisòries han sigut establides a partir dels valors experimentals, de les condicions de funcionament i dels resultats de les experiències d'assecatge. Per quantificar la funció objectiu en funció de les condicions d'operació considerades com a variables decisòries, s'ha desenvolupat un model matemàtic. A causa de la complexitat involucrada en el desenvolupament de models teòrics per predir l'evolució de la capacitat antioxidant durant el procés d'assecatge de timó i evitar llargs càlculs per a aplicacions de gestió en temps real, s'ha desenvolupat una ANN.

Adicionalment, s'ha analitzat la influència dels ultrasons (US) sobre la velocitat d'assecatge (r_d), la qual s'ha calculat a partir dels valors experimentals de l'evolució del contingut d'humitat. La velocitat d'assecatge augmenta amb la temperatura i velocitat de l'aire, per tant, el temps d'assecatge es redueix per aconseguir el contingut desitjat d'humitat final. L'efecte dels ultrasons sobre la r_d s'ha observat a temperatures d'assecatge entre 40 i 60 °C, i una velocitat d'aire entre 1 i 2 m s⁻¹. Per a temperatures de l'aire majors de 60 °C, una velocitat de l'aire d'assecatge de 3 m s⁻¹, l'aplicació d'US no ha augmentat r_d ; per tant, la influència dels US reduint aquestes condicions d'operació és menyspreable. El fet que US no exercira cap influència a velocitat d'aire de 3 m s⁻¹ s'atribueix a la pertorbació del camp acústic.

De les mesures d'AC, s'ha pogut observar que, en general, augmentava significativament en funció de la magnitud de les condicions d'operació aplicades en el procés d'assecatge. Els valors de l'AC eren majors per a mostres assecades a 2 m s⁻¹ que a 1 m s⁻¹; disminuïen en mostres assecades a 3 m s⁻¹, la qual cosa podria ser causada per un major escalfament superficial. L'efecte de la temperatura sobre l'AC mostrava una relació directa; no obstant això, a 2 m s⁻¹ i temperatures d'assecatge superiors a 70 °C, l'AC disminuïa, la qual cosa podria ser deguda a la degradació de l'oli essencial. L'efecte US sobre la cinètiques d'assecatge s'ha observat a velocitats de l'aire 1 i 2 m s⁻¹ i temperatures menors o iguals a 60 °C; per a temperatures superiors a 60 °C i experiències d'assecatge a 3 m s⁻¹ l'efecte dels US ha sigut menyspreable, de manera que repercutia indirectament sobre la variació d'AC.

La variació d'AC en aquest estudi pot atribuir-se principalment a l'efecte de la temperatura, de la velocitat de l'aire i dels ultrasons sobre la cinètiques d'assecatge i, per tant, en la degradació i formació dels compostos fenòlics amb capacitat antioxidant.

L'eina de gestió desenvolupada per determinar les condicions òptimes d'operació, en funció de les condicions inicials de la mostra i condicions ambientals, ha resultat de gran utilitat. Aquesta ha permès establir els valors de les condicions d'operació per poder maximitzar l'AC. S'han portat a terme tres assajos de validació, amb diferent contingut d'humitat de la mostra, per tal de provar la fiabilitat de l'eina de gestió desenvolupada. L'AC dels extractes de timó sec s'ha mesurat i s'ha comparat amb els resultats calculats, i s'ha obtingut una diferència entre 3,3 i 4,5%.

Assecatge intermitent controlat per la temperatura de la superfície de la mostra

La selecció d'un mètode d'assecatge adequat, una bona gestió del procés i el desenvolupament d'un model matemàtic adequat que permeten determinar les condicions òptimes de funcionament són essencials per a obtenir productes d'alta qualitat, a un cost mínim, amb un rendiment màxim.

Com a procediment de gestió es pot considerar l'aplicació d'una estratègia d'assecatge amb un perfil de temperatura variable durant el procés. Aquest enfocament pot donar lloc a la reducció del temps d'assecatge i la preservació de compostos amb capacitat antioxidant. L'objectiu d'aquest estudi en particular ha sigut aplicar una estratègia d'assecatge basada en dos períodes consecutius d'assecatge que permetrà gestionar el procés, per tal de disminuir el temps d'assecatge i augmentar la capacitat antioxidant dels extractes de les fulles seques (AC). Amb aquest objectiu s'ha analitzat la influència de la velocitat de l'aire, la temperatura de l'aire, i l'estratègia d'assecatge proposades sobre la cinètica d'assecatge, com també sobre l'AC.

A partir de les referències bibliogràfiques, s'ha determinat que 70 °C era la millor temperatura d'assecatge que afavoreix l'increment de compostos amb capacitat antioxidant, i temperatures superiors a aquesta causen danys excessius en l'estructura del material i pèrdua de l'oli essencial. Fonamentant-nos en aquestes consideracions, s'ha establert una estratègia d'assecatge consistent a aplicar dos períodes consecutius d'assecatge. En el primer període d'assecatge, el producte se sotmet a una temperatura de 80 °C per un temps donat, tot evitant que la superfície de les fulles superi els 70 °C. En el segon període d'assecatge, el producte se sotmet a una temperatura d'aire inferior (40, 50, 60, 70 °C), fins al contingut d'humitat final desitjada. L'aplicació del primer període d'assecatge a alta temperatura podria reduir el temps d'assecatge total (t), en comparació amb processos en què el subministrament de calor és continu; per tant, pot millorar l'eficiència energètica.

Per evitar danys o degradacions dels compostos d'interès per exposició excessiva a temperatures de 80 °C, ha sigut necessari establir el temps d'exposició a 80 °C perquè la superfície de la mostra assolira una temperatura de $68 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$. Davant la dificultat de mesura experimental de la temperatura de la superfície de les fulles durant el procés d'assecatge, l'evolució d'aquesta temperatura s'ha determinat a través d'un model difusiu considerant resistència interna i externa. El model matemàtic considerava simultàniament fenòmens de transferència de calor i de matèria en el llit i en les fulles de timó.

A partir de la modelització del procés d'assecatge, s'ha establert el temps d'exposició a 80 °C perquè la superfície de la mostra assolira una temperatura de 68 °C. Per al procés d'assecatge a 80 °C i velocitats d'aire d'1 i 2 m s^{-1} no s'han trobat diferències significatives en l'evolució de la temperatura superficial. Per tant, el temps d'exposició per a la superfície de la mostra per arribar a una temperatura aproximadament de 68 °C ha sigut de 600 s.

Per poder aplicar-ho a altres temperatures, corroborar els resultats a altres temperatures d'assecatge, i per provar la precisió del model desenvolupat, l'estratègia d'assecatge considerada s'ha dut a terme en dos períodes consecutius d'assecatge: el primer període d'assecatge ha sigut a 80 °C durant 300 s (T_{a11}) o 600 s (T_{a12}), i immediatament s'ha desenvolupat el segon període d'assecatge (40, 50, 60 i 70 °C (T_{a2})), fins que el contingut final d'humitat fóra inferior al 10% (d. b.) a 1 i 2 m s^{-1} . Els resultats d'aquesta estratègia d'assecatge han sigut comparats amb l'experiment d'assecatge a temperatura constant de l'aire (40, 50, 60, i 70 °C).

Com calia esperar, l'augment del temps del primer període d'assecatge augmentava la cinètica d'assecatge. Per tant, el temps total d'assecatge s'ha reduït entre 7,9 i 39,2%, en comparació amb experiències d'assecatge a temperatura d'aire constants. El model desenvolupat s'ajusta als resultats experimentals i mostra una bona precisió (VAR $\geq 99,7\%$; ER $\leq 5,9\%$). El model matemàtic ha permès identificar paràmetres que es relacionaren amb els processos de transport intern i extern. De l'anàlisi dels paràmetres identificats, se n'ha pogut concloure que els mecanismes de transferència de calor i matèria implicats en l'assecatge de les fulles de timó es veien afectats significativament per la velocitat i la temperatura de l'aire. Aquests resultats han permès explicar el comportament de les cinètiques d'assecatge obtingudes per l'aplicació de dos períodes consecutius d'assecatge.

Valors de l'AC mostren una variació entre $39,9 \pm 0,6$ i $114,1 \pm 1,6$ mmol/LTrolox. L'aplicació del primer període d'assecatge ha permès augmentar l'AC entre el 4,7 al 27,4% respecte als valors obtinguts sota condicions constants d'assecatge. Malgrat això, a temperatura constant de l'aire de 80 °C, es produïa una disminució de l'AC que podria ser deguda a la degradació del compost amb capacitat antioxidant i a canvis en la seua estructura. Basant-nos en els resultats obtinguts, es dedueix que l'augment de les activitats antioxidants observades en aplicar els dos períodes consecutius d'assecatge es deu probablement a la composició particular d'aquests olis essencials, i a l'efecte de temps/temperatura del primer període d'assecatge sobre els seus components principals, que permet la ràpida formació de compostos amb propietats antioxidants.

Per tant, a través l'estratègia d'assecatge mencionada, es pot acurtar el temps perquè la superfície de les fulles assolisca una temperatura de 70 °C, cosa que permet augmentar la quantitat de compostos amb capacitat antioxidant. A més, es pot reduir el temps total d'assecatge, la qual cosa es vincula al consum d'energia i a la productivitat.

Es pot concloure que l'aplicació d'ultrasons de potència i la metodologia d'assecatge intermitent permet intensificar el procés d'assecatge, fet que redueix el temps de procés i augmenta la capacitat antioxidant dels extractes de timó sec. Això contribueix a augmentar l'eficiència, la productivitat i redueix el consum energètic en comparació amb processos d'assecatge a temperatura constant.

A partir dels resultats obtinguts per a cada metodologia d'assecatge aplicada, cal assenyalar que per maximitzar l'AC cal dur a terme una gestió adient del procés, en què s'establisquen les condicions òptimes d'operació en casa cas.