

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



## ***MEJORA DE LAS CONDICIONES DE LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE FRUTA EN POLVO***

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA AGROALIMENTARIA Y DEL  
MEDIO RURAL

ALUMNO: LUIS ALTED HURTADO

TUTOR/A: NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE  
CO-TUTOR: MARÍA DEL MAR CAMACHO VIDAL

*Curso Académico: 2014-2015*

VALENCIA

Licencia Creative Commons "Reconocimiento no Comercial –Sin Obra Derivada"







## MEJORA DE LAS CONDICIONES DE LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE FRUTA EN POLVO

**Autor:** Alted Hurtado, Luis

Trabajo Final de Grado

**Tutor:** D<sup>a</sup>. Nuria Martínez Navarrete  
**Co-tutor:** D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> del Mar Camacho Vidal

**Realizado en:** Valencia  
**Fecha:** Junio, 2015

### Resumen:

La liofilización es una técnica de eliminación de agua que permite la obtención de productos de muy alta calidad. El proceso comienza con la congelación de la muestra que posteriormente se seca. Durante la congelación la mayor parte del agua se convierte en hielo, aunque siempre queda algo de agua no congelable en estado líquido. El secado por liofilización se inicia con una etapa conductiva (secado primario) donde el vapor de agua generado en la interfase de sublimación se elimina a través de los poros de la estructura del producto. A medida que desaparece el hielo, empieza a eliminarse el agua libre por evaporación (secado secundario).

Durante el secado es necesario aportar el calor latente de sublimación y evaporación. En este sentido, aplicar calor de forma externa puede favorecer el secado. Esto puede conseguirse calefactando las bandejas del equipo. Pero elevar demasiado la temperatura del producto en esta etapa puede perjudicar a su estructura y, por tanto, a su calidad.

El objetivo de este trabajo fue conocer que temperatura conviene aplicar a las bandejas y en qué momento, para disminuir el tiempo de secado y optimizar el proceso. Los resultados obtenidos indicaron la conveniencia de aplicar temperaturas entre 30 y 40 °C desde el principio del secado. El ahorro en tiempo y, por tanto, en el coste del proceso, en las condiciones del estudio, fue de un 14,7 %.

**Palabras clave:** Liofilización, secado primario, secado secundario, cinética, humedad





## IMPROVEMENT OF FREEZE-DRYING CONDITIONS TO OBTAIN POWDERED FRUIT

**Author:** Alted Hurtado, Luis

Final Work Degree

**Tutor:** D<sup>a</sup>. Nuria Martínez Navarrete  
**Co-tutor:** D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> del Mar Camacho Vidal

**Made in:** Valencia  
**Date:** June, 2015

### Abstract:

Lyophilization is a technique of removing water that allows to obtain very high quality products. The freeze-drying process consists in the drying of the frozen product. During freezing most of the water content is converted to ice, although it always remain a certain amount of liquid water. Freeze-drying starts with a conductive stage (primary drying) where the water vapor generated at the interface of sublimation is removed through the pores of the product structure. As ice disappears, the free water of the product begins to be removed by evaporation (secondary drying).

During drying it is necessary to provide the latent heat of sublimation and evaporation. In this sense, to externally apply heat may promote drying. This can be achieved heating the lyophilizer shelves. But raising too much the product temperature at this stage can collapse the structure and therefore the product quality.

The aim of this study was to determine what temperature should be applied to shelves and when, to reduce the drying time and optimize the process. The results indicated the desirability of applying temperatures between 30 and 40°C since the beginning of drying. The savings in time and therefore in the cost of the process under the conditions of this study was of 14.7%.

**Keywords:** freeze-drying; primary drying; secondary drying; drying kinetics; water content



Primero y especialmente, quiero agradecer a mis tutoras, Nuria Martínez Navarrete y María del Mar Camacho Vidal, por vuestra contagiante pasión y dedicación por la investigación, que han hecho de este trabajo una aventura en el mundo de la ciencia. Pero sobretodo os agradezco, y con lo que me quedo, es por vuestra simpatía y cercanía diarias, que han convertido a este trabajo final de grado en una maravillosa y gratificante experiencia en mi vida. Gracias.

A mis compañeros y amigos de clase, por todos los momentos vividos, en especial a Romero, Nico Nieto y José Carlos, con quienes he llenado de risas cada rincón de esta Universidad. Habéis sido lo mejor de estos 4 años.

A mi Padre, mi tío Pepe y Carmen, por haberme ayudado a descubrir una preciosa vocación como es esta profesión.

A Gabriel, por su gran corazón y, por su paciencia y amor, que Dios bendiga, con mi madre. Y sobre todo a mis hermanos, familia y amigos, porque al fin y al cabo, sois lo más importante en la vida.

Dedicado a mis abuelos y a mi tío Emilio Luís, por ser mí ejemplo a seguir desde el día en que nací. Echamos de menos tu sonrisa, abuelo.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 RESEÑAS HISTÓRICAS .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....</b>	<b>3</b>
1.3.1. Congelación. ....	4
1.3.2 Secado primario. ....	5
1.3.3 Secado secundario .....	6
<b>1.4 MEJORA DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA LIOFILIZACIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>1.6 APLICACIONES .....</b>	<b>7</b>
<b>2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	
<b>2.1 OBJETIVO .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>8</b>
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS.....</b>	
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1 MATERIA PRIMA .....</b>	<b>9</b>
<b>3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE TEMPERATURA FRENTE AL TIEMPO DE LIOFILIZACIÓN .....</b>	<b>9</b>
<b>3.4 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LA BANDEJA DURANTE LA ETAPA DE SECADO .....</b>	<b>9</b>
<b>3.5 CINÉTICA DE SECADO .....</b>	<b>10</b>
<b>3.6 ANÁLISIS HUMEDAD .....</b>	<b>10</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>11</b>
<b>4.1. CURVAS TEMPERATURA-TIEMPO .....</b>	<b>11</b>
<b>4.2 CINÉTICA DE SECADO .....</b>	<b>15</b>
<b>4.3 MEJORA DEL RENDIMIENTO ECONÓMICO DEL PROCESO .....</b>	<b>19</b>

<b>5. CLONCLUSIONES .....</b>	
<b>5 .CLONCLUSIONES .....</b>	<b>20</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	
<b>6.BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>21</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Influencia de la temperatura sobre la humedad para 515 minutos .....	15
Tabla 2. Ajuste del modelo de Page. Valor de los parámetros k y n .....	17

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del agua pura .....	3
Figura 2. Etapas del secado por liofilización .....	4
Figura 3. Diagrama de estado de la fracción líquida de un alimento .....	5
Figura 4. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío, para la muestra y para la bandeja .....	11
Figura 5. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío con aplicación de calor (30°C) a los 300 minutos, para la muestra y para la bandeja .....	13
Figura 6. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío con aplicación de calor (30°C) a los 0 minutos, para la muestra y para la bandeja .....	14
Figura 7. Evolución de la temperatura del producto a distintas temperaturas durante 515 min.....	15
Figura 8. Evolución temperatura del producto en el estudio de cinética a 30°C .....	16
Figura 9. Evolución temperatura del producto en el estudio de cinética a 40°C .....	16
Figura 10. Evolución de la humedad (g agua/100 g producto) frente al tiempo (h) en los estudios de cinética ...	18
Figura 11. Ajuste del modelo de Page a la variación de la relación de humedad Mr con el tiempo de secado.....	18

# **1. INTRODUCCIÓN**



## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Reseñas históricas**

El frío ha sido utilizado desde tiempos inmemoriales para la conservación de alimentos, siendo la liofilización un proceso primeramente utilizado por los antiguos incas, en Perú, como método para conservar patatas (Ramírez, 2006). El tratamiento era simple, molían las patatas hasta conseguir una pasta muy concentrada, la cual, posteriormente, almacenaban en las cumbres de los montes nevados y, allí, se congelaba el alimento y se evaporaba muy despacio a las bajas presiones del aire en esas altitudes. El producto obtenido, denominado "Chuno", era un polvo capaz de almacenarse hasta 4 años. Pero la liofilización, realmente, empezó a desarrollarse e investigarse con los primeros trabajos de Louis Pasteur y otros investigadores durante la segunda mitad del siglo XIX (Ramírez, 2006). En estos casos, en los que se intentaba realizar estudios metódicos sobre la naturaleza de materiales virulentos, se observó la necesidad de innovar en las técnicas de secado con el fin de preservar el material sin destruirlo. También resultó claro que se necesitaban medios para hacer más lentas las reacciones químicas de modo que pudieran ser estudiadas durante un cierto período de tiempo o empleadas posteriormente bajo ciertas condiciones controladas. La conservación de bacterias, virus u otros microorganismos fueron su primera aplicación. Pero fue durante la Segunda Guerra Mundial y en la postguerra, gracias al desarrollo de bombas de vacío eficaces, cuando la liofilización tuvo su gran evolución.

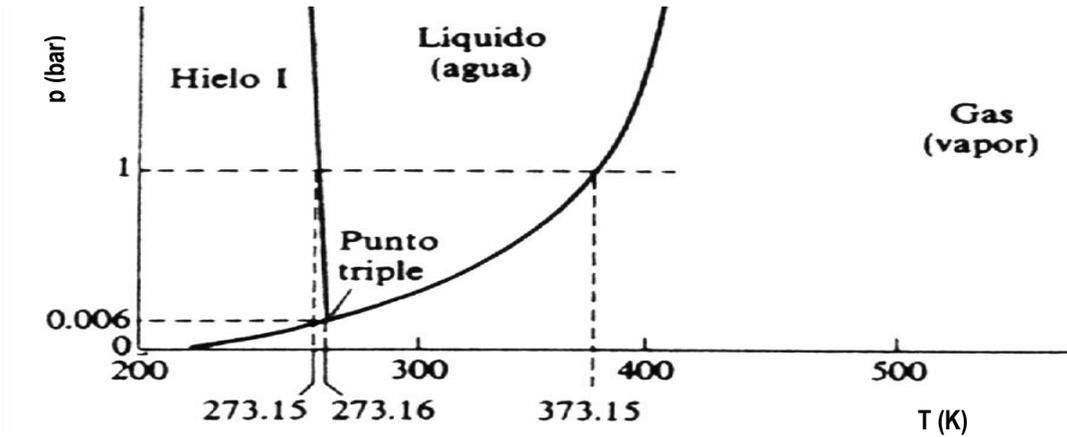
La liofilización ha sido principalmente investigada por la industria farmacéutica, debido a que ciertos antibióticos, vacunas, plasma, hemoderivados, sueros, vitaminas, etc., son mucho más estables durante su almacenamiento en formulaciones liofilizadas que en su estado natural (Tang y Pikal, 2004). La obtención de plasma de sangre seco fue, quizás, el primer uso real de la tecnología de liofilización como un proceso productivo comercial durante la Segunda Guerra Mundial (Ramírez, 2006). Otro producto liofilizado a gran escala fue la penicilina (Ramírez, 2006). A partir de 1935 aparecieron los primeros artículos sobre diferentes aspectos del proceso de liofilización y sus mejoras, basados en la liofilización de los productos antes mencionados (Flosdorf y Mudd, 1935; Flosdorf y Mudd, 1938; Flosdorf y Kimball, 1939; Flosdorf et al., 1940). La vacuna del sarampión es un ejemplo de vacuna liofilizada ampliamente utilizada. En 1958 se introdujo en el sector alimentario aunque, por ser una técnica costosa, se aplicó a pocos alimentos, como la leche, las sopas, los huevos, la levadura y el café (Ramírez, 2006). Años más tarde, el ingeniero químico Barreto (1966), no sólo investigó los procesos de liofilización en alimentos, sino también los fenómenos de rehidratación de estos productos, envasado y deterioro.

### **1.2 Generalidades**

La liofilización es un proceso de conservación para productos perecederos por deshidratación a vacío, para lograr una mejor conservación. La liofilización consta de tres etapas (Tang y Pikal, 2004). El primer paso es la congelación previa del producto, para posteriormente sublimar el

hielo, generalmente a baja presión, y finalmente terminar de eliminar el agua no congelada por evaporación. El proceso requiere el aporte del calor latente de sublimación y evaporación, respectivamente. No obstante, el uso de bajas presiones permite que ambos procesos ocurran a bajas temperaturas, lo que conlleva la disminución de la actividad del agua del producto, manteniendo significativamente inalteradas las propiedades físicas y fisicoquímicas relacionadas con su calidad, aportando mayor salubridad. En este sentido, es una de las alternativas de interés como método de conservación de alimentos, la cual permite prolongar el tiempo de vida útil, y proporcionar distinta presentación comercial del producto a la cual el consumidor está acostumbrado. Los productos liofilizados, no sólo tienen la ventaja de una mejor estabilidad, sino que también proporcionan un fácil manejo (transporte y almacenamiento), lo que se traduce en abaratamiento de costes y mayor comodidad de uso para el consumidor (Tang y Pikal, 2004). Sin embargo, es justo la aplicación de vacío, lo que encarece el propio proceso.

Para explicar el fenómeno de la liofilización conviene recordar el diagrama de fases del agua (Fig. 1). Las líneas presentes en el diagrama muestran las combinaciones presión-temperatura que conllevan el cambio de fase del agua y los espacios que quedan entre ellas muestran la fase estable en cada caso. Así, por ejemplo, en la figura se puede ver cómo el agua, a presión ambiente (1,01325 bar), entre valores de 273,15 y 373,15 K se encuentra en estado líquido, por debajo de los 273,15 K en estado sólido (hielo) y por encima de 373,15 K en estado gaseoso (vapor). Como puede observarse, en la medida que la presión decrece, la temperatura de congelación aumenta ligeramente mientras que la de ebullición y sublimación disminuyen de forma más notable. De hecho, a una presión suficientemente baja, puede conseguirse que el agua hierva a temperatura ambiente (Martínez-Navarrete et al., 1998). De este simple concepto se dieron cuenta un grupo de escaladores del Everest (8.848 m), que tardaron toda la noche en intentar cocinar patatas con agua hirviendo, lo que en la cima de esta montaña ocurre en torno a los 70 °C. Pero no hace falta irse tan lejos, como curiosidad, en Alcoy, las paellas tardan más en hacerse que en Alicante (Fsiete, 2015). Por su parte, el punto de confluencia de las 3 líneas que aparecen en la Fig. 1 define el punto triple, que es la única combinación de presión y temperatura que permite que el agua coexista en sus tres estados: sólido, líquido y gas. Este punto se produce a 273,16 K y 6,11 milibares. Si se disminuye la presión por debajo de 6 mbar, el agua no podrá alcanzar su estado líquido, pasando de directamente de sólido a gas (sublimación) o viceversa (deposición).

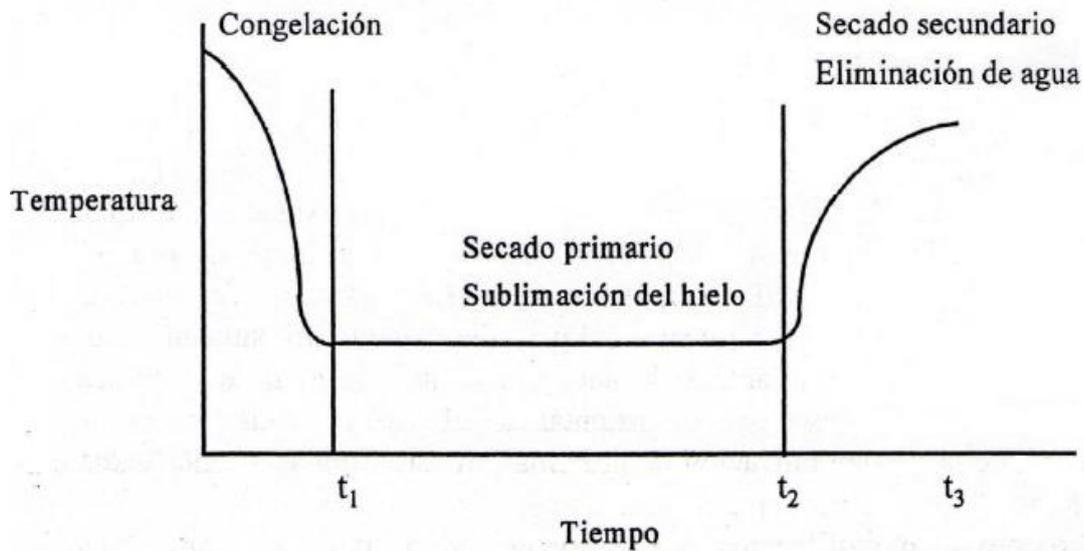


**Figura 1. Diagrama de fases del agua pura**

Tanto la congelación como la sublimación son etapas clave de la liofilización. No obstante, hay que tener en cuenta que el diagrama de fases del agua pura no es el mismo que el del agua contenida en los alimentos, debido a su contenido en sólidos solubles que aumentan la temperatura de ebullición y disminuyen la de congelación, sin que se afecte la de sublimación. En cualquier caso, todos los cambios de fase del agua implican el correspondiente calor latente, que será un calor que habrá que aportar al agua cuando este cambio se produzca por aumento de la temperatura o que el agua desprenderá en el caso contrario. Así pues, durante la congelación de un alimento, o mejor del agua presente en un alimento, la formación del hielo desprende 335 kJ/kg de hielo formado y para que ocurra la sublimación hay que aportar al alimento 2.830 kJ/kg de hielo sublimado (Heldman y Hartel, 1997).

### 1.3 Descripción del proceso

Durante el secado por liofilización se consideran tres variables de diseño: el vacío en el interior de la cámara de secado, el flujo de energía, por convección o radiante, aplicado al alimento y la temperatura del condensador (Barbosa-Cánovas et al., 2000). El flujo de energía lo aportan las bandejas que presentan los equipos, sobre las que se colocan las muestras congeladas, y el entorno de la cámara donde se encuentran. La sublimación provoca un flujo de vapor de agua desde el alimento hacia el condensador con la ayuda de la bomba de vacío (Barbosa-Cánovas et al., 2000). Un proceso típico de liofilización se subdivide en 3 etapas: congelación, secado primario y secado secundario. La Fig. 2 muestra estas etapas y la evolución de la temperatura del producto durante su liofilización.

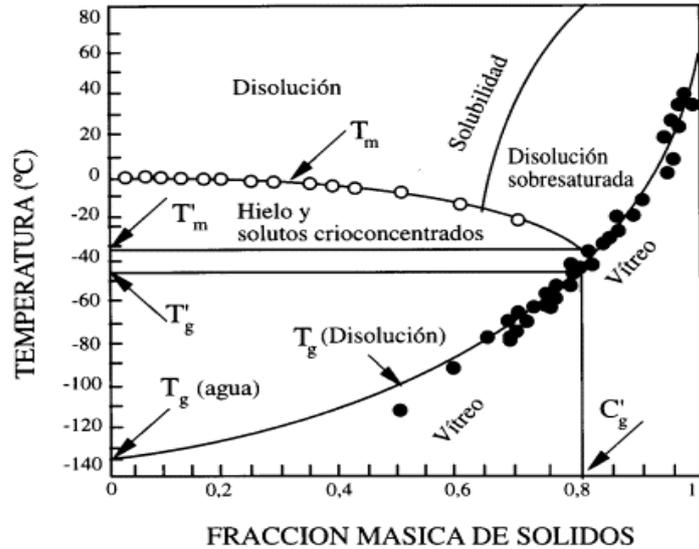


**Figura 2. Etapas del secado por liofilización (Barbosa-Cánovas et al.2000)**

### 1.3.1. Congelación.

La congelación es el paso previo a la sublimación, donde la mayor parte del disolvente, típicamente agua en el caso de los alimentos, se separa de los solutos para formar hielo (Tang, y Pikal, 2004). Hay que recordar que la congelación es, de alguna forma, una amenaza para las células, pero se recurre a ella porque tiene más ventajas que inconvenientes (Bolufer, 2008). Hay que tener en consideración que la etapa de congelación suele durar varias horas y la temperatura y tiempo de congelación en productos alimentarios dependerán de la cantidad de solutos que contengan.

La temperatura de congelación para el agua pura es constante en el punto de congelación, hasta que toda el agua se ha congelado, pero en el caso de los alimentos, la temperatura de congelación es más baja que para el agua pura y, además, va disminuyendo a medida que la fracción líquida se va crioconcentrando. El proceso de crioconcentración de los alimentos presenta un límite cinético para la formación de hielo, de manera que siempre queda una cierta cantidad de agua no congelable que, junto con los solutos, forman una matriz amorfa, que estará en estado vítreo o gomoso dependiendo de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (Fig. 3). La eliminación de agua del producto congelado tendrá que ser, por tanto, por sublimación del hielo formado y por evaporación del agua líquida no congelada.



**Figura 3. Diagrama de estado de la fracción líquida de un alimento. ( $T_m$ : temperatura de congelación;  $T_g$ : temperatura de transición vítrea;  $T_m'$ : temperatura de formación del último cristal de hielo;  $C_g'$  y  $T_g'$ : concentración y temperatura de transición vítrea de la matriz máximamente crioconcentrada; Agua no congelable =  $W'g = 1 - C'$ ). (Martínez et al., 1998)**

Orrego (2003) indica que cada producto debe congelarse de una manera tal que se garantice que sufrirá pocas alteraciones en el proceso posterior de sublimación. Se debe conocer con precisión la temperatura en la que ocurre la máxima formación de hielo, la velocidad óptima de enfriamiento y la temperatura mínima de fusión incipiente. Se busca que el producto ya congelado tenga una estructura sólida sin intersticios en los que haya líquido concentrado para propiciar que el máximo secado ocurra por sublimación.

Un factor importante a considerar durante la congelación es el grado de cristalización del agua. Conforme los cristales de hielo van sublimando se van formando capilares en forma de largos poros en la masa congelada. A través de estos poros, el agua cristalizada de las capas más profundas va escapando hacia afuera por sublimación. La congelación lenta produce cristales grandes que favorecen la liofilización pero que alteran la estructura de los productos y la congelación rápida produce cristales pequeños que no llegan a producir daños mecánicos a las células. La selección de la velocidad de congelación óptima se hace complicada y dependerá de la composición del producto y de la aplicación posterior de este (Armijo, 2008).

### 1.3.2 Secado primario.

La primera etapa de secado consiste en la sublimación del hielo del producto, para la cual se requiere gran energía, que suministrada en condiciones de vacío, hace que el calor atraviese las capas congeladas o secas del alimento. El vapor de agua producido en la sublimación es eliminado a través de los poros de la matriz sólida del producto. El condensador previene el retorno del vapor de agua hacia el producto. La fuerza impulsora para la sublimación es la diferencia entre la presión del vapor de agua en la interfase del hielo y la presión parcial del vapor de agua en la cámara de secado (Parada, 2010). Durante esta etapa, toda la energía que es cedida al producto, es utilizada como calor latente para el cambio de estado de hielo a gas,

por lo que la temperatura del producto apenas se ve modificada (Fig. 2). Los fenómenos de transferencia de materia y calor durante la liofilización se pueden resumir en términos de difusión de vapor de agua del frente de sublimación y de radiación y conducción de calor desde las bandejas de la cámara de secado.

Para que la sublimación se produzca en buenas condiciones todo el material debe estar congelado, por lo tanto si se aporta calor durante el secado primario es importante evitar que se funda el hielo, lo que podría producir alteraciones debidas a la formación de soluciones hipertónicas y a la presencia de líquido intersticial que, por acción del vacío, bulle bruscamente con producción de abundante espuma la cual deforma estructuralmente al producto en un fenómeno denominado “puffing”. Es importante, por tanto, conocer la temperatura hasta la cual se puede calentar el material sin que se funda el hielo. Es decir, durante toda la etapa de secado primario, la temperatura del producto no debe sobrepasar el valor de  $T_m'$  a la presión de secado. El peligro se presenta no a nivel del producto ya seco, enfriado constantemente por el vapor procedente de la sublimación del hielo residual que lo atraviesa, a través de la interfase producto congelado-seco, si no a nivel de la zona de contacto del hielo con la bandeja del liofilizador, donde hay un intercambio constante de temperatura entre la muestra congelada y el entorno.

El final de la sublimación se puede apreciar por una elevación rápida de la temperatura del producto. Cuando ya no queda hielo o está en poca cantidad, no todo el calor aportado por el equipo se consume en forma de calor latente de sublimación sino que se emplea, también en calentar al producto. El secado primario es la etapa más larga del secado por liofilización y, por tanto, la que debe ser objeto de estudio para tratar de acortarla y, así, abaratar el proceso.

### 1.3.3 Secado secundario:

El secado secundario es la etapa donde el agua líquida, presente en el producto crioconcentrado, se elimina por fenómenos de desorción. Sin embargo, muchas veces hay un solape entre el secado primario y el secundario. Las partes secas de la muestra que se liofiliza pueden comenzar su secado secundario aunque quede, en el alimento, hielo pendiente de sublimar. Mientras estas dos fases coexistan, y debido que el hielo que sublima enfría la estructura, la temperatura del alimento permanece controlada (Orrego, 2008). La desorción es un proceso continuo e indefinido, es decir no se elimina nunca totalmente el agua y no termina abruptamente como la sublimación. El secado secundario, en la práctica, finaliza cuando se estima que la humedad residual no afectará a la calidad del producto final, asegurándole una buena conservación. Esta humedad residual está, normalmente, en torno al 1-3 %. Con materiales amorfos debe tenerse cuidado de no superar, durante el secado secundario, su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para evitar el colapso del material, lo que supondría, además de pérdida de calidad del producto, una disminución de la velocidad de secado (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

## **1.4 Mejora del proceso de liofilización.**

Un método eficaz, y poco investigado, en los procesos de liofilización es la aplicación de calor, no sólo para disminuir el tiempo de proceso, lo cual tiene gran importancia económica, sino

también para obtener un producto con menor humedad. Este calor aportado se consigue fijando una temperatura a las bandejas del liofilizador. También es posible modificar la presión de trabajo durante el secado. Sin embargo, se trata de un método muy delicado que debe evitar, a toda costa, la fusión del hielo y el colapso de la estructura del producto seco (Pikal y Shah, 1990). Como la Tg aumenta a medida que la muestra se seca, es recomendable que, si se aplica calor, se haga de forma gradual (Orrego, 2008). Hay que tener en cuenta que mientras dure la sublimación del agua congelada, todo el aporte de calor se empleará en el cambio de estado, que ocurrirá, por tanto, de forma más rápida, y el producto se mantendrá frío, permaneciendo su temperatura por debajo de la de temperatura de las bandejas. Al finalizar el secado primario, la temperatura del producto subirá bruscamente hacia la temperatura de las bandejas. Esta temperatura deberá optimizarse con el doble objetivo de minimizar el tiempo de secado pero satisfaciendo la restricción de la transición vítrea. Las condiciones adecuadas de presión-temperatura se establecen, con frecuencia, a modo de ensayo y error y, normalmente, no coinciden las óptimas para el secado primario y secundario (Lopez-Quiroga et al., 2012).

### **1.5 Ventajas y desventajas de la liofilización**

La principal ventaja de esta técnica es la calidad del producto final, además de la reducción en el peso del producto y la consecuente facilidad para su transporte y almacenamiento. Los productos liofilizados resultan altamente estables en el tiempo, sin necesidad de haber aplicado altas temperaturas ni tener que añadir aditivos. En ellos se mantiene, en gran medida, el sabor, la forma y el color originales y la pérdida de sustancias termolábiles y constituyentes volátiles es mínima. Además los constituyentes oxidables están protegidos y la rehidratación es rápida e íntegra (Barreto, 1966).

Como inconvenientes hay que mencionar la inversión en los equipos, el alto coste energético de la operación y elevado tiempo de proceso. En efecto, la baja presión del proceso y la baja conductividad térmica de los productos liofilizados, debido a la textura porosa, afectan de manera significativa y negativa a la transferencia de calor y de masa y, por consecuencia, a la duración de la operación (Ramírez, 2006).

### **1.6 Aplicaciones**

Debido al alto coste del proceso, sus principales aplicaciones en la industria alimentaria se encuentra en productos de alto valor añadido: té, café aromático de alta calidad, alimentos para bebés, alimentos para uso militar, espacial o montañismo, champiñones para sopas deshidratadas y frutas blandas con colores y sabores delicados, como las fresas (Bermejo, 1999). Existen una gran variedad de productos susceptibles de ser procesados por este método, aunque tiene la limitación de que un excesivo espesor de la porción a secar alargue excesivamente el tiempo de la operación.



## **2. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO**



## **2.1 Objetivo**

El objetivo de este trabajo ha sido identificar la conveniencia de aplicar calor durante el secado por liofilización de un puré de pomelo, con el fin de obtener fruta en polvo, para acortar el tiempo de proceso y abaratar el coste de la operación.

## **2.2 Plan de trabajo.**

El plan de trabajo planteado para el desarrollo de la investigación fue el siguiente:

1. Identificación de las etapas de secado primario y secundario
2. Identificación de las temperaturas a aplicar durante el secado y del momento en que hacerlo.
3. Estudio de la cinética de secado a diferente temperatura
4. Impacto económico de la aplicación de calor durante el proceso



### **3. MATERIAL Y MÉTODOS.**



### **3. MATERIAL Y MÉTODOS**

#### **3.1 Materia prima**

La materia prima empleada para el estudio fue pomelo (*Citrus paradise*) de la variedad Star Ruby, adquirida en un supermercado local de la ciudad de Valencia. La fruta fue seleccionada mediante evaluación visual, para que fuera lo más homogénea posible.

#### **3.2 Preparación de muestra**

La fruta lavada, pelada y cortada se trituró mediante un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwerk, España) y se caracterizó en cuanto a su humedad. Posteriormente, el puré se depositó en recipientes de aluminio bien de 20,5 cm de diámetro interior y 2,8 cm de altura o bien de 5,8 cm de diámetro interno y 2 cm de altura, en función del estudio realizado, ocupando el producto, en ambos casos, 0,5 cm de espesor. Preparadas las muestras, se congelaron a -30°C, manteniéndose en el congelador (Ing. Climas, Vertical freezer, Barcelona, España), como mínimo, durante 48 horas. En las experiencias llevadas a cabo, el liofilizador Telstar LyoQuest-55 (Telstar Technologies, Barcelona, España) trabajó a una presión de 0,050 mbar y a una temperatura en el condensador de -50 °C.

#### **3.3 Obtención de las curvas de temperatura frente al tiempo de liofilización**

Para este estudio se utilizaron las muestras congeladas en los recipientes de aluminio de 20,5 cm de diámetro interior y 2,8 cm de altura, con un espesor de muestra de 0,5 cm.

Para ver la evolución de la temperatura durante el secado por liofilización y así poder identificar las etapas de secado primario y secundario, se registraron los datos de temperatura, tanto del producto como de la bandeja en la que estaba depositada la muestra, bajo diferentes condiciones de proceso: sin aplicación de calor a las bandejas, con aplicación de calor (T=30°C) a los 300 min de haber dado comienzo al secado y con aplicación de calor (T=30°C) desde el inicio de la operación. En todos los casos el proceso se detuvo a los 515 min. Al final de cada experiencia se midió la humedad de las muestras deshidratadas (apartado 3.6) para controlar el proceso de liofilización y así seleccionar las mejores condiciones de trabajo.

#### **3.4 Selección de la temperatura de la bandeja durante la etapa de secado**

Se ensayaron tres temperaturas (20, 40 y 50 °C), además de la ensayada en el estudio anterior de 30°C, con un tiempo final de secado de 515 min. En todos los casos se aplicó calor desde el principio del proceso. Para este estudio se utilizaron las muestras congeladas en los recipientes de aluminio de 20,5 cm de diámetro interior y 2,8 cm de altura, hasta un 0,5 cm de espesor. Al final de cada experiencia se determinó la humedad de las muestras deshidratadas (apartado 3.6) para controlar el proceso de liofilización.

### 3.5 Cinética de secado.

Para el estudio de la cinética del secado, las muestras congeladas en los recipientes de aluminio de 5,8 cm de diámetro interno, 2 cm de altura y 0,5 cm de espesor (aproximadamente 15 g de muestra), se introdujeron en el liofilizador y se aplicó una temperatura de bandeja de 30 ó 40°C desde el inicio del proceso. Se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de proceso, hasta 12 horas, a las que se analizó la humedad (apartado 3.6).

### 3.6 Análisis humedad

Para la determinación de la humedad de las muestras se empleó el método oficial 20.013 (AOAC, 1990) de aplicación en frutas ricas en azúcar. Éste se llevó a cabo por secado en una estufa de vacío (Vacioterm, J.P. Selecta) a  $60\pm 1^\circ\text{C}$ , a una presión  $<100$  mm Hg, hasta alcanzar un peso constante. La medida se realizó tomando una pequeña muestra homogénea del producto cuando éste se procesó usando los recipientes de 20,5 cm de diámetro (estudio para la obtención de las curvas de temperatura frente al tiempo de liofilización) o a partir de la muestra entera en el caso de los recipientes de 5,8 cm de diámetro (estudio de la cinética de secado). En ambos casos, para la obtención de este parámetro se utilizó la ecuación (1).

$$x_w = \frac{m^o - m^f}{m^f} \times 100 \quad (1)$$

donde  $X_w$ =g. agua/100g.muestra;  $m^o$ =masa inicial de la muestra;  $m^f$ = masa de la muestra después del secado.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

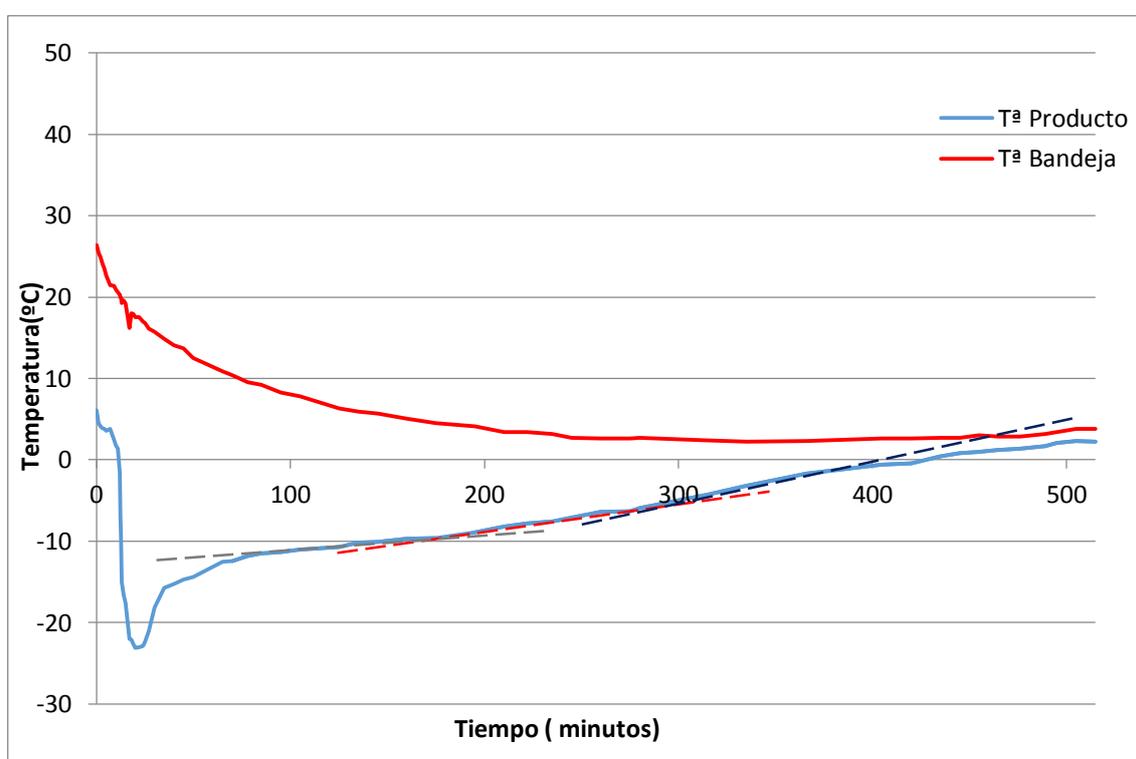


## 4. RESULTADOS

### 4.1. Curvas temperatura-tiempo

En el trabajo se programaron una serie de experiencias para identificar las etapas correspondientes al secado primario y secundario. Para ello se registraron las curvas temperatura de la muestra-tiempo de secado a vacío, a diferentes temperaturas de bandeja. Al mismo tiempo, en las experiencias se registró la temperatura de la bandeja.

La Fig. 4 muestra la evolución de las temperaturas de la muestra y de la bandeja en una experiencia programada sin aplicar temperatura a las bandejas y durante 9 h.



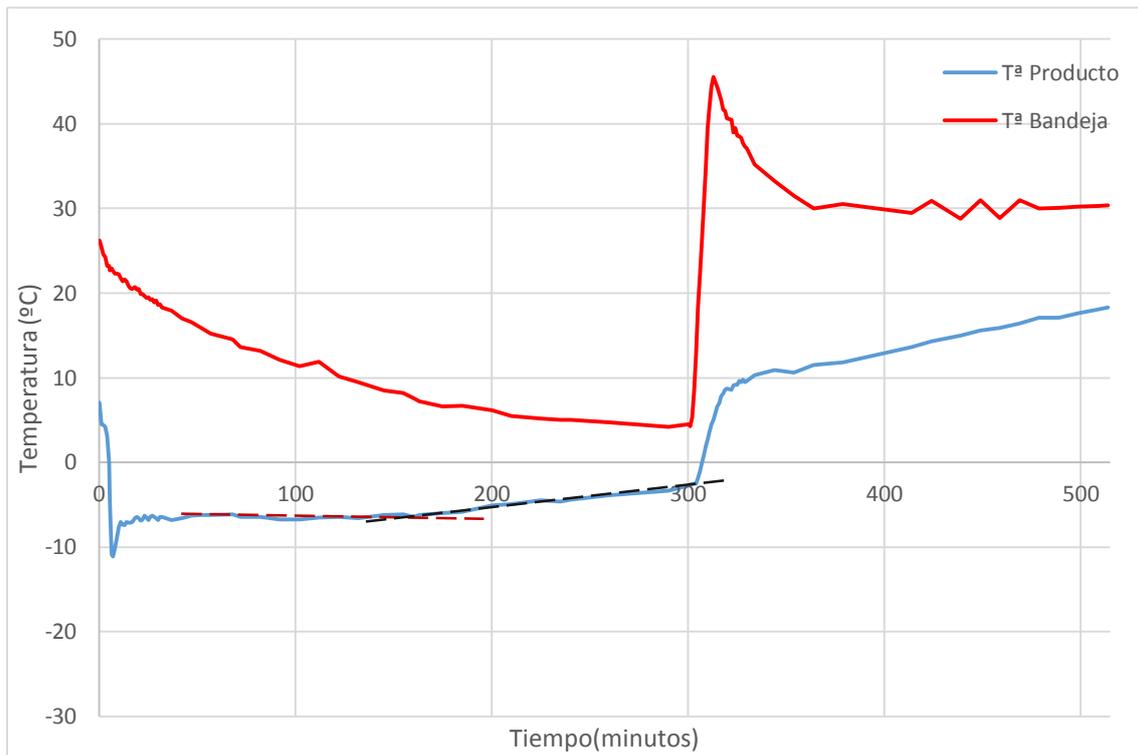
**Figura 4. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío, para la muestra y para la bandeja**

En el momento en que, en el equipo, se activa la opción frío más vacío, empieza a disminuir la temperatura del condensador y a hacerse vacío en la cámara donde se encuentran las muestras. Desde ese momento empezaron a registrarse las temperaturas. Como se observa en la Fig. 4, la temperatura de la bandeja desciende debido al enfriamiento del ambiente de la cámara donde se encuentran las muestras, fundamentalmente como consecuencia del frío generado por el condensador aunque también por la propia muestra congelada, hasta que se estabiliza en un valor de equilibrio. En cuanto a la temperatura del producto, ésta desciende inicialmente de forma brusca debido, además, al enfriamiento progresivo de la sonda en contacto con el producto congelado. En el momento en que el equipo alcanza el máximo vacío, a los 17 minutos en esta experiencia, la temperatura de la bandeja empieza a estabilizarse y la del producto deja de disminuir e incluso aumenta ligeramente. A partir de entonces, parece que en la cámara de

secado se alcanzan condiciones estables y entonces, la temperatura del producto empieza a aumentar inicialmente de forma muy suave, con un ligero cambio de pendiente a los 175 min. La primera etapa es la que se corresponde con el secado primario. Durante este tiempo, la mayor parte del calor que aporta el liofilizador se emplea en sublimar el hielo ( $\Delta H_s = 2,83$  MJ/kg, Heldman y Hartel, 1997). Cuando menor es la cantidad de hielo que queda, comienza a darse también el secado secundario y el calor aportado se emplea, además, en eliminar el agua líquida residual por evaporación ( $\Delta H_v = 335$  kJ/kg, Heldman y Hartel, 1997) y en calentar a la muestra, lo que se identifica con el cambio de pendiente en la curva de temperatura del producto, tanto más acusado cuanto menor es la cantidad de hielo presente. Cuando casi la totalidad del hielo se ha eliminado, la temperatura de la muestra se va aproximando a la de la bandeja, lo que en este caso se observa hacia los 300 minutos. En la medida en que los cambios de pendiente están menos identificados, esto estará indicando un solape entre el secado primario y el secado secundario. La humedad de la muestra al final de este proceso fue de 56,54 g agua/100 g de muestra (1,30 g agua/g producto seco). El tiempo de 9 horas programado en esta experiencia no fue suficiente para secar el producto hasta la humedad usual de un liofilizado, sin embargo, el objetivo en este caso era sólo identificar las etapas de secado primario y secundario.

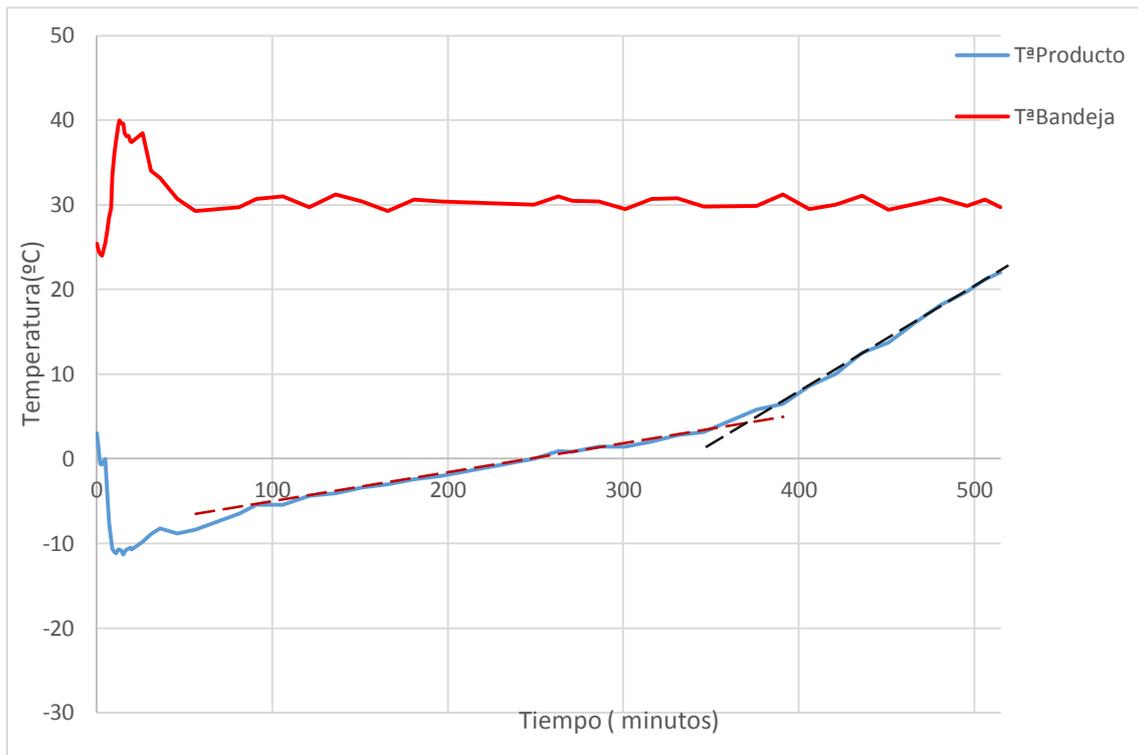
Si se aporta calor adicional durante el proceso, antes acabarán tanto el secado primario como el secundario. En el equipo utilizado en este trabajo, esto puede hacerse aplicando calor a las bandejas. Sin embargo, hay que tener cuidado de que la temperatura del producto no sobrepase, en ningún momento, su temperatura de colapso. Si esto ocurre, la muestra liofilizada perderá el aspecto esponjoso característico. El problema es que esta temperatura va aumentando a medida que el producto se va secando. En este sentido, conocer el diagrama de estado del producto permite conocer la variación de la  $T_g$  con la humedad. Este diagrama es conocido para el pomelo (Fabra et al., 2008) y para muchos otros alimentos. El problema es que estos diagramas suelen determinarse a presión atmosférica y cuando varía la presión, como ocurre durante el secado programado en este estudio, las temperaturas de cambio de estado también varían. Por eso, en la mayoría de casos, se recurre al ensayo y error para identificar la mejor temperatura de calefacción de las bandejas y el mejor momento de aplicarla. Con el fin de conseguir el doble objetivo de aumentar la velocidad del secado sin provocar el colapso del producto, se programaron nuevas experiencias aplicando diferentes temperaturas a las bandejas, en diferentes momentos.

La Fig. 5 muestra las curvas temperatura-tiempo en una experiencia programada aplicando una temperatura de 30°C a las bandejas a los 300 min del secado. De nuevo se identifica el primer cambio de pendiente sobre los 175 min. En este caso, la humedad de la muestra obtenida al final del proceso fue de 53,53 g agua/100 g de muestra (1,15 g agua/g producto seco), ligeramente inferior a la anterior, lo que está indicando que el hecho de aportar calor mientras ocurre el secado secundario, no se traduce en una disminución significativa del tiempo de proceso.



**Figura 5. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío con aplicación de calor (30°C) a los 300 minutos, para la muestra y para la bandeja**

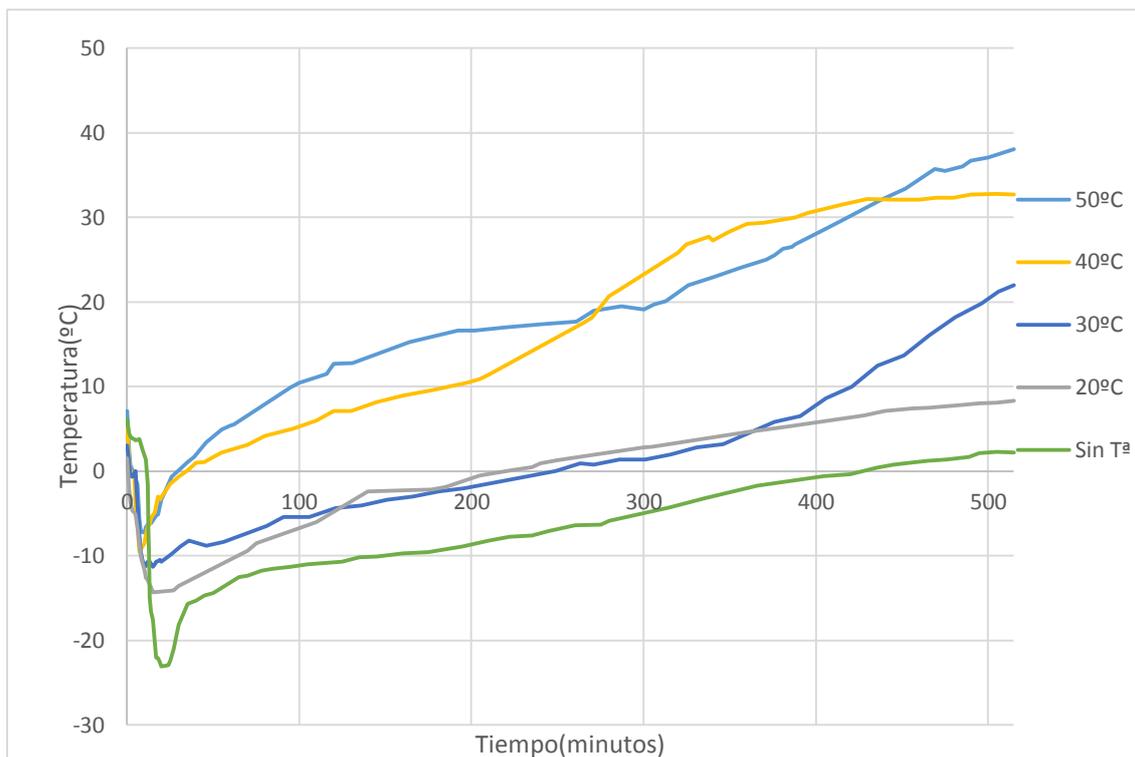
Por este motivo se programó una nueva experiencia aplicando calor desde el principio del proceso (Fig. 6). En este caso, no llega a identificarse el primer cambio de pendiente, pero se ve claramente el cambio de pendiente entre 300 y 400 min. Esto estaría indicando un solapamiento de la sublimación con la evaporación desde el principio del proceso, y la completa desaparición del hielo sobre 350 min. La humedad de la muestra obtenida en este caso fue de 43,74 g agua/100 g de muestra (0,77 g agua/g producto seco), significativamente menor que en los dos casos anteriores. En vista de estos resultados, lo más conveniente para acortar el tiempo de proceso es aplicar calor desde el principio. Con ello se acorta la duración del secado primario.



**Figura 6. Curvas temperatura-tiempo durante el secado a vacío con aplicación de calor (30°C) a los 0 minutos, para la muestra y para la bandeja**

Seguidamente se trató de conocer en qué medida la variación de la temperatura de bandeja afectaba al secado de las muestras. Para ello se analizó la humedad de muestras obtenidas aplicando, además, 20, 40 y 50 °C a las bandejas desde el principio del proceso.

La humedad de las distintas muestras obtenidas aparece en la Tabla 1. Como se aprecia en la tabla, un aumento en la temperatura de bandeja se corresponde con una disminución en la humedad de la muestra. Sin embargo, la evolución de la temperatura de la muestra al aplicar 50 °C resultó algo anómalo comparada con los de 30 y 40 °C (Fig. 7), lo que podría estar relacionado con un cierto colapso de la estructura de la muestra, al estar próximos a la Tg del pomelo (Fabra et al., 2008), que afectara al contacto de la sonda con la muestra. Por este motivo, el estudio de cinética se hizo a 30 y 40 °C.



**Figura 7. Evolución de la temperatura del producto a distintas temperaturas durante 515 min.**

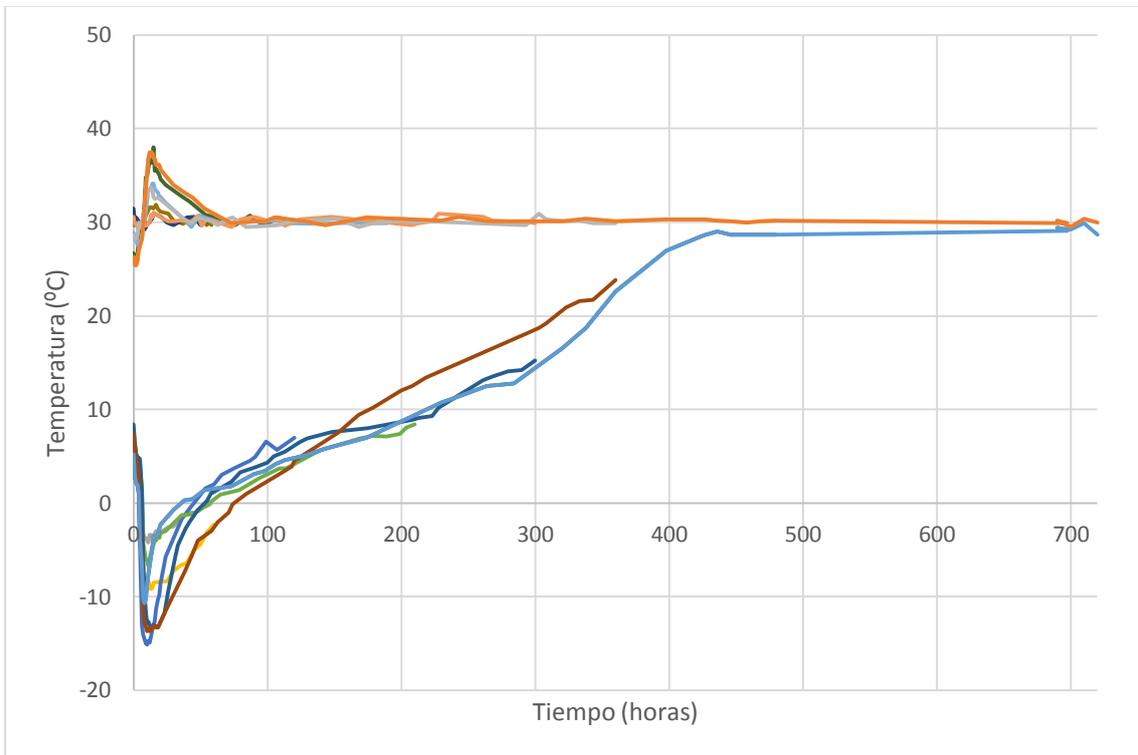
**Tabla 1. Influencia de la temperatura sobre la humedad para 515 minutos**

Temperatura (°C)	Humedad (%)	
	g agua/100 g muestra	g agua/100 g muestra seca
-	56,54	130,10
20	51,37	105,63
30	43,74	77,75
40	29,23	41,30
50	19,85	24,77

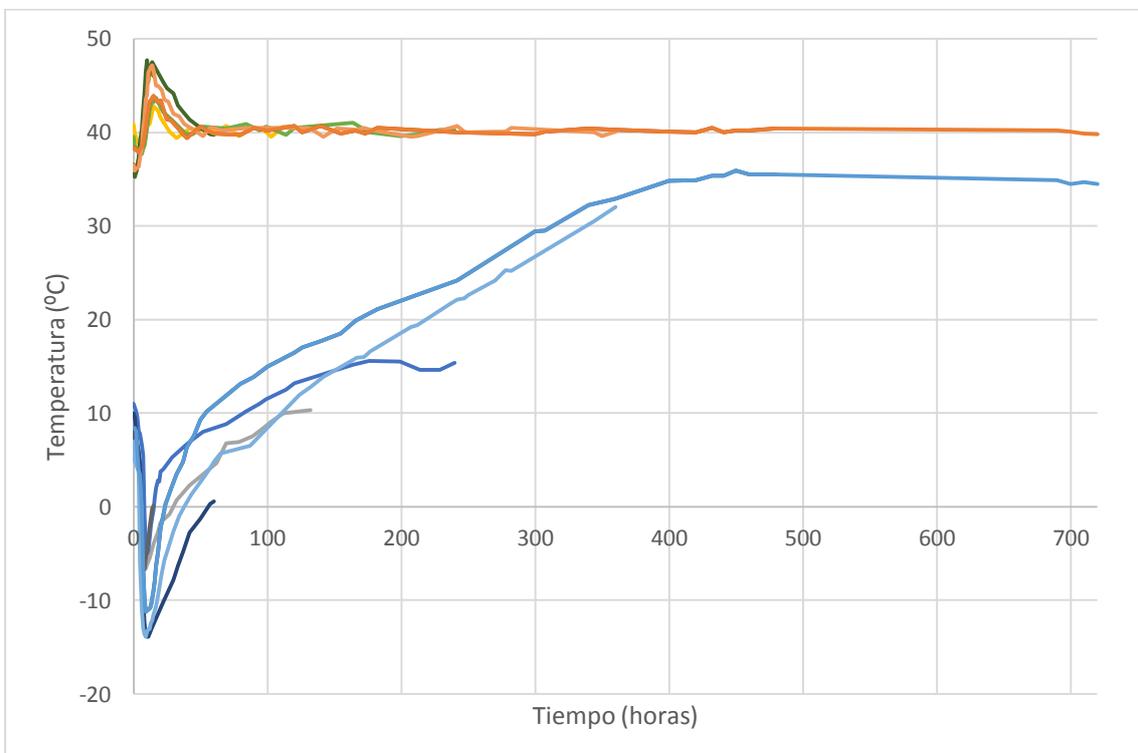
#### 4.2 Cinética de secado

Para el estudio de la cinética de secado se obtuvieron datos de humedad de las muestras a diferentes tiempos de secado. Teniendo en cuenta los resultados del apartado anterior, el estudio de cinética se hizo aplicando calor a las bandejas desde el principio y las temperaturas de bandeja consideradas fueron 30 y 40°C, durante un tiempo máximo de 12 h. De todas las experiencias realizadas se registraron también las curvas temperatura-tiempo (Fig. 8 y 9). Como puede observarse, la variación de la temperatura tanto de la bandeja como del producto sigue, en todos los casos, la misma tendencia, lo que asegura la reproducibilidad de las experiencias. La temperatura de la muestra asciende y, si el producto permanece el tiempo suficiente en el equipo, llega a igualarse con la bandeja. Tanto a 30°C como a 40°C, esto ocurre alrededor de los

400 minutos. En estos casos, el cambio de pendiente correspondiente al final del secado primario, cuando empieza a predominar el secundario, ocurre entre 200 y 250 min a 30 °C y se identifica peor a 40 °C.



**Figura 8. Evolución temperatura del producto en el estudio de cinética a 30°C**



**Figura 9. Evolución temperatura del producto en el estudio de cinética a 40°C**

La variación de la humedad de las muestras con el tiempo se muestra en la Fig. 12. Con estos datos se ajustó el modelo de Page (Benlloch et al., 2013, Ec. 2). El ajuste de este modelo requiere el cálculo de la relación de humedad  $M_r$ , que es una fuerza impulsora para la pérdida de agua, basada en la relación entre el agua que le queda a la muestra por perder en cada momento y toda el agua que ha de perder durante el secado. Para el cálculo de  $M_r$  hay que fijar una humedad final del proceso, que en este caso se ha considerado de 2 g agua/100 g de producto. El ajuste del modelo se ha hecho por regresión no lineal utilizando el programa Statgraphics 5.1.

$$M_r = \exp(-kt^n) \quad (2)$$

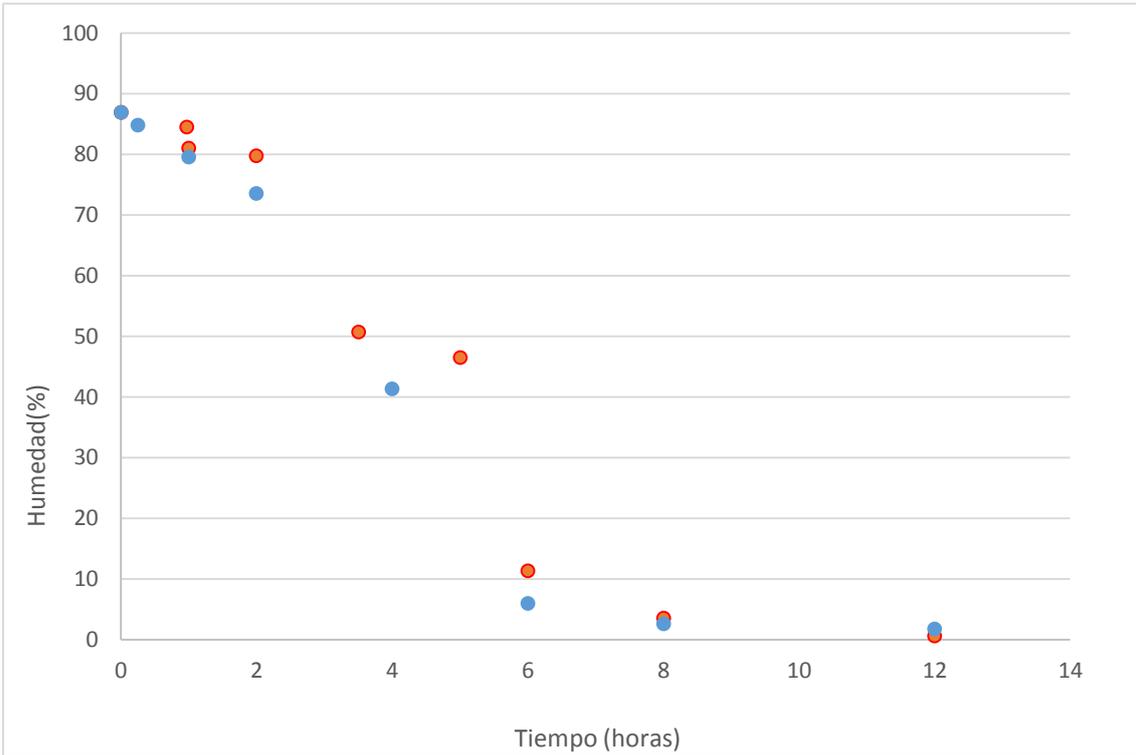
donde  $M_r = (M_t - M_e) / (M_o - M_e)$ , siendo  $M_t$  la fracción másica de agua a cada tiempo,  $M_e$  la fracción másica de agua al final del proceso de secado ( $=0.02$ ),  $M_o$  la fracción másica de agua antes del proceso de secado ( $=0,8687$ ) y  $t$  el tiempo de secado (h).

Los parámetros obtenidos del ajuste del modelo y la significación estadística del mismo se muestran en la Tabla 2. El buen ajuste del modelo a los datos experimentales se confirma por los altos valores del coeficiente de correlación y los bajos valores del error estándar de la estima. Según Benlloch et al., 2013, el valor de  $n$  está relacionado con la resistencia física que pueda ofrecer alguna parte del producto. En este caso, esta resistencia es la que ofrece la capa seca del propio producto, que es la misma a las dos temperaturas ensayadas. Por su parte, el valor de  $k$  se relaciona con la velocidad del proceso de secado. Como puede observarse, este valor es mayor a 40 que a 30 °C, lo que indica la efectividad del aumento de la temperatura de las bandejas.

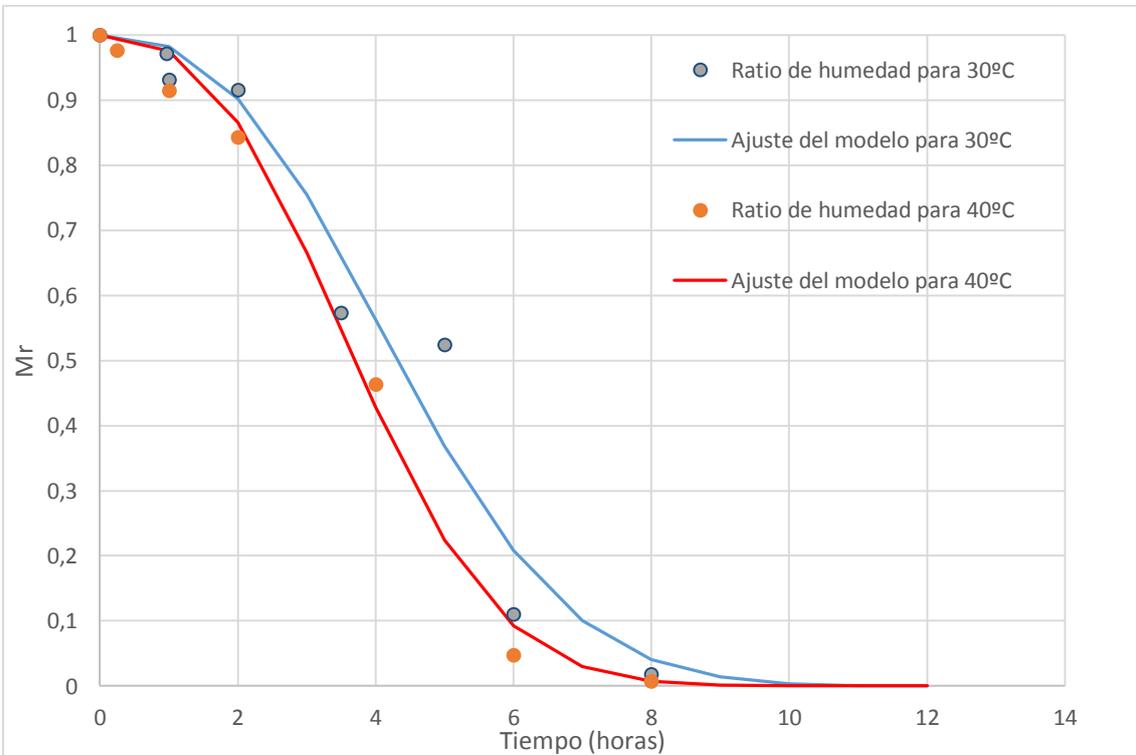
**Tabla 2. Ajuste del modelo de Page. Valor de los parámetros  $k$  y  $n$**

T (°C)	$k \pm EE$	$n \pm EE$	$R^2$ ajustado	EE ajuste
30	0,019 ± 0,011	2,5 ± 0,3	0,952	0,0867
40	0,025 ± 0,008	2,55 ± 0,16	0,994	0,0368

EE: error estándar;  $R^2$ : coeficiente de correlación



**Figura 10.** Evolución de la humedad (g agua/100 g producto) frente al tiempo (h) en los estudios de cinética. Rojo 30 °C; azul 40 °C.



**Figura 11.** Ajuste del modelo de Page a la variación de la relación de humedad  $M_r$  (ver texto) con el tiempo de secado

### **4.3 Mejora del rendimiento económico del proceso**

Es evidente que con la aplicación de calor se reduce el tiempo del proceso, lo que debe traducirse en un menor coste para elaborar el producto. Para conocer en nuestras experiencias como ha sido de notoria esa mejora económica es necesario calcular el consumo del liofilizador. Las características técnicas del liofilizador LyoQuest-55 de Tesltar son: suministro de red de 230 V, 50 Hz de frecuencia, potencia de 1,1 kW y consumo de 8 amperios; las de la bomba de vacío Telstar 2G6: potencia de 0,25 kW, velocidad del motor de 1450 rpm y caudal de aspiración de 6 m<sup>3</sup>/h.

El coste del kW, a 25/6/2015, en la tarifa de la empresa Iberdrola España, es de 0,126 €/h. Suponiendo que la potencia y consumo energético son constantes en todas las etapas del proceso, el coste por hora para este liofilizador con su bomba es de 0,17 €/h.

Según el estudio de cinética realizado a 30 y 40 °C (Tabla 2), el tiempo al que se obtendría una muestra con un 3% de humedad, por ejemplo, valor de humedad comercial para un producto liofilizado, sería de 8,9 h y 7,6 h, respectivamente. El correspondiente coste de la etapa de secado sería 1,513 y 1,290 €, lo que supone una reducción del 14,7 % del coste.

En principio, esta diferencia económica solo es aplicable a un proceso realizado en las condiciones del estudio de cinética. Si la cantidad de muestra procesada fuera mayor, los tiempos de proceso cambian y podría no ser extrapolable.



## **5. CONCLUSIONES**



## **5 .CONCLUSIONES**

El registro de la evolución de la temperatura del producto durante el secado por liofilización permite identificar las etapas de secado primario y secundario, que muchas veces se solapan. En las condiciones de este estudio se ha visto que calentar las bandejas del liofilizador sobre las que se coloca la muestra desde el principio del proceso A 40 °C, disminuye tiempo de secado en un 14,7 % con respecto a 30°C y, por tanto, también el coste del proceso. El límite de temperatura de calefacción de las bandejas está relacionado con el colapso de la estructura de la muestra, en este caso alrededor de 50 °C.



## **6. BIBLIOGRAFÍA**



## **6. Bibliografía**

- 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.
- Armijo, J., Cesario Condorhuaman, C., & Benigno Hilario, R. (2008). Estudio experimental del ciclo de liofilización de productos orgánicos naturales. *Per. Quím. Ing. Quím. Vol.11 N°2*, 23-28.
- 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.
- Benlloch-Tinoco, M., Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Camacho, M.M. (2013). Combined drying technologies for high-quality kiwifruit powder production. *Food Bioprocess Technol*, 6 , 3544-3553.
- Bermejo, M. V. (1999). *Seminario de liofilización*. Valencia, España: Universidad De Valencia.
- Bolufer, P. (2008). Freeze drying. *Alimentaria*, 392, 118-120.
- Fabra, M. J., Talens, P., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. (2009). Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering* ,93, 52-58.
- Flosdor, E. W., Boerner, F., Lukens, M., & Ambler, T. (1940). *Cryochem preserved complement of guinea pig serum*. Path.: Am. J.
- Flosdorf, E. W., & Kimball, A. C. (1939). *Studies with h. Pertussis: Maintenance of cultures in phase I*. United States: Department of Bacteriology, University of Pennsylvania Medical school.
- Flosdorf, E. W., & Mudd, S. (1935). Procedure and apparatus for preservation in "lyophile" from of serum and other biological substances. *Journal of Immunology*, 29, 389-425.
- Flosdorf, E. W., & Mudd, S. (1938). An improved and apparatus for preservation of sera, microorganisms and other substances the cryochem process. *Journal of Immunology*, 34, 469-490.
- Fsiete. (Junio de 2015). *Fsiete*. Obtenido de <http://fsiete.blogspot.com.es/2013/07/tiempo-de-coccion-de-la-paella-efecto.html>
- Heldman, D. R., & Hartel, R. (1997). *Principles of food processing*. New York, USA: Chapman Hall.
- Lopez-Quiroga, E., T. Antelo, L., & Antonio A., A. (2012). Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. *Journal of Food Engineering* 111, 655-666.
- Martínez-Navarrete, N., Fito, P., Andrés, A., & Chiralt, A. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Valenca, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Orrego, C. (2003). *Procesamiento de alimentos*. Manizales, Colombia: Editorial Universidad Nacional de Colombia.
- Orrego, C. (2008). *Congelación y liofilización de alimentos*. Manizales, Colombia: Editorial Universidad Nacional de Colombia.

- Parada, R. L. (2010). *Adición de maltodextrina o goma arábica a pulpa de fresa para la obtención de polvos liofilizados estables durante el almacenamiento*. Cholula, Puebla, México: Universidad de las Américas Puebla.
- Pikal, M., & Shah, S. (1990). The collapse temperature in freeze-drying: dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy state. *Journal of Pharmacy*, 62, 165-186.
- Ramirez, N. J. (2006). *Liofilización de alimentos*. Cali, Colombia: ReCiTeLA.
- Tang, X., & Pikal, M. J. (2004). Design of freeze-drying processes of pharmaceuticals: practical advice. *Pharmaceutical Research*, 21(2), 191-198.