



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN DE PECHUGA DE POLLO MEDIANTE TERMOGRAFÍA INFRARROJA

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

ALUMNO: Juan Ángel Tomás Egea

TUTOR ACADEMICO: Pedro J. Fito Suñer

COTUTORA: Marta Castro Giráldez

Curso Académico: 2016/2017
Valencia, 3 de Julio de 2017

DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN DE PECHUGA DE POLLO MEDIANTE TERMOGRAFÍA INFRARROJA

J.A. Tomás-Egea¹, M. Castro-Giráldez¹, P.J. Fito¹

RESUMEN

La carne de pollo se ha convertido en uno de los tipos de carne más vendidos debido al bajo precio y un elevado valor nutricional. La aplicación de la técnica de liofilización a un producto cárnico permite conservarlo a temperatura ambiente sin peligro microbiológico, facilitar su transporte y almacenamiento, con la menor pérdida nutricional y organoléptica posible. Esta técnica de deshidratación consiste en sublimar el agua del producto previamente congelado mediante una bajada de presión. Este trabajo pretende modelizar mediante la aplicación de termodinámica irreversible y termografía infrarroja el proceso de liofilización. Para llevar a cabo este trabajo se liofilizaron cilindros de pollo y durante la operación se tomaron medidas de temperatura mediante la cámara de infrarrojos Optris PI 160 y sondas térmicas tipo K, conectadas al equipo de adquisición de datos Agilent 34972. A la muestra fresca y liofilizada se le determinó la masa, el volumen, la humedad y la a_w , y la congelada y liofilizada la densidad. Los resultados han permitido obtener un modelo termodinámico que acopla el avance del frente de sublimación con los flujos de calor, las expansiones mecánicas y los fenómenos de desorción. Obteniéndose un coeficiente fenomenológico que describe los distintos mecanismos involucrados en el proceso. Al mismo tiempo, las medidas de infrarrojo lejano permitieron correlacionar la emisividad del cuerpo con la evolución de los estados del agua, tanto de primer como de segundo orden. Concluyendo que la utilización de técnicas infrarrojas permite monitorizar los procesos de sublimación, determinando la evolución más adecuada del frente de sublimación. Además, el modelo termodinámico presentado permite la cuantificación de los fenómenos presentes en la sublimación y la predicción del proceso completo de deshidratación.

Palabras clave: liofilización, termografía infrarroja, modelo termodinámico, pollo.

ABSTRACT

Chicken meat has become one of the most sold types of meat due to his low price and high nutritional value. The application of freeze-drying to meat products allows storage at room temperature without microbiological hazard, easy transport and storage with the minimal nutritional and organoleptic loss. This technique of dehydration consists in sublimating the water of the product,

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

previously frozen, by a pressure drop. This work aims to model the process of lyophilization by the application of irreversible thermodynamics and infrared thermography. To perform this work, cylinders of chicken were lyophilized and during operation, temperature measurements were taken using the infrared camera Optris PI 160 and thermocouples K type, connected to the acquisition equipment Agilent data 34972. In fresh and lyophilized sample was determined mass, volume, moisture and a_w , and density in frozen and lyophilized. The results have allowed to obtain a thermodynamic model that couples the advance of the sublimation front with the heat flows, the mechanical expansions and the desorption phenomena. Obtaining a phenomenological coefficient that describes the different mechanisms involved in the process. At the same time, the far infrared measurements allowed to correlate the emissivity of the sample with the evolution of the water states, first and second order. Concluding that the use of infrared techniques permit monitoring the processes of sublimation, determining the most appropriate evolution of the sublimation front. In addition, the presented thermodynamic model allows the quantification of the phenomena present in the sublimation and the prediction of the complete dehydration process.

Keywords: freeze-drying, thermodynamic model, infrared thermography, poultry.

RESUM

La carn de pollastre s'ha convertit en un dels tipus de carn més venuts a causa del baix preu i un elevat valor nutricional. L'aplicació de la tècnica de liofilització a un producte càrnic permet conservar-ho a temperatura ambient sense perill microbiològic, facilitar el seu transport i emmagatzematge, amb la menor pèrdua nutricional i organolèptica possible. Aquesta tècnica de deshidratació consisteix en sublimar l'aigua del producte prèviament congelat mitjançant una baixada de pressió. Aquest treball pretén modelitzar mitjançant l'aplicació de termodinàmica irreversible i termografia infraroja el procés de liofilització. Per dur a terme aquest treball es liofilitzaren cilindres de pollastre i durant l'operació es van prendre mesures de temperatura mitjançant la càmera d'infrarojos Optris PI 160 i sondes tèrmiques tipus K, connectades a l'equip d'adquisició de dades Agilent 34972. A la mostra fresca i liofilitzada se li va determinar la massa, el volum, la humitat i la a_w , i a la congelada i la densitat. Els resultats han permès obtenir un model termodinàmic que junta l'avanç del front de sublimació amb els fluxos de calor, les expansions mecàniques i els fenòmens de desorció. Obtenint-se un coeficient fenomenològic que descriu els diferents mecanismes involucrats en el procés. Alhora, les mesures d'infraroig llunyà van permetre correlacionar l'emissivitat del cos amb l'evolució dels estats de l'aigua. Concloent que la utilització de tècniques infraroges permet monitoritzar els processos de sublimació, determinant l'evolució més adequada del front de sublimació. A més, el model termodinàmic presentat permet la quantificació dels fenòmens presents en la sublimació i la predicció del procés complet de deshidratació.

Paraules clau: Liofilització, model termodinàmic, termografia infraroja.

INTRODUCCIÓN

Carne de pollo

En las últimas décadas, el consumo total de carne de ave, especialmente de pollo y en menor medida de pavo, se ha incrementado considerablemente y se espera que en los próximos años sea el tipo de carne más consumido en el mundo. Se estima que, en 2020, la producción mundial de pollo alcance los 122,5 millones de toneladas. Las dos principales razones del éxito de la carne de pollo son el bajo precio y su elevado valor nutricional comparado con carnes como la de vacuno o porcino (Traffano-Schiffo et al., 2017). Razones que son avaladas con estudios como los que presenta la Organización Mundial de la salud, advirtiendo los peligros de un consumo excesivo de carne roja y derivados (Bouvard et al., 2015).

En cuanto a la composición de la carne, el agua es el principal componente del músculo, tomando un valor de 65-80 % en músculo post-mortem. La mayor parte de este agua se encuentra en el espacio intra-miofibrilar y el resto está localizado en el exterior de la red miofibrilar (Pearce et al., 2011). Teniendo en cuenta el alto contenido de agua que presenta este producto, 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., 2013).

La carne de pollo está compuesta por tejido muscular y conectivo. El músculo esquelético está formado por fascículos constituidos de fibras musculares, que son células filamentosas largas y sin ramificar, rodeadas por una membrana plasmática (sarcolema), situada debajo de una capa de tejido conectivo denominada endomisio (Ponce-Alquicira, 2006). Los fascículos musculares están unidos por el perimisio (tejido conectivo). Por último, se encuentra el epimisio, que es la capa de tejido conectivo que recubre el conjunto de fascículos. Hay que tener en cuenta la estructura filamentososa de este producto en la modelización del proceso de liofilización.

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. Aunque es una técnica que utilizaban los Incas en el año 200 a.C. aprovechando las bajas temperaturas nocturnas, combinadas con el calor del sol y las bajas presiones de los andes, el proceso industrial no se desarrolló hasta la Segunda Guerra Mundial con el fin de conservar mejor el plasma sanguíneo y la penicilina (Taylor et al., 2006).

El proceso de liofilización puede describirse en tres fases (Ramšak et al., 2017): primero se congela el producto por debajo de su punto eutéctico, que es la temperatura máxima a la cual se produce la cristalización de solvente y soluto; después, se produce la eliminación del aire y otros vapores no condensables de la cámara seca para generar presión de vacío; y, por último,

se lleva a cabo en el producto la eliminación del agua del producto al haber disminuido la presión y aumentar su temperatura por la diferencia entre la muestra ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el entorno (normalmente temperatura ambiente). Cuando se dan estas condiciones, el agua del alimento se mueve por debajo del punto triple ($0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $611,73\text{ Pa}$) (Figura 1), por tanto, pasa de fase sólida a fase gaseosa. Esta etapa puede acelerarse mediante la aplicación de calor siempre que lo permitan las propiedades del alimento a conservar. Además, la última etapa de la liofilización, la deshidratación, se produce en dos etapas:

- Sublimación del hielo: si se dan las condiciones de temperatura y presión, en esta etapa se produce la sublimación del hielo. La cantidad de agua eliminada en esta etapa dependerá de la cantidad de agua congelable del alimento.
- Desorción del agua adsorbida: La eliminación del agua en esta etapa es causada por los flujos de vapor procedente de la sublimación, que producen un efecto mecánico de arrastre de las moléculas de agua adsorbidas en estado líquido. En este periodo la humedad puede alcanzar valores inferiores a la humedad de la capa monomolecular.

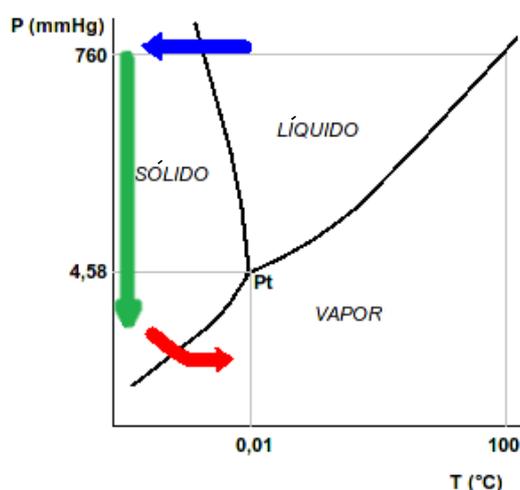


FIGURA 1. Diagrama de estados del agua. La flecha azul indica el proceso de congelación, la flecha verde la bajada de presión y la flecha roja el de sublimación.

El equipo encargado de reproducir este fenómeno es el liofilizador, que consta de una cámara de seca, donde se coloca el producto a liofilizar, un condensador con circuito de refrigeración que comunica con la cámara seca, donde se realiza la sublimación inversa del vapor que se va produciendo y una bomba de vacío que extrae el aire de la cámara seca para producir el vacío.

El producto liofilizado, aunque ha sido deshidratado, no ha sufrido una aplicación de calor que en otros procesos de secado puede provocar la destrucción de compuestos termolábiles como las vitaminas, desnaturalización de proteínas o generación de reacciones de Maillard y, al pasar directamente del estado sólido al gaseoso para eliminar el agua, el

alimento no ve reducido su volumen; por tanto, la liofilización tiene como resultado un producto con una actividad del agua muy baja, reduciendo las pérdidas de calidad debidas al deterioro del alimento por las reacciones químicas y/o reacciones enzimáticas, conservando el aroma, sabor, color y textura y con una pérdida nutricional mínima (Prosapio and Norton, 2017). A pesar de estas ventajas de conservación frente a otras operaciones de secado, es una técnica que necesita una alta inversión en equipos, un elevado gasto energético y un tiempo de proceso elevado, lo que por el momento limita su aplicación comercial a productos de alto valor añadido (Ramšak et al., 2017).

Las propiedades del producto final dependerán en gran medida del tipo de congelación utilizado para preparar la muestra. Una congelación lenta conlleva la formación de grandes cristales de hielo en el alimento que pueden provocar una rotura de las membranas celulares, por lo que suele ser interesante una congelación rápida que forme cristales pequeños y homogéneos a lo largo de la muestra.

Infrarrojos

En el espectro de infrarrojos (1 a 400 THz), las interacciones del flujo de fotones se producen con el electrón del orbital (electrón de valencia), que acumula la mayor parte de energía del átomo, por tanto, cualquier excitación de ese electrón aumenta la energía interna del átomo. Toda excitación de estos electrones provoca una posterior relajación, la cual genera la emisión de un fotón a un nivel de energía equivalente al del electrón de valencia emisor. Basándose en este principio, es posible desarrollar sistemas que reciban la emisión de esos fotones para estimar la energía interna del cuerpo emisor (Traffano-Schiffo, 2017).

La termografía infrarroja es una técnica que permite predecir la temperatura a lo largo de una superficie mediante la recepción del flujo de fotones que emite el cuerpo. Estos fotones son absorbidos por los orbitales de unas piezas de carbono situadas sobre un pirosensor, cambiando su conductividad eléctrica y convirtiéndose así en una variación fácilmente transformable a la energía recibida (Traffano-Schiffo, 2017). Sin embargo, la energía medida por el pirosensor no proviene toda del cuerpo que se está midiendo, ya que sufre interferencias por fenómenos de reflexión de la muestra, por ende, la energía medida hay que corregirla con la propiedad denominada emisividad (ϵ), que consiste en la relación entre la energía emitida por el cuerpo y la que emitiría si no sufriera fenómenos de reflexión. La cantidad de energía fotónica medida por el sensor depende de la temperatura del cuerpo y su emisividad, el cálculo de esta energía fue desarrollado empíricamente por Stefan-Boltzman en 1884, pero hasta que en 1905 Planck no explicó físicamente esta energía teniendo en cuenta las propiedades de los fotones y los orbitales, no se convirtió en ecuación física, desarrollándose hasta la ecuación final que incluye la emisividad (Ecuación 1).

$$E = \varepsilon\sigma T^4 \quad (1)$$

Donde: E = flujo de energía recibido por la cámara de infrarrojos ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); ε = emisividad del cuerpo (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67\cdot 10^{-8} \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); T = temperatura (K).

Por tanto, la posibilidad de monitorizar el proceso mediante la tecnología infrarroja nos brinda la capacidad de elaborar modelos cinéticos de secado de carne, gracias a la posibilidad de medir la distribución de temperaturas a lo largo de una superficie en un corto periodo de tiempo (Vadivambal y Jayas, 2011).

El objetivo de este trabajo de investigación es el desarrollo de un modelo termodinámico del proceso de liofilización de carne de pollo mediante la termografía infrarroja.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima y muestreo

Para el trabajo experimental se utilizaron muestras de pollo (*Pectoralis major*). Mediante la ayuda de un sacabocados se obtuvieron cilindros de 2 cm de diámetro y 2 cm de altura. El corte de los cilindros por parte del sacabocados se efectuó en perpendicular a las fibras.

Caracterización de las muestras

Con el objetivo de caracterizar las muestras, se realizaron distintas determinaciones antes y después de la operación de liofilización: masa, actividad de agua, humedad y volumen. Además, se determinó la densidad del producto congelado y liofilizado.

Se utilizaron 2 cilindros para cada liofilización, realizándose esta operación por triplicado. Las dos muestras se congelaron a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un congelador de circulación forzada ACR (Dycometal, España) externo al liofilizador. Posteriormente se realizó la operación de liofilización en un liofilizador Lioalfa-6 de Telstar, Alemania. Durante la operación de liofilización se controló la temperatura de la superficie de uno de los dos cilindros de pollo, así como del material de referencia y el ambiente mediante termopares tipo K. Además, se introdujo la cámara termográfica en el interior del liofilizador y se realizó una grabación en continuo del proceso.

Medidas físico-químicas

La masa de las muestras se determinó mediante una balanza Mettler Toledo AB304-S, con una precisión de $\pm 0,001$. La humedad de la muestra se adquirió siguiendo la normativa ISO 1442 (1997) para productos cárnicos, secando las muestras a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, a presión atmosférica durante 48 horas hasta llegar a una masa constante. La actividad de agua se determinó con un

higrómetro de punto de rocío Aqualab®, series 3 TE, con una precisión de $\pm 0,003$. El volumen se determinó mediante análisis de imagen usando Adobe® Photoshop® CS6 software. La densidad de la pechuga de pollo congelada y liofilizada se determinó por el método del picnómetro. Todas las medidas se realizaron por triplicado.

Operación de liofilización

Dentro de la cámara seca del liofilizador se colocaron dos muestras encima de un soporte (Figura 2) y separadas por 1,5 cm, distancia máxima para que ambas muestras estén dentro del plano de la cámara termográfica, con una mínima interferencia entre las muestras sobre los flujos de vapor generados durante la operación.

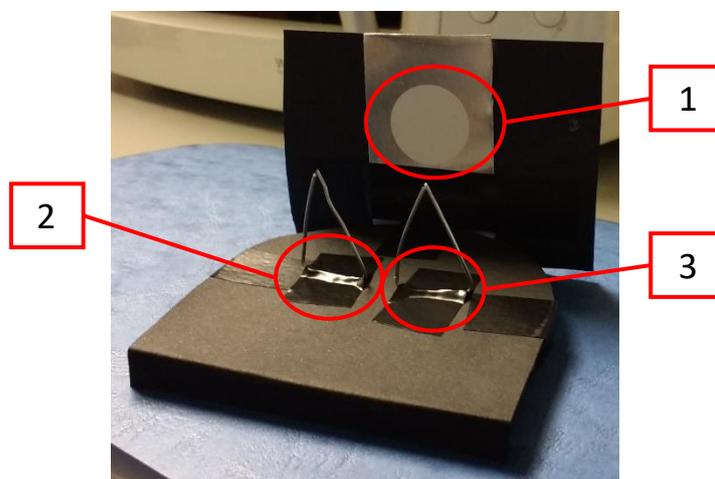


FIGURA 2. Montaje de la zona a enfocar con la cámara termográfica. 1: Material de referencia de emisividad conocida; 2: Soporte de la muestra monitorizada por infrarrojos; 3: Soporte de la muestra monitorizada con termopar.

La cámara termográfica se situó también en el interior de la cámara seca, a 15 cm de las muestras, en un ángulo de 0° y enfocando hacia la cara plana de las muestras cilíndricas (Figura 3). En el mismo soporte sobre el que se sitúan las muestras, y entre ellas, se colocó un material de referencia de emisividad conocida ($\epsilon = 0,95$) (Optris GmbH, Berlín, Alemania) (Figura 2).



FIGURA 3. Cámara termográfica enfocando a las muestras.

El control de las temperaturas durante el proceso de liofilización del material de referencia de emisividad conocida y la muestra se realizó con tres termopares tipo K, todos ellos conectados al multiplexor de Agilent 34901A (Agilent Technologies, Malasia); para el registro automático de esas medidas se usó el equipo de adquisición de datos de Agilent 34972A (Agilent Technologies, Malasia), conectado a un ordenador con los software Agilent Connection Expert y Agilent BenchLink Data Logger 3 (Agilent Technologies, Malasia). El control de la evolución de la presión del interior del liofilizador durante el proceso se llevó a cabo con el propio sensor de presión acoplado al liofilizador.

El liofilizador utilizado para el experimental fue el Lioalfa-6 de Telstar, Alemania (figura 4). Con una presión de trabajo, una vez se ha estabilizado, de 35 a 50 Pa y con el circuito de refrigeración a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todos los cables y sensores necesarios para la toma de datos fueron introducidos en la cámara seca sustituyendo el tapón original del liofilizador por uno de caucho, previamente perforado para adaptarse a las dimensiones del liofilizador, y sellado todo con silicona para lograr la hermeticidad y el vacío necesario (figura 4).

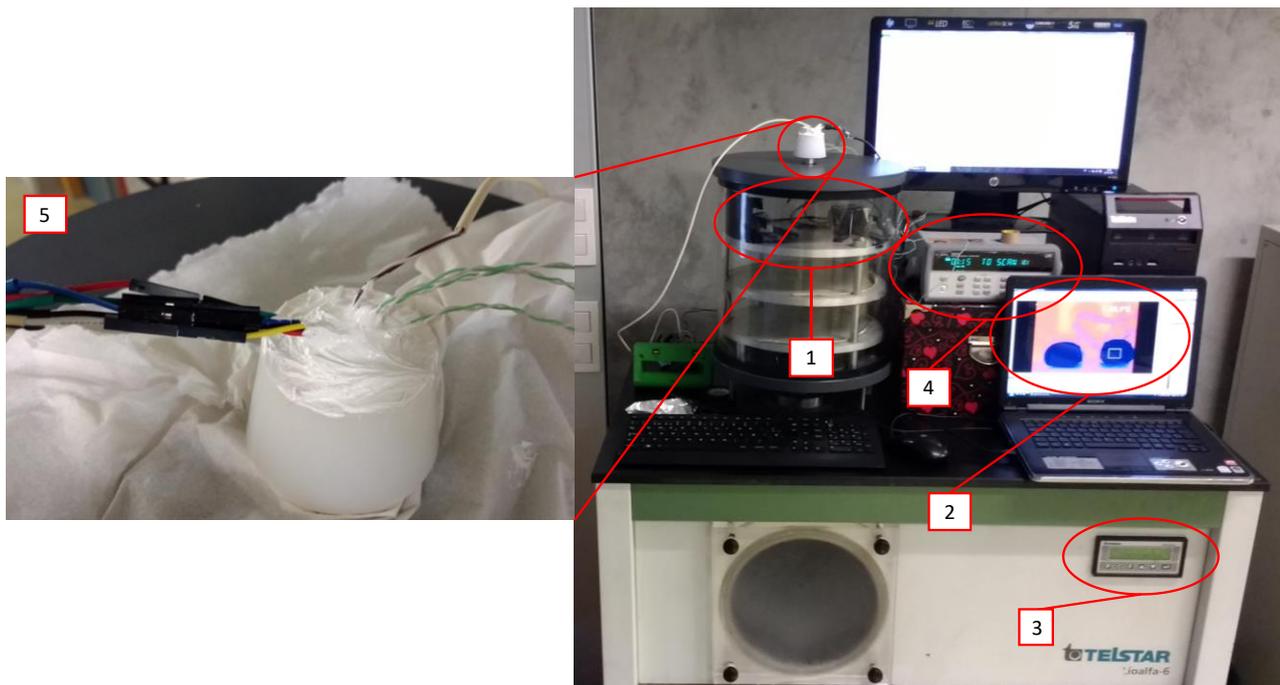


FIGURA 4. Liofilizador con el montaje del experimental. 1: A la izquierda el soporte con la muestra, a la derecha la cámara termográfica; 2: Software de análisis de la cámara de infrarrojos; 3: Control de presión; 4: Data logger con los termopares tipo K dentro del liofilizador; 5: Tapón de caucho con los cables siliconados para lograr vacío (ampliación en la figura de la izquierda).

Medida de infrarrojos

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).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de monitorización de los procesos de deshidratación de los cilindros de pollo mediante la espectrometría infrarroja requiere de la realización de una corrección previa mediante el modelo de Stefan-Boltzman, que permita segregar la energía incidente sobre la superficie analizada y obtener la emisividad del cuerpo medido.

A partir de la ecuación 2, con las temperaturas recogidas, se puede calcular la energía recibida por la cámara.

$$E_T = \varepsilon_{cam} \sigma T_{cam}^4 \quad (2)$$

Donde: E_T = energía detectada por el pirosensor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); ε_{cam} = emisividad marcada en el software (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67\cdot 10^{-8} \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); T_{cam} = temperatura respuesta que el software de la cámara muestra (K).

Sin embargo, hay dos fenómenos a tener en cuenta en la transformación de la energía que llega al pirosensor a la temperatura superficial del cuerpo. En primer lugar, el fluido situado entre el pirosensor y la muestra emisora (en este caso el aire) puede no ser totalmente transmisor, induciendo un error por defecto a la energía recibida. En segundo lugar, la energía del entorno produce una sobreestimación de la energía que emite la superficie de la muestra, añadiendo un error por exceso sobre la temperatura medida. Por tanto, es necesario incluir estos fenómenos en la ecuación como ya desarrolló Traffano-Schiffo et al., 2014, mostrado en la ecuación 3.

$$E_T = F \varepsilon_m \sigma T_m^4 + (1 - \varepsilon_e) \sigma T_e^4 - (1 - \tau_{air}) F \varepsilon_m \sigma T_m^4 \quad (3)$$

Donde: E_T = energía detectada por el pirosensor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); F = factor geométrico; ε = emisividad (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67\cdot 10^{-8} \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$); T = temperatura (K); τ = transmitancia. Siendo los subíndices: m = muestra; e = entorno; air = aire. El primer término representa el flujo de energía emitido por la muestra, el segundo es el flujo de energía reflejado por el entorno y el tercer término indica el flujo de energía absorbido por el aire. El factor geométrico es 1, ya que el ángulo de disposición de la cámara lo permite (0°). El tercer término se considera despreciable debido a la corta distancia entre la muestra y el pirosensor (15 cm).

Para saber la temperatura real que está emitiendo la superficie del cuerpo que se está estudiando, a partir de las temperaturas recogidas por la cámara termográfica, es necesario conocer la emisividad de la muestra. Para ello es necesaria una superficie de emisividad conocida y termopares monitorizando la temperatura de la superficie de referencia y la superficie de la muestra.

Comparando la temperatura de la superficie de referencia recogida con el termopar y la cámara (corregida con su emisividad conocida, $\varepsilon = 0,95$) es posible calcular la energía que está sobreestimando por reflexión del entorno (Ecuación 4). Una vez conocida esta energía, con los datos de temperatura recogidos con el termopar y la cámara es posible calcular la emisividad de la muestra.

$$E_T^{ref} = \varepsilon_{ref} \cdot \sigma \cdot T_{ref}^4 + E_{ent} \quad (4)$$

Donde: E_T^{ref} = energía emitida por el material de referencia ($W \cdot m^{-2}$); ε_{ref} = emisividad de referencia (0,95) (-); σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$); T_{ref} = temperatura de la superficie de referencia registrada con el termopar (K); E_{ent} = Energía emitida por el entorno ($W \cdot m^{-2}$).

La emisividad muestra la capacidad de la muestra de absorber energía radiante (un cuerpo negro tiene una emisividad de 1), por tanto, su valor varía en función de la energía emitida por el cuerpo, encontrándose tres tramos claramente diferenciados como se puede ver en la figura 5.

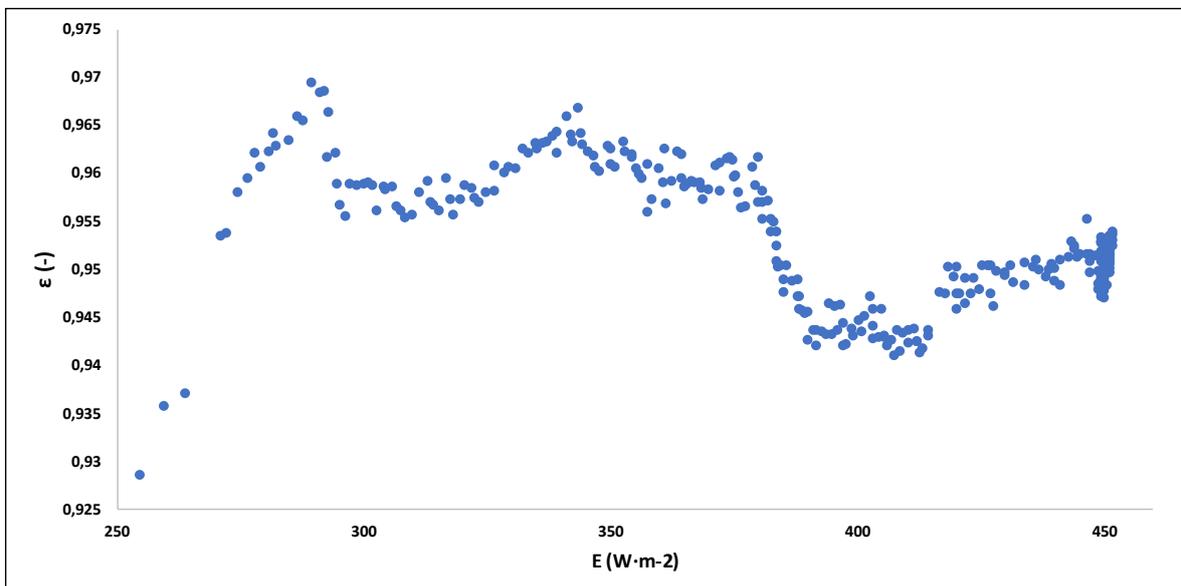


FIGURA 5. Relación de la emisividad de la muestra con la energía emitida por la misma.

La emisividad del primer tramo (250 a 290 $W \cdot m^{-2}$) queda representada por una ecuación obtenida empíricamente mediante una línea de tendencia polinómica, mientras que el segundo tramo (290 a 380 $W \cdot m^{-2}$) se mantiene estable en 0,96 de emisividad y el tercer tramo (380 a 460 $W \cdot m^{-2}$) en 0,95.

Una vez calculada la energía reflejada y la emisividad de la muestra en cada punto del proceso, mediante la ecuación 3, es posible conocer la evolución de la temperatura real durante el tiempo del proceso en función de la distancia al centro de la muestra (Figura 6). La longitud del perfil se estimó mediante el Adobe® Photoshop® CS6, transformándola de píxeles a metros, calculando un radio (r) de la pieza de 0,0095 m (horizontal).

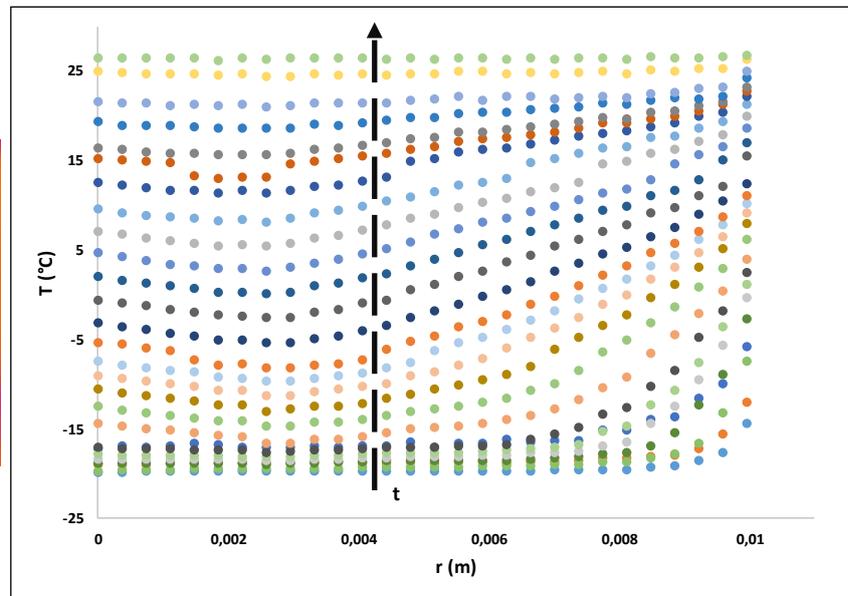
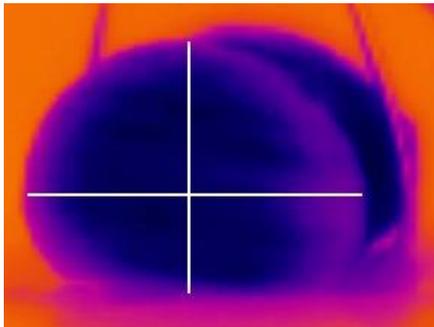


FIGURA 6. Izquierda: Perfil vertical y horizontal determinados por las rayas blancas en la imagen de la muestra tomada con la cámara termográfica; Derecha: Evolución del perfil horizontal de temperatura de la muestra. Cada color de los puntos representa un tiempo diferente del proceso.

Cuando el frente de sublimación avanza, el producto sufre cambios en sus propiedades debido al cambio de estado que produce la sublimación. Las zonas del producto que ya han sido liofilizadas ven alterada su transmisión de calor, ya que al perder el agua su calor específico (C_p , $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) disminuye drásticamente. Este cambio en el calor específico posibilita ver en la figura 7 un cambio brusco de tendencia en la evolución de la temperatura con respecto al tiempo, ya que al estar deshidratado y tener un calor específico menor, al sistema le cuesta menos energía subir de temperatura.

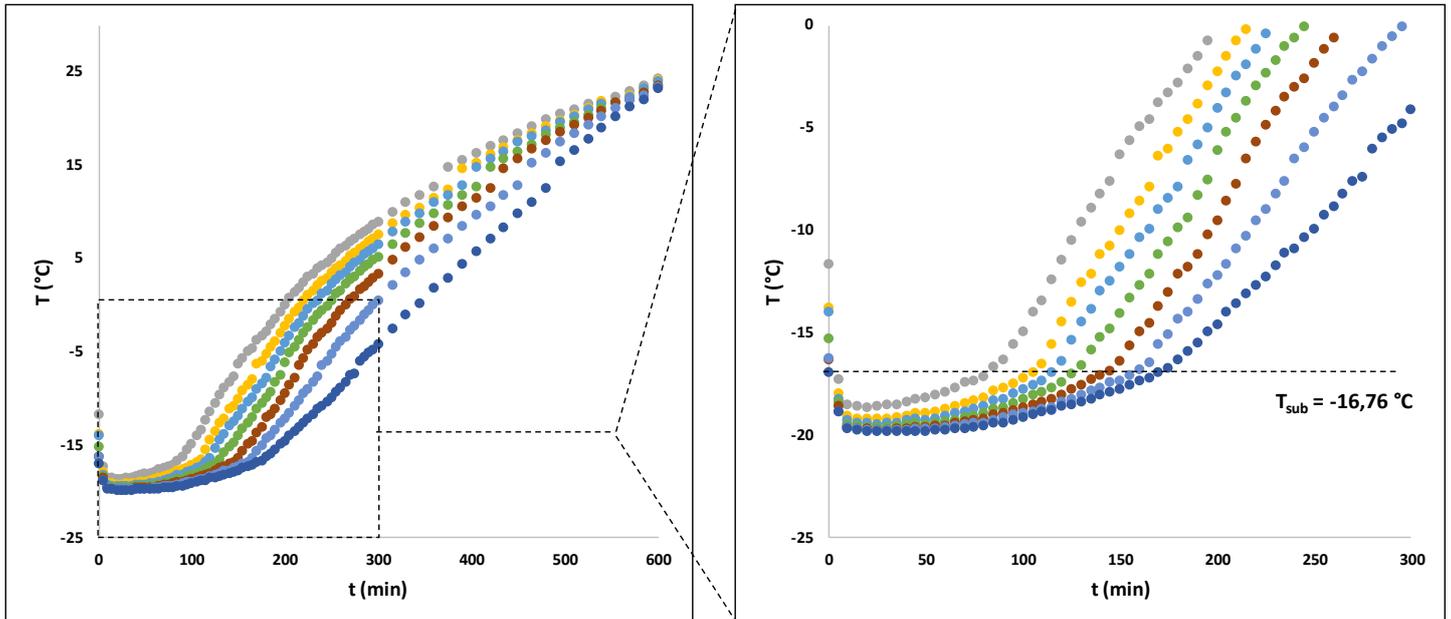


FIGURA 7. Evolución de la temperatura para distintos puntos del perfil a lo largo del tiempo. La gráfica de la derecha es una ampliación de la izquierda.

En la figura 7, se puede apreciar un cambio de tendencia de la evolución de la temperatura próximo a $-16,76\text{ °C}$. Ese cambio de tendencia indica que está ocurriendo la liofilización y, por tanto, se puede extraer para cada punto del perfil la temperatura de liofilización y el tiempo al cual se ha dado este fenómeno, pudiendo observar el avance del frente de liofilización hacia el centro de la muestra.

A partir de la temperatura de sublimación es posible calcular la actividad del agua mediante la ecuación de Fontan and Chirife (1981) (Ecuación 5).

$$-\ln(a_w) = 9.6934 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T_f + 4.761 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta T_f^2 \quad (5)$$

Donde: ΔT_f = la variación de temperatura entre la temperatura inicial de congelación y la temperatura en la que se encuentra la muestra congelada (K).

A partir de la a_w del producto es posible, mediante la isoterma de sorción de pollo congelado a bajas temperaturas (Tabla 1), obtener la fracción másica de agua que corresponderá con el agua no congelable (x_w^{NC}) del producto, a la temperatura de congelación a la que se sublima.

TABLA 1. Parámetros de la isoterma de pollo a bajas temperaturas modelizada por GAB (Delgado y Sun, 2002).

Xw	$11,009-0,4589T+0,0116T^2$
C	$-3423,2+1144T-77,248T^2 +1,4357T^3$
K	$0,9419-0,0034T+0,0006 T^2-0,00001 T^3$

Pudiéndose calcular la fracción de agua congelada (x_w^C) como la diferencia de la fracción de agua no congelable y la fracción de agua total. A partir de la humedad adsorbida (Delgado y Sun, 2002), a la a_w del producto, es posible obtener la fracción de agua no congelable en fase líquida (x_w^{LP}).

Una vez ha comenzado el proceso de liofilización, la pieza se puede dividir en dos zonas distintas: zona sublimada y zona congelada, separadas por el frente de sublimación. En condiciones de vacío, cuando un punto de la zona congelada alcanza la temperatura de sublimación, se produce una reacción espontánea de cambio de estado que sublima el agua congelada y la transforma en vapor, que, al haber solutos, el cambio de estado se alarga brevemente en el tiempo. Este flujo de vapor circula desde el frente de sublimación hasta la superficie de la muestra por la zona previamente sublimada, evaporando por arrastre mecánico una parte del agua no congelable que se encontraba en estado líquido, por ende, esta zona queda en etapa de desorción (Figura 8).

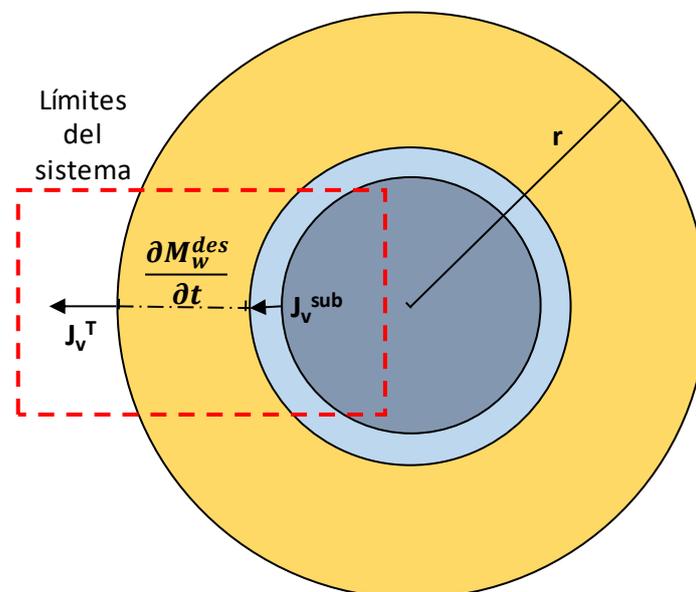


FIGURA 8. Esquema de las distintas zonas y fenómenos que ocurren en la cara plana de la pieza cilíndrica medida con la cámara termográfica. ■ Zona sublimada en etapa de desorción; ■ Frente de sublimación; ■ Zona congelada. Resaltado en rojo los límites del sistema, ampliado en la figura 9.

La masa de la zona sublimada en etapa de desorción (M^{des}) y la masa del frente de sublimación (M^{FS}) para cada tiempo del proceso han sido estimadas mediante el producto de la diferencia de volumen entre cilindros y la densidad del producto liofilizado ($324,22 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y el producto congelado ($1047,99 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) respectivamente.

El flujo de agua sublimada del frente de sublimación comprendido entre r y $r+dr$ (Δr) correspondiente con un avance t y $t+dt$ (Δt) es posible calcularlo a partir de la ecuación 6.

$$J_v^{sub} = \frac{x_w^c \cdot \rho_{wc} \cdot \Delta r}{\Delta t \cdot M_{rw}} \quad (6)$$

Donde: J_v^{sub} = flujo de vapor proveniente del frente de sublimación ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); x_w^c = fracción másica de agua congelable ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$); ρ_{wc} = densidad del agua congelada ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); M_{rw} = Masa molecular del agua ($18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

De tal manera que, al plantear un balance molar de agua en la zona sublimada del producto, tal y como se muestra en la figura 8, es posible relacionar el flujo de sublimación y la desorción de agua en la zona sublimada con el flujo total de vapor de agua que sale de la muestra (Ecuación 7).

$$J_v^T \cdot S_{ext} = J_v^{sub} \cdot S_{sub} + \frac{\partial M_w^{des}}{\partial t \cdot M_{rw}} \quad (7)$$

Donde: J_v^T = flujo de vapor que sale del sistema ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$); S_{ext} = superficie exterior del cilindro (m^2); S_{sub} = superficie del frente de sublimación (m^2); M_w^{des} = masa de agua evaporada durante el proceso de desorción (kg); t = tiempo del proceso (s). El último término representa la acumulación de moles de agua resultado de la desorción, este término es inducido por la evaporación de parte del agua no congelable de la zona sublimada por el arrastre mecánico asociado a la circulación de vapor procedente del frente de sublimación (Figura 9). Este término es posible calcularlo a partir de la ecuación 8.

$$\frac{\partial M_w^{des}}{\partial t \cdot M_{rw}} = \frac{M^{des} \cdot (x_w^{NC} - x_{wf})}{\Delta t \cdot M_{rw}} \quad (8)$$

Donde: M^{des} = masa de la zona sublimada en etapa de desorción (kg); x_w^{NC} = fracción de agua no congelable de la muestra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$); x_{wf} = humedad final de la muestra ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

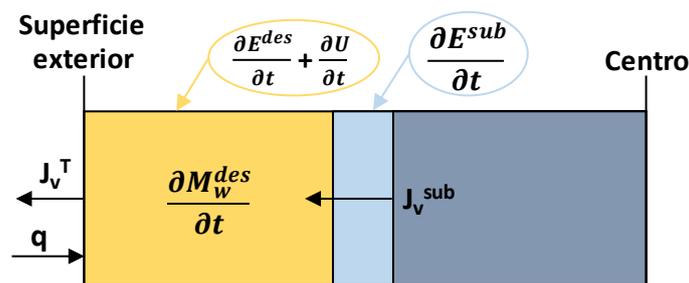


FIGURA 9. Sistema sobre el que se plantean los balances de materia y energía, así como el modelo termodinámico. ■ Zona sublimada en etapa de desorción; ■ Frente de sublimación; ■ Zona congelada.

Con el objetivo de describir los comportamientos que ocurren durante la deshidratación de carne fue desarrollado un modelo termodinámico para describir el proceso de liofilización. La energía libre de Gibbs se puede calcular mediante la ecuación 9 (Castro-Giráldez et al., 2010).

$$dG = -SdT + VdP + Fdl + \psi de + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9)$$

Donde: SdT = término entrópico relacionado con los flujos de calor; VdP = energías mecánicas relacionadas con la variación de presión; Fdl = energías mecánicas relacionadas con la fuerza de elongación; ψde = efecto del campo eléctrico inducido por los iones disueltos; $\sum_i \mu_i dn_i$ = sumatorio del potencial químico de la especie "i", siendo constantes el resto de las variables.

Si se considera la variación de energía libre por mol de agua, es posible definir el potencial químico extendido del agua de acuerdo con la ecuación 10.

$$\Delta\mu_w = \frac{\Delta G}{\Delta n_w} \quad (10)$$

Donde: $\Delta\mu_w$ = potencial químico del agua ($J \cdot mol^{-1}$); ΔG = variación de la energía libre de Gibbs (J); Δn_w = moles de agua (mol).

Por tanto, si se combinan las ecuaciones 9 y 10 se obtiene la ecuación 11, que describe el potencial químico del agua en el sistema descrito en la figura 9. El término $\sum_i \mu_i dn_i$ de la ecuación 9 se puede despreciar, ya que la desorción provocada por diferencia entre las actividades de agua de la muestra es inferior a la provocada por el término entrópico y los de energías mecánicas. El término ψde de la ecuación 6 se desprecia, ya que la muestra sólo presenta iones nativos de la carne.

$$\Delta\mu_w^{des} = s_w \Delta T + v_w \Delta P + F_w dl \quad (11)$$

Donde: s_w = entropía molar parcial del agua ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$); ΔT = diferencia de temperatura entre la temperatura de la superficie y la del frente de sublimación (K); v_w = volumen parcial molar de agua ($m^3 \cdot mol^{-1}$); ΔP = variación de presión (Pa); $F_w dl$ = fuerza de elongación (J).

Con el objetivo de obtener el potencial químico del agua es necesario desarrollar la entropía molar parcial del agua (Ecuación 12) y el volumen parcial molar de agua (Ecuación 13).

$$s_w = \frac{C_p^{des} \cdot (T_{sup} - T_{sub}) \cdot M^{des} + \Delta H_{vap} + \Delta H_{sub}}{M^{des} \cdot T_{des} \cdot x_w^{des}} Mr_w \quad (12)$$

Donde: C_p^{des} = calor específico del producto liofilizado ($1,672 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Mujumdar, 2014); T_{sup} = temperatura en la superficie (K); T_{sub} = temperatura de sublimación (K); T_{des} = Temperatura de la zona sublimada (K); x_w^{des} = fracción másica de agua no congelable ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$); ΔH_{vap} y ΔH_{sub} = Entalpía de vaporización y sublimación respectivamente ($2494,4$ y $2827,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, Fletcher, 1970).

$$v_w = \frac{Mr_w}{\rho_v} \quad (13)$$

Donde: ρ_v = densidad del vapor transportado ($6 \cdot 10^{-6} \cdot T + 9,9 \cdot 10^{-3}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Aplicando las relaciones de Onsager (Castro-Giráldez *et al.*, 2010), el flujo molar de agua está relacionado con el potencial químico del agua, como fuerza impulsora del transporte de agua, mediante el coeficiente fenomenológico (Ecuación 14). El coeficiente fenomenológico es constante en procesos reversibles, pero si los almacenamientos de energía mecánica producen roturas irreversibles en el medio, el coeficiente fenomenológico evolucionará en función de la transformación sufrida por el tejido.

$$J_v^T = L_v \cdot \Delta\mu_w \quad (14)$$

Donde: J_w = flujo molar de agua ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$); L_w = coeficiente fenomenológico ($\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$); $\Delta\mu_w$ = potencial químico del agua ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A partir de la ecuación 14 es posible calcular el coeficiente fenomenológico a lo largo del tratamiento (Figura 10), observándose dos periodos. Inicialmente el sistema sufre transformaciones irreversibles, posiblemente asociadas a roturas parciales del tejido debidas a la acumulación excesiva de energía mecánica por parte de los flujos vapor. El coeficiente fenomenológico alcanza un valor máximo e igual a $L_v = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2\text{J}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$, a partir del cual el sistema evoluciona de manera reversible con un coeficiente fenomenológico constante.

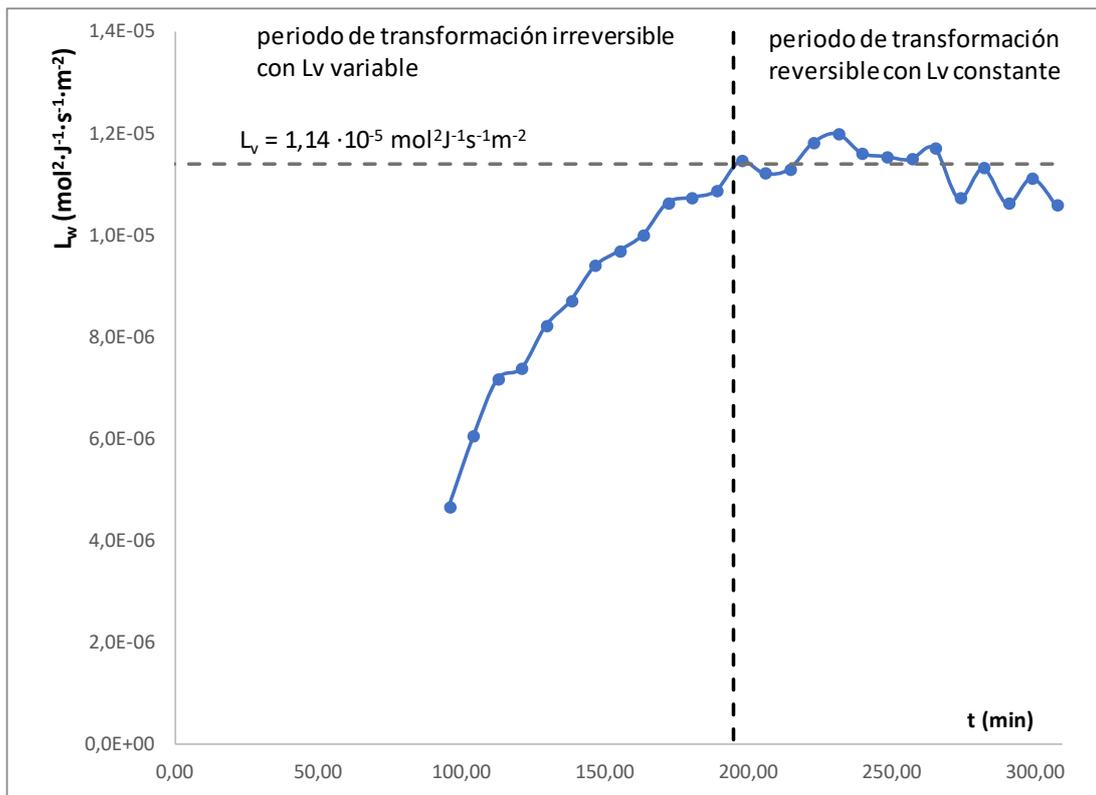


FIGURA 10. Evolución del coeficiente fenomenológico a lo largo del proceso de liofilización.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un sistema de medida de temperatura superficial mediante termografía infrarroja obteniéndose la emisividad del cuerpo durante el proceso de liofilización, lo que permitirá mapear térmicamente en el futuro muestras de pollo durante procesos industriales de liofilización.

Ha sido posible desarrollar un modelo termodinámico que describa los distintos mecanismos que intervienen en los procesos de transmisión de calor y de materia en el proceso de liofilización de pechuga de pollo, obteniendo los parámetros cinéticos necesarios para poder predecir cualquier proceso de liofilización de pollo.

REFERENCIAS

- Bouvard, V.; Loomis, D.; Guyton, K.; Grosse, Y.; El-Ghissassi, F.; Benbrahim-Tallaa, L.; Guha, N.; Mattock, H.; Straif, K. 2015. Carcinogenicity of consumption of red and processed meat. *The Lancet Oncology*, **16**:1599-1600
- Castro-Giráldez, M.; Fito, P.J.; Fito P. 2010. Non-equilibrium thermodynamic approach to analyze the pork meat (*Longissimus dorsi*) salting process. *Journal of Food Engineering*, **99(1)**:24-30.
- Delgado A.E.; Sun D.W. 2001. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, **55(1)**:1-8.
- Fletcher N.H. 1970. *The Chemical Physics of Ice*, (Cambridge University Press) pp. 54.
- Mujumdar A.S. 2014. *Handbook of Industrial Drying*, Fourth Edition. Ed: CRC Press. Pag: 529.
- Pearce, K.L.; Rosenvold, K.; Andersen, H.J.; Hopkins, D.L. 2011. Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes—a review. *Meat Sci.*, **89**:111–124.
- Ponce-Alquicira, E. 2006. Cambios bioquímicos pre y postmortem. In Hui, Y.H.; Guerrero, I.; Rosmini, M.R. (Eds.), *Ciencia y tecnología de carnes* (pp.111-135). Limusa, México D.F.
- Prosapio, V.; Norton, I. 2017. Influence of osmotic dehydration pre-treatment on oven drying and freeze-drying performance. *Food Science and Technology*, **80**:401-408.
- Ramšak, M.; Ravnik, J.; Zadavec, M.; Hriberšek, M.; Iljaž, J. 2017. Freeze-drying modeling of vial using BEM. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, **77**:145-156.
- 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. 2017. Espectrofotometría de Baja Frecuencia aplicada a Sistemas Alimentarios. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giraldez, M.; Fito P.J.; Balaguer, N. 2013. Thermodynamic model of meat drying by infrared thermography. *Journal of Food Engineering*, **128(0)**:103-110.
- Traffano-Schiffo, M.V.; Castro-Giraldez, M.; Colom R.J.; Fito P.J. 2017. Development of a Spectrophotometric System to Detect White Striping Physiopathy in Whole Chicken Carcasses. *Sensors*, **17(5)**:1024.
- 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.