

09TCA. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES EFECTIVOS DE DIFUSIÓN MEDIANTE SOLUCIÓN ANALÍTICA Y SOLUCIÓN NUMÉRICA EN LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE PELONES

RODRIGUEZ M. M.^{1,2}, ARBALLO J. R.^{3,4}, CAMPAÑONE L. A.^{3,4}, PAGANO A. M.², MASCHERONI R. H.^{3,4}

¹CONICET, UNLP-UNICEN - ²TECSE-UNICEN, Olavarría, Buenos Aires - ³CIDCA (CONICET La Plata - UNLP) - ⁴MODIAL, Fac. Ing., UNLP, La Plata - rhmasche@ing.unlp.edu.ar

Resumen: El propósito del presente trabajo fue determinar los coeficientes efectivos de difusión a partir de la solución analítica de la ley de Fick para placa plana y a partir de la solución numérica empleando la geometría real durante la deshidratación osmótica de pelones Caldesi (*Prunus persica var. nectarina*). También se evaluó el efecto de las condiciones operativas sobre la transferencia de materia entre el fruto y el jarabe osmótico. Fueron utilizadas para la deshidratación soluciones hipertónicas de jarabe de glucosa y sorbitol (40 y 60% p/p) durante 2 h a temperaturas de 25 y 40°C y con relaciones de fruta a agente osmótico de 1/4 y 1/10. Los coeficientes efectivos de difusión obtenidos a partir de la solución analítica de la segunda ley de Fick aplicados a geometría de placa plana variaron entre 1.27×10^{-10} y $1.37 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para el agua y entre 1.14×10^{-10} a $1.08 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para los sólidos, mientras que el rango de variación fue 0.70×10^{-09} y $4.80 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para el agua y entre 0.26×10^{-09} y $1.70 \times 10^{-09} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para sólidos, calculados mediante la geometría real de la porción del fruto. Los valores de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la solución numérica mostraron estar en concordancia con los publicados en literatura.

1. Introducción:

La deshidratación osmótica (DO) consiste en colocar las frutas u hortalizas (enteras o en trozos) en soluciones de sales, azúcares, combinaciones de ambos o alcoholes; que permite que la fruta pierda agua y gane sólidos, dependiendo de las condiciones del proceso). Dicha técnica genera un gradiente de presión osmótica que provoca un importante flujo de agua del alimento hacia la solución y una transferencia simultánea de solutos desde la solución hacia el alimento, los cuales modifican la composición y el sabor final del producto (Chiralt y Fito, 2003; Ramallo y Mascheroni, 2005).

Se ha comprobado que la difusión de agua del alimento hacia la solución concentrada es mayor que la de los sólidos solubles hacia el interior del alimento, debido al bajo peso molecular del agua y a la alta permeabilidad que presentan las membranas celulares frente a este compuesto (Chiralt y Fito, 2003; Keqing, 2004; Ramallo y Mascheroni, 2005). La existencia de flujos simultáneos y opuestos es una de las principales dificultades en el modelado de la cinética de deshidratación osmótica (Spiazzi y Mascheroni, 1997).

En muchos trabajos se han desarrollado modelos para predecir la cinética de transferencia de masa de la DO a presión atmosférica. Sin embargo, es muy difícil desarrollar un modelo matemático capaz de incluir todos los factores que intervienen en el proceso (Ispir y Togrul, 2009). Algunos autores como Salvatori et al. (1999) han utilizado la ley de Fick para explicar el fenómeno de difusión, mientras que otros autores como Spiazzi y Mascheroni (1997) han propuesto modelos basados en el conocimiento de la fisiología celular de los tejidos. Por otro lado, la determinación de los coeficientes de transferencia de agua para productos sometidos a la deshidratación es esencial para un análisis eficiente del proceso y para la optimización del uso de energía. La solución analítica de la segunda

ley de Fick en estado no estacionario, puede ser aplicada para el cálculo de la difusividad efectiva de humedad (D_w), este es el procedimiento más conocido para representar el mecanismo difusional (Perumal, 2007; Farid, 2010).

La mayoría de estudios publicados toman la geometría finita de los alimentos como una configuración de placa plana infinita, dejando de lado la difusión en las demás direcciones. Esa hipótesis es aceptable cuando el espesor es muy pequeño en comparación a los lados, indicando una difusión periférica insignificante, pero cuando el espesor es de una magnitud igual a la longitud y al ancho (paralelepípedo o cubo), este supuesto ya no es válido, ya que parte importante de la difusión se lleva a cabo a través de las partes periféricas (Ferrari et al., 2011). Como alternativa, se deben evaluar los coeficientes considerando la geometría real del producto, empleando técnicas numéricas de solución de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso.

2. Objetivos:

El objetivo del trabajo es determinar los coeficientes efectivos de transferencia de agua y solutos, calculados empleando la solución analítica de la ley de Fick y a través de herramientas computacionales que permiten considerar la geometría real de las porciones de pelones. Como así también analizar el efecto de las condiciones operativas (concentración de la solución osmótica, temperatura, relación fruta/solución, tipo de soluto y tiempo de procesamiento) sobre la transferencia de materia.

3. Metodología:

Deshidratación osmótica

Se trabajó con pelones frescos de la variedad Caldesi (*Prunus persica var. nectarina*). Los pelones se guardaron refrigerados a 5°C; previo al ensayo se lavaron, se pelaron, se descarozaron y finalmente se cortaron manualmente en porciones de $1/16$ (peso promedio 3.2 g) (**Figura 1 a**).

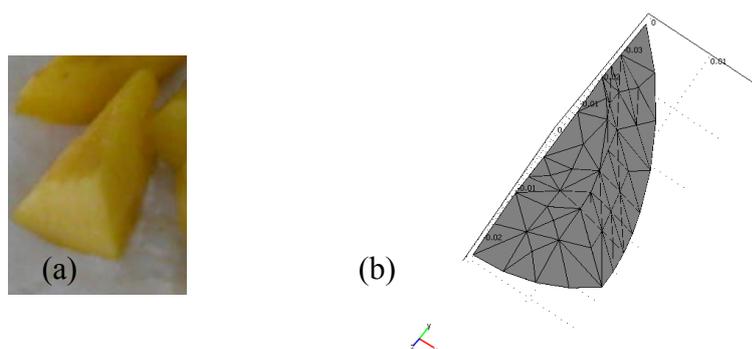


Figura 1- Porción de fruta analizada (a) y Modelo 3D empleado para simular el proceso DO (b).

La humedad inicial del fruto fue de 82.14% (base húmeda) y el contenido inicial de sólidos solubles fue de 14.50 °Brix, determinado con refractómetro Abbe (precisión ± 0.01) (AOAC, 1980). La deshidratación osmótica se llevó a cabo durante 2 h por inmersión de las muestras en soluciones de jarabe de glucosa y sorbitol preparadas al 40 y 60% p/p en agua destilada, utilizando relaciones jarabe a fruta de 4/1 y 10/1. Se ensayaron dos temperaturas de 25 y 40°C, con agitación constante del sistema a 331 rpm. A intervalos regulares se evaluó el peso las muestras (balanza analítica, METTLER AE240, precisión ± 0.0001 g), el contenido de humedad (g de agua/100 g de muestra) y contenido de sólidos solubles (g de sólidos solubles/100 g de muestra).

Modelado de la transferencia de materia

Modelos fenomenológicos

Para describir la transferencia de materia durante el proceso de DO se pueden plantear los siguientes balances microscópicos para la humedad y para los sólidos:

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \nabla(D_w \nabla C_w) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \nabla(D_s \nabla C_s) \quad (2)$$

donde C es la concentración en el sólido (kg m^{-3} total); t es el tiempo y D es el coeficiente de difusión aparente con los subíndices w para el agua y s para los sólidos solubles, respectivamente.

Suposición de geometría regular

Estas expresiones se pueden resolver analíticamente considerando propiedades constantes, condiciones iniciales uniformes y condiciones de contorno de concentración prescripta tanto para la humedad como para los sólidos solubles. De esta forma pueden ser resueltas analíticamente (Crank, 1975) para medios semiinfinitos regulares, como placas planas, cilindros infinitos y esferas.

Para la solución analítica se asumen las siguientes hipótesis: *i)* la transferencia de masa es unidireccional; *ii)* la concentración de la solución constante en el tiempo; *iii)* sólo se considera el mecanismo difusional de eliminación de agua; *iv)* no se considera la interacción entre flujos; *v)* se desprecia el encogimiento y la resistencia externa a la transferencia de masa; *vi)* se considera una placa plana equivalente de espesor 12.5 mm.

La solución de Crank para la concentración promedio en láminas planas semi-infinitas para tiempos largos se puede simplificar a la siguiente expresión:

$$\left(\ln \frac{(C_{wt} - C_{w\infty})}{(C_{wo} - C_{w\infty})} \right) = \left(\ln \frac{8}{\pi^2} \right) + \left(- \frac{\pi^2 \cdot D_w}{4l^2} \right) t \quad (3)$$

donde C_{wt} es concentración de agua a tiempo t ; C_{wo} es la concentración de agua inicial; l es el semiespesor, y $C_{w\infty}$ es el valor de equilibrio que se puede determinar a partir del modelo empírico de Azuara et al. (1992).

La solución de la Ecuación (2) tiene la misma forma que la Ec. 3 donde la variable C_w es reemplazada por C_s . Conociendo los valores experimentales medios de concentración de humedad y de sólidos en el producto y empleando la Ec. (3) se pueden calcular aproximadamente los coeficientes de difusión de agua y de sólidos en el producto. El error medio relativo (EMR) (Ec. 4) fue utilizado para estimar la calidad del ajuste del modelo.

$$EMR_j = \sum_i \left| \frac{C_j^{\text{exp}} - C_j^{\text{cal}}}{C_j^{\text{exp}}} \right| \quad (4)$$

donde C es la concentración, el subíndice j indica agua o sólidos, el superíndice *exp* hace referencia a experimental, mientras que *cal* a “calculados” y el contador i indica que la suma se hace para tiempos discretos en los cuales se dispone de datos experimentales.

Suposición de geometría real

Para un cálculo más exacto de los perfiles de humedad y sólidos, se debe considerar la geometría real del producto. Con este fin, las Ecuaciones (1) y (2) se resolvieron numéricamente con la técnica de Elementos Finitos empleando un software comercial (Comsol Multiphysics 3.5a), asumiendo como válidas las suposiciones *ii-v* realizadas en la sección anterior. En la Fig. 1b se muestra un esquema de la porción de pelón, la cual fue sometida al modelado de DO.

La resolución de las ecuaciones diferenciales (Ecs. 1 y 2) permite obtener los perfiles de humedad y sólidos en el producto, a partir de los cuales se pueden calcular los coeficientes de difusión efectivos de agua y de sólidos. Para su determinación se realizó la programación en el software Matlab 7.10.0, en la cual se consideran distintas combinaciones de D_w y D_s en un rango conocido (10^{-08} - 10^{-12} $m^2 s^{-1}$), los valores del intervalo fueron seleccionados de acuerdo a valores previos presentados en literatura (Panagiotou et al., 2004). Con la asistencia del software Comsol se pudieron obtener las soluciones numéricas para dichas combinaciones, las cuales fueron comparadas con las corridas experimentales a través del error relativo medio (Ec. 4). Finalmente, se construyó la siguiente función error para cada par D_w - D_s :

$$EMR = EMR_w + EMR_s \quad (5)$$

El par que minimizaba la función error (Ec.5) se consideró como válido para las condiciones operativas seleccionadas.

Análisis estadístico de los datos

El análisis estadístico de los datos se realizó mediante un ANOVA con un nivel de significación del 5%. Para la comparación de medias se utilizó el Test de Duncan. Ambos análisis fueron realizados utilizando el software InfoStat (Di Rienzo et al., 2008).

4. Resultados y discusión:

Los coeficientes efectivos de difusión se obtuvieron a partir de la solución analítica de la ley de Fick para placa plana y a partir de la solución numérica empleando la geometría real de las porciones. En este último caso se obtuvieron los perfiles de concentración de humedad y sólidos solubles en el interior del producto, la solución analítica también permitió conocer la distribución de ambas especies pero considerando la porción como una placa plana, la cual se aleja de la condición real.

En las Tablas 1 y 2 se presentan los coeficientes efectivos de difusión de agua (D_w) y de sólidos (D_s), calculados empleando la solución analítica (Ec. 3) y los obtenidos empleando la solución numérica acompañados de sus errores medios relativos (EMR).

Tabla 1- Coeficientes efectivos de difusión de agua.

Nº	Condición	D_w ($m^2 s^{-1}$)	
		Solución analítica	Solución numérica
1	g-40%-r1/4-25°C	8.29×10^{-09}	1.80×10^{-09}
2	g-40%-r1/4-40°C	8.45×10^{-09}	1.30×10^{-09}
3	g-40%-r1/10-25°C	6.56×10^{-09}	2.11×10^{-09}
4	g-40%-r1/10-40°C	2.34×10^{-09}	1.00×10^{-09}
5	g-60%-r1/4-25°C	1.37×10^{-08}	2.20×10^{-09}
6	g-60%-r1/4-40°C	9.44×10^{-09}	1.70×10^{-09}
7	g-60%-r1/10-25°C	4.79×10^{-09}	0.70×10^{-09}
8	g-60%-r1/10-40°C	1.70×10^{-10}	4.80×10^{-09}

9	s-40%-r1/4-25°C	1.22x10 ⁻⁰⁸	0.02	4.80x10 ⁻⁰⁹	0.11
10	s-40%-r1/4-40°C	5.85x10 ⁻⁰⁹	0.02	1.30x10 ⁻⁰⁹	0.10
11	s-40%-r1/10-25°C	3.91x10 ⁻⁰⁹	0.009	1.10x10 ⁻⁰⁹	0.07
12	s-40%-r1/10-40°C	6.62x10 ⁻⁰⁹	0.02	1.80x10 ⁻⁰⁹	0.14
13	s-60%-r1/4-25°C	2.67x10 ⁻⁰⁹	0.01	1.30x10 ⁻⁰⁹	0.06
14	s-60%-r1/4-40°C	2.93x10 ⁻⁰⁹	0.003	0.70x10 ⁻⁰⁹	0.07
15	s-60%-r1/10-25°C	5.73x10 ⁻⁰⁹	0.01	1.90x10 ⁻⁰⁹	0.09
16	s-60%-r1/10-40°C	1.27x10 ⁻¹⁰	0.02	1.70x10 ⁻⁰⁹	0.12

Tabla 2- Coeficientes efectivos de difusión de sólidos.

Nº	Condición	D_s (m ² s ⁻¹)			
		Solución analítica	Solución numérica		
1	g-40%-r1/4-25°C	7.40x10 ⁻⁰⁹	0.06	1.10x10 ⁻⁰⁹	0.07
2	g-40%-r1/4-40°C	9.00x10 ⁻⁰⁹	0.15	0.80x10 ⁻⁰⁹	0.12
3	g-40%-r1/10-25°C	5.98x10 ⁻⁰⁹	0.07	0.26x10 ⁻⁰⁹	0.13
4	g-40%-r1/10-40°C	1.90x10 ⁻⁰⁹	0.01	0.30x10 ⁻⁰⁹	0.06
5	g-60%-r1/4-25°C	6.12x10 ⁻⁰⁹	0.03	1.30x10 ⁻⁰⁹	0.13
6	g-60%-r1/4-40°C	1.08x10 ⁻⁰⁸	0.11	0.70x10 ⁻⁰⁹	0.08
7	g-60%-r1/10-25°C	4.69x10 ⁻⁰⁹	0.11	0.30x10 ⁻⁰⁹	0.13
8	g-60%-r1/10-40°C	1.50x10 ⁻¹⁰	0.05	1.70x10 ⁻⁰⁹	0.11
9	s-40%-r1/4-25°C	7.67x10 ⁻⁰⁹	0.07	1.13x10 ⁻⁰⁹	0.11
10	s-40%-r1/4-40°C	5.55x10 ⁻⁰⁹	0.10	0.60x10 ⁻⁰⁹	0.10
11	s-40%-r1/10-25°C	4.25x10 ⁻⁰⁹	0.05	0.60x10 ⁻⁰⁹	0.07
12	s-40%-r1/10-40°C	7.86x10 ⁻⁰⁹	0.07	1.30x10 ⁻⁰⁹	0.14
13	s-60%-r1/4-25°C	2.35x10 ⁻⁰⁹	0.06	0.60x10 ⁻⁰⁹	0.06
14	s-60%-r1/4-40°C	3.33x10 ⁻⁰⁹	0.02	0.90x10 ⁻⁰⁹	0.12
15	s-60%-r1/10-25°C	6.03x10 ⁻⁰⁹	0.05	1.40x10 ⁻⁰⁹	0.09
16	s-60%-r1/10-40°C	1.14x10 ⁻¹⁰	0.08	0.70x10 ⁻⁰⁹	0.07

En la Tabla 1 se observa que los coeficientes efectivos de difusión de agua calculados a partir de la solución analítica variaron en un rango comprendido entre 1.27x10⁻¹⁰ y 1.37x10⁻⁰⁸ m² s⁻¹ con valores de *EMR* inferiores a 0.03, lo cual indica una buena calidad de ajuste entre los valores predichos y los experimentales, mientras que los obtenidos con la solución numérica variaron en un rango de 0.70x10⁻⁰⁹ y 4.80x10⁻⁰⁹ m² s⁻¹ con valores de *EMR* inferiores a 0.14.

Los coeficientes de difusión de sólidos calculados a partir de la solución analítica variaron desde 1.14x10⁻¹⁰ a 1.08x10⁻⁰⁸ m² s⁻¹ con *EMR* inferiores a 0.15, mientras que los calculados a partir de la solución numérica 0.26x10⁻⁰⁹ y 1.70x10⁻⁰⁹ m² s⁻¹ con *EMR* inferiores a 0.14 (Tabla 2).

Para comparar los coeficientes de difusión de agua y de sólidos calculados mediante la solución analítica y la solución numérica se utilizó el análisis de medias apareadas mediante la Prueba *T*. El valor de *T* teórico para un ensayo bilateral; grados de libertad=15 (n-1); y con un error del 5% corresponde a ±2.13. Los valores de *T* experimentales obtenidos mediante la comparación de a pares de los 16 coeficientes de difusión de agua y de sólidos calculados mediante placa plana y geometría real fueron de 4.12 y 5.65, respectivamente. Por lo tanto, existen diferencias significativas (p<0.05) entre los valores determinados mediante la ecuación analítica y numérica.

Se puede observar (Tablas 1-2) que en la mayoría de las condiciones de procesamiento los coeficientes calculados por el método analítico son mayores en relación a los obtenidos por

el método numérico debido a que para una condición dada la pérdida agua (WL) y la ganancia de sólidos (SG) se atribuyen a una sola dirección sobreestimando la velocidad de difusión para los mismos valores de WL y SG , considerar la geometría real e irregular implica una distribución espacial distinta y una menor velocidad de difusión. Los resultados obtenidos a partir de la solución numérica se encuentran en concordancia con los obtenidos por otros autores (Ispir y Togrul, 2009; Sabarez y Price, 1999; Khoyi y Hesari, 2007), que han determinado los coeficientes de difusión de agua y de sólidos mediante la ley de Fick para placa plana.

Para evaluar la influencia de las variables del sistema sobre los coeficientes de difusión de materia se realizó un análisis de la varianza, mediante el cual se pudo determinar qué las variables operativas (tipo de agente osmótico, concentración, relación fruta a jarabe y temperatura) no ejercieron una influencia significativa ($p < 0.05$) sobre los valores de D_w y D_s obtenidos a partir de los dos técnicas de cálculo.

5. Conclusiones:

Los coeficientes difusionales calculados por el método analítico para placa plana son mayores en relación a los calculados considerando la geometría real, sobreestimando la velocidad de difusión para los mismos valores de WL y SG . Los resultados obtenidos a partir de la solución numérica se encuentran en concordancia con los publicados en la literatura.

El estudio de la osmodeshidratación de pelones permite aportar información relevante sobre un fruto novedoso para la industria del secado y optimizar el proceso a partir de las variables estudiadas.

Cabe aclarar, que la deshidratación osmótica no es una metodología que deba aplicarse sola, sino que debe ir acompañada de otra técnica de conservación como el secado por aire caliente que permita alcanzar la humedad de seguridad de producto.

6. Bibliografía:

- AOAC (1980). Official methods of analysis. Washington: Association of Official Analytical Chemists.
- Azuara, E.; Cortes, R.; Garcia, H.S. and Beristain, C.I. (1992). Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. *International Journal of Food Science and Technology*, 27: 239-242.
- Chiralt, A. and Fito, P. (2003). Transport mechanisms in osmotic dehydration. The role of the structure. *Food Science and Technology International*, 9(3): 179–186.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of diffusion*, 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford, England.
- Di Rienzo, J.A.; Casanoves, F.; Balzarini, M.G.; Gonzalez, L.; Tablada, M. and Robledo, C.W. (2008). *InfoStat*, versión 2008, Grupo InfoStat, FCA. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Farid, M.M. (2010). *Mathematical modelling of food processing*. CRC Press; Boca Raton, USA.
- Ferrari, C.C.; Arballo, J.R.; Mascheroni, R.H. and Hubinger, M.D. (2011). Modelling of mass transfer and texture evaluation during osmotic dehydration of melon under vacuum. *International Journal of Food Science and Technology*, 46: 436–443.
- Ispir, A. and Togrul, I.T. (2009). Osmotic dehydration of apricot: Kinetics and the effect of process parameters. *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 166–180.

- Keqing, X. (2004). Optimización del secado por aire caliente de pera (variedad Blanquilla), Tesis doctoral. Departamento de tecnología de alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Khoyi, M.R. and Hesari, J. (2007). Osmotic dehydration kinetics of apricot using sucrose solution. *Journal of Food Engineering*, 78: 1355–1360.
- Panagiotou, N.M.; Krokida, M.K.; Maroulis, Z.B. and Saravacos, G.D. (2004). Moisture Diffusivity: Literature Data Compilation for Foodstuffs. *International Journal of Food Properties*, 7(2): 273–299.
- Perumal, R. (2007). Comparative performance of solar cabinet, vacuum assisted solar and open sun drying methods. Thesis M.S. Department of Bio resource engineering McGill University, Montreal, Canada.
- Ramallo, L. and Mascheroni, R.H. (2005). Rate of water loss and sugar uptake during the osmotic dehydration of pineapple. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(5): 761-770.
- Sabarez, H.T. and Price, W.E. (1999). A diffusion model for prune dehydration, *Journal of Food Engineering*, 42: 167-172.
- Salvatori, D.; Andrés, A.; Chiralt A. and Fito, P. (1999). Osmotic dehydration progression in apple tissue I: spatial distribution of solutes and moisture content. *Journal of Food Engineering*, 42(3): 125–132.
- Spiazzi, E. and Mascheroni, R. H. (1997). Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables. I. Development of the simulation model. *Journal of Food Engineering*, 34: 387–410.