

Desarrollo de un proceso para la obtención de Snacks saludables de frutas mediante liofilización.

Víctor Adrián Reale^{1,2}, R. Martín Torrez Irigoyen^{1,3}, Sergio Adrián Giner^{1,2,3}.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET-CIC, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 116 La Plata (B1900 AJJ), Argentina.
2. Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, 526 e/ 10 y 11, La Plata, Argentina.
3. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 y 47 La Plata, Argentina.

E-mail:victor.adrian.reale@gmail.com

Introducción

La liofilización es un proceso que consiste en la eliminación del agua de un producto previamente congelado por sublimación del hielo en vapor en la etapa de secado primario, y luego por desorción del agua no congelada durante el secado secundario. Los productos liofilizados son generalmente de la más alta calidad entre los alimentos deshidratados, especialmente en cuanto a los atributos sensoriales y la retención de nutrientes. No se encogen considerablemente por lo que conservan su estructura. Sin embargo, el equipo es más caro y el proceso exige tiempos de secado más prolongados, lo que implica un mayor consumo de energía. Estas características han orientado el uso de liofilizadores a productos farmacéuticos de alto valor agregado y, recientemente, en alimentos como frutillas [1,2], manzana [4] y banana [5]. Uno de los desafíos más importantes es el modelado matemático de la liofilización de alimentos, con el objetivo de lograr una mejor comprensión de la forma en que las variables operativas afectan la calidad del producto, así como el tiempo de proceso y otros parámetros de diseño relacionados. Existen modelos relativamente simples para calcular el tiempo de sublimación [6] y el contenido de agua en función del tiempo [7], en el caso en que el calor se transfiera por conducción desde la superficie inferior de las muestras, y la transferencia de masa se lleve a cabo desde la superficie superior hacia el condensador de vapor. Existe otra situación en la que la transferencia de calor es a través de las superficies inferior y superior, por lo que los modelos son diferentes. James y Datta [3] desarrollaron y validaron un modelo matemático de la transferencia de calor y masa para la etapa de secado primario de rodajas de zanahoria, con transferencia de calor por conducción desde el fondo de la muestra y salida de vapor a través de la superficie superior. Ellos despreciaron el coeficiente de transferencia de masa entre la superficie del producto y el condensador y concluyeron que el proceso general está controlado por transferencia de masa. La literatura prestó menos atención a los modelos de secado primario de complejidad media que consideran la sublimación junto con el efecto del aumento del espesor de la capa seca, y a la etapa de secado secundario, que se realiza por desorción del agua no congelada y luego por difusión de vapor a través de capa "seca" (parcialmente deshidratada). Esta etapa implica una baja proporción del contenido original de agua, pero una parte relativamente grande del tiempo total de liofilización.

Por este motivo, el objetivo de este trabajo fue modelar matemáticamente (1) la primera etapa de secado mediante un modelo que explique la sublimación mientras determina la permeabilidad de la capa seca creciente, y (2) la segunda etapa (de desorción), estableciendo un límite del contenido de humedad entre ambas etapas. En el segundo período, se determinarán los coeficientes de difusión efectivos correspondientes de las frutas y tiempos totales de proceso con el fin de proporcionar herramientas para la ciencia de diseño de equipos.

Materiales y métodos

Preparación de las muestras

Se cortaron rodajas de manzana (*red delicius*), banana (*musa paradisiaca*) y frutilla (*fragaria x ananassa*) de 0,01 m de espesor. Las rodajas se colocaron en bandejas de acero inoxidable de 0,3 m de diámetro, que a su vez se cubrieron con una película de PVC de grado alimenticio y se introdujeron en un congelador por lotes a -20°C durante 24 h. La cubierta de la bandeja evitó la deshidratación que podría ocurrir durante la congelación y mientras la muestra se traslada desde el congelador a la cámara del liofilizador.

Descripción del equipo

El equipo utilizado consiste en un liofilizador modelo LA-B4-C, (RIFICOR, Buenos Aires, Argentina) que consiste en una cámara de vacío cilíndrica hecha de acrílico transparente que cubre una estructura de cuatro estantes de acero inoxidable en forma de disco, los cuales tienen elementos calentadores incorporados y un sensor de temperatura Pt-100 conectado a un control automático que puede mantener una temperatura constante de hasta 50°C. En cada estante, se colocaron bandejas de acero inoxidable de 1 mm de espesor y 0,3 m de diámetro con las muestras. El equipo está equipado con un sensor de temperatura de producto Pt-100 y la presión dentro de la cámara se midió con un medidor Pirani; ambos resultados se muestran continuamente en una pantalla digital.

Liofilización

Se retiró una bandeja con la fruta congelada del congelador, se destapó y se colocó en el liofilizador cuando la temperatura del condensador fue de -48°C. Se colocó la cámara acrílica cilíndrica, luego se puso en marcha la bomba de vacío. La presión de la cámara se monitoreó de cerca y tan pronto este parámetro alcanzó y mantuvo una presión absoluta de 30 Pa, para la cual la presión parcial de vapor (aproximadamente el 1% del valor de presión absoluta) fue sustancialmente más baja que la presión de vapor de saturación del hielo a la temperatura de congelación, evitando así la fusión del hielo; inmediatamente se encendió el calentamiento del estante y se estableció un valor objetivo de 40°C. Esta última acción se consideró como $t=0$ para la liofilización, es decir, cuando el flujo de calor se proporcionó al producto y se utilizó para sublimación de hielo y no para fundir. Para determinar la curva experimental del contenido de humedad en función del tiempo, se llevaron a cabo experimentos por triplicado, cuya duración varió de 1,5 a 24 h. El contenido de humedad para muestras frescas, congeladas y liofilizadas se determinó en una estufa de vacío Arcano (China) conectado a una bomba de vacío de diafragma Vacuubrand PC 500 Series - CVC 3000 (Alemania) durante 6 horas a 70°C, siguiendo el método AOAC 934.06 [8].

Resultados y discusión

Los gráficos del contenido de humedad ($\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$) en función del tiempo durante las experiencias de liofilización con rodajas de manzana, banana y frutilla a una temperatura controlada de 40°C, se presentan en las figuras 1a, 1b y 1c, respectivamente

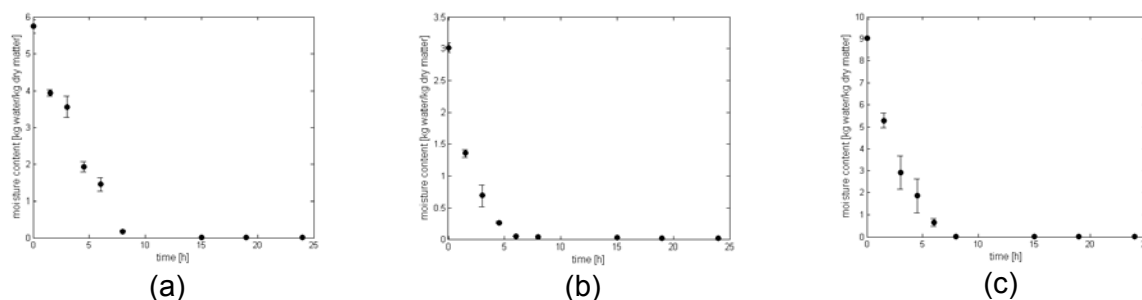


Figura 1. Liofilización de rodajas de frutas a 40°C: (a) manzana, (b) banana y (c) frutilla

Los gráficos muestran dos tendencias características, una con una pendiente considerable, el período de secado primario, atribuido a la sublimación del hielo puro, donde la velocidad de secado es más rápida, aunque no constante con el tiempo y el secado secundario, para contenidos de humedad más bajos, donde la desorción del agua no congelada presenta una velocidad de secado más lenta, posiblemente debido a la resistencia impuesta por la propia desorción más la difusión de vapor a través de la capa seca.

Análisis de las etapas de secado primario y secundario durante la liofilización

Modelo de secado primario: conducción de calor a través de la capa congelada

La rodaja de material (placa plana) se calienta mediante calor que proviene desde el estante. Por lo tanto, la transferencia de calor se realiza desde la superficie inferior, a través de la capa congelada, y la dirección de transferencia de masa es hacia la superficie opuesta, a través de la capa seca como se muestra en la Figura 2.

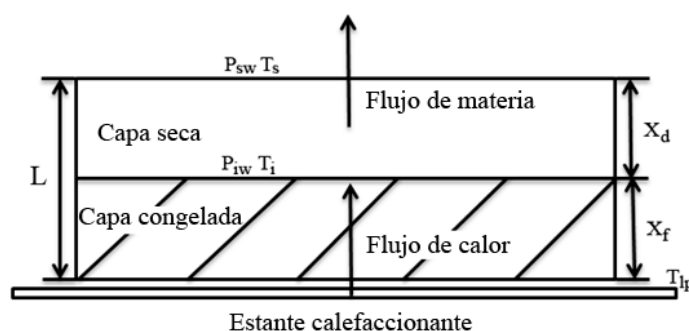


Figura 2. Esquema de la liofilización en la muestra durante el secado primario. El estante termostatzado proporciona calor a través de la capa congelada del material.

Donde: L = espesor del material, [m], x_d = espesor de la capa seca, [m], x_f = espesor de la capa congelada, [m], T_{ip} = temperatura de estante, [K], T_i = temperatura del hielo en el frente de sublimación, [K], T_s = temperatura del vapor en la superficie superior de la capa seca, [K], P_{iw} = presión de vapor en el frente de sublimación, [Pa], P_{sw} = presión de vapor en la superficie superior de la capa seca, [Pa].

La velocidad de sublimación por unidad de área G [$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$], depende de la transferencia de masa como se muestra en la Ec. (1)

$$G = \frac{b}{x_d} (P_{iw} - P_{sw}) \quad (1)$$

Donde b es la permeabilidad de la capa seca al flujo de vapor, [$\text{kg}_{\text{agua}}/(\text{m Pa s})$].

Considerando la transferencia de vapor entre la superficie superior y el condensador, podemos llegar a la siguiente expresión

$$G = k_g (P_{sw} - P_{aw}) \quad (2)$$

k_g representa el coeficiente de transferencia de masa entre la superficie superior de la capa seca y el condensador, [$\text{kg}_{\text{agua}}/(\text{m}^2 \text{ Pa s})$]. A su vez, P_{aw} es la presión de vapor en la superficie del condensador, [Pa]. Por otro lado, el contenido de humedad adimensional se define como:

$$Y = \frac{m - m_e}{m_0 - m_e} \quad (3)$$

donde Y = contenido de humedad adimensional en el tiempo t ; m = contenido de humedad en el momento t [$\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$]; m_0 = contenido de humedad al comienzo de la sublimación ($t = 0$), [$\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$] y m_e = contenido de humedad al final del período de secado primario [$\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$]. Al suponer una distribución de humedad uniforme dentro del material, la proporción de agua congelada que se ha eliminado por sublimación es $1-Y$, la cual puede considerarse igual al espesor de la capa seca en relación con el espesor inicial de la muestra. Matemáticamente:

$$\frac{x_d}{L} = (1 - Y) \quad (4)$$

A su vez, la velocidad de sublimación por unidad de área se puede expresar como una función de la velocidad de cambio de Y con el tiempo dimensional, t

$$G = -\rho_d(m_0 - m_e)L \left(\frac{dY}{dt} \right) \quad (5)$$

Donde ρ_d = densidad del material seco, [$\text{kg}_{\text{materia seca}}/\text{m}^3$], y t = tiempo instantáneo, [s]. Combinando las Ecs. (1) y (2) con las expresiones de las Ecs. (4) y (5), obtenemos una expresión diferencial que se puede integrar entre $t=0$ y un valor t , y entre $Y=1$ y un valor no especificado de Y :

$$t = \frac{L^2(m_0 - m_e)\rho_d}{b(P_{iw} - P_{aw})} \left(\frac{1}{2}(1 - Y)^2 + \frac{b}{k_g L}(1 - Y) \right) \quad (6)$$

Por otro lado, se propuso que el contenido de humedad al final del período de sublimación, coincida con la fracción de agua que permaneció descongelada durante la etapa de congelación a -20°C . Para calcular la fracción de agua congelada, se empleó una correlación desarrollada por Tchigeov y Fikiin [10]

$$F_{ice} = \frac{1.105}{\left[1 + \frac{0.7138}{\ln(T_f - T_{af} + 1)} \right]} \quad (7)$$

Donde F_{ice} es la fracción de agua congelada en la muestra congelada [$\text{kg}_{\text{hielo}}/\text{kg}_{\text{inicial agua}}$], T_{af} , la temperatura del aire en el congelador [$^\circ\text{C}$] mientras que T_f representa la temperatura de congelación inicial de la fruta correspondiente [$^\circ\text{C}$]. Por lo tanto, la fracción de agua no congelada $1-F_{ice}$, puede emplearse para calcular el contenido de humedad límite entre los períodos de secado primario y secundario

$$m_e = m_0(1 - F_{ice}) \quad (8)$$

Se realizó un ajuste con los datos experimentales de contenido de humedad y tiempo utilizando la Ec. (6), para cuyos valores eran menores al contenido de humedad de agua no congelada calculado a partir de la Ec. (8). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Resultados para la etapa de secado primario

	Manzana	Banana	Frutilla
Humedad inicial [kg _{agua} /kg _{materia seca}]	5,7386	3,0189	9,0208
Humedad al final de la sublimación [kg _{agua} /kg _{materia seca}]	0,6249	0,3529	0,9814
Duración de la etapa de sublimación [h]	7,327	3,709	4,899
Permeabilidad <i>b</i> [kg _{agua} /(m Pa s)]	1,654x10 ⁻⁸	1,633x10 ⁻⁸	2,123x10 ⁻⁸
Coefficiente de transferencia de masa convectiva <i>k_g</i> [kg _{agua} /(m ² Pa s)]	2,588x10 ⁻⁶	1,688x10 ⁻⁵	5,217x10 ⁻⁶
Coefficiente de determinación <i>r</i> ²	0,964	0,973	0,927

Los valores de *b* determinados aquí para manzana, banana y frutilla durante el secado primario son casi coincidentes con los obtenidos por Quast y Karel [12] en café liofilizado previamente congelado a -20°C como los frutos en el presente trabajo. Los valores también fueron comparables a los resultados obtenidos por Sandall, King & Wilke [13], para pechuga de pavo y por Hill [14] en carne vacuna.

Modelo de secado secundario

En este período, el agua no congelada debe ser desorbida y luego difundirse en estado de vapor a través de la capa seca, saliendo de la muestra hacia el condensador. Para modelar el período de secado secundario, se propuso un balance de masa en estado no estacionario a nivel local que obedece la ley de difusión de Fick. Se asumió que el vapor es unidireccional y que salía solo a través de la superficie superior. Por lo tanto, se asumió la geometría de la lámina plana [15]

$$\frac{\partial m_l}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m_l}{\partial x^2} \quad (9)$$

Donde m_l = es el contenido de humedad local en la capa seca [kg_{agua}/kg_{materia seca}]; *D* = es el coeficiente de difusión de vapor efectivo en la capa seca [m²/s]. A su vez, las condiciones iniciales y de contorno fueron las siguientes.

$$t = 0 \quad m_l = m_e \quad 0 \leq x \leq L \quad (10)$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial m_l}{\partial x} = 0 \quad t > 0 \quad (11)$$

$$x = L \quad m_l = m_{eq} \quad t > 0 \quad (12)$$

Siendo m_{eq} el contenido de humedad de equilibrio en las condiciones operativas que prevalecen en los experimentos, [kg_{agua}/kg_{materia seca}]. En el período de desorción, y como consecuencia de las condiciones de alto vacío, se asumió que el contenido de humedad en equilibrio era cero. La Ec. (9), junto con las Ecs. (10) a (12) permiten que una solución analítica se integre en todo el volumen de la muestra para una constante *D* y un volumen constante durante el proceso. Estas condiciones son sustancialmente correctas durante la desorción en un proceso de liofilización. La expresión matemática de la solución en serie es [15].

$$\frac{m - m_{eq}}{m_e - m_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \quad (13)$$

Se realizó un ajuste con los datos experimentales de contenido de humedad y tiempo que no se utilizaron durante la etapa de secado primario, utilizando la Ec. (13), y se determinó el valor del coeficiente de difusión efectivo D .

Con el fin de garantizar la estabilidad del producto a la temperatura de almacenamiento, se utilizó el concepto de transición vítrea para establecer un contenido de humedad final adecuado de 4% m/m o $0,0416 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$. En consecuencia, este valor se utilizó para calcular el tiempo de liofilización secundario [16]. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados para la etapa de secado secundario

	Manzana	Banana	Frutilla
Coefficiente de Difusión [m^2/s]	$4,426 \times 10^{-9}$	$1,723 \times 10^{-9}$	$1,465 \times 10^{-9}$
r^2	0,9978	0,9744	0,9338
Duración de la etapa de desorción [h]	1,577	3,359	5,667
Duración del proceso de liofilización [h]	8,904	7,068	10,566

El coeficiente de difusión determinado aquí para el período de secado secundario en manzana fue algo más alto que el reportado por Saravacos [17] en la misma fruta liofilizada, aunque para una temperatura de bandeja inferior de 30°C . A su vez, la difusividad para las rodajas de banana secadas por convección a 38°C , $2,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ fue menor, posiblemente por el efecto de la estructura colapsada de la fruta [18].

Finalmente, la Figura 3, muestra todos los datos experimentales y las predicciones de los modelos de secado primario y secundario. La transición entre las predicciones de los modelos para los períodos primario y secundario se puede identificar por un cambio de pendiente repentino. En general, los modelos desarrollados en este trabajo fueron sustancialmente precisos y originales, dada la escasez de investigación en el tema del modelado matemático de la liofilización de frutas. Los modelos desarrollados aquí pueden ser adecuados para el diseño de equipos interactivos y algoritmos de control automático.

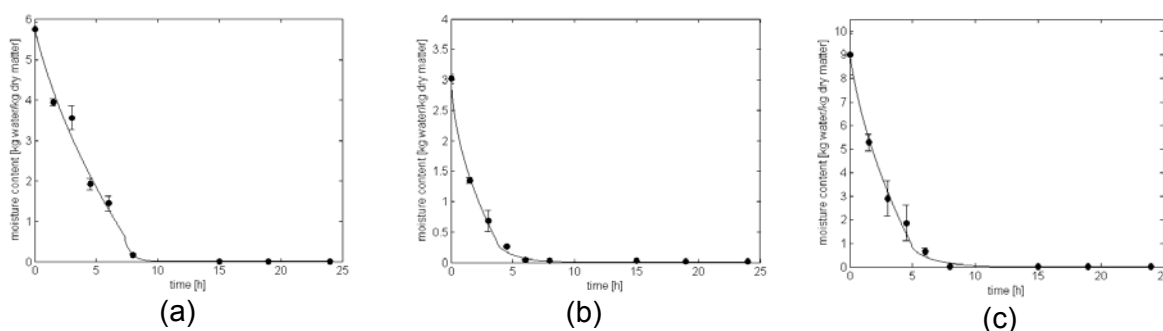


Figura 2. Contenido de humedad en función del tiempo de liofilización para modelos de secado primario y secundario para: (a) manzana, (b) banana y (c) frutilla. Valores predichos por las Ecs. (6) y (13) (línea continua) y datos experimentales (•) con sus respectivas desviaciones estándar representadas como barras de error.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo relativamente sencillo para el secado por sublimación de frutas (manzana, banana y frutilla) con conducción de calor a través de la capa congelada y la transferencia de masa a través de la capa seca creciente. Las permeabilidades de la capa seca determinadas con este modelo (de $1,6$ a $2,1 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{agua}}/(\text{m Pa s})$), fueron similares a las que se encontraron en un trabajo anterior para café liofilizado. Otra característica original de este trabajo fue el uso de la fracción de agua no congelada como límite entre los períodos de secado primario y secundario de la liofilización.

Con respecto al período de secado secundario, se modeló con la ecuación de difusión en estado no estacionario para una placa plana. Las predicciones fueron precisas y permitieron determinar un coeficiente de difusión efectivo para el vapor de $1,4$ a $4,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, que es aproximadamente de uno a dos órdenes de magnitud más alto que los valores reportados en la literatura para el secado por convección de frutas a presión atmosférica.

En general, este enfoque de dos modelos para estudiar la liofilización de frutas resultó satisfactorio, fue preciso, moderadamente complejo, exigió un tiempo de computación corto y, por esa razón, es adecuado para usarlo como una herramienta interactiva de soporte de decisiones para diseño de procesos de liofilización.

Bibliografía

- [1] Hammami, C., & René, F. (1997). Determination of Freeze-Drying Process Variables for Strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32, 133–154.
- [2] Shishegarha, F., Makhlof, J., & Ratti, C. (2002). Freeze-Drying Characteristics of Strawberries. *Drying Technology*, 20, 131–145.
- [3] Kyuya, N., & Takaaki, O. (2015). A mathematical model of multi-dimensional freeze-drying for food products. *Journal of Food Engineering*, 161, 55–67.
- [4] Wang, H. Y., Zhang, S. Z., Yu, X. Y., & Chen, G. M. (2013). Water Vapour Diffusion Coefficient of Freeze-Dried Banana Slices. *Food Science*, 34, 66–70.
- [5] Ahmed, J., & Rahman, M. S. (2012). *Handbook of Food Process Design*. 1st Edition, John Wiley & Sons, Oxford, UK, Chapter 22, 621–647.
- [6] Hua, T. C., Liu, B. L., & Zhang, H. (2010). *Freeze-Drying of pharmaceutical and food products*. Science Press, 3, 74–86.
- [7] James, P.G., & Datta, A.K. (2002). Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. *Journal of Food Engineering*, 52, 89–93.
- [8] Official Methods of Analysis of AOAC international 20th Edition. (2016). Method 934.06 Moisture in Dried Fruits.
- [9] Fikiin, K. A. (1998). Ice Content Prediction Methods During Food Freezing: a Survey of the Eastern European Literature. *Journal of Food Engineering*, 38, 331–339.
- [10] Quast, D.G; Karel, M. (1968). Dry layer permeability and freeze drying rates in concentrated fluid systems. *Journal of Food Science*, 33, 170-175.
- [11] Sandall, O. C., King, C. J. and Wilke, C. R. (1968). The relationship between transport properties and rates of freeze-drying poultry meat. *Chem. Eng. Progress Symp. Series*, 86 (64), 43.
- [12] Hill, J. E. (1967). *Sublimation Dehydration in the continuum, transition and free molecule flow regimes*. Ph.D. Thesis. Georgia Institute of Technology.
- [13] Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 4, 47–48.
- [14] Mosquera, L. H., Moraga, G. & Martínez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47, 201–206.
- [15] Saravacos, G. D. (1967). Effect of the Drying Method on the Water Sorption of Dehydrated Apple and Potato. *Journal of Food Science*, 32, 81–84.
- [16] Saha, B., Bucknall, M., Arcot, J., Driscoll. (2018). Derivation of two layer drying model with shrinkage and analysis of volatile depletion during drying banana. *Journal of Food Engineering*, 226, 42-52.