

Estudio del secado por liofilización de un tipo de gazpacho. II. Desorción

A. Martín, L. Jiménez y J. L. Iglesias

Departamento de Química Técnica. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. 14005 Córdoba. España

RESUMEN

Se ensaya un modelo semi-empírico para calcular la velocidad de secado en función de las variables de operación, durante la fase de eliminación del agua no congelada en el secado por liofilización. Para el gazpacho (tomate, 65.0 %, aceite de oliva, 9.4 %, huevo, 21.0 %, vinagre, 2.2 %, sal, 1.6 %, y ajo, 0.8 %), la ecuación obtenida es: $-dX/dt = 139.5 \cdot \exp(-11537/K \cdot T_s) \cdot (X^{0.5} - X_e^{0.5})/c^{0.71}$, que proporciona el primer miembro en Kg agua/Kg sólido seco \cdot ks, cuando la temperatura del producto (T_s) se expresa en K, la humedad (X) en Kg agua/Kg sólido seco, y el espesor (c) en mm. Finalmente, se formula un balance diferencial de energía que, integrado simultáneamente con la ecuación anterior, reproduce la evolución de la temperatura y humedad del producto, con errores relativos del 10 y 5 %, respectivamente.

Kinetic study of the freeze-drying of a type of "gazpacho". II. Desorption

ABSTRACT

A semi-empirical model to correlate dry rate and operation variables during the water desorption stage in freeze-drying was assayed for "gazpacho" (tomato, 65.0 %; egg, 21.0 %; olive oil, 9.4 %; vinegar, 2.2 %; salt, 1.6 %, and garlic, 0.8 %). Has been obtained the equation: $-dX/dt = 139.5 \exp(-11537/RT_s) (X^{0.5} - X_e^{0.5})/c^{0.71}$, where the first member is the dry rate in Kg water/Kg dry solid \cdot ks, when product temperature (T_s) is given in K, moisture (X) in Kg water/Kg dry solid and thickness (c) in mm. Finally, a differential balance of energy was deduced and integrated simultaneously with the previous equation to yield the evolution of temperature and moisture in the product. The relative errors were 10 and 5 %, respectively.

INTRODUCCION

Desde la aparición del secado por liofilización se han propuesto modelos más o menos complejos para predecir la evolución de la humedad en el transcurso del proceso (Sandall *et al.*, 1967;

Charm, 1978; King, 1971; Simatos *et al.*, 1974). Sin embargo, todos ellos tienen un inconveniente reiteradamente señalado en la bibliografía: sólo se predice el tiempo necesario para la eliminación del agua congelada, pero no el necesario para la eliminación del agua no conge-

lada, siendo así que esta segunda etapa representa una fracción del tiempo total, que oscila entre el 40 y el 20 %.

En este trabajo, continuación del publicado anteriormente, referente a la etapa de sublimación (Martín *et al.*, 1986), se desarrolla un modelo cinético para cuantificar la cinética de eliminación del agua no congelada, para así poder simular el proceso completo y controlar la fase final del secado, dada su influencia decisiva en la calidad del producto elaborado. El modelo se aplica al mismo producto que se utilizó en el trabajo anterior (un tipo de gazpacho).

MATERIAL Y METODOS

El material y las instalaciones utilizadas se han descrito en un trabajo anterior (Martín *et al.*, 1985).

Métodos

Como criterio para detectar la transición entre el proceso de eliminación de agua congelada y no congelada se ha tomado el valor de la humedad del sólido (X_f) que corresponde a la saturación total a la temperatura del sólido (Jiménez *et al.*, 1985).

La densidad del sólido seco (ρ_s) se ha determinado liofilizando una muestra en un recipiente cilíndrico hasta la humedad final de equilibrio (X_e) y secándola después, en estufa a 100° C, hasta peso constante. Conociendo el peso y la geometría de la muestra, la densidad se calcula fácilmente.

La capacidad calorífica del sólido seco (C_{ps}) se estimó a partir de su composición (Charm, 1978).

El calor de desorción (ΔH_d) se calculó a partir de las humedades de equilibrio (Jiménez *et al.*, 1985).

El coeficiente externo de transmisión de

calor (h) se determinó a partir de los datos experimentales del primer período de secado, según el método que se describe en el trabajo anterior (Martín *et al.*, 1986).

La temperatura del producto se registró continuamente mediante termopares colocados en el centro térmico y partes superior e inferior de la muestra; la media aritmética de los tres valores determinados se utilizó para definir la temperatura del producto en cada instante (T_p).

Planificación de las experiencias

Se realizaron tres series de experiencias: en la primera, manteniendo constante el espesor del producto en 10 mm, y la temperatura de la placa calefactora en 393 K, se varió la presión absoluta de la cámara de secado entre 200 y 40 Pa. En la segunda serie se varió la temperatura de calefacción, manteniendo constante el espesor (10 mm) y la presión (80 Pa). En la tercera, se fijó la temperatura de calefacción en 353 K y la presión en 80 Pa, y se varió el espesor entre 4 y 12 mm.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la primera serie de experiencias, en la que se modificó la presión entre 200 y 40 Pa, manteniendo constantes las otras dos variables de operación, se observó que la presión no influye prácticamente en la velocidad de secado. Los resultados obtenidos para la humedad residual y la temperatura del producto durante el segundo período de la liofilización, en la segunda y tercera serie de experiencias, se recogen, respectivamente, en las tablas I y II.

A temperatura constante, la velocidad de secado, $-(dX/dt)$, debe ser proporcional a la diferencia entre el contenido de humedad actual y la de equi-

Tabla I

EVOLUCIÓN DE LA HUMEDAD Y TEMPERATURA DEL GAZPACHO DURANTE EL SEGUNDO PERÍODO DE LA LIOFILIZACIÓN^a A VARIAS TEMPERATURAS DE CALEFACCIÓN

T _p	X	t	T _s
413	0'67	0'0	267'0
	0'43	2'9	277'0
	0'30	4'7	288'5
	0'19	6'5	296'5
	0'06	10'1	328'0
393	0'67	0'0	258'0
	0'49	2'4	265'0
	0'36	4'5	270'0
	0'24	6'4	280'5
	0'15	8'2	294'5
	0'05	12'1	323'0
373	0'53	0'0	263'0
	0'40	1'8	267'0
	0'28	3'6	272'0
	0'19	5'4	281'0
	0'12	7'2	287'0
	0'08	8'4	290'5
353	0'59	0'0	262'5
	0'48	1'8	265'0
	0'38	3'6	268'5
	0'30	5'4	272'5
	0'19	8'1	279'5
	0'10	11'4	299'5
333	0'61	0'0	255'0
	0'50	1'8	255'5
	0'41	3'6	256'0
	0'33	5'4	258'0
	0'25	7'2	261'0
	0'18	9'0	264'0
	0'13	10'8	270'0
0'07	13'5	281'0	

^a Condiciones de liofilización: presión total en la cámara de secado = 80 Pa; espesor de muestra = 10 mm; congelación previa en arcón a 233 K.

T_p: temperatura de la placa calefactora (K); X: humedad (kg agua/kg s.s.); t: tiempo (ks); T_s: temperatura del producto (K).

Tabla II

EVOLUCIÓN DE LA HUMEDAD Y TEMPERATURA DEL GAZPACHO DURANTE EL SEGUNDO PERÍODO DE LA LIOFILIZACIÓN^a CON DISTINTOS ESPESORES DE MUESTRA

e	X	t	T _s
12	0'67	0'0	260'0
	0'46	4'7	265'0
	0'39	6'5	267'5
	0'28	10'1	274'5
	0'20	13'7	288'5
8	0'60	0'0	266'0
	0'44	1'8	272'0
	0'30	3'6	279'0
	0'17	5'4	286'0
	0'07	7'3	294'0
6	0'63	0'0	263'0
	0'48	1'2	266'0
	0'33	2'4	274'0
	0'20	3'5	283'5
	0'15	4'2	287'0
	0'10	4'8	289'0
	0'04	6'0	297'0
4	0'67	0'0	263'0
	0'31	1'9	272'0
	0'17	2'8	280'0
	0'09	3'7	286'0
	0'04	4'6	292'0

^a Condiciones de liofilización: presión total en la cámara de secado = 80 Pa; temperatura de calefacción = 353 K; congelación previa en arcón a 233 K.

e: espesor del producto (mm); X: humedad (kg agua/kg s.s.); t: tiempo (ks); T_s: temperatura del producto (K).

librio; dado los bajos contenidos de humedad con que se opera, puede admitirse que el agua se encuentra retenida por adsorción física, por lo que es de esperar que el exponente de esta variable sea inferior a la unidad.

Para comprobar estas hipótesis, se utilizaron los datos de un experimento rea-

lizado a una temperatura de calefacción muy baja (333 K), lo que permite mantener el producto que se procesa en condiciones casi isotérmicas (tabla I). Con este supuesto se puede escribir:

$$-\frac{dX}{dt} = K (X^n - X_e^n) \quad (1)$$

donde:

X es la humedad residual (kg agua/kg sólido seco).

t es el tiempo (ks).

X_e es la humedad de equilibrio (igual a 0.04 kg agua/kg sólido seco).

K es una constante de proporcionalidad.

n es un exponente de la humedad.

Con el fin de encontrar el orden de magnitud del exponente n, se puede admitir que $X \gg X_e$, con lo que:

$$-\frac{dX}{dt} \cong K X^n \quad (2)$$

lo que permite determinar un valor

aproximado de n al representar $\ln(-dX/dt)$ frente a $\ln X$. La figura 1 recoge esta representación y permite estimar en 0.45 el valor de n.

Una vez estimado un valor aproximado de n, se puede escribir la ecuación en su forma original y considerar un valor más adecuado de n; en concreto, si se supone $n = 0.5$, la ecuación resultante es:

$$-\frac{dX}{dt} = K (X^{0.5} - X_e^{0.5}) \quad (3)$$

Separando variables e integrando se llega a la expresión:

$$\ln \frac{(X_f/X_e)^{0.5} - 1}{(X/X_e)^{0.5} - 1} + \frac{X_f^{0.5} - X_e^{0.5}}{X_e^{0.5}} = \frac{K}{2 X_e^{0.5}} (t - t_0) \quad (4)$$

donde X_f (kg agua/kg sólido seco) es la humedad que marca la transición entre los dos períodos de secado. Esta ecuación se puede linealizar representando el primer miembro frente a $(t - t_0)$; en la figura 2 aparece la gráfica correspondiente. La recta obtenida, de ordenada en el origen nula y coeficiente de correlación 0.999, confirma el modelo postulado.

El análisis de las curvas cinéticas indica que la velocidad de secado crece con la temperatura y disminuye al aumentar el espesor. Por otra parte, se sabe que cuando un proceso de secado está controlado por la difusión interna la velocidad de secado crece con la temperatura, ya que la difusividad efectiva aumenta exponencialmente según una ecuación tipo Arrhenius (Jost, 1954; Vaccarezza *et al.*, 1974; Escardino *et al.*,

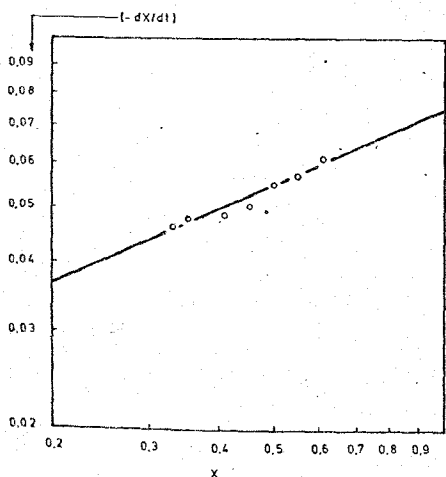


Fig. 1.-Determinación aproximada del exponente de la humedad (ensayo con temperatura de calefacción = 333 K, presión = 80 Pa, y espesor = 10 mm).

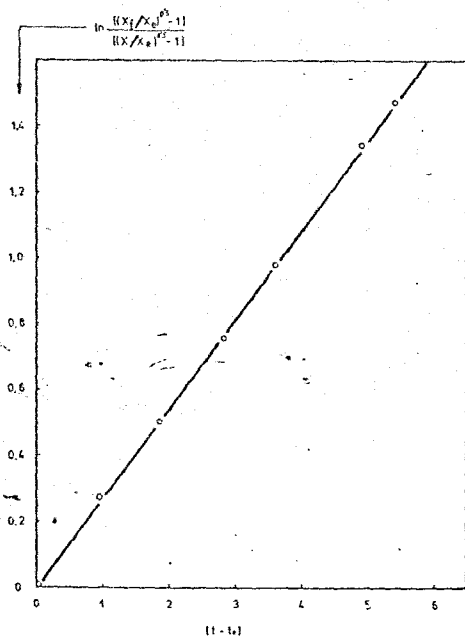


Fig. 2.—Comprobación de la ecuación (4) (ensayo con temperatura de calefacción = 333 K; presión = 80 Pa, y espesor = 10 mm).

1979; Martín *et al.*, 1984). En las mismas circunstancias de control cinético, la velocidad es inversamente proporcional al cuadrado del espesor (Geankoplis, 1982).

Para comprobar si existe una dependencia exponencial entre la temperatura del producto (T_s) y la velocidad de secado, se representó en un gráfico semi-logarítmico los valores obtenidos experimentalmente para $(-dX/dt)/(X^{0.5} - X_e^{0.5})$ frente a $(1/T_s)$, en experimentos en los que el espesor del lecho es de 10 mm (figura 3); la recta obtenida confirma el modelo ensayado.

Por todo ello se sugiere una ecuación del tipo:

$$-\frac{dX}{dt} = K_0 \exp(-E/RT_s) (X^{0.5} - X_e^{0.5}) \epsilon^m \quad (5)$$

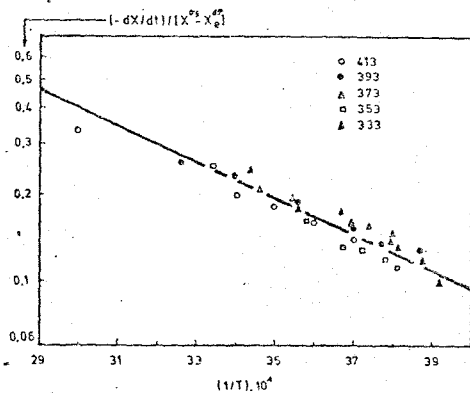


Fig. 3.—Comprobación de la relación existente entre velocidad de secado y temperatura (espesor: 10 mm).

donde:

K_0 es una constante de proporcionalidad.

E es la energía de activación (kJ/mol).

R es la constante de los gases (kJ/mol · K).

T_s es la temperatura del producto (K).

ϵ es el espesor (mm).

m es exponente del espesor.

Reordenando y tomando logaritmos, se tiene:

$$\ln \frac{(-dX/dt)}{(X^{0.5} - X_e^{0.5})} = \ln K_0 - (E/R) (1/T_s) + m \ln \epsilon \quad (6)$$

Mediante un programa de regresión lineal múltiple se llega a la expresión:

$$-\frac{dX}{dt} = 139.5 \exp(-11537/RT_s) \cdot \frac{(X^{0.5} - X_e^{0.5})}{\epsilon^{0.71}} \quad (7)$$

que relaciona la velocidad de secado con

las variables de operación. Esta ecuación puede utilizarse para simular el proceso de secado del producto aquí considerado, siempre que se disponga de otra capaz de predecir la variación de temperatura del sólido en el transcurso del secado, la cual se formula seguidamente.

La energía calorífica emitida por la placa de calefacción se invierte en aumentar el contenido entálpico del sistema y en desorber el agua retenida por el sólido, por lo que se podrá escribir:

$$h(T_p - T_s)A = \frac{d[A\epsilon\rho_s(C_{ps} + C_{pa}X)T_s]}{dt} + (-dX/dt)A\epsilon\rho_s(\Delta H)_d \quad (8)$$

donde:

h es el coeficiente externo de transmisión de calor desde la placa calefactora a la superficie del producto = $5.32 \text{ w}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

T_p es la temperatura de la placa calefactora (K).

A es la superficie de transmisión (m^2)

ρ_s es la densidad del sólido seco = $182 \text{ kg}/\text{m}^3$.

C_{ps} es la capacidad calorífica del sólido = $1.25 \text{ kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$.

C_{pa} es la capacidad calorífica del agua ($\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$).

ΔH_d es el calor latente de desorción = $2611 \text{ kJ}/\text{kg}$.

y los demás símbolos tienen el significado ya indicado.

Efectuando operaciones y simplificando, se tiene:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{(h/\epsilon\rho_s)(T_p - T_s)}{(C_{ps} + C_{pa}X)} - (-dX/dt) \frac{(H_d - C_{pa}T_s)}{(C_{ps} + C_{pa}X)} \quad (9)$$

Si se resuelven simultáneamente las

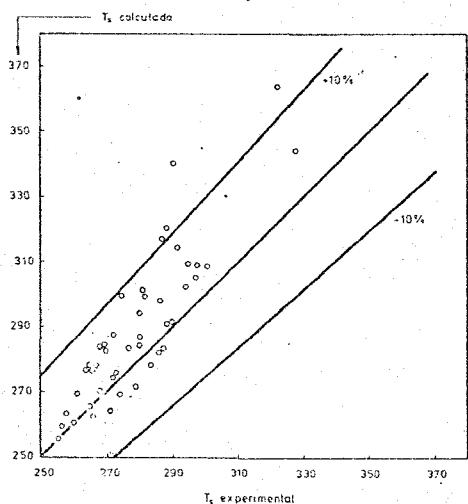


Fig. 4.—Comparación de la temperatura experimental y la calculada con el auxilio de las ecuaciones (7) y (9).

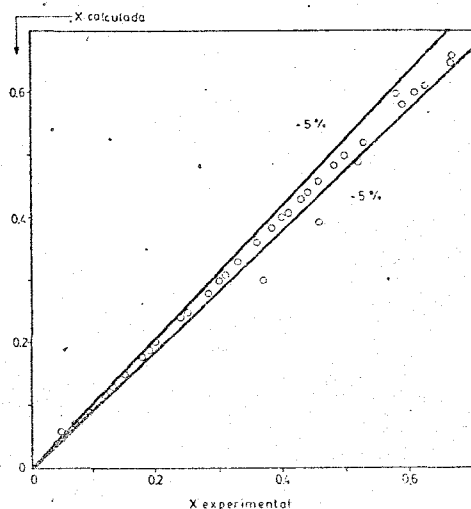


Fig. 5.—Comparación de la humedad experimental y la calculada con el auxilio de las ecuaciones (7) y (9).

ecuaciones diferenciales (7) y (9), una vez conocidos los parámetros que en ellas figuran, será posible predecir la evolución de la humedad y temperatura del sólido en el transcurso del tiempo.

En la figura 4 se comparan las temperaturas predichas por el modelo propuesto con las experimentales; en general se observa que las primeras son superiores a las segundas en una cuantía no superior al 10 %.

De igual forma, se han comparado las humedades calculadas por el modelo con las experimentales (figura 5), observándose que las desviaciones son inferiores al 5 %.

BIBLIOGRAFIA

- CHARM, S. E. *The Fundamentals of Food Engineering*. Avi Publ. Co. Westport, Conn. (1978).
- ESCARDINO, A., MONTÓN, J. y FONT, R. "Desecación de granos de leguminosas. II. Estudio cinético del secado de guisantes." *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 19/1 (1979), 61-74.
- GEANKOPLIS, Ch. J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. C.E.C.S.A. México (1982).
- KING, C. J. *Freeze-drying of foods*. Butterworths. London (1971).
- JIMÉNEZ, L., MARTÍN, A. e IGLESIAS, J. L. (1985). "Determinación de parámetros característicos de productos liofilizados a partir de las isotermas de adsorción." *Afinidad* (en prensa).
- JOST, W. *Diffusion in solids, liquids and gases*. Academic Press. New York. N. Y. (1954).
- MARTÍN, A., MOLINA, E. y VALDÉS, F. "Estudio del secado de sólidos esféricos en lecho fijo." *An. Quím.*, 80/1 (1984), 106.
- MARTÍN, A., JIMÉNEZ, L., IGLESIAS, J. L. y UCEDA, J. L. "Estudio cinético del secado por liofilización de un tipo de gazaeho. I. Sublimación." *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.*, 26/1 (1986), 157-162.
- SANDALL, O. C., KING, J. y WILKE, C. R. "The relationship between transport properties and rates of freeze-drying of poultry meat." *AIChE. J.*, 13 (1967), 428.
- SIMATOS, D., BLOND, G., DAUVOIS, Ph. y SAUVAGEOT, F. *La lyophilisation. Principes et applications*. Collection L'A.N.R.T. París (1974).
- VACCAREZZA, L. M., LOMBARDI, J. L. y CHIRIFE, J. "Heat transfer effects on drying rate of food dehydration." *Can. J. Chem. Eng.*, 52/10 (1974), 576.