

## DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE DURANTE LA LIOFILIZACION DE ZUMO DE ZANAHORIA.

Luis Jiménez Alcaide y José I. Lombraña Alonso  
Departamentos de Química Técnica de las Universidades de Córdoba y Bilbao.

## RESUMEN

En el transcurso de la liofilización de cualquier producto aparecen dos zonas bien diferenciadas: una congelada y con toda el agua inicial presente, y otra parcialmente seca. La separación entre ambas constituye el frente de sublimación.

La capa parcialmente seca es de aspecto poroso y contiene agua adsorbida que procede del frente de sublimación.

En el presente trabajo se determina experimentalmente la conductividad calorífica y la difusividad de la capa parcialmente seca durante la liofilización de zumo de zanahoria.

El modelo seguido es similar al propuesto por King y colaboradores.

Los resultados experimentales indican que la conductividad varía con la presión de trabajo y con la temperatura de calefacción según la expresión:

$$K = 1,10 \cdot 10^{-2} + 2,35 \cdot 10^{-3} t_c + 0,20P$$

donde K viene en Kcal/hr.m.°C, P en mm Hg y  $t_c$  en °C.

De igual forma, se encuentra que la difusividad varía con la presión y la temperatura según la ecuación:

$$D = 4,96 + 0,20t_c - 10,00P - 0,31t_c P$$

donde D se mide en m<sup>2</sup>/hr.

## INTRODUCCION

La liofilización, como se sabe, consiste en el secado de productos congelados, de forma que el agua pasa directamente de la fase sólida a la de vapor sin pasar por la líquida.

Durante la liofilización aparecen en el producto dos zonas bien delimitadas: una congelada y con toda el agua inicial presente, y otra parcialmente seca. La separación entre ellas constituye el frente de sublimación, que avanza hacia adentro de modo continuo y uniforme.

En el transcurso de la liofilización se ha de suministrar calor a través de la capa parcialmente seca y/o de la congelada. Al mismo tiempo, el vapor desprendido se retira a través de la capa parcialmente seca.

Estos fenómenos de transporte de calor y materia vienen caracterizados por la conductividad calorífica y por la difusividad de la capa parcialmente seca.

En el presente trabajo se determina experimentalmente la influencia de la presión de trabajo y de la temperatura de calefacción sobre la conductividad y la difusividad durante la liofilización de zumo de zanahoria.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se emplea zumo de zanahoria de las comarcas de Entrena (Logroño) y Zana-bra (Alava) con partículas sólidas menores de 0,1 mm y la siguiente composición media: Prótidos = 0,5%; Lípidos = 0,2%; Glúcidos = 6,8%; Agua = 92,0%; Cenizas y otros = 0,5%.

El liofilizador utilizado es un modelo convencional descrito en un trabajo previo de estos autores (1).

La pérdida de peso es medida con una balanza Mettler PE-1200 y la presión en la cámara de secado con un manómetro Pirani Alvapi-11 de la firma Alto Vacío S.A.

La muestra a tratar se congela a una velocidad de 2°C/min hasta -30°C, empleando una carga de 8,824 Kg/m<sup>2</sup>. Después se liofiliza calentando sólo por la superficie libre del producto y midiendo la temperatura en su interior con termopares de cobre-constantán de 0,1 mm de diámetro, colocados a distintas alturas sobre el fondo de la bandeja, que está aislada térmicamente por la base y area lateral.

El procedimiento seguido para la determinación de la conductividad y de la difusividad es el propuesto por King y colaboradores(2), con las modificaciones pertinentes de estos autores(3), obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$1-X = \frac{KM_a}{L^2(H_o-H_f)\rho_d\lambda} \left[ \frac{t_c-t_f}{-\frac{dX}{d\theta}} \right] - \frac{K}{Lh_e} \quad (1)$$

$$1-X = \frac{DM_a}{L^2(H_o-H_f)\rho_dRT} \left[ \frac{P_f-P_c}{-\frac{dX}{d\theta}} \right] - \frac{D}{LK_{me}RT} \quad (2)$$

donde:

X = Humedad residual, Kg agua/Kg agua inicial

K = Conductividad térmica de la capa parcialmente seca, Kcal/m.hr.°C

M<sub>a</sub> = Peso molecular del agua

L = Espesor de muestra, m

H<sub>o</sub> = Humedad inicial, Kg agua/Kg sólido seco

H<sub>f</sub> = Humedad final, Kg agua/Kg sólido seco

ρ<sub>d</sub> = Densidad aparente del sólido seco, Kg/m<sup>3</sup>

λ = Calor latente de sublimación del hielo, Kcal/Kmol

t<sub>c</sub> = Temperatura de calefacción, °C

t<sub>f</sub> = Temperatura del frente de sublimación, °C

θ = Tiempo, hr

h<sub>e</sub> = Coeficiente externo de transmisión calorífica, Kcal/m<sup>2</sup>.hr.°C

D = Difusividad a través de la capa parcialmente seca, m<sup>2</sup>/hr

R = Constante de los gases, mm Hg.m<sup>3</sup>/Kmol.°K

T = Temperatura absoluta, °K

P<sub>f</sub> = Presión de vapor en el frente de sublimación, mm Hg

P<sub>c</sub> = Presión de vapor en el condensador a -65°C, mm Hg

K<sub>me</sub> = Coeficiente externo de transferencia de materia, Kmól/m<sup>2</sup>.hr.mm Hg

Al representar gráficamente las ecuaciones (1) y (2) se obtienen curvas cuyas pendientes proporcionan los valores de la conductividad y de la difusividad.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Al liofilizar zumo de zanahoria, a la temperatura de calefacción de 100°C y presión de trabajo de 0,04 mm Hg, se obtienen los valores de X y T<sub>f</sub> que se representan en la figura 1. También se representa en esta figura la tensión de vapor en el frente de sublimación. Los resultados de la figura 1 son los correspondientes a la primera etapa de la liofilización, para evitar la desorción del vapor de agua retenido en la capa parcialmente seca.

Con auxilio de la figura 1 se calculan los valores de 1-X y (t<sub>c</sub>-t<sub>f</sub>)/dX/dθ, que se representan en la figura 2. El valor de la pendiente de la curva de la figura 2, calculado por mínimos cuadrados, es 3,858.10<sup>-3</sup>. Con este resultado y los siguientes datos: L = 11,76.10<sup>-3</sup> m, H<sub>o</sub> = 18,71 Kg agua/Kg sólido seco, ρ<sub>d</sub> = 64,08 Kg/m<sup>3</sup> y λ = 12204,9 Kcal/kmol, se obtiene, por aplicación de la ecuación 1, el valor de la conductividad, K = 24,80.10<sup>-2</sup> Kcal/m.hr.°C.

Los valores de la conductividad obtenidos al liofilizar 20 muestras a distintas presiones y temperaturas, se representan en la figura 3.

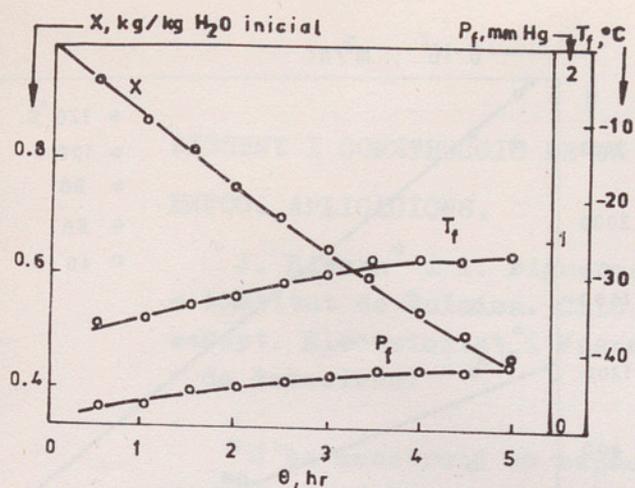


Figura 1. Evolución de la temperatura de sublimación, tensión en el frente de sublimación y humedad residual, durante la liofilización de zumo de zanahoria ( $t_c = 100^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,04 \text{ mm Hg}$ )

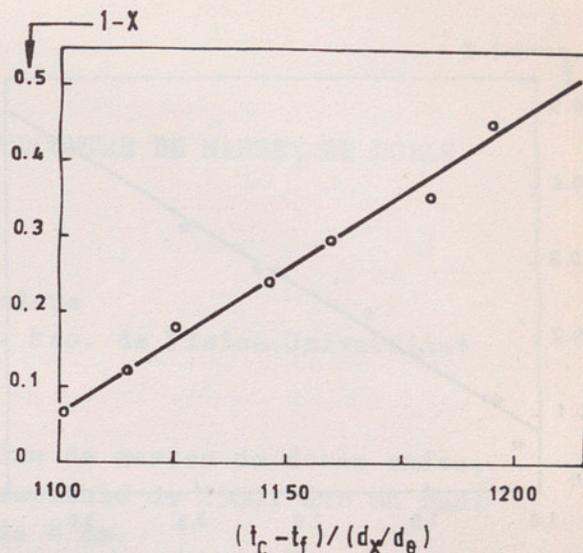


Figura 2. Ensayo de la ecuación 1 para determinar la conductividad durante la liofilización de zumo de zanahoria ( $t_c = 100^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,04 \text{ mm de Hg}$ )

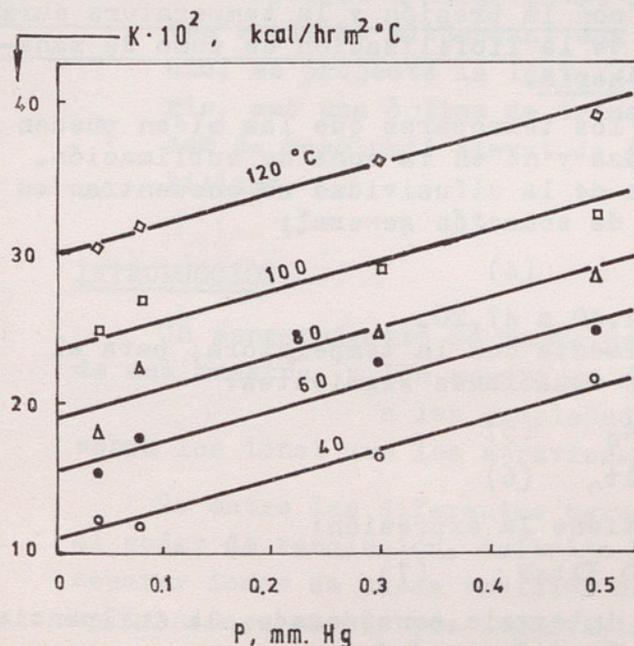


Figura 3. Variación de la conductividad con la presión y la temperatura durante la liofilización de zumo de zanahoria.

Considerando que las pendientes de las rectas de la figura 3 son iguales y que las ordenadas en el origen varían linealmente con la temperatura, se deduce la expresión:

$$K = 1,10 \cdot 10^{-2} + 2,35 \cdot 10^{-3} t_c + 0,20P \quad (3)$$

que relaciona la conductividad con la presión y la temperatura.

Volviendo a los datos de la figura 1, se calculan  $1-X$  y  $(P_f - P_c) / (dX/d\theta)$ , que se representan en la figura 4.

El valor de  $P_c$  es el de la tensión de vapor del hielo a la temperatura del condensador,  $-65^\circ\text{C}$ .

El valor de la pendiente de la curva de la figura 4, calculado por mínimos cuadrados, es  $18,609 \cdot 10^{-2}$ . Al aplicar la ecuación 2, con los datos de  $L$ ,  $H_0$ ,  $H_f$  y  $\rho_d$  ya conocidos, y con  $R = 62,32 \text{ mm Hg} \cdot \text{m}^3 / \text{Kmol} \cdot ^\circ\text{K}$  y  $T =$  temperatura media de sublimación,  $^\circ\text{K}$ , se obtiene el valor de la difusividad  $D = 1475,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 / \text{hr}$ .

Los resultados de la difusividad de las 20 muestras ensayadas se representan en la figura 5, donde no se observa ninguna correlación simple. Sin embargo, si se observa que los valores de la difusividad aumentan al disminuir la presión. La influencia de la temperatura no es clara por las dos razones siguientes: primera, porque los pequeños errores experimentales en las medidas de la temperatura de sublimación inciden considerablemente sobre los valores de la tensión de vapor en el frente de sublimación elegidos, y, segunda, porque al no ser rigurosamente cierta la hipótesis del modelo seguido, que supone un avance uniforme del

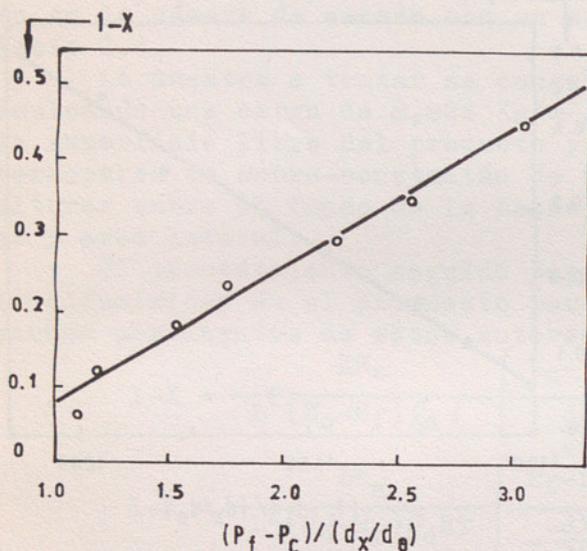


Figura 4. Ensayo de la ecuación 2 para determinar la difusividad durante la liofilización de zumo de zanahoria ( $t_c = 100^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,04 \text{ mm Hg}$ )

del frente de sublimación, las medidas de la temperatura de sublimación difieren de las verdaderas, pues los termopares que las miden pueden encontrarse en zonas líquidas o congeladas y no en la zona de sublimación.

De todas formas, todos los valores de la difusividad se encuentran en el abanico comprendido entre dos rectas de ecuación general:

$$D = A - BP \quad (4)$$

donde A varía de 12,96 a 28,96 y B de 22,40 a 47,20.

Suponiendo que A y B varíen linealmente con la temperatura, para el intervalo considerado, se encuentran las ecuaciones siguientes:

$$A = 4,96 + 0,20t_c \quad (5)$$

$$B = 10,00 + 0,31t_c \quad (6)$$

que al sustituir en la ecuación 4 se obtiene la expresión:

$$D = 4,96 + 0,20t_c - 10,00P - 0,31t_cP \quad (7)$$

que indica de forma aproximada, para el intervalo considerado, la influencia de la temperatura y de la presión sobre la difusividad.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- JIMENEZ ALCAIDE, L., GONZALEZ FERRADAS, E. y ROMERO GONZALEZ, A.; Estudio cinético de la liofilización de la crema de leche. Anales de Química, 74, 134, (1978).
- 2.- KING, C.J.; Freeze-Drying of Foods. Ed. Butterworths. London, (1971).
- 3.- JIMENEZ ALCAIDE, L. y ROMERO GONZALEZ, A.; Fenómenos de transporte durante la liofilización de la crema de leche. I. Influencia de las variables del secado. Ingeniería Química, 3, 95, (1978).

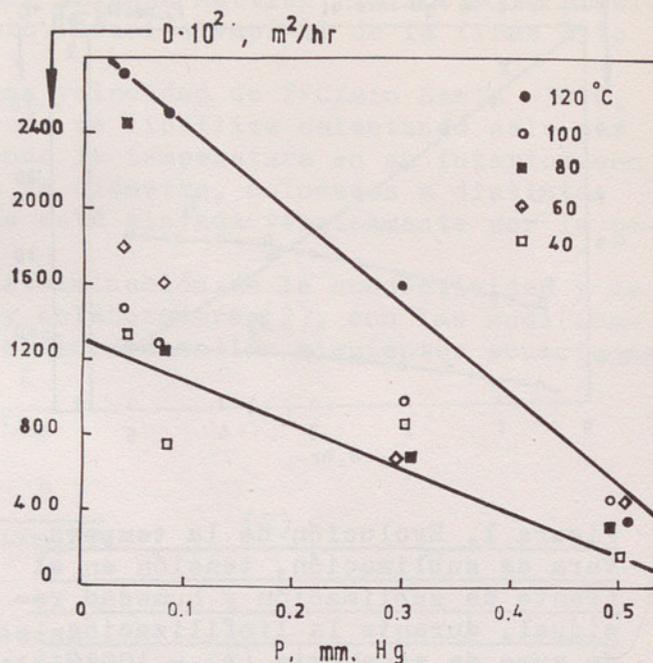


Figura 5. Variación de la difusividad con la presión y la temperatura durante la liofilización de zumo de zanahoria.