

**ESTUDIO DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN: APLICACIÓN AL JUGO DE
PIÑA**

GUILLERMO ANDRÉS RUEDA MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN: APLICACIÓN AL JUGO DE
PIÑA**

GUILLERMO ANDRÉS RUEDA MARTÍNEZ

**Trabajo de Grado para Optar al Título de
Ingeniero Químico**

Orientador

Prof. Ph. D. RUBENS MACIEL FILHO

Co-orientador:

M. Sc. ERIKA TOMIE KOROISHI BLINI

Lector

CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA

Prof. M. Sc. Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

*A DIOS, POR DARME LA SABIDURÍA Y MANTENERME SIEMPRE
RODEADO DE BUENAS PERSONAS,*

*A MIS PADRES, POR SER LA FUENTE DE INSPIRACIÓN PARA REALIZAR
TODOS MIS PROYECTOS Y PARA SEGUIR ADELANTE,*

*A MIS HERMANOS, POR SER EL MOTIVO PARA ESFORZARME CADA DÍA
MÁS.*

GUILTERMO ANDRÉS RUEDA MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Iván Alberto y Martha Helena, por su amor y comprensión durante varios años, y por su oraciones ahora que se encuentran lejos.

A toda mi familia, por el amor, el cariño, la confianza y el apoyo que me dieron durante todo este tiempo.

A Astrid Juliana, por su amor, comprensión y apoyo en todos los momentos vividos y por estar siempre junto a mí.

A mis amigos del colegio y de la universidad, por estar siempre cerca de mí, por apoyarme en los momentos difíciles y compartir sus vidas conmigo.

Al profesor Rubens Maciel Filho, por darme la oportunidad de poder estar dentro de su grupo de trabajo para así poder crecer a nivel personal y profesional.

Al profesor Crisóstomo Barajas Ferreira, por la confianza y la ayuda brindada para poder desarrollar la culminación de mi proyecto.

A la Ingeniera Química M. Sc Erika Tomie Koroishi por su entrega, amistad y ayuda incondicional, guiando y orientando mi trabajo.

A los compañeros del Laboratorio de Optimización, Proyectos y Control Avanzado (LOPCA), por su amistad y ayuda brindada durante mi estancia en la UNICAMP en Brasil.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial al Escuela de Ingeniería Química por darme la oportunidad de adquirir los conocimientos académicos y vivir una importante etapa de mi vida.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 GENERALIDADES	3
1.2 ETAPAS DEL PROCESO	5
1.3 CARACTERÍSTICAS DE LA LIOFILIZACIÓN	5
1.4 JUGO DE PIÑA	7
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	11
2.2 CONGELAMIENTO DE LAS MUESTRAS	11
2.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	12
2.4 CURVA DE SECADO	13
2.5 PLANEAMIENTO EXPERIMENTAL	13
2.6 CÁLCULO ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES ÓPTIMAS	14

2.7 ANÁLISIS DE CALIDAD DEL PRODUCTO	15
2.7.1 Análisis de Humedad	16
2.7.2 Actividad de Agua	16
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	17
3.1 EXPERIMENTO PRELIMINAR	17
3.2 CURVA DE SECADO	19
3.3 PLANEAMIENTO EXPERIMENTAL	20
3.4 ANÁLISIS DE CALIDAD DEL PRODUCTO	25
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	27
BIBLIOGRAFÍA	28
ANEXOS	32

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición de una piña fresca	9
Tabla 2. Variables estudiadas en el planeamiento experimental con sus niveles	14
Tabla 3. Resultados de las primeras muestras de piña	17
Tabla 4. Porcentajes de humedad obtenidas por infrarrojo	18
Tabla 5. Matriz del planeamiento factorial completo 2^2 y respuesta	20
Tabla 6. Efectos para la cantidad de agua removida obtenidos a través de un Planeamiento factorial completo 2^2	21
Tabla 7. Coeficientes de regresión para el modelo obtenido	22
Tabla 8. Análisis de varianza del planeamiento factorial completo 2^2	23
Tabla 9. Valores medidos de la humedad y actividad de agua del jugo de piña liofilizado	25

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de fases de agua	3
Figura 2. Diagrama de fases de agua con diferentes tipos de secado	4
Figura 3. Principales etapas del proceso de liofilización	5
Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología experimental	10
Figura 5. Jugo en polvo y cubos de piña liofilizados	18
Figura 6. Curva de secado del jugo de piña	20
Figura 7. Superficie de respuesta del porcentaje de agua removido en función del espesor (E) y la forma de congelamiento (C)	24
Figura 8. Diagrama de contorno del porcentaje de agua removido en función del espesor (E) y la forma de congelamiento (C)	25

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Etapas de la liofilización	32
Anexo B. Parámetros de calidad de la liofilización	35
Anexo C. Operaciones y consumo de energía	38
Anexo D. Descripción de los materiales y equipos utilizados	40
Anexo E. Tablas y Figuras	44
Anexo F. Metodología estadística	47

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN: APLICACIÓN AL JUGO DE PIÑA *

AUTOR: Guillermo Andrés Rueda Martínez**

PALABRAS CLAVES: Liofilización, Jugo de piña, Curva de secado, Planeamiento experimental, Metodología superficie de respuesta, Actividad de Agua, Humedad por Infrarrojo.

DESCRIPCIÓN: la liofilización es un proceso de deshidratación de materiales previamente congelados basado en el fenómeno de sublimación. Debido a la ausencia de agua y a las bajas temperaturas requeridas para este proceso, la mayoría de las reacciones de deterioro y microbiológicas son prevenidas, obteniendo un producto final de excelente calidad. El desempeño de un proceso de liofilización es fuertemente dependiente de la elección adecuada de las condiciones operacionales y, por eso, existe la necesidad de un análisis de sus efectos en el tiempo de procesamiento y en la calidad del producto obtenido.

En este trabajo se liofilizó jugo de piña. Fueron realizados experimentos preliminares, una curva de secado, se efectuó un planeamiento de experimentos factorial completo 2^2 y una evaluación de la calidad del producto. Las variables analizadas en este planeamiento de experimentos fueron: espesor del lecho del jugo y forma de congelamiento del mismo. Se analizó el efecto de cada variable para el proceso en estudio, así como la interacción entre ellas para una determinada franja operacional.

Utilizando la superficie de respuesta, se concluyó que la materia prima para la franja de estudio considerada debe utilizar el menor valor de espesor del lecho de jugo y como forma de congelamiento nitrógeno líquido. A partir de las mejores condiciones obtenidas, el jugo de piña liofilizado fue sometido a unos análisis de actividad de agua y de humedad por infrarrojo para evaluar la calidad del producto obtenido. Fue posible obtener un producto deshidratado con 2,4% de contenido de humedad y con una actividad de agua de 0,095.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. PhD. Rubens Maciel Filho.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE FREEZE-DRYING PROCESS: PINEAPPLE JUICE APPLICATION

AUTOR: Guillermo Andrés Rueda Martínez**

KEY WORDS: Freeze-drying, Pineapple juice, Drying curve, Experiment design, Surface response methodology, Water Activity, Infrared humidity.

DESCRIPTION: freeze-drying is a dehydration process of freeze materials based on sublimation phenomenon. Due to the absence of liquid water and the low temperature required for the process, most of deterioration and microbiological reactions are stopped which gives a final product of excellent quality. The performance of freeze drying process is strongly dependent of the adequate operational conditions being necessary extensive analysis of the effects in processing time and quality of the product obtained.

In this work, the pineapple juice was lyophilized. They were realized initial tests, a drying curve, it was executed a complete 2^2 factorial design and a quality evaluation product. The following variables were analyzed: thickness of the juice layer and freezing form. The effects of each variable for the studied process, as well as the interactions of variables for the determined operational range were carried out.

The surface response showed that for the studied range, the process should present the best performance when the lowest thickness of the juice layer and nitrogen liquid such as freezing form. From the best performance obtained, the freeze-dried pineapple juice was subjected to some analyses like water activity and infrared humidity. It was possible to obtain a freeze dried product with 2,4% humidity tenor and with water activity of 0,095.

*Degree Work

**Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering Department. Director. PhD. Rubens Maciel Filho.

INTRODUCCIÓN

Generalmente los alimentos son perecibles, así mismo, para inhibir los procesos de degradación es necesario alcanzar ciertas condiciones de tratamiento, conservación y manipulación. El deterioro de los alimentos es principalmente causado por diferentes tipos de microorganismos como bacterias, levaduras y hongos. Esto, obviamente tiene implicaciones económicas, no solamente para productores, debido a la descomposición de la materia prima y/o productos antes de ser comercializados, si no que afecta también a distribuidores y consumidores debido al deterioro de dichos productos ya adquiridos antes del consumo de los mismos. Se calcula que más del 20% de todos los alimentos en el mundo son perdidos por causa del ataque de microorganismos (FAO, 2008).

Para minimizar la degradación de productos biológicos o alimentos varias técnicas de preservación son utilizadas, una de ellas es la reducción del contenido de agua a través de procesos de deshidratación. Un método de referencia utilizado para este fin es la liofilización, que según MARQUES et al. (2006), resulta en productos deshidratados de alta calidad, gracias a la ausencia de agua líquida y las bajas temperaturas requeridas durante el proceso, que a su vez detienen las reacciones microbiológicas y de deterioro; siendo considerado este método como una técnica promisoría para la deshidratación de materiales termo-sensibles como es el caso de los alimentos.

Las industrias que trabajan con el proceso de liofilización necesitan de estudios para la reducción del tiempo de procesamiento debido a su alto costo. En este trabajo se realizó un estudio de las variables importantes como la espesor del material y su forma de congelamiento y sus interacciones que afectan el tiempo de proceso para la liofilización del jugo de piña y la calidad del producto. Lo anterior sumado a la escasa existencia de datos para el procesamiento hizo interesante este objeto de estudio.

Este trabajo de grado fue dividido en 4 secciones, relacionando los siguientes aspectos: introducción, revisión bibliográfica de los temas más relevantes para el entendimiento del contexto de la tesis, metodología utilizada, presentación y discusión de los resultados de la optimización estadística de las variables del proceso de liofilización del jugo de piña; y en el post-texto, las conclusiones y la referencias bibliográficas.

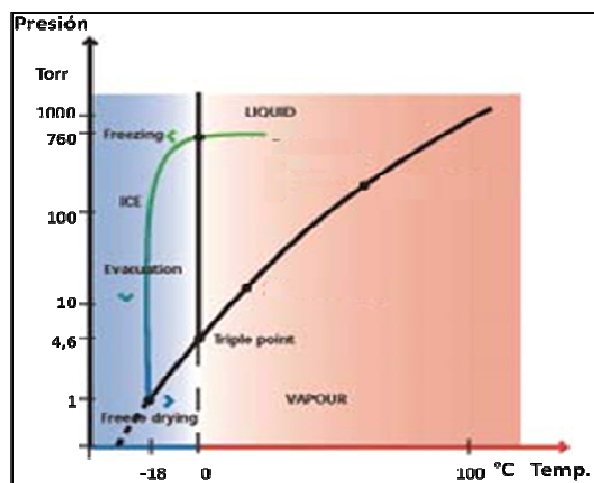
1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES

La liofilización consiste en un proceso de secado de materiales previamente congelados por medio de la sublimación, a muy bajas temperaturas y sobre vacío. Según KOROISHI (2005), básicamente es un proceso de transferencia de calor y de masa simultáneo, en el cual el calor es proporcionado a la materia prima congelada y el vapor de agua es retirado continuamente.

En la liofilización, el agua pasa directo de la fase sólida a fase vapor, removiéndose la mayoría de ella por sublimación y en pequeña cantidad por desorción del agua adsorbida. Para que esto ocurra, es necesario que la zona de temperatura de sublimación esté por debajo del punto triple normal del agua como se muestra en la Figura 1. Según BOSS (2004), el punto triple del agua se da a 639,95 Pa y a 273,15 K, y en la mayoría de procesos se utilizan condiciones de -10°C o a una presión absoluta de aproximadamente 266,65 Pa.

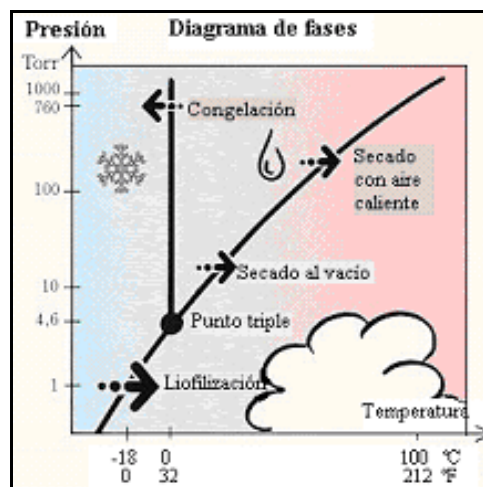
Figura 1. Diagrama de fases de agua



Fuente: GEA Process Engineering Inc, 2008

El desarrollo de esta técnica de deshidratación, es hecho con el fin de reducir las pérdidas de compuestos responsables del sabor y aroma en los alimentos, los cuales son afectados en grande parte en procesos convencionales de secado. En la Figura 2, se pueden ver los rangos de temperatura y presión a la cual trabajan la liofilización y otros tres tipos diferentes de procesos de secado.

Figura 2. Diagrama de fases de agua con diferentes tipos de secado



Fuente: KOROISHI, 2005

La liofilización a diferencia de secado al vacío y el secado con aire caliente, necesita una menor presión y una menor temperatura de operación, lo que hace que el producto liofilizado tenga mejores características que los productos de las otras técnicas. Por otro lado, según KING Y CLARK (1968), la liofilización de alimentos ha tenido una aplicación limitada porque las tasas de secado obtenidas son lentas y el equipo requerido es costoso. Las bajas velocidades de secado se deben a que hay una limitación de fuerzas motrices para la transferencia de masa y calor ya que la resistencia es alta. Para GEORGE y DATTA (2002), la fuerza motriz de la presión de vapor es baja comparada con los procesos convencionales, lo que torna el tiempo de secado más largo resultando en un costo relativamente alto.

1.2 ETAPAS DEL PROCESO

Las etapas fundamentales que están envueltas en el proceso de liofilización son: etapa de congelamiento, etapa de secado primario y etapa de secado secundario. La Figura 3 presenta, esquemáticamente, el proceso de liofilización, en el cual inicialmente la materia prima es congelada y en seguida el agua es removida por sublimación, para luego ser retirada en la última etapa.

Figura 3. Principales etapas del proceso de liofilización



La información detallada de cada una de las etapas se puede encontrar en el Anexo A.

1.3 CARACTERÍSTICAS DE LA LIOFILIZACIÓN

Existen muchos procesos utilizados para la deshidratación de alimentos y/o productos biológicos, cada uno con sus ventajas y sus desventajas; la liofilización es uno de éstos y presenta múltiples ventajas en varios aspectos. Según LIAPIS y LITCHFIELD (1979), la más importante característica a resaltar de esta operación es la excelente calidad de sus productos, debido principalmente a la gran cantidad de agua removida, la baja degradación térmica, la retención de materiales volátiles responsables del aroma y del sabor, y a la estructura rígida del material secado.

Según BOSS (2004), la rigidez de la estructura del material que le da el congelamiento es importante para prevenir colapsos de la matriz sólida después del secado; esta rigidez da origen a otra característica importante de la liofilización, la cual es, la fácil rehidratación y reconstrucción original de los productos secos, debido al grado bajo de rompimiento celular y estructural.

Otro beneficio de la liofilización, es la reducción de volumen y del peso de sus productos, facilitando el almacenamiento y el transporte de los mismos. Para KOROISHI (2005), las reducciones volumétricas varían en un factor 3-16 siendo este valor estudiado para carnes, frutas y vegetales, así como el peso final de un material deshidratado por este método, generalmente se encuentra entre el 10 al 15% del peso inicial.

El almacenamiento además de ser fácil, puede ser prolongado y a temperatura ambiente, si se tiene un adecuado empaque, ya que reduce las pérdidas de calidad debidas al deterioro por reacciones químicas, causado por degradación enzimática y no enzimática. El uso de baja temperatura y la rápida transición del material con alto contenido de agua a bajo, minimiza varias reacciones de degradación que ocurren durante el secado como la reacción de Maillard o caramelización de las frutas, desnaturalización de proteínas y reacciones enzimáticas (LIAPIS et al. 1985). A su vez, las bajas temperaturas ayudan a minimizar estas reacciones y a reducir tasas de transferencia en la cuales se pierden el aroma y el sabor del alimento, debido a su volatilidad. También, la oxidación de lípidos, inducida por los bajos niveles de humedad, puede ser controlada, empacando los productos liofilizados en recipientes impermeables al oxígeno. Las bacterias no son exterminadas por este tipo de secado, pero su proliferación no es posible en el material seco.

Por otro lado, según GENIN y RENÉ (1996), la baja calidad y/o alteraciones en los productos liofilizados que son encontrados, son generalmente asociados a la calidad de la materia prima (naturaleza y grado de maduración) y a condiciones de procesamiento (presión, temperatura de calentamiento, control del proceso), algunos parámetros de calidad importantes para liofilización son descritos en el Anexo B.

A escala Industrial, FLINK (1977) apud HAMMAMI y RENÉ (1997), consideró que el costo de andamio de un proceso de liofilización es desde 4 a 5 veces más alto que el de la técnica “spray-drying” y 8 a 10 veces más alto que el evaporador de única etapa; en el Anexo C se presenta una relación del consumo de energía del proceso en cada operación del mismo. A pesar del alto consumo de energía de esta técnica de deshidratación, para HAMMAMI y RENÉ (1997), el uso de la liofilización en comidas es restringida a productos con un gran valor agregado como lo es el café (té e infusiones), ingredientes para comida lista (vegetales, pasta carne, pescado, etc) y muchas hierbas aromáticas.

1.4 JUGO DE PIÑA

El avance en la tecnología de procesamiento de frutas está relacionado a la alta calidad requerida por el mercado consumidor direccionado al jugo de fruta concentrado, pulpa de fruta en polvo, entre otros. El proceso de liofilización es innovador en este campo. Este proceso permite procesar materiales a bajas temperaturas sin afectar el calor sensible de las células y el valor nutricional de la fruta (National Research Development Corporation 2003 apud KOROISHI, 2005).

El método convencional del procesamiento del jugo de fruta en polvo por “spray drying” presenta problemas debido a su gran susceptibilidad a la degradación térmica resultando en la caramelización, oscurecimiento y pérdida del sabor y nutrientes de sus productos. Según ETZEL y KING (1980), la liofilización de alimentos líquidos puede exhibir un alto grado de retención de volátiles y de sustancias aromáticas, a pesar que en algunos materiales presentan baja retención.

Después de la banana, la piña es el segundo cultivo tropical más importante del mundo, contribuyendo con más del 20% de la producción mundial de frutas tropicales. El 70% de la piña producida en el mundo es consumida como fruta

fresca en el país que la produce. Se ha definido como el área más probable de origen la región localizada desde la cuenca superior del Panamá, hasta Brasil, Paraguay y Argentina, incluyendo las selvas del curso superior del Amazonas, y las regiones semisecas de Brasil, Venezuela y Guayanas (FAO, 2008).

La piña domina ampliamente el comercio mundial de frutas tropicales a pesar que recientemente ha crecido la competencia de otros frutos. Datos del año 2000 indican que la comercialización mundial de la piña fue de un 51% de un total de 2.1 millones de toneladas de fruta en general, siendo el mango el fruto que le sigue con un 21.7%. Además, la piña es el fruto tropical mejor posicionado ya que su comercialización se orienta a los principales países desarrollados tales como Estados Unidos, Japón y la Comunidad Económica Europea. En consecuencia, en la última década la producción mundial de piña ha crecido a una tasa media anual de 1.9% pese a la ocurrencia de fenómenos económicos y climáticos adversos (FAO, 2008). Además de esto, se ha presentado un crecimiento de la industria cítrica, ocasionado principalmente al desarrollo en la ciencia de horticultura, tecnología de procesamiento, utilización de bioproductos y mejora de condiciones económicas en el consumo de los países del mundo (RAMANA et al., 1981).

En Colombia, especialmente en Santander poseemos una gran cantidad de cultivos de piña en municipios como Lebrija, Rionegro y Girón, los cuales gozan de un buen prestigio nacional e internacional, gracias a la calidad del sabor y aroma de sus frutos; lo anterior proporciona una disponibilidad de materia prima amplia y de buenas características físicas.

La Tabla 1 muestra la composición general de una piña fresca, de ésta se puede apreciar, la gran cantidad de agua que posee esta fruta, además de los contenidos de proteínas, fibras, entre otros; los datos de ésta tabla fueron tomados de la página de la FAO (Food and Agriculture Organization).

Tabla 1. Composición de una piña fresca.

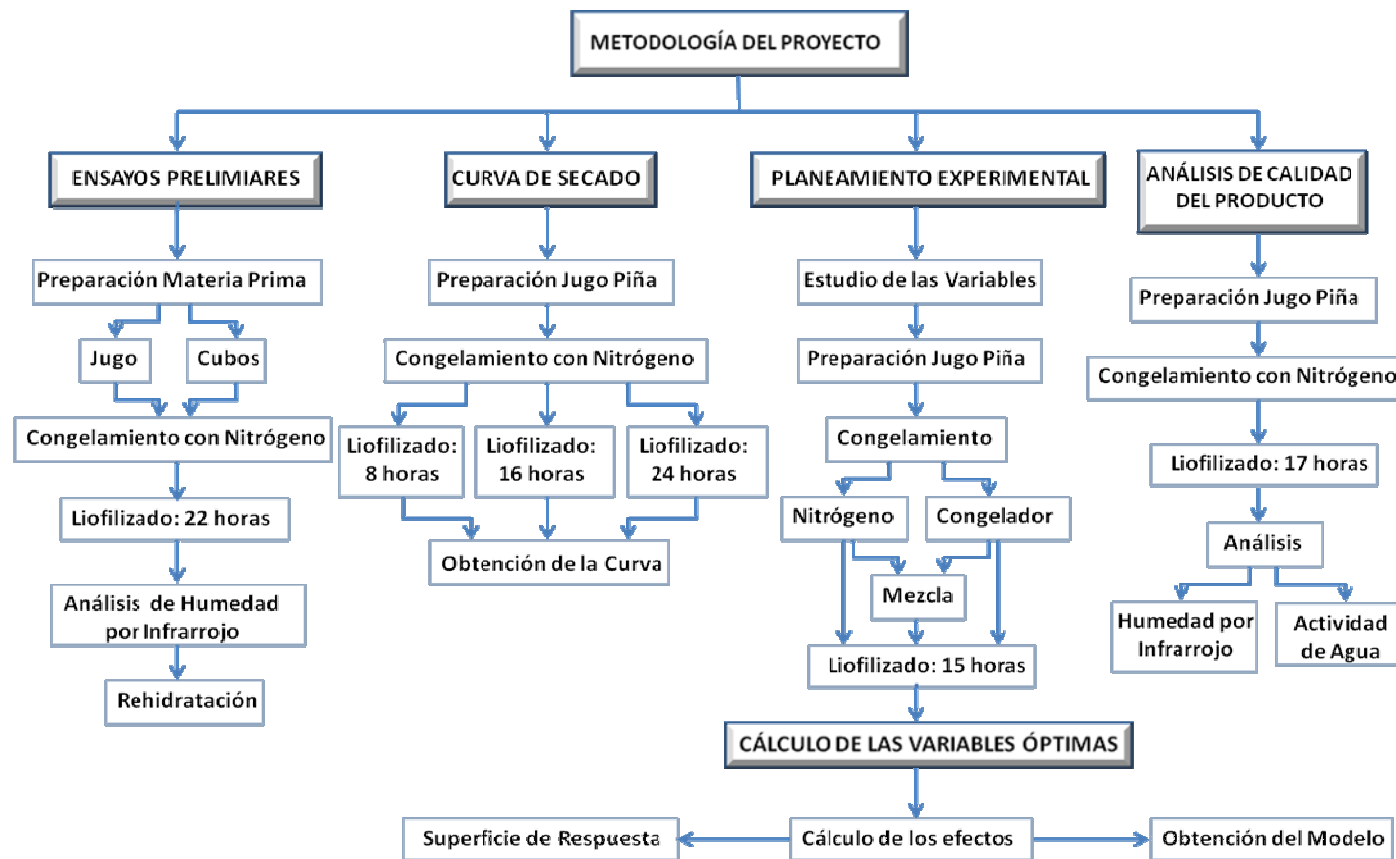
Componente	%, base húmeda
°Brix	10,8-17,5
Acidez Titratable	0,6-1,62
Cenizas	0,3-0,42
Humedad	81,2-88,2
Fibra	0,3-0,61
Lípidos	0,2
Esteres (ppm)	1-250
Pigmentos (ppm carotenos)	0.2-2.5
Nitrógeno Total	0.045-0.115
Proteína	0.181
Nitrógeno soluble	0.079
Amonio	0.010
Aminoácidos totales	0.331

Fuente: FAO, 2008.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 4, es presentado el diagrama de flujo de la metodología experimental.

Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología experimental



2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los elementos utilizados para desarrollar la metodología experimental, como instrumentos de análisis, equipos y reactivos, son referenciados y descritos detalladamente en el Anexo D.

2.2 CONGELAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Para realizar la primera etapa del proceso, se contó con dos formas de congelamiento, la primera de ellas se realizó con nitrógeno líquido cuyo punto de ebullición es de $-195,8^{\circ}\text{C}$; se dispuso de unas bandejas para colocar los erlenmeyers con las muestras previamente pesadas de piña, en las cuales se vertía el nitrógeno líquido y se ponía en contacto con los recipientes de las muestras durante aproximadamente 10 minutos, variando el tiempo de exposición de los erlenmeyers con el agente congelante según el espesor del lecho utilizado de materia prima.

El segundo método de congelamiento que se utilizó fue realizado por medio de un congelador, el cual opera alrededor de los -18°C ; las muestras ya pesadas y dentro de sus erlenmeyers correspondientes eran introducidas y dejadas en el congelador aproximadamente veinticuatro horas hasta garantizar su congelamiento total.

También se utilizó una mezcla de ambos métodos para algunas muestras durante el desarrollo del planeamiento experimental; se hizo primero el congelamiento en contacto con el nitrógeno teniendo cuidado de no congelar toda la materia prima, dejándose solo la mitad del tiempo que en los anteriores experimentos, y luego se pasó al congelador para terminar de congelar y obtener cristales de hielo por medio de las dos formas.

2.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Como primer paso se realizó el encendido del equipo (liofilizador), esperando alcanzar su temperatura y presión de trabajo ($-89\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1,80 \cdot 10^{-1}\text{ mb}$ respectivamente), lo cual es necesario para una correcta operación. La materia prima fue arreglada y preparada; ésta fue cortada en pequeños cubitos manualmente, de los cuales algunos de ellos fueron utilizados para la realización del jugo de piña. Aquellos cubos que se utilizaron para hacer el jugo fueron licuados hasta la obtención de un líquido homogéneo. En seguida se procedió a pesar en la balanza tanto cien gramos de muestra líquida como de sólida en diferentes erlenmeyers de tamaño medio que hacen parte del equipo de liofilización; se dispuso de dos recipientes para el jugo y uno para los cubos de piña.

Al estar listas las muestras en sus erlenmeyers respectivos, éstas fueron congeladas usando nitrógeno líquido en contacto directo con sus recipientes cerca de diez minutos. Se observó si la temperatura y la presión alcanzada por el equipo era la adecuada y se colocaron las muestras en el liofilizador por un periodo de tiempo en el cual se garantizara un buen porcentaje de agua removida para todas las muestras; se escogió entonces con base en trabajos anteriores de liofilización de frutas realizados en el Laboratorio de Optimización, Proyectos y Control Avanzado (LOPCA), de la Universidad de Campinas en Brasil, un periodo de operación cercano a veintidós horas. Durante este periodo se hizo el análisis de humedad de la materia prima fresca y se llevó el control de la temperatura y presión para garantizar una buena operación. Al final del procedimiento se retiraron las muestras y fueron pesadas en la balanza inmediatamente para verificar la cantidad de agua removida; también fue hecho un análisis de humedad por infrarrojo para cada una de éstas y una rehidratación de los productos.

2.4 CURVA DE SECADO

Para esta etapa del estudio se dispuso de una mayor cantidad de materia prima, la cual fue preparada para los experimentos, de la misma forma que en el experimento preliminar, fue cortada y licuada hasta la obtención de un jugo aparentemente homogéneo, con la diferencia que en este caso no se utilizaron cubos de piña para ser deshidratados. Al estar el jugo disponible, se pesó en la balanza y se agregó a ocho erlenmeyers de tamaño medio cien gramos de materia prima a cada uno de éstos, para después ser enfriados con nitrógeno líquido hasta el congelamiento total del jugo de piña contenido en estos recipientes. Estando las muestras listas, se acoplaron los erlenmeyers de tamaño medio en el liofilizador, retirando una de éstas cada hora de proceso y, pesándolas en la balanza enseguida. Éste proceso se hizo para 24 horas, teniéndose que repetir 3 veces el encendido del equipo y la preparación, adecuación y el acoplo de las muestras al liofilizador, ya que éste solo cuenta con ocho salidas para colocar un erlenmeyer en cada una.

Para cada ensayo se efectuó un análisis de humedad de la materia prima fresca con el fin de conocer la cantidad de agua que ésta tenía, presentadas en la Tabla E2 en el Anexo E. Esta parte del estudio fue hecha para determinar el tiempo aproximado de operación para posteriores experimentos. También se realizó una regresión lineal para ajustar los datos a una ecuación.

2.5 PLANEAMIENTO EXPERIMENTAL

En esta fase del estudio se realizó, antes de iniciar los experimentos, un estudio de las variables que se iban a tomar como referencia para el proceso, así como los rangos o niveles de éstas y el tiempo total de operación, por medio de un planeamiento experimental factorial completo 2^2 , el cual es explicado en el Anexo F. Se decidió tomar como variables a estudiar en el proceso el espesor del lecho

de materia prima (E), variando ésta con los tres tamaños de los erlenmeyers dispuestos para el liofilizador, y las formas de congelamiento (C) que se explicaron anteriormente. En la Tabla 2, se muestra el planeamiento experimental factorial completo 2^2 diseñado, con sus variables, los respectivos niveles de éstas y un nivel intermedio o punto central para el calculo del error puro en las mediciones.

Tabla 2. Variables estudiadas en el planeamiento experimental con sus niveles

Variables	Nivel -1	Punto Central (Nivel 0)	Nivel +1
C	Nitrógeno Líquido	Nitrógeno Líquido + Congelador a Temperatura -18°C (24 horas)	Congelador a Temperatura -18 °C (24 horas)
E(cm)	1,7	2,1	2,6

F: Forma de Congelamiento
E-Espesor del Lecho del Jugo

2.6 CÁLCULO ESTADÍSTICO DE LAS VARIABLES ÓPTIMAS

Para el cálculo de los efectos de las variables del proceso sobre la respuesta y entre ellas mismas, y los intervalos de confianza de éstos, los datos de porcentaje de agua removida obtenidos de las muestras dispuestas para el planeamiento fueron examinados e introducidos al programa ESTATISCTICA Release 7 desarrollado por StatSoft y adquirido por el Laboratorio de Optimización, Procesos y Control Avanzado (LOPCA), en la Universidad de Campinas en Brasil.

Se empezó el análisis estadístico escogiendo en el programa el número de niveles a trabajar, seguido de la cantidad de variables o factores; a su vez se definió el número de puntos centrales para el cálculo del error y el total de columnas de respuestas. El nombre de las variables fue asignado así como los valores de la

respuesta obtenidos de la experimentación, para finalmente generar la matriz del planeamiento.

Hecha y salvada la matriz del planeamiento experimental, se llamó para el análisis, se fijaron las variables dependientes y las independientes, se designó el error como puro y el número de interacciones entre las variables. Por último se definieron los intervalos de confianza deseados y se hizo el cálculo de los efectos estimados por el programa. Se procedió a analizar los datos de los efectos obtenidos, graficar la superficie de respuesta del proceso, hallar un modelo lineal para la operación y comprobarlo con el fin de investigar si representa los datos obtenidos experimentalmente.

2.7 ANÁLISIS DE CALIDAD DEL PRODUCTO

Terminado el análisis estadístico de las variables asignadas a estudiar y teniendo ya las mejores condiciones para mejorar el proceso, se procedió a realizar el experimento final a esas condiciones halladas como las mejores, para luego hacerles un análisis de humedad en un analizador de humedad por Infrarrojo IV2000 y un análisis de actividad de agua en el Aqualab modelo 3TE DECAGON. El jugo de piña se preparó de la misma forma que en las demás ocasiones, se pesó y se colocó en los erlenmeyers correspondientes, separando un poco de éste para realizar unos análisis previos a la operación; luego se procedió a realizar el congelamiento de la materia prima, hecho por contacto con nitrógeno líquido. Las muestras congeladas se colocaron en el equipo y se fijó como tiempo de operación 16 horas, para garantizar un producto con buena cantidad de agua retirada.

Al terminar del periodo de operación, se procedió a hacer las pruebas de calidad del producto deshidratado en sus respectivos equipos.

2.7.1 Análisis de Humedad. Para este análisis de calidad, la materia prima se retiró de sus erlenmeyers respectivos para ser convertida en polvo por maceración y, así poder medir la humedad de la misma. La adecuación del equipo, el cual se encuentra referenciado y explicado en el Anexo D, se realizó colocándolo en un método de auto-secado, con una tasa de secado y una temperatura fija alrededor de los 60°C. Teniendo el producto en forma de polvo, se colocaron de dos a tres gramos de éste en una pieza del equipo en forma de plato, y se procedió a hacer la medición; procedimiento que se realizó para cada una de las muestras.

2.7.2 Actividad de Agua. Este análisis predice la estabilidad de los alimentos en relación al crecimiento microbiano, tasas de reacciones químicas, bioquímicas y propiedades físicas. Este examen también fue aplicado al jugo de piña liofilizado en forma de polvo. Las muestras del mismo fueron introducidas dentro de unos recipientes pequeños y se colocaron dentro del equipo analítico, y se procedió a realizar la medición; previo a esto, se dispuso que el equipo trabajase a una temperatura alrededor de los 25°C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 EXPERIMENTO PRELIMINAR

Al realizar la primera prueba de liofilización de la piña, se obtuvieron los resultados ilustrados en la Tabla 3. En ésta se observa la masa de la fruta antes y después de la operación de liofilización, y el porcentaje de agua removido para cada una de las muestras.

Tabla 3. Resultados de las primeras muestras de piña

Muestra	Masa Antes Liofilización (g)	Masa Después Liofilización (g)	% Masa Removida
1	100,3	13,1	86,94
2	100,09	14,22	85,79
3	100,18	22,77	77,43

La muestra (1) y la (2) corresponden al jugo de piña y la (3) a la piña cortada en cubos. Del porcentaje de agua removida de las tres muestras se puede observar que se obtuvo un mejor resultado para un mismo periodo de tiempo en aquellas en las que la materia prima fue licuada (jugo). Este comportamiento se debe a que es más difícil la transferencia de masa y calor en los cubos debido a su forma y su mayor espesor o menor área superficial expuesta, además que el congelamiento de ésta también es mucho más complejo.

La Tabla 4 presenta los resultados de los análisis de humedad por infrarrojo realizados a las muestras antes y después de la deshidratación, comprobando que el porcentaje de masa retirado a estas muestras fue alto y que el producto quedó con un bajo contenido de humedad, garantizando buenas características.

Tabla 4. Porcentajes de humedad obtenidas por infrarrojo

Muestra	% Humedad
Muestra de jugo 1	87
Muestra de jugo 2	85,8
Muestra de cubos	80,9
Muestra deshidratada	3,9

Adicionalmente a lo anterior, los productos finales fueron obtenidos con buenas características físicas como su forma y color, tal como se puede apreciar en la Figura 5, en donde en la parte izquierda de ésta, se ve una de las muestras de jugo liofilizadas y, a la derecha, la muestra de cubos después de concluido el proceso.

Figura 5. Jugo en polvo y cubos de piña liofilizados.



La rehidratación de los productos fue buena, obteniéndose mucho más fácil la rehidratación de las muestras (1) y (2) que la de la (3), comprobándose una vez más que se obtuvo una mejor liofilización para la fruta en forma de jugo que en cubos. El polvo de piña liofilizado fue convertido en jugo, recuperando el color, el sabor y la forma que tenía antes del proceso; por otro lado, la piña en cubos recuperó el color y la forma pero su rehidratación no fue tan buena como la del jugo, ya que la transferencia de masa y la adsorción necesitan condiciones

especiales distintas a las atmosféricas; las Figuras E1 y E2 presentadas en el Anexo E muestran los productos rehidratados y se comparan con los frescos.

3.2 CURVA DE SECADO

Los datos que se obtuvieron para la realización de la curva de secado, son presentados en la Tabla E1 (Anexo E) en donde se encuentran las masas de las muestras antes y después de la operación, así como los porcentajes de agua retirada; es importante resaltar que los datos obtenidos fueron hechos para condiciones de espesor de 2,1 cm y congelamiento con nitrógeno líquido.

La curva de secado del jugo de piña es presentada en la Figura 6, ésta muestra el porcentaje de agua removida a lo largo del periodo de 24 horas de operación del proceso. También se muestra en la ecuación 1, la línea de tendencia hallada para la curva de datos experimentales, la cual se ajusta a un polinomio de tercer orden con un factor R cuadrado de 0,9958.

Ecuación 1. Ecuación que representa los datos de la curva de secado

$$Y: 0,0015 * X^3 - 0,6079 * X^2 + 12,284 * X - 0,0105$$

En la Figura 6, se observa un comportamiento acelerado en el porcentaje de remoción de agua durante las primeras horas de operación de la liofilización, el cual va decreciendo a medida que se va acercando a valores cercanos al 80% de agua retirada. También se aprecia que el tiempo de liofilización para el jugo de piña fue aproximadamente de 17 horas, pues a este tiempo la cantidad de agua removida en el proceso permaneció casi constante. Se toma de referencia este tiempo para el planeamiento factorial completo 2^2 .

3.3 PLANEAMIENTO EXPERIMENTAL

En la Tabla 5 se presenta la matriz del planeamiento factorial completo 2^2 y la cantidad de masa removida para cada ensayo (respuesta). El tiempo estipulado fue 15 horas de secado, para todos los ensayos.

Figura 6. Curva de secado del jugo de piña

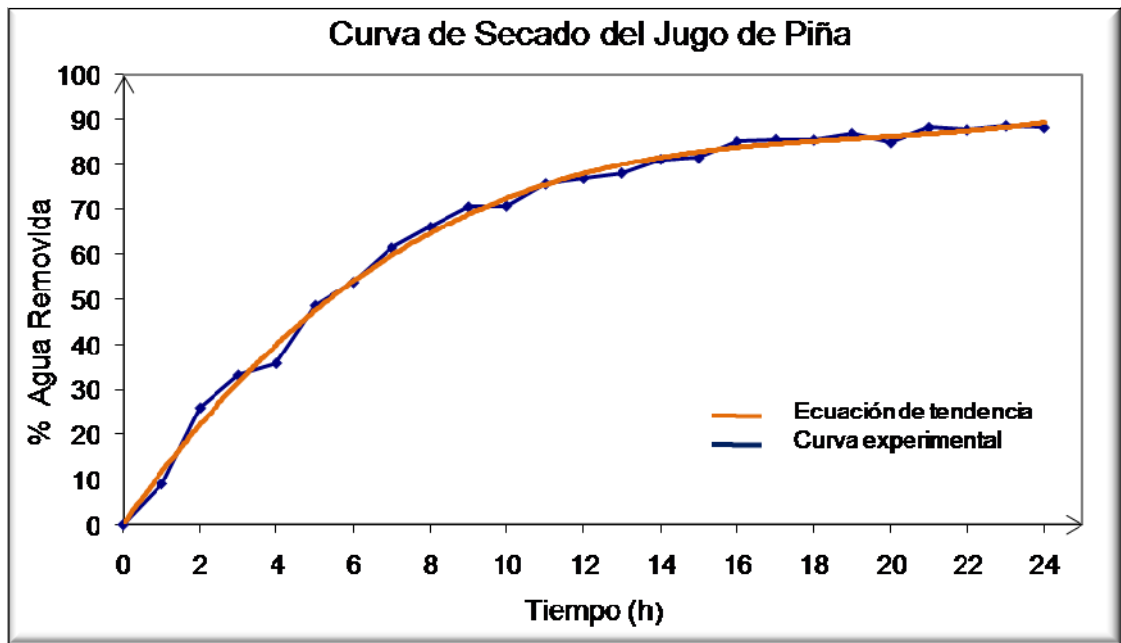


Tabla 5. Matriz del planeamiento factorial completo 2^2 y respuesta

Ensayos	E	C	%MR
1	-1	-1	86,82
2	1	-1	76,15
3	-1	1	86,71
4	1	1	69,47
5	0	0	86,93
6	0	0	86,14
7	0	0	86,78

C: Forma de Congelamiento
E-Espesor del Lecho de Jugo

%MR: Porcentaje de Masa Removida

La tabla 5, deja ver un porcentaje de agua retirada bueno para la mayoría de los ensayos, ya que casi todos están por encima del 80% de remoción, teniendo en cuenta que los últimos tres ensayos fueron hechos en el punto central o nivel central de las variables, para el cálculo de error puro de los experimentos. A través de la técnica de análisis de sensibilidad paramétrica, se cuantificó el efecto de cada una de las variables operacionales así como la interacción entre ellas. En la Tabla 6 se presentan los efectos que tienen las variables con la respuesta y el efecto entre ellas mismas.

Tabla 6. Efectos para la cantidad de agua removida obtenidos a través de un planeamiento factorial completo 2^2

Factores	Efectos	Error Puro	p (valor absoluto)
Media/Interacción	82,7143	0,158580	0,000004*
(1)E	-13,9550	0,419563	0,000903*
(2)C	-3,3950	0,419563	0,014931*
1 con 2	-3,2850	0,419563	0,015924*

p: probabilidad de significancia.
* estadísticamente Significante

Revisando la columna de la probabilidad de significancia presentada en la Tabla 6, se puede decir que las dos variables poseen valores estadísticamente significativos para un nivel de confianza de 95%, escogido arbitrariamente, al igual que la media y la interacción entre las mismas. Ninguno de los factores presentados en la columna p es descartado ya que ninguno de ellos presentó un valor superior a 0,05, señalado en el libro de BARROS et al. (2001).

También en la Tabla 6 queda claro que para la franja de estudio considerada la variable que más influenció la respuesta fue el espesor (E) del material. Cuando esta variable pasa del nivel inferior al superior ocurre una disminución apreciable y significativa en la cantidad de agua removida. Para la forma de congelamiento (C),

cuando éste es realizado por medio de un congelador (+1) en lugar de ser efectuado en contacto directo con nitrógeno líquido (-1), ocurre una disminución en el porcentaje de agua retirada (%MR), esto mismo sucede con la interacción entre las variables, cuando ambas pasan del nivel inferior (-1) al superior ocurre una disminución en la remoción de agua prácticamente igual a la que se presenta cuando solo varía la forma de congelamiento (C).

Para la franja de estudio considerada, utilizando el planeamiento factorial completo 2^2 se obtuvo un modelo matemático de 1^{er} orden (lineal), ecuación 2. Esta ecuación fue generada a partir de los datos reales tomados de la experiencia en el laboratorio. Los coeficientes de regresión del modelo matemático obtenidos son presentados en la Tabla 7. El modelo estima el valor de la cantidad de agua removida en función del espesor del material (E), la forma de congelamiento (C) y la interacción entre espesor (E) y congelamiento (C).

Tabla 7. Coeficientes de regresión para el modelo obtenido

Factores	Coeficientes de Regresión
Media	82,71429
(1)E	-6,97750
(2)C	-1,69750
1 con 2	-1,64250
R cuadrado: 0,72995	

Ecuación 2. Posible modelo matemático que representa el proceso

$$MR(\%) = 82,71429 - 6,97750 * E + 1,69750 * C + 1,64250 * E * C$$

El factor R cuadrado mostrado en la parte inferior de la Tabla 7 predice o da un indicio que la ecuación encontrada no modela ni representa muy bien el proceso, ya que es muy pequeño y no se acerca a valores cercanos a 1; para confirmar si

la ecuación 2 no es válida, se realizaron los cálculos para hallar la varianza, estos datos son mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Análisis de varianza del planeamiento factorial completo 2²

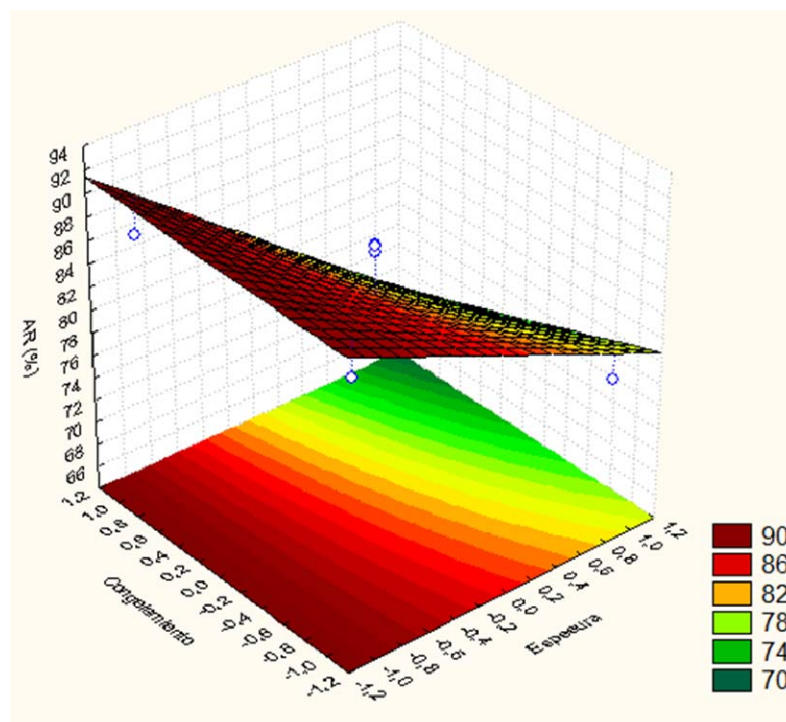
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
Regresión	216,9890	3	72,3297	2,7012	9,28	0,2911
Residuo	80,3314	3	26,7771			
F	79,9793	1				
Error Puro	0,3521	2				
Total	297,3203	6				
SQ: suma Cuadrática	GL: grados de libertad	MQ: media cuadrática	F: falta de ajuste	calc: calculado	tab: tabulado	

La relación de $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ al ser menor que 3, confirma (MQ_R/MQ_r) que la ecuación 2 obtenida es estadísticamente insignificante y los datos experimentales de la liofilización del jugo de piña no son representados por el modelo propuesto. Todo este análisis es basado en la teoría estadística descrita en el Anexo F, donde según BARROS NETO et al. (2001), el valor de F_{calc} debe ser de 3 a 5 veces mayor que el valor de F_{tab} . El ajuste de los datos experimentales para el proceso de liofilización del jugo de piña sería mejor realizado con el uso de un modelo de 2^{do} orden (cuadrático), obtenido por medio de un planeamiento experimental “estrella” utilizando puntos axiales.

Sin importar que el modelo sea representativo del proceso para el rango estudiado, los efectos son significativos, lo que permite la optimización de las variables a través de la metodología de respuesta. Las Figuras 7 y 8 fueron obtenidas por medio del programa STATISTICA 7 Release, y en ellas se observan la superficie de respuesta y el diagrama de contorno optimizados para el proceso estudiado respectivamente.

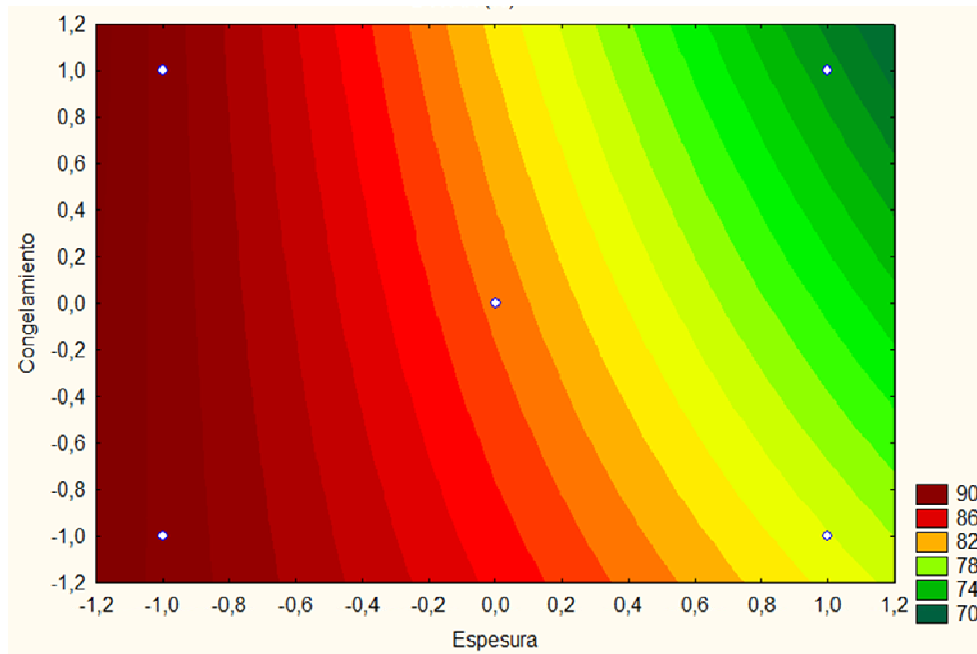
En las Figuras 7 y 8 se puede apreciar que para la franja trabajada, al cambiar el congelamiento con nitrógeno líquido (-1) a congelamiento en congelador (+1), la respuesta (%MR) no varía mucho, ésta presenta un leve efecto, considerándose entonces la forma de congelamiento (C) como una variable que no influye mucho en la cantidad de agua removida.

Figura 7. Superficie de respuesta del porcentaje de agua removido en función del espesor (E) y la forma de congelamiento (C).



Por otro lado, cuando el espesor del material (E) está en su nivel inferior (-1) la respuesta del proceso es alta, sin embargo, cuando ésta se va aumentando hacia el nivel (+1), es decir a un espesor mayor, decrece el porcentaje de agua removido (%MR) en gran magnitud. Se define entonces que el proceso de liofilización del jugo de piña se encuentra optimizado para el menor valor de espesor (E) del material (1,7cm) y para la forma de congelamiento (C), por nitrógeno líquido.

Figura 8. Diagrama de contorno del porcentaje de agua removido en función del espesor (E) y la forma de congelamiento (C).



3.4 ANÁLISIS DE CALIDAD DEL PRODUCTO

El valor medio de la cantidad de agua residual contenida en las muestras secas después del proceso de liofilización, realizado por el Analizador de Humedad por Infrarrojo IV2000, se presenta en la Tabla 9, con éste se muestra también el valor medio de la actividad de agua, hecha en el equipo Aqualab modelo 3TE DECAGON.

Tabla 9. Valores medios de la humedad y actividad de agua del jugo de piña liofilizado

Humedad (%)	Actividad de Agua
2,4	0,095

El valor de la humedad del jugo de piña liofilizado se encuentra en un rango bueno de contenido de agua; cabe resaltar que este valor de humedad en el producto final se vio afectado en gran cantidad por el ambiente antes de ser introducido para los análisis, ya que se tenía que disponer de forma adecuada el producto deshidratado para poder ser analizado; prueba de esto es la diferencia del valor entre varios análisis dependiendo del tiempo de exposición del material liofilizado al ambiente. En base a lo anterior, se puede decir que el material quedó con buenas propiedades físicas, ya que su capacidad de adsorción de agua atmosférica es alta, es decir, tiene una buena tasa de rehidratación siendo un material muy higroscópico.

Para el valor de actividad de agua medio obtenido, no ocurrirá crecimiento de microorganismos, pues según JAYARAMAN y DAS GUPTA (1992), los microorganismos no crecen en los alimentos deshidratados cuando el intervalo de la actividad de agua es menor o igual a 0,6-0,7.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El jugo de piña puede ser deshidratado y puede ser convertido en polvo por medio del proceso de liofilización con un periodo de operación aproximado de 17 horas, generando productos de alta calidad.

A través del uso de planeamiento factorial, fue posible verificar que las variables y la interacción de éstas influenciaban de manera significativa en la respuesta del proceso. Para la franja de estudio considerada, la variable que más tuvo influencia en la respuesta del proceso (%MR) fue el espesor del material (E), dando como la mejor configuración de trabajo el uso de un menor espesor y nitrógeno líquido como forma de congelamiento (C).

El modelo de 1^{er} orden obtenido del planeamiento factorial completo 2^2 para la predicción de datos del proceso de liofilización del jugo de piña no representa el comportamiento de éste, lo que hace contemplar la posibilidad de adicionar al estudio puntos axiales para la obtención de un modelo matemático de 2^{do} orden, por medio de un planeamiento factorial “estrella”.

Los análisis de actividad de agua y de cantidad de humedad que fueron hechos para la verificación de la calidad del producto mostraron valores satisfactorios, los cuales están dentro de parámetros de calidad de un producto liofilizado. La rehidratación hecha a las muestras también presentó buenas características, dejando en claro que el producto es muy higroscópico.

BIBLIOGRAFÍA

ADAMIEC, J., KAMINSKI, W., MARKOWSKI, A., STRUMILLO, C., MUJUMDAR, A.S. Handbook of Industrial Drying. New York: Marcel Dekker, 1995. P.755-808

BARROS NETO, B., BRUNS, R.E., SCARMINIO, I.S. Como fazer experimentos: Pesquisa desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2001.

BOSS, E. A. Modelagem e otimização do processo de liofilização: aplicação para leite desnatado e café solúvel, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004, 7-12 p. Tesis (Doctorado)

BOX, J., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. Statistic for Experiments. An introduction to Design, Data Analysis and Model Building. New York: Winley, 1978, 653 p.

COLLARES, F.P., KIECKBUSCH, T.G., FINZER, J.R.D. Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. En: Journal of Food Engineering, 61, Issue 2, p. 261-267, 2004.

ELIA, A.M., BARRESI, A.A. Intesification of transder fluxes and control of product properties in freeze-drying. En: Chemical Engineering and Processing, 37, Issue 5, p. 347-358, 1998

ETZEL, M.R., KING, C.J. Retention of volatile components during freeze drying of substances containing emulsified oils. En: Journal of Food Technology, 15, p. 577-588, 1980.

FLINK, J. Energy analysis in dehydration processes. Food Technology, 19, p. 231-239, 1977 apud HAMMAMI, C., RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. En: Journal of Food Engineering, 32, Issue 2, p. 133-154, 1997.

Food and Agriculture Organization (FAO). Disponible en: <<http://www.fao.org/inpho/content/compend/text/ch33s/AE614s01.htm>>. Acceso en: 12 Junio 2008.

GEA Process Engineering Inc. Disponible en: <http://www.niroinc.com/food_chemical/freeze_dryers.asp>. Acceso en: 12 de Junio 2008.

GENIN, N., RENE, F., Influence of freezing rate and the ripeness state of fresh courgette on the quality of freeze-dried products and freeze-drying time. En: Journal of Food Engineering, 29, Issue 2, p. 201-209, 1996.

GEORGE, J.P., DATTA, A.K. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetables slices. En: Journal of Food Engineering, 52, p. 89-93, 2002.

GHIO, S., BARRESI, A.A., ROVERO, G. A comparison of evaporative and conventional freezing prior to freeze-drying of fruits and vegetables. En: Trans IChemE, 78, p.187-192, 2000.

HAMMAMI, C., RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. En: Journal of Food Engineering, 32, Issue 2, p. 133-154, 1997.

JAYARAMAN, K.S., DAS GUPTA, D.K. Dehydration of fruits and vegetables – Recent developments in principles and techniques. En: Dying Technology, 10, Issue 1, p. 1-50, 1992.

JESUS, S. S. Desenvolvimento e análise do processo de secagem de α -amilase por microondas a vácuo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 161 p. Tesis (Maestría).

KING, C.J., CLARK, J.P. Convective heat transfer for freeze drying of foods. En: Food Technology. 22, Issue 10, p33-37, 1968.

KOROISHI, E. T. Estudo do Processo de Liofilização: Aplicação para Suco de Laranja. Campinas : Facultad de Ingeniería Química, Universidad Estatal de Campinas, 2005 6-10, 34-38 p. Tesis (Maestría)

LIAPIS, A.I., LITHEFIELD, R.J. Optimal control of a freeze dryer-I. En: Chemical Engineering Science, 37, Issue 1, p.975-981, 1979.

LIAPIS, A.I.,PIKAL, M.J., BRUTTINI, R. Research and development needs and opportunities in freeze-drying. En: Drying Technology, 14, Issue 6, p. 1265-1300, 1996.

LIAPIS, A.I., MILLMAN, M.J., MARCHELLO, J.M. An analysis of the liophilization process using a sorption model and various operational policies. En: AIChE Journal, 31, Issue 10, p. 1594-1604, 1985.

LIN, T.M., DURANCE, T.D. SCAMAN, C.H. Characterization of vacuum microwave, air and freeze-dried carrot slices. En: Food Research, 31, Issue 2, p. 111-117, 1998.

MARQUES, L.G., FERREIRA, M.C., FREIRE, J.T. Freeze-drying of acerola (Malpighia glabra L.). En: Chemical Engineering and Processing, 46, Issue 5, p. 451-457, 2007.

National Research Development Corporation. New Delhi. India. Disponible em:
http://www.nativealimentos.com.br/portuguese/projeto_laranja/vitamina_c.html.

Acceso en: 18 noviembre 2003 apud KOROISHI, E. T. Estudo do Processo de Liofilização: Aplicação para Suco de Laranja. Campinas: Facultad de Ingeniería Química, Universidad Estatal de Campinas, 2005 6-10, 34-38 p. Tesis (Maestría)

RAMANA, K.V.R., GOVINDARAJAN, V.S., RANGANNA, S. Citrus Fruits – Varieties, chemistry, technology, and quality evaluation. Part I: Varieties, production, handling and storage. En: Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 15, Issue 4, p. 353-431, 1981.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-values foods: a review. En: Journal of Food Engineering, 49, Issue 4, p. 311-319, 2001.

ANEXOS

ANEXO A. ETAPAS DE LA LIOFILIZACIÓN

CONGELAMIENTO

Generalmente, la etapa de congelamiento es llevada a cabo por un flujo de aire frío o alguna otra sustancia como el nitrógeno líquido, o a través de conducción, usando platos refrigerados. Según GHIO et al. (2000), la elección entre un congelamiento rápido y uno lento depende de las características del producto.

Para ELIA y BARESSI (1998), normalmente, la tasa de congelamiento rápido, genera pequeños cristales de hielo y un periodo de secado primario largo, y da la ventaja de dar una calidad al producto final más alta; sin embargo, cada proceso y producto tienen sus propias especificaciones. El congelamiento lento ocasiona una formación de cristales de hielo grandes que pueden ser perjudiciales para las celdas, ya que después de la sublimación, estos cristales producen daños en las estructuras de éstas. Según ADAMIEC (2005), este proceso lento es desarrollado a una tasa de temperatura cercana a 10-100 °C/min; por otro lado, el congelamiento rápido es llevado a cabo a una tasa de 1000°C/min formando pequeños cristales distribuidos uniformemente sin afectar la estructura de la celda y mejorara el secado.

El congelamiento es la primera etapa del proceso de liofilización y el comportamiento global de éste, depende de esta fase debido a factores como la forma del poro, la distribución del tamaño del poro, la conexión entre las redes del poro formadas por sublimación de agua y la dependencia del proceso en los cristales de hielo forados durante esta etapa.

Cuando las estructuras de los cristales son pequeñas y discontinuas la velocidad de transferencia de masa de vapor de agua para la camada seca es limitada. Por otro lado, si el tamaño de las dendritas de los cristales de hielo fuesen apropiadas y la dispersión homogénea de la solución congelada puede ser realizada, la tasa de transferencia de masa del vapor de agua para la camada seca puede ser alta y el producto puede ser secado más rápidamente (BOSS, 2004).

SECADO PRIMARIO

En esta etapa, ocurre el proceso de sublimación, donde la presión es llevada a gama de milibares y es aplicado calor cuidadosamente a la materia para no llevar su temperatura por encima del punto de fusión o temperatura de colapso (20 a 60°C dependiendo de la naturaleza de la materia prima); la cantidad de calor aplicado puede ser calculado usando el calor latente de sublimación (2849 kJ por kg de hielo sublimado). Aproximadamente el 95% del agua del material es sublimado, aunque durante esta etapa podría ocurrir una desorción de la humedad, afectando la cantidad de calor en la interface y haciendo disminuir la tasa de secado. Según LIAPIS et al. (1996), el vapor de agua producido por sublimación y por desorción de la humedad es transportado por difusión y flujo convectivo a través de la estructura de los poros del material hasta la cámara secadora.

El objetivo del secado primario es encontrar las condiciones de operación que minimizan su tiempo de duración, y por consiguiente, maximizar la tasa de remoción del vapor de agua en la interface. Esta parte del proceso debe ser hecha sin derretimiento y se logra eliminar alrededor del 90% del agua total del material llevando el producto a una humedad del orden del 15%.

SECADO SECUNDARIO

Teóricamente, en la segunda etapa de secado de la liofilización ocurre la remoción del vapor de agua retirado durante la etapa del secado primario, y ésta comienza cuando todo el hielo del material es sublimado. La tasa de remoción del vapor sublimado del material es una parte importante del todo el proceso, ya que el agua no congelada puede ser adsorbida en la superficie cristalina del producto.

En esta etapa, es elevada la temperatura un poco más que en la fase de secado primario, y ésta puede estar sobre los 0°C para romper cualquier interacción físico-química entre las moléculas de agua y el material congelado. Generalmente, la presión también es bajada en esta fase para promover la sublimación, y aquí es el condensador usado para retirar el vapor sublimado y la humedad desorbida; este condensador no juega ningún papel de mantener el material congelado ni ninguno otro; en lugar de esto, impide que el vapor de agua llegue a la bomba de vacío que podría dañar o deteriorar el desempeño normal de la bomba. Las temperaturas del condensador están normalmente debajo de -50 °C (-60 °F).

Al igual que la etapa anterior, el objetivo de ésta es encontrar las condiciones de operación que minimizan el tiempo de duración de esta etapa sin perder la estabilidad de la estructura química, proveyendo la concentración de la humedad deseable para evitar problemas de almacenamiento del producto. Estas estabilidades dependen de la temperatura y de las concentraciones de la humedad. Al término de la operación, la humedad residual final en el producto es alrededor de 1 al 4%, lo cual es extremadamente bajo (BOSS, 2004).

ANEXO B. PARÁMETROS DE LA CALIDAD DE LA LIOFILIZACIÓN

La calidad en los productos liofilizados es muy importante, especialmente en los alimentos, ya que ésta lleva al desarrollo de un buen producto y a una preferencia del consumidor por este tipo de materiales.

TASA DE REHIDRATACIÓN

La tasa de rehidratación puede ser considerada como una medida de los daños causada por el procesamiento del material. Un producto bien deshidratado por liofilización será fácilmente rehidratado, recuperando todas sus propiedades. Esta tasa de rehidratación depende del grado de rompimiento celular y estructural. Estudios citados por MARQUES et al. (2006), observan la ruptura y la dislocación celular irreversible, resultando en una pérdida de integridad y consecuentemente, en un desborono de la estructura densa, un gran encogimiento de los capilares con la reducción de propiedades hidrofílicas que son reflejadas por la capacidad de adsorber agua suficiente para quedar completamente rehidratado.

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE CRISTAL

Debido al hecho que la materia prima está en estado sólido, este proceso va a ser sensible a cambios en la temperatura y en el contenido de humedad (Marques et al, 2006). Según Collares et al. (2003), el cambio del estado vítreo al estado elástico de la matriz sucede a la temperatura de transición de cristal (T_g) la cual es específica de cada material y afecta las variaciones químicas y físicas durante el procesamiento de la comida y almacenamiento.

La magnitud de encogimiento y la temperatura de transición de cristal están relacionadas con las variaciones significantes en volumen del material que solo puede ser notado si la temperatura del proceso excede (T_g), para una cantidad

específica de humedad. A temperaturas más altas que (Tg) la viscosidad es reducida considerablemente, mientras facilita la deformación del producto (MARQUES et al, 2006).

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE AGUA

Este es expresado como el estado del agua en una solución o un sólido. La actividad de agua predice la estabilidad en relación al crecimiento microbiano, tasas de reacciones químicas, bioquímicas y propiedades físicas. Este parámetro influye el color, olor, aroma, textura y vida útil de los productos naturales. La ecuación 3 define la actividad de agua:

Ecuación 3. Ecuación que representa la actividad de agua.

$$a_w = a = \frac{p}{p_0} = \frac{\%ERH}{100}$$

La importancia radica en que esta medida se encuentra relacionada con la conservación, entonces entre más grande el valor de a_w mayor es su velocidad de degradación. Este parámetro junto con la temperatura de transición de cristal, son avalados clásicamente en los análisis de calidad de comida deshidratada.

CANTIDAD DE VITAMINA C

Un parámetro vital y de gran importancia que puede ser usado como un índice de calidad del producto durante el procesamiento y almacenamiento de la comida, es el contenido de ácido ascórbico o cantidad de vitamina C, porque es un componente inestable, sensible a las variaciones de pH, temperatura, contenido de humedad, oxígeno y luz. Si el ácido ascórbico es retenido después de la liofilización probablemente, otros nutrientes serán retenidos también (LIN et al., 1998).

CAMBIOS ESTRUCTURALES O FÍSICOS

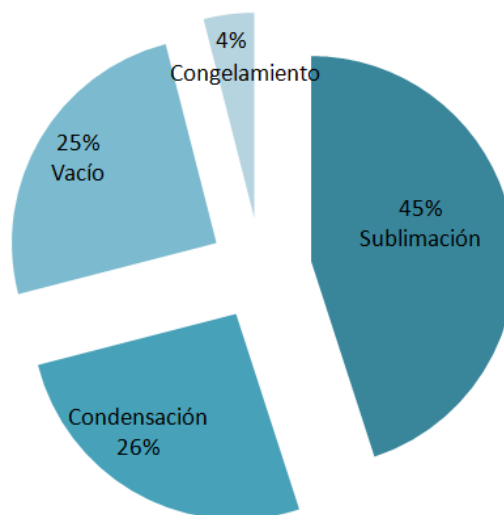
La calidad de las frutas deshidratadas por las mudanzas físicas y estructurales que ocurren durante el secado, pueden conllevar a una deformación por encogimiento (RATTI, 2001). Según MARQUES et al. (2006), el estado sólido del agua durante la liofilización protege la estructura primaria y minimiza los cambios en la forma del producto, con reducción mínima del volumen de éste. Más allá de eso, contribuye a preservar componentes minerales y vitaminas, y retener el sabor original el aroma.

ANEXO C. OPERACIONES Y CONSUMO DE ENERGÍA

El proceso de liofilización consta de cuatro principales operaciones, como lo son el congelamiento, vacío, sublimación y condensación. Por eso mismo este proceso es una operación que posee un consumo de energía bastante alto, debido a la necesidad de congelar los productos frescos, condensar el vapor de agua retirado al material, reducir la presión total de la cámara de deshidratación.

Cada una de las operaciones envueltas en el proceso de liofilización divide el consumo total de energía como se observa en la Figura C1, de la cual se puede resaltar que la sublimación toma casi la mitad de la energía total requerida por el proceso, por el contrario del congelamiento, el cual no tiene gran influencia sobre el gasto energético. El vacío y la condensación requieren prácticamente la misma cantidad de energía.

Figura C1: Análisis del costo de energía para el proceso de liofilización



Fuente: RATTI, 2001

Para RATTI (2001), cualquier nuevo mejoramiento para la liofilización al vacío con el fin de reducir los costos de energía debe estar direccionado con los siguientes objetivos:

- a) Mejorar la tasa de transferencia de calor para ayudar a la sublimación
- b) Reducir el tiempo de secado, para reducir al mismo tiempo el vacío
- c) Reducir el uso de condensadores.

ANEXO D. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

El material utilizado en este estudio es descrito en los siguientes ítems:

JUGO DE PIÑA

Para la realización de los estudios de secado se utilizó jugo de piña Hawaii natural sin aditivos. La materia prima utilizada en los experimentos fue obtenida de la misma cosecha, producida en el estado de São Paulo, en Brasil. Las frutas fueron cortadas manualmente y se obtuvo el jugo a través de una licuadora.

NITRÓGENO LÍQUIDO

El nitrógeno líquido es nitrógeno puro en estado líquido a una temperatura igual o menor a su temperatura de ebullición, que es de $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una presión de una atmósfera. El nitrógeno líquido es incoloro e inodoro. Su densidad en el punto triple es de $0,707\text{ g/mL}$.

LIOFILIZADOR

La liofilización fue realizada en un equipo de marca TELSTAR Industrial S.L., modelo Cryodos-80.

El liofilizador utilizado en los experimentos, presentado en la Figura D1, está compuesto de una cámara de acero inoxidable con ocho salidas múltiples de silicona (“mainfold”) de $\frac{3}{4}$ de pulgada ($18,7\text{ mm}$) para la conexión de erlenmeyers o algún otro recipiente. En la parte superior de la cámara tiene una tapa construida en acrílico transparente para la observación del condensador durante el proceso. En la parte superior también puede ser adicionado un sistema compuesto de un

cilindro de vidrio que acopla un soporte con tres bandejas. En la parte exterior tiene una bomba de vacío que está ligada directamente al liofilizador. Este equipo trabaja a una temperatura cercana a los -89°C y una presión de $1,3 \times 10^{-1} \text{mb}$.

Figura D1. Liofilizador con sus partes principales.



1. Cámara de vidrio,
2. Manifold con salidas de silicona y serpentín interno,
3. Sistema de control de refrigeración y presión,
4. Bomba de vacío.

ANALIZADOR DE HUMEDAD POR INFRARROJO

El analizador de humedad por infrarrojo IV2000 es un instrumento de precisión, que puede medir el contenido de humedad de sustancias orgánicas, minerales y químicas y materiales como alimentos, jabones, textiles, papeles, anilinas, pigmentos, pomadas, plásticos, fármacos, carbón, cal, cemento, entre otros.

Los resultados son obtenidos después de algunas operaciones simples y rápidas, dando la lectura del porcentaje de humedad en base seca. Este aparato tiene un teclado con cinco teclas que permiten el total control del equipo, a su vez posee una balanza con una carga máxima de 200 g y dispone de un sistema de auto-calibración con masa externa que garantiza la precisión y facilidad de uso.

Figura D2. Analizador de humedad por infrarrojo IV2000.



ANALIZADOR DE LA ACTIVIDAD DE AGUA

Aqualab modelo 3TE DECAGON es el instrumento más rápido para la medición de la actividad de agua, dando lecturas en cinco minutos o menos con una precisión de $\pm 0,003$. Este equipo consiste en una cámara sellada con espejos de enfriamiento que utilizan la técnica de punto de rocío para la medición de la actividad de agua. A su vez, posee componentes termoeléctricos que mantienen la cámara a una temperatura fija sin la necesidad de un baño externo. La medición se realiza colocando la muestra dentro del recipiente adecuado para ésta, para luego ser introducida dentro de la cámara de medición.

Figura D3. Analizador de la actividad de agua Aqualab modelo 3TE DECAGON.



ANEXO E. TABLAS Y FIGURAS

FIGURAS DE REHIDRATACIÓN EXPERIMENTOS PRELIMINARES

La Figura E1, muestra a la izquierda el jugo de piña rehidratado y a la derecha el jugo de piña fresco, por el contrario la Figura E2, muestra los cubos de piña rehidratado en la parte izquierda y al lado un pedazo de fruta fresca.

Figura E1. Comparación jugo de piña rehidratado y jugo fresco.



Figura E2. Comparación cubos de piña rehidratados y cubos de fruta fresca.



DATOS DE LA CURVA DE SECADO

La Tabla E1 muestra los datos obtenidos experimentalmente de la curva de secado durante las 24 horas de experimentación.

Tabla E1. Datos utilizados para realizar la curva de secado del jugo de piña

Muestra	Masa Antes Liofilización (g)	Masa Después Liofilización (g)	% Masa Removida
1	100,07	91,1	8,9637
2	100,06	74,16	25,8845
3	100,05	66,93	33,1034
4	100,22	64,4	35,7414
5	100,14	51,52	48,5520
6	100,93	46,64	53,7898
7	100,17	38,71	61,3557
8	100,22	34,04	66,0347
9	100,06	29,46	70,5577
10	100,05	29,24	70,7746
11	100,06	24,42	75,5946
12	100,03	23,15	76,8569
13	100,12	22,05	77,9764
14	100,03	18,92	81,0857
15	100,09	18,59	81,4267
16	100,06	14,96	85,0490
17	100,45	14,56	85,5052
18	100,27	14,61	85,4293
19	100,16	13,22	86,8011
20	100,03	15,18	84,8246
21	100,05	11,89	88,1159
22	100,22	12,42	87,6073
23	100,43	11,54	88,5094
24	100,05	11,89	88,1159

Los datos de humedad obtenidos por infrarrojo antes de los tres experimentos realizados para la obtención de la curva de secado de la materia prima fresca, son presentados en la Tabla E2.

Tabla E2. Datos de humedad por infrarrojo del jugo de piña fresco antes de los experimentos de la curva de secado

Muestra	% Humedad
8 horas	85,7
16 horas	85,7
24 horas	88,5

ANEXO F. METODOLOGÍA ESTADÍSTICA

Los planeamientos de experiencias están, de una forma o de otra, enfocados a la optimización. La metodología de superficie de respuesta es una técnica de optimización basada en el empleo de planeamientos factoriales; fue introducida por Box en la década de 1950, y desde entonces ha sido utilizada con grande en el modelaje de diversos procesos industriales (BARROS et al., 2001).

Para aplicar la metodología de superficie de respuesta es necesario realizar en un principio ensayos a través de un planeamiento factorial. Este método consiste en un número fijo de niveles para cada uno de los factores o variables de entrada, y, entonces, se ejecutan experimentos con todas las posibles combinaciones. Como primera etapa normalmente es utilizado un planeamiento factorial de dos niveles (nivel inferior y nivel superior) para cada variable. Así, para n variables envueltas en el estudio, el número de experimentos que debe ser realizado para investigar todas las combinaciones posibles es 2^n . La aplicación del planeamiento de experimentos supone que los errores experimentales son independientes y constantes en toda la región; generalmente son realizados tres ensayos en el punto central (nivel 0) para permitir el cálculo del error puro. Una de las ventajas de incluir este punto es que, replicándolo, se puede obtener el desvío patrón de los efectos (JESUS, 2002).

El desvío patrón de los experimentos, utilizando el punto central es calculado por medio de la ecuación 4.

Ecuación 4. Ecuación del desvío patrón de los experimentos.

$$S_{exp}^2 = \sum \frac{(Y_f - \bar{Y})^2}{n - 1}$$

donde S^2_{exp} es el desvío patrón de los experimentos en el punto central, n es el número de experimentos ejecutados en el punto central, \bar{Y} es la media de los resultados de los experimentos y Y_i representa el resultado del experimento i .

La varianza de los efectos es dada por la ecuación 5:

Ecuación 5. Ecuación que representa la varianza de los efectos.

$$S^2_{efecto} = \frac{4 * S^2_{exp}}{N}$$

donde: N representa el número de coeficientes del modelo.

Si el modelo lineal no presenta una buena correlación con los datos experimentales, es posible adicionar al planeamiento factorial inicial, puntos axiales, llegando a la realización de un planeamiento factorial llamado “estrella”, con el fin de obtener un modelo de segundo orden (cuadrático).

El cálculo de los valores codificados de los ensayos del planeamiento “estrella” es obtenido por la siguiente expresión:

$\alpha = (2^n)^{1/4}$, donde n es igual al número de variables independientes estudiadas.

Para analizar si los modelos empíricos obtenidos a través de la regresión multilínea o no lineal presentan un grado de ajuste adecuado a los datos experimentales, BOX et al. (1978) sugieren la realización de un análisis de varianza, utilizando como parámetros el coeficiente de correlación de la regresión y el valor estimado para la prueba F - falta de ajuste.

A través de la realización de la prueba F, es decir, comparando el valor estimado para F a partir de los datos experimentales con el valor tabulado para una distribución de referencia, es posible verificar la relevancia estadística de los factores experimentales en el valor de las respuestas. El fundamento de la prueba F consiste en verificar si existe o no relación entre las variables y la respuesta. Según BARROS et al. (2001), cuando no hay relación entre la respuesta y la variables, se puede demostrar que la razón entre las medias cuadráticas de la regresión y de los residuos (falta de ajuste mas error puro) MQ_R/MQ_r sigue una distribución F (hipótesis nula). En este caso, la variación en los valores de los resultados fue exclusivamente debido a factores aleatorios. La hipótesis nula puede ser probada comparando el valor efectivamente calculado para MQ_R/MQ_r con el valor de F tabulado. Si las variaciones en las respuestas observadas experimentales presentan alta probabilidad de pertenecer a esta distribución, no hay razón para dudar de la hipótesis nula.

Por otro lado, si la razón MQ_R/MQ_r fuese mayor que F tabulado, se puede afirmar que la ecuación es estadísticamente significativa y los datos experimentales son representados por el modelo propuesto. De este modo, BARROS et al. (2001), sugieren que, para que la regresión sea estadísticamente significativa y predictiva, el valor de la razón MQ_R/MQ_r debe ser mínimo 3 a 5 veces superior al valor de F tabulada.

La Tabla F1, presenta el análisis de la varianza del planeamiento experimental. Esta tabla provee los datos para calcular la falta de ajuste (F).

Tabla F1. Análisis de varianza del planeamiento factorial.

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regresión (R)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$SQ_R/(p-1)$	MQ_R/MQ_r	$F_{p-1, n-p}$
Residuo (r)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	$SQ_r/(n-p)$		
Falta de Ajuste (FA)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$SQ_{FA}/(m-p)$	MQ_{FA}/MQ_{EP}	$F_{m-p, n-1}$
Error Puro (EP)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$SQ_{EP}/(n-m)$		
Total (T)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1			
SQ: suma cuadrática	GL: grados de libertad	MQ: media cuadrática	F: falta de ajuste	calc: calculado	tab: tabulado

(*) F_{tabulado} con % de confianza escogida (usualmente 95%)

% de variación explicada= SQ_R/SQ_T

% máxima de variación explicable= $(SQ_T - SQ_{EP})/SQ_T$

donde:

$SQ_T = SQ_R + SQ_r$, $SQ_r = SQ_{FA} + SQ_{EP}$

p es el número de parámetros del modelo,

n es el número total de observaciones,

m es o número de variables distintas,

\bar{y} es la media global,

\hat{y}_i es el valor previsto del modelo,

y_i es el valor observado,

\bar{y}_i es la media de las respuestas observadas en el nivel i,

$(\hat{y}_i - \bar{y})$ representa el alejamiento de la previsión del modelo para el punto en cuestión, \hat{y}_i , en relación a la media,

$(y_i - \hat{y}_i)$ es la diferencia entre el valor observado y el valor previsto,

$(\hat{y}_i - \bar{y}_i)$ depende del modelo y se incrementará como estimaciones para un determinado nivel, \hat{y}_i , se alejan del valor medio de las respuestas determinadas en ese nivel, \bar{y}_i . Este término provee una medida de la falta de ajuste del modelo a las respuestas observadas.

A partir de los resultados obtenidos en el planeamiento experimental es posible calcular los efectos principales y de interacción de las variables sobre la respuesta, determinar cuáles son los efectos más significativos y ajustar empíricamente un modelo algebraico simple de primer orden, correlacionando las variables y las respuestas. Estos efectos son calculados según la ecuación 6 (JESUS, 2002):

Ecuación 6. Ecuación para el cálculo de los efectos.

$$\text{Efecto} = \frac{\sum \text{respuestas para nivel (+1)} - \sum \text{respuestas para nivel (-1)}}{\text{número de respuestas para nivel (+1)}}$$

Cuando mayor es el valor absoluto del efecto, mayor será la influencia en la respuesta. Este tipo de análisis puede ser realizado porque los efectos son independientes entre sí. Esto es garantizado gracias a la propiedad llamada ortogonalidad. En algunos casos los efectos son tan grandes, que se puede considerar las variables de éstos, como factores importantes. En otros casos, los efectos son tan pequeños que el factor podría ser descartado (JESUS, 2002).