ESCUELA SUPERIOR
POLITECNICA DEL LITORAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA

"ESTUDIOS TERMICOS DE LA LIOFILIZACION DEL CAMARON"

Tesis de Grado

Previa a la obtención del Título de

INGENIERO MECANICO

presentada por

EDGAR PAREDES OLLAGUE

Guayaquil-Ecuador
1983

A G R A D E C I M I E N T O

Al Ing. Angel Vargas Z., Director de Tesis, por su ayuda y colaboración para la realización de este estudio.

D E D I C A T O R I A

A mis Padres

A mi Esposa

A mis Hijos

A mis Hermanos

....

Ing. Angel Vargas Z.,

DIRECTOR DE TESIS

DECLARACION EXPRESA

La responsabilidad por los hechos, ideas y doctrinas expuestos en esta Tesis me corresponden exclusivamente; y, el patrimonio intelectual de la misma, a la ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL .

(Reglamento de Exámenes y Títulos Profesionales de la ESPOL).

....

EDGAR PAREDES OLLAGUE

R E S U M E N

El objetivo de esta tesis ha sido el de efectuar un estudio térmico teórico-experimental de la liofilización del camarón a fin de establecer curvas de temperatura con las cuales se analizó la liofilización del camarón previamente congelado, para ésto se experimentó con temperaturas entre 100 y 130°C de las placas de calefacción durante la primera fase de secado y temperaturas entre -14 y -20°C de la capa congelada, manteniéndose más o menos constantes los parámetros tales como: Presión de la Cámara de Secado -- (0.30 torr.), Temperatura de la Trampa de Vapor (-40 a -45°C), Densidad de Carga (7.0 a 7.7 Kg/m^2) y Tipo de Camarón -- (46-50 U y 61-70 U) durante todas las pruebas. Con estas condiciones de trabajo se llegó a determinar que han sido necesarios ciclos de 400 min. (6h. 40min.) para liofilizar el camarón, obteniéndose una humedad residual inferior al 2.5% cuando se trabajó con capas congeladas de 1.4 cm. de espesor a -20°C y una temperatura de 120°C para las placas de calefacción durante la primera fase de secado, luego de lo cual ésta fue disminuida gradualmente hasta alcanzar 60°C, temperatura que fue mantenida constante durante la segunda fase de secado en vista de que se determinó

que la temperatura de desnaturalización para el camarón era de aproximadamente 60°C.

Teóricamente se probó que la variación de la temperatura de la superficie de la capa seca durante la primera fase de secado podía ser calculada con bastante aproximación usando ecuaciones básicas de transferencia de calor por conducción y una distribución lineal de temperatura para la capa seca asumida por los investigadores Cho y Sunder - land. Se determinó también el valor de la conductividad térmica aparente de la capa seca de camarones aplicando las mismas ecuaciones.

INDICE GENERAL

Pág.

Pág.

Pág.

Pág.

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Pág.

INDICE DE TABLAS

Pág.

INDICE DE ABREVIATURAS

A Area (m^2)

C_1 Constante (m)

C_2 Constante (s.-m^2-°K/Kcal)

C_3 Constante (s.-m^3-°K/Kcal)

C_p Calor Específico a Presión Constante (Kcal/Kg.-°C)

D Coeficiente de Difusión (cm^2/s.)

Eg Poder de emisión del Cuerpo Gris (Kcal/h.-m^2)

F Permeabilidad (Kg./m.-s.-torr.)

Hi Humedad inicial del Producto (% o Fracción)

H_n Fracción de agua en el producto en un instante cual - quiera.

Hr Humedad Residual del Producto (% o fracción)

H_s Calor Latente de Sublimación (Kcal/Kg)

h Coeficiente de Transferencia de Calor por Radiación (Kcal/h.-m^2-°K)

Jn Intensidad del Flujo de Vapor (Kg/h.-m^2)

K Conductividad Térmica (Kcal./h-m-°K)

L Espesor de la Capa del Producto (cm. o m.)

m_i Fracción inicial de agua en el producto

m_f Fracción final de agua en el producto

P Presión (torr.)

q Transferencia de Calor ($Kcal/h-m^2$)

q_k Transferencia de Calor por Conducción ($Kcal/h-m^2$)

q_R Transferencia de Calor por Radiación ($Kcal/h-m^2$)

Q_k Calor total transferido por Conducción (Kcal)

Q_R Calor neto transferido por Radiación (Kcal/h)

Q_S Calor total de Sublimación (Kcal)

T Temperatura (°C ó °K)

T_M Temperatura Máxima Admisible (°C ó °K)

t tiempo (h ó s)

W_A Peso del Agua eliminada del producto (g ó Kg)

Wi Peso del Agua eliminada durante la Sublimación (g ó Kg)

W_L Peso del producto liofilizado (g ó Kg)

W_P Peso inicial del Producto (g ó Kg)

X Espesor de la capa seca (cm)

Z Posición de la Interfase (cm. o m.)

Z_M Posición de la Interfase para $T = T_M$ (cm. ó m.)

SUB-INDICES

c Cámara

d Capa Seca

f Capa Congelada (ò Interfase)

H Placas

s Superficie del Producto

LETRAS GRIEGAS

β Gradiente de Temperatura (°K/m)

ε Emisividad o Emitancia Total

ρ Densidad (Kg/m^3)

σ Constante de Stefan-Boltzmann ($4.93 \times 10^{-8} Kcal/h\text{-}m^2\text{-}°K^4$)

λ Porosidad

ΔW Pérdida de Peso

I N T R O D U C C I O N

Etimológicamente la palabra liofilización proviene del griego "Lyophile", que quiere decir "amigo de los solventes", podemos decir entonces, que la liofilización es una técnica de desecación que combina los efectos del vacío y el frío para lograr la eliminación del agua contenida en un producto previamente congelado utilizando el principio de sublimación.

La creciente demanda de productos alimenticios y biológicos en el mundo moderno ha obligado a que nuevas técnicas de conservación de estos productos vayan apareciendo, sin embargo, si nos referimos específicamente a los alimentos podemos decir que ha sido preocupación permanente del hombre el buscar métodos que le aseguren la disponibilidad de los mismos en las épocas de escasez, es así como poco a poco se van perfeccionando una serie de técnicas de conservación para satisfacer sus necesidades futuras.

Se han investigado muchas técnicas de conservación de alimentos a través del tiempo, las cuales se han ido perfec -

cionando hasta llegar en la actualidad a ser utilizadas para tratar la mayoría de los productos consumidos por el hombre. Así tenemos la industria de los alimentos enlatados, la pasteurización, el secado, la congelación, etc., sin embargo, todos estos procesos involucran una pérdida de las características propias de los alimentos como son el olor, el color, el sabor, pérdida de proteínas, de vitaminas, etc., en mayor o menor porcentaje, dependiendo del tipo de proceso utilizado, además se presenta el problema de los cortos períodos de almacenamiento, elevado peso del producto tratado, etc. Luego aparece la Liofilización como la más moderna técnica de conservación de productos alimenticios y biológicos.

La Liofilización como tal es descubierta en los primeros años del siglo XX por los investigadores franceses Bordas y D'Arsonval. Esta técnica, conocida en aquella época como criodesecación (de criogénica, ciencia de las bajas temperaturas), fue utilizada durante la segunda guerra mundial (1939-1941) para la fabricación y almacenamiento del plasma sanguíneo, indispensable para el tratamiento de los heridos.

Diez años más tarde, en los Estados Unidos de Norteamérica, la firma Stokes monta la primera planta de Liofilización para alimentos destinada para tratar carnes de aves, crustáceos y hongos.

En 1958 la firma Leybold de Alemania Federal se dedica a la fabricación de liofilizadores, creando en 1962 el primer liofilizador semicontínuo de gran capacidad.

Después, múltiples experimentaciones son llevadas a cabo y en 1971 tres sociedades alimenticias en Francia instalan plantas de liofilización: la SITPA para la liofilización de sopas; la SICALY para liofilizar hongos y la NESTLE para liofilizar café.

Se ha considerado que el Profesor Louis Rey y la Srta. Simatos (en Francia) son quienes más han contribuido en los últimos años a popularizar esta técnica en medios industriales. Se puede afirmar no obstante, que los progresos en la industria de la liofilización no han crecido a un ritmo acelerado, piués en la práctica se presentan problemas técnico-científicos que dificultan la construcción de aparatos apropiados para aplicar esta técnica a gran escala, es por ésto que en la actualidad la liofilización es más usada para la conservación de algunos productos biológicos, células, tejidos, etc., en la fabricación de vacunas para uso humano y en determinados productos alimenticios como: café, pescado, crustáceos, carne de pollo, jugos de frutas, huevos, etc.

La investigación tanto teórica como experimental de la liofilización seguramente llevará al mejoramiento de los equipos utilizados en esta técnica, con lo cual el campo de aplicación de la misma será extendido a otros productos.

Precisamente, el estudio que se ha efectuado para la realización de esta tesis de grado es una contribución más a la investigación en el campo específico de los crustáceos.

El objetivo principal de este estudio es la determinación de las curvas óptimas de liofilización del camarón y la comparación de algunos de los resultados experimentales con los obtenidos teóricamente a partir de correlaciones encontradas por algunos investigadores de esta técnica de conservación.

Las pruebas se realizaron en una planta piloto, la misma que es descrita más adelante, a partir de las cuales se obtuvo varias curvas de liofilización variando determinados parámetros del proceso con el fin de que la desecación se produzca en el menor tiempo posible sin afectar la calidad final del camarón.

Finalmente, se escogió la prueba en la que mejores resultados se obtuvieron y a partir de ésta se realiza un análisis teórico de algunos de los parámetros más importantes del proceso con el fin de comprobar la validez de algunas de las correlaciones obtenidas a partir de la información bibliográfica consultada.

CAPITULO I

JUSTIFICACION DEL ESTUDIO

1.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA

La posición geográfica del Ecuador: Latitud Norte 1° 30', Latitud Sur 5° 5', Longitud Oeste 81° y 75° 10', en la zona Tórrida, bañado por las aguas del Océano Pacífico y recibiendo la influencia directa de las corrientes marítimas fría del Sur y cálida del Norte, es determinante de la variedad de climas en la parte continental y la variedad de temperaturas de sus aguas costaneras.

Estos antecedentes determinan a su vez el medio ecológico en el cual proliferan variadas especies de animales terrestres y marinos. Entre las especies marinas está el camarón.

En el mundo entero y desde hace unos 30 años se ha incrementado en forma notable el consumo del camarón, por esta razón en el Ecuador se han fortalecido las investigaciones a todo nivel tratando de localizar nuevas áreas de explotación camaronera y la aplicación de técnicas modernas para la captura, crianza e industrialización de este marisco.

Las aguas tranquilas y bajas de los esteros y ensenadas de la costa ecuatoriana, las plantaciones naturales de mangle, han constituido el habitat natural de varias especies de camarón, que nacidas en este medio emigran para su total desarrollo mar adentro para ser capturadas por las flotas camaroneras.

Adicionalmente a esta fuente natural del camarón, se tiene otras fuentes proveedoras de este marisco. Desde hace unos 10 años una feliz iniciativa tuvo cumplida realización en las costas de Santa Rosa, Provincia de El Oro, ésto es la siembra de semillas de camarón.

Es así como en piscinas artificiales poco profundas y con agua de mar se sembraron semillas de camarón nutriéndolas con alimentos balanceados. El resultado fue una cosecha abundante y de gran tamaño (Manual de la Crianza del Camarón,CENDES (2)).

Por otra parte, se ha comprobado que los estuarios de la zona costanera de todas las provincias del Litoral ofrecen óptimas condiciones para la siembra del camarón en piscinas artificiales con lechos arcillosos e impermeables.

1.1.1 Producción Nacional

El camarón es el principal crustáceo exportado por el Ecuador, cuya producción en las costas ecuatorianas está dada por la pesca en alta mar, labor realizada por las flotas camaroneras y la cosecha en los criaderos artificiales (piscinas de cultivo).

La producción de las flotas camaroneras parece estabilizarse mientras que la producción de los criaderos se incrementa día a día. En la actualidad, de la producción nacional se puede decir que el 40% procede de la pesca en alta mar y el 60% de los criaderos artificiales.

El Instituto Nacional de Pesca (I.N.P) clasifica la actividad pesquera del camarón en los siguientes tipos más o menos distintos:

a) <u>Pesca Artesanal</u>.- Esta se efectúa en canoas con atarrayas en aguas de baja salinidad y en profundidades de uno a dos metros.

b) <u>Pesca Costera</u>.- Esta se efectúa en barcos de arrastre, que tienen como base de operaciones los caladeros de poca profundidad (de 3 a 5 metros). En esta actividad predomina la pesca del camarón de las variedades "Titi" y "Pomada" cuyos nombres científicos son Xiphopeneus Rivet y Protrachypene Precipua, res - pectivamente y en menor proporción las variedades "Cebra" y "Blanco" cuyos nombres científicos son: Trachypeneus Byrdi y Pehaeus Occidentalis.

c) <u>Pesca Industrial</u>.- Esta ha dado lugar a la instalación de la industria del camarón congelado para la exportación, entre el 80 y el 90 % de la producción industrial corresponde al camarón blanco.

Estadísticas proporcionadas por el Instituto Nacional de Pesca demuestran que en la actualidad entre el 85 y el 95 % de la producción camaronera del país se industrializa, correspondiendo la diferencia a la distribución en fresco que generalmente se destina al comercio interno. Ver Cuadro 1.1.

CUADRO 1.1

ECUADOR: PRODUCCION E INDUSTRIALIZACION DE CAMARONES
(TM de camarón sin cabeza)

AÑOS	TOTAL PRODUCIDO	CONGELADO	EN FRESCO	ENLATADO
1970	4.340	4.060	280	-
1971	4.130	3.640	490	-
1972	4.760	4.550	210	-
1973	5.230	4.930	300	-
1974	4.360	3.920	440	9
1975	5.030	4.270	760	10
1976	6.030	5.160	870	10
1977	8.853	4.097	708	-
1978	10.279	4.757	822	-
1979	13.568	6.279	1.085	-
1980	20.838	9.643	1.667	-
1981	26.218	12.133	2.097	-

FUENTES: Instituto Nacional de Pesca - Estadísticas
Ministerio de Recursos Naturales y Energéticos - Estadísticas.

Es decisión del Estado fomentar la producción camaronera mediante el apoyo del cultivo en cautiverio, explotando las ventajas ecológi - cas de la costa que actualmente cuenta con unas 15000 Hectáreas* aptas que ya producen más de 4500 toneladas métricas** de camarón.

1.2 ALCANCE Y FACTIBILIDAD DE LA LIOFILIZACION DEL CAMARON

La Liofilización como un avanzado proceso térmico es - pecialmente utilizado en alimentos con el fin de conservar las características propias del producto, trae consigo una serie de ventajas debido a la facilidad de manipuleo, transporte y conservación del producto una vez liofilizado.

No podemos dejar de desconocer que la técnica de la liofilización involucra un elevado costo, tanto de equipos como de operación; sin embargo, la gran disponibilidad de materia prima y la creciente demanda (especialmente desde el exterior) del camarón hacen de la liofilización una excelente alternativa para aplicarla en nuestro medio.

Para respaldar lo antes dicho remitámonos a las esta -

---

* 1 Hectárea (Ha) = 10000 m^2
** 1 Tonelada Métrica (T.M.) = 1000 Kg (1977)

dísticas del Instituto Nacional de Pesca sobre las exportaciones del camarón.

En 1976 la producción camaronera alcanzó el volumen de 6030 T.M., de las cuales 4.768 T.M. fueron destinadas a la exportación, siendo el principal mercado los Estados Unidos de Norteamérica. De conformidad con la información estadística existente las exportaciones del camarón congelado durante el período comprendido entre 1973 y 1979 crecieron a una tasa promedio anual del 14.5%, ver Cuadro 1.2.

CUADRO 1.2

ECUADOR: EXPORTACION DE CAMARON CONGELADO

AÑO	PESO (Ton)	VALOR FOB (Miles US$)	RELACION (US$/Ton)
1973	2.837,6	9.170,4	3.231,75
1974	2.894,9	9.125,0	3.152,10
1975	3.602,6	14.239,6	3.952,60
1976	4.319,7	21.773,8	5.040,58
1977	3.961,7	23.366,9	5.938,40
1978	5.148,0	31.110,4	6.043,20
1979	6.278,6	56.630,2	9.019,56
1980	9.643,0	87.489,7	9.072,87
1981	12.633,0	114.995,8	9.102,81

FUENTE: 1973-76 Manual del Camaronero, Pág. 222- CENDES
1977-78 Instituto Nacional de Pesca, Dpto. de Economía Pesquera, 1979.
1979 Subsecretaría de Pesca del Ministerio de Recursos Naturales.

Si consideramos ahora la posibilidad de exportar camarón liofilizado, al mismo que durante el proceso se le extraería su contenido de agua que representa alrededor del 80% del peso total, como lo veremos más adelante, y la ninguna necesidad de congelación del producto durante el trayecto y almacenamiento del mismo, vemos que la liofilización del camarón traería consigo una gran disminución en los costos de exportación. Además la calidad del camarón liofilizado satisfacería las rigurosas exigencias de los mercados norteamericanos y europeos.

Desde el punto de vista técnico, el camarón es un crustáceo que reune las características muy particulares de los productos que se pueden liofilizar. El hecho de que el camarón sea un producto magro, es decir, con muy poco contenido de grasas, facilita el desarrollo del proceso ya que la sublimación del hielo se produce en este tipo de productos más fácilmente que en los productos ricos en grasas. Adicionalmente a ésto tenemos las características propias del camarón como son su tamaño, peso, constitución orgánica y las ventajas que presentan los parámetros del camarón de los cuales depende el desarrollo del proceso como son su conductividad térmica, calor específico, tempera -

tura de desnaturalización, etc.,valores que serán dados más adelante.

En definitiva, la liofilización puede ser una alternativa valiosa y oportuna para mejorar las condiciones de transporte y comercialización del camarón y llegar a mercados tan alejados como los Estados Unidos y Europa con un producto presentado en óptimas condiciones y de primera calidad.

CAPITULO II

ASPECTOS GENERALES DE LA LIOFILIZACION

2.1 EL PROCESO DE LIOFILIZACION

La liofilización es un proceso de desecación particularmente complejo que permite, eliminando el solvente (generalmente agua) de los productos inestables, obtener un producto seco que podrá ser conservado a la temperatura ambiente. Este producto seco, puesto en presencia de su solvente inicial (rehidratación si se trata de productos acuosos), se reconstituirá en un producto idéntico al tratado inicialmente.

En este proceso la eliminación del agua se efectúa por la sublimación del hielo durante la primera fase del secado y por la desorción durante la fase final, ésto se produce gracias a la acción simultánea del vacío y del frío.

La liofilización se efectúa en fases controladas que requieren de un gran cuidado con el fin de obtener un producto liofilizado de alta calidad. En la Fig. 2.1 se muestra en forma esquemática las fases que comprende este proceso.

2.2 PREPARACION DEL PRODUCTO

Se debe tener presente que la liofilización no es un proceso que mejora las características de un producto, es por ésto que la fase de preparación del mismo debe ser llevada a cabo con el mayor cuidado posible de tal forma que el producto no sufra ningún trastorno durante la misma.

La forma de preparar un producto para el proceso de liofilización dependerá de su origen y constitución, por tanto, el producto a liofilizar deberá ser previamente analizado para escoger el método de preparación.

En general, los productos que se pueden liofilizar son de origen:

- humano
- animal
- vegetal

Dependiendo de ésto y de la naturaleza misma del pro -

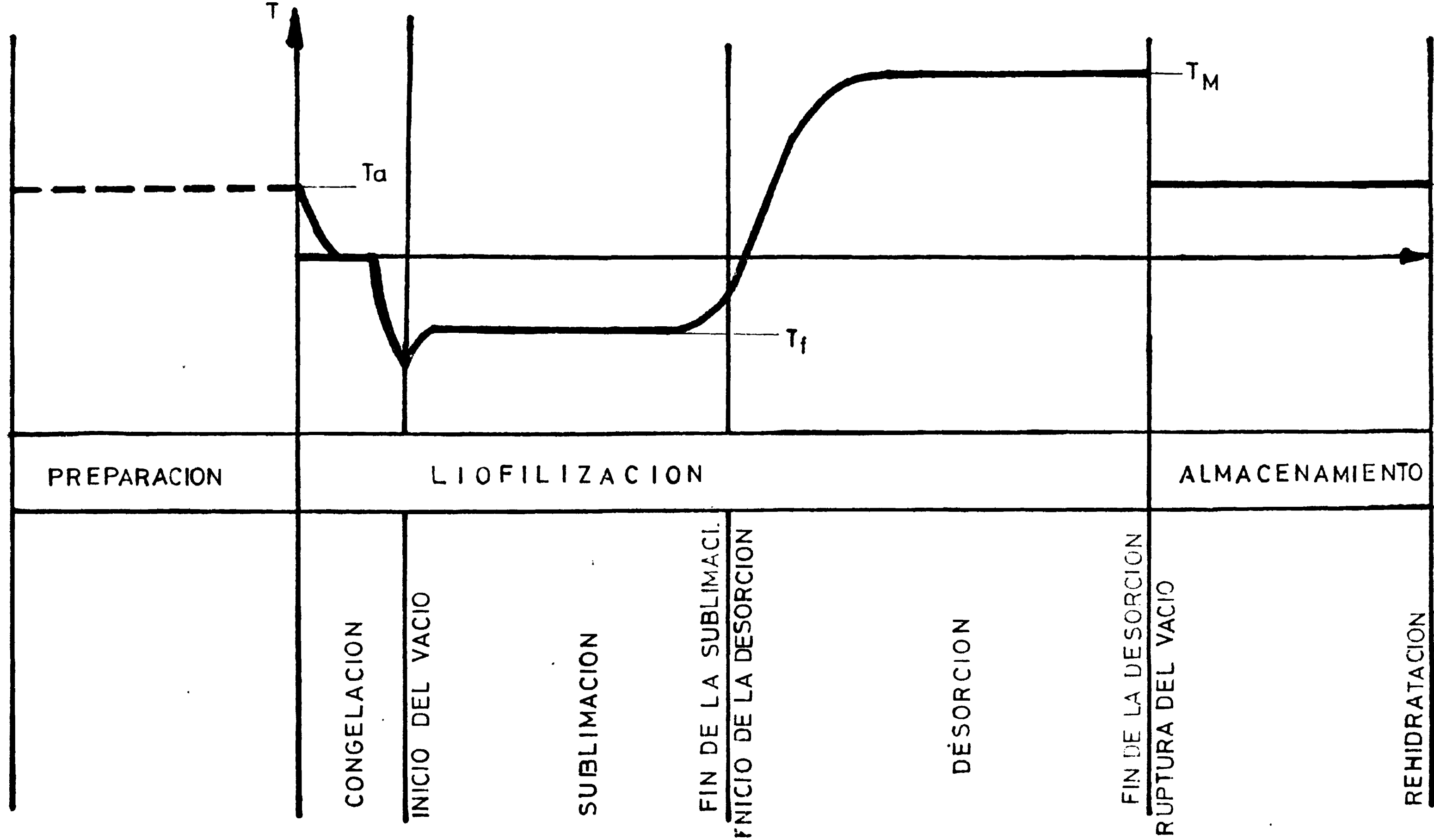


FIG. 2.1 FASES DE LA LIOFILIZACION.

ducto los métodos de preparación son:

a) Tratamientos Mecánicos.- Son tratamientos indispensables que se dan especialmente a productos de origen alimenticio. Entre éstos tenemos:

- El lavado, el mismo que es aplicable principalmente a las frutas y legumbres;
- El corte, aplicado a productos como la carne y pescado;
- El rayado, aplicado a las salsas y purés;
- La filtración y centrifugación, tratamientos aplicados a los jugos de frutas.

b) Tratamientos Físicos.- Este tipo de tratamientos se aplican a fin de obtener, entre otras, las siguientes ventajas:

- Inactivación de enzimas*;
- Mejoramiento en la calidad final del producto;
- Reducción en el contenido de humedad, etc.

Los tratamientos físicos aplicados a los productos

---

* Sustancias orgánicas producidas por células vivientes que actúan como catalizadores en las transformaciones químicas.

que se liofilizan son: blanqueo, precocinado, pasteurización, entre otros.

c) Tratamientos Químicos.- Estos tratamientos consisten en la adición de elementos o substancias químicas a fin de proteger el producto de su desnaturalización inactivando, en algunos casos, las enzimas, tal como lo hace el tratamiento físico.

Los tratamientos químicos pueden tener varios objetivos, tales como:

- Protectores de clorofila, por ejemplo cuando se liofilizan ciertas legumbres verdes.
- Inactivadores de enzimas y microorganismos.

Como podemos apreciar, los tratamientos mecánicos son tratamientos indispensables de realizar en casi todos los productos, en cambio los tratamientos físicos y químicos son un complemento de los primeros y los que en realidad van a dar al productoa liofilizar la preparación óptima para llevar a cabo el proceso.

2.3 CICLO DE LIOFILIZACION

A partir de la introducción que se ha hecho sobre el proceso de liofilización se puede ver claramente que la liofilización propiamente dicha de un producto ocurre durante las fases de congelación, desecación primaria y desecación secundaria del mismo, culminando todo esto con la ruptura del vacío, la misma no es en si una fase del proceso sino mas bien una operación final del mismo. A la etapa del proceso comprendida por estas tres fases se conoce como: "Ciclo de Liofilización" y constituye la parte central del proceso en la que vamos a basar nuestro estudio.

2.3.1 Congelación

La congelación aparentemente se presenta como una simple transformación física de agua en estado líquido al estado sólido, sin embargo, cada vez más se admite que la congelación constituye una importante operación en el proceso de liofilización, pués es durante esta fase que el producto va a adquirir una estructura definida que la liofilización en sí no podrá transformar.

La formación y el desarrollo de los cristales de hielo se produce con un aumento del volumen original ocupado por el agua, ya que el peso específico del agua en estado líquido es mayor que el del hielo, siendo este aumento del 9 % aproximadamente. Según Plank (27), parece que este aumento se produce en la zona de temperaturas comprendidas entre -2.5 y -15 °C, luego de superada esta zona el efecto de aumento de volumen es casi nulo.

Tipos de Congelación.- Básicamente hay dos tipos de congelación:

a) Congelación Lenta.- En la Congelación lenta el número de cristales de hielo disminuye mientras que su tamaño aumenta.

b) Congelación Rápida.- Cuando se tienen altas velocidades de enfriamiento se logra franquear rápidamente la zona de cristalización, obteniéndose una estructura del producto en finos cristales.

En nuestro caso es deseable una estructura del producto en finos cristales, lo que favorece a la sublimación del hielo y a la retención de aromas y otras sustancias volátiles del producto, por lo tanto el camarón deberá ser sometido a altas velocidades de enfria - miento, (L. Le Floc'h (17)).

La congelación debe pués permitir:

- obtener una estructura cristalina apropiada
- descender la temperatura del producto a un valor inferior a su temperatura eutéctica*.

Es importante recordar que una vez congelado el producto a liofilizar, el agua contenida en el mismo, puede, aún a muy bajas temperaturas, no estar totalmente congelada (27), ésto se debe a que el agua en estado líquido que contienen los productos de origen animal o vegetal puede estar presente en las siguientes formas:

<u>Agua Libre</u>.- Se llama así al agua pura que se congela a 0°C. Bajo condiciones atmosféricas standard** esta es la porción de agua fácil de eliminar de los tejidos orgánicos.

---

* Es la temperatura de congelación de una mezcla líquida la cual produce una fase sólida de la misma composición.
** 760 mm de Hg de presión a nivel del mar

Agua Lígada.- Es el agua retenida por adsorción* en los tejidos orgánicos o por absorción** en los productos líquidos. Se ha comprobado que el agua ligada en ciertos productos, permanece líquida a temperaturas inferiores a -20°C.

2.3.2 Desecación Primaria

En esta fase se produce la eliminación del agua libre del producto a liofilizar mediante la sublimación del hielo, es decir, esta fase se lleva a cabo bajo la acción del vacío en una cámara (cámara de secado) a baja temperatura partiendo del producto congelado.

El producto congelado es colocado sobre las bandejas, Fig. 2.2, las mismas que pueden estar en contacto directo sobre las placas de calentamiento o entre ellas. De acuerdo al tipo de liofilizador ésto permitirá que el calor aportado por las placas sea transferido al producto en mayor o menor porcentaje por conducción y

---

* Concentración del agua alrededor de los tejidos orgánicos.

** Aspiración del agua por parte de las células o tejidos orgánicos.

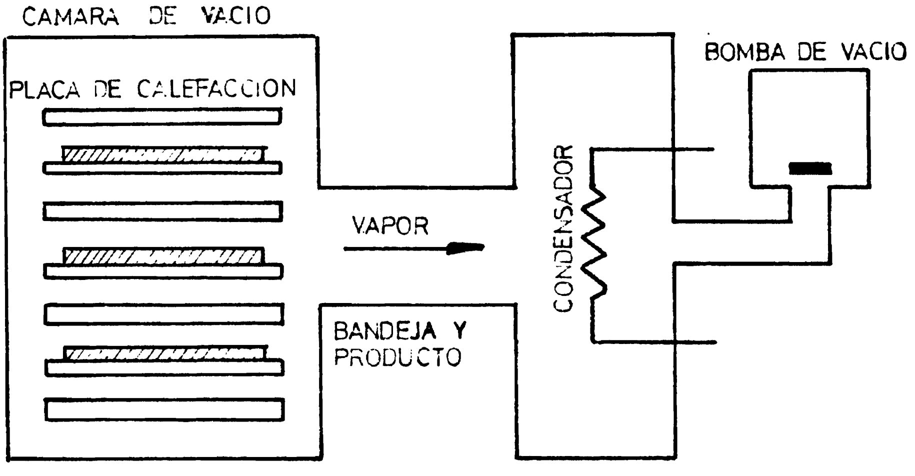


FIG. 2.2 ESQUEMA DE UNA CAMARA DE LIOFILIZACION CON SUS ELEMENTOS BASICOS.

por radiación, lo que será explicado con mayor detalle más adelante. El producto es calentado progresivamente bajo vacío, produciéndose la sublimación del hielo, el vapor de agua que atraviesa la sustancia seca es eliminado, entre otros métodos, por medio de un evaporador*de un equipo frigorífico, el mismo que por el hecho de condensar el vapor de agua proveniente de la cámara de secado se lo denomina clásicamente "condensador" en las instalaciones de liofilización.

* También denominado Batería Frigorífica

La bomba de vacío disminuye la presión de los vapores incondensables a fin de facilitar la transferencia del vapor de agua, por otro lado las placas de calentamiento deberán aportar las calorías necesarias para producir la sublimación del h i e l o , aproximadamente 680 Kcal/Kg de agua, valor del calor latente de sublimación.

El aporte calorífico progresivo es equilibrado con la cantidad de hielo a sublimar, es así que durante esta operación se obtiene un equilibrio tal que:

$$Qe = Qh \qquad \text{Ec. 2.1}$$

Qe = calor aportado por las placas de calefacción.

Qh = Frío producido por la sublimación del hielo.

Esto se debe a que la sublimación es una transformación endotérmica* (27).

Debemos anotar que el calor aportado por las pla-

---

* Proceso que se efectúa con absorción de calor

cas debe ser constantemente controlado con el fin de mantener el producto a una temperatura inferior a la eutéctica.

En lo que se refiere a la transferencia de vapor de agua desde el producto hacia el condensador o trampa de vapor*, ésta presenta los siguientes obstáculos:

a) <u>Resistencia del Producto propiamente dicho.</u>- A medida que el hielo se va sublimando la interfase va descendiendo de su posición, como se verá más adelante, por tanto el vapor de agua debe atravesar la capa seca del producto, que puede ser comparada con una pared porosa para lo cual es necesario considerar que la emisión del vapor de agua depende de:

- La forma de los cristales de hielo de emisión.
- La disposición de las mezclas eutécticas, y
- Los canales ocasionados por las fracturas del hielo.

---

* Se conoce así al evaporador del equipo frigorífico de un liofilizador, el mismo que condensa el vapor de agua sublimada del producto tratado.

b) <u>Resistencia de los Aparatos</u>.- La Resistencia que ofrecen los aparatos al flujo de vapor de agua desde el producto hasta el condensador depende de:

- La forma geométrica de los aparatos
- Del volumen de vapor emitido
- Del tipo de emisión de este vapor

La emisión de vapor dependerá del regimen, el mismo que puede ser difusivo o molecular.

Más adelante profundizaremos sobre estos ti - pos de emisión de vapor, fenómeno del cual dependerá la velocidad de secado del producto.

2.3.3 Desecación Secundaria

Esta fase del proceso es también conocida como "Desorción Isotérmica", la misma que tiene lugar una vez terminada la fase de sublimación y tiene por objeto eliminar las últimas trazas de agua del producto hasta alcanzar la humedad residual previamente establecida para éste.

La desorción se produce solamente en la superficie del producto durante la liofilización (Havelka (12)). Esta fase es necesaria para mantener una óptima calidad durante el almacenamiento del producto liofilizado.

Durante la desorción la eliminación del agua se realiza en forma particularmente lenta, ya que mientras las moléculas de agua congelada están ligadas solamente por las fuerzas entre estas moléculas, las moléculas de agua adsorbidas no solamente están ligadas por estas fuerzas sino también por las fuerzas entre las moléculas de agua y las celdas de material seco, es por ésto que luego de la desorción intervienen las propiedades y las reacciones de la superficie del material seco, por tanto esta fase debe realizarse con cuidado, de tal forma que las materias volátiles que influyen en el aroma y el perfume no sean arrastradas durante la misma.

La desecación secundaria está influenciada por dos principales factores:

a) Vacío de la Cámara.- Un alto vacío durante esta fase permite la más fácil evacuación de las moléculas de agua desde el producto.

Es recomendable vacíos del orden de 1×10^{-2} Torr. cuando se liofilizan productos biológicos o alimenticios que van a ser conservados durante largos períodos de tiempo.

En la liofilización de productos alimenticios que no van a pasar almacenados largos períodos de tiempo, es común el trabajar durante esta fase con vacíos del orden de 1×10^{-1} Torr. o menores.

b) <u>Temperatura de Desorción</u>.- Una vez que el hielo ha desaparecido del producto, luego de la fase de sublimación, éste se calienta y tiende a adoptar la temperatura de las placas de calefacción, por tanto, la temperatura de éstas debe ser disminuida gradualmente tomando en consideración:

- La temperatura superficial del producto
- La temperatura del núcleo central del producto.

La temperatura final admitida en el producto seco es el principal factor que se considera para obtener una humedad residual mínima, ya que una mayor temperatura de desorción produce una mayor agitación molecular, sin embargo, se debe tener muy en cuenta que esta temperatura no debe ser mayor que la temperatura de desnaturalización del producto.

A nivel industrial los productos alimenticios están sometidos a la fase de desorción hasta que su humedad residual esté en el orden del 1 al 5%, mientras que para los productos biológicos y veterinarios este valor oscila entre 0.5 y 1%. (Amoignon y Le Floc'h (1)).

Así mismo, para la mayoría de los productos que se liofilizan, las temperaturas de desorción están comprendidas entre +30 y +80°C. Debemos anotar que los valores óptimos de humedad residual para un producto dado, así como la temperatura de desorción, deben ser determinadas experimentalmente.

En la Fig. 2.3 se muestra la humedad residual

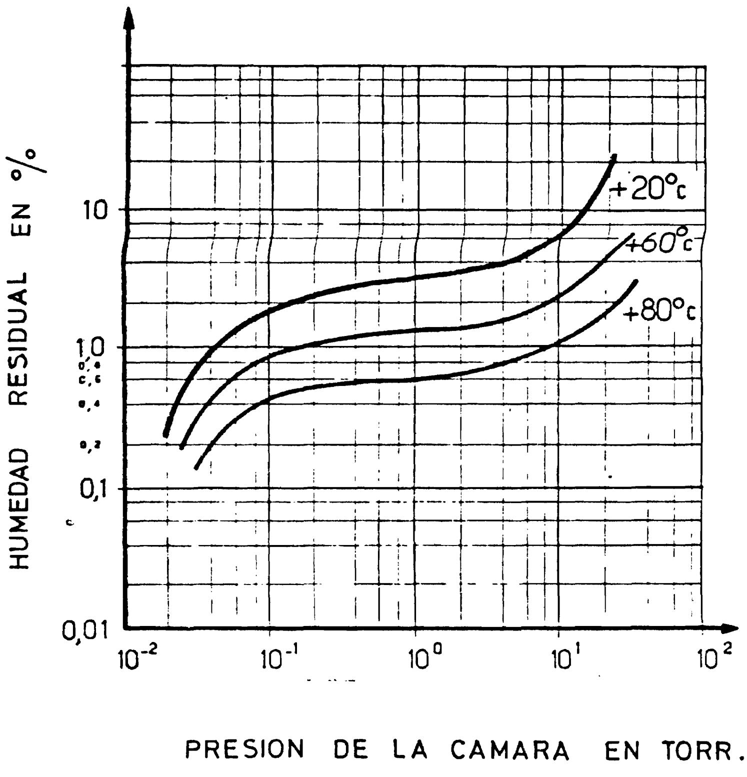


FIG. 2.3 HUMEDAD RESIDUAL DE LECHE ENTERA LIOFILIZADA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DEL PRODUCTO

de leche entera liofilizada en función de la presión de la cámara y la temperatura del producto.

El tiempo de duración de la desecación secundaria varía en función de los siguientes parámetros:

- Naturaleza del producto

- Tipo de liofilizador
- Humedad residual deseada

En la práctica la duración de esta fase varía de 1 a 6 horas.

2.3.4 Ruptura del Vacío

La ruptura del vacío no es en si una fase del ciclo de liofilización sino más bien la operación final del mismo.

Una vez que la humedad residual, previamente establecida para el producto, ha sido alcanzada se procede a romper el vacío dentro de la cámara de secado, operación que puede ser realizada introduciendo aire atmosférico dentro de la cámara de secado, cuando el producto no va a ser almacenado durante largos períodos de tiempo y la humedad relativa* del aire introducido no es elevada (éste es el caso del café); sin embargo, debido a que el producto liofilizado es muy higroscópico la mayoría de los liofilizadores usados para productos alimenticios tienen conexiones especiales mediante las cuales la ruptura del vacío

---

* Relación de la masa de vapor de agua contenida en un cierto volumen de aire a la masa máxima que este mismo volumen podría contener si estuviera saturado a la misma temperatura.

se realiza usando un gas neutro, como el nitrógeno, con lo cual se asegura que la humedad residual alcanzada por el producto después del proceso no sufra una variación significativa durante el acondicionamiento del mismo.

La ruptura del vacío dura unos pocos minutos (de 1 a 3 minutos) dependiendo del tamaño del liofilizador y del producto que este contenga. Es recomendable que al introducir un gas inerte en la cámara, éste alcance una presión un poco mayor que la atmosférica, de tal forma que al abrir la misma sea el gas el que salga de la cámara y no el aire atmosférico el que entre.

2.4 ACONDICIONAMIENTO

Los alimentos liofilizados son muy porosos y extremadamente higroscópicos, por tanto son capaces de adsorber rápidamente humedad y oxígeno del aire. La humedad residual de los productos liofilizados puede considerarse alta si ésta es de 2.5%. Un nivel de humedad residual como ésta o superior puede reducir drásticamente el tiempo de almacenamiento de los alimentos liofilizados, ésto obliga a que el embalaje usado no permita el contacto del producto con el ambiente ni la luz del sol, por ésto, láminas flexibles de aluminio o recipientes de metal rígido pueden ser usados.

Generalmente, los alimentos liofilizados son sacados de la cámara de secado y almacenados en una atmósfera controlada con un bajo porcentaje de humedad relativa para prever los efectos de adsorción y la oxidación.

Los productos de uso veterinario o médico (vacunas, vitaminas, plasmas, etc.) son almacenados dentro de la cámara de secado bajo condiciones de vacío, de tal forma que no exista contacto entre el producto liofilizado y el aire exterior, garantizando asi la inmunidad de los mismos.

Un buen acondicionamiento de los productos liofilizados garantiza la calidad durante el almacenamiento, aún durante largos períodos de tiempo.

2.5 REHIDRATACION

Como habíamos dicho, la liofilización es un proceso de secado, es decir, de deshidratación cuando el solvente que contiene el producto es agua. Ahora bien, cuando el producto liofilizado llega a manos del consumidor éste debe ser reconstituido o rehidratado para lo cual simplemente se le debe agregar el agua eliminada durante el proceso.

Se ha comprobado experimentalmente que la velocidad de rehidratación aumenta cuando la velocidad de descongelamiento disminuye, por el contrario, la incidencia de esta velocidad sobre la razón de rehidratación (relación entre el peso de la muestra rehidratada y el peso de la muestra seca) o sobre la capacidad de retención del agua no está aún establecida ya que este efecto depende del tipo de producto liofilizado.

$$\text{Razon de Rehidratación} = \frac{\text{Peso de la muestra rehidratada}}{\text{Peso de la muestra seca}} \qquad \text{Ec. 2.2}$$

Continuamente se realizan estudios con el fin de obtener un producto reconstituido en el menor tiempo posible y de alta calidad.

En resumen, la velocidad de rehidratación varía de acuerdo al tipo de producto, a su preparación antes del proceso, a la humedad residual del mismo, etc.

2.6 CURVAS DE LIOFILIZACION

Es necesario llevar un control cuidadoso de cada una de las fases del proceso de liofilización, ya que cada una de éstas tiene un determinado tiempo de duración dependiendo de la variación de parámetros como temperatura, presión, contenido de humedad del producto, etc., los cuales deben ser controlados paso a paso, de tal forma que se obtenga un producto liofilizado de alta calidad.

En la Fig. 2.4 se muestran algunas de las curvas en función del tiempo que describen el proceso de liofilización, así tenemos que:

- La Curva A nos muestra la variación de la temperatura del centro del producto.

- La Curva B nos muestra la variación de la temperatura de la superficie del producto.

- Las Curvas C y D nos muestran la variación de la temperatura de las placas de calefacción, la misma que varía de acuerdo al tipo de producto a liofilizar y a la velocidad de secado que se pueda tener para cada

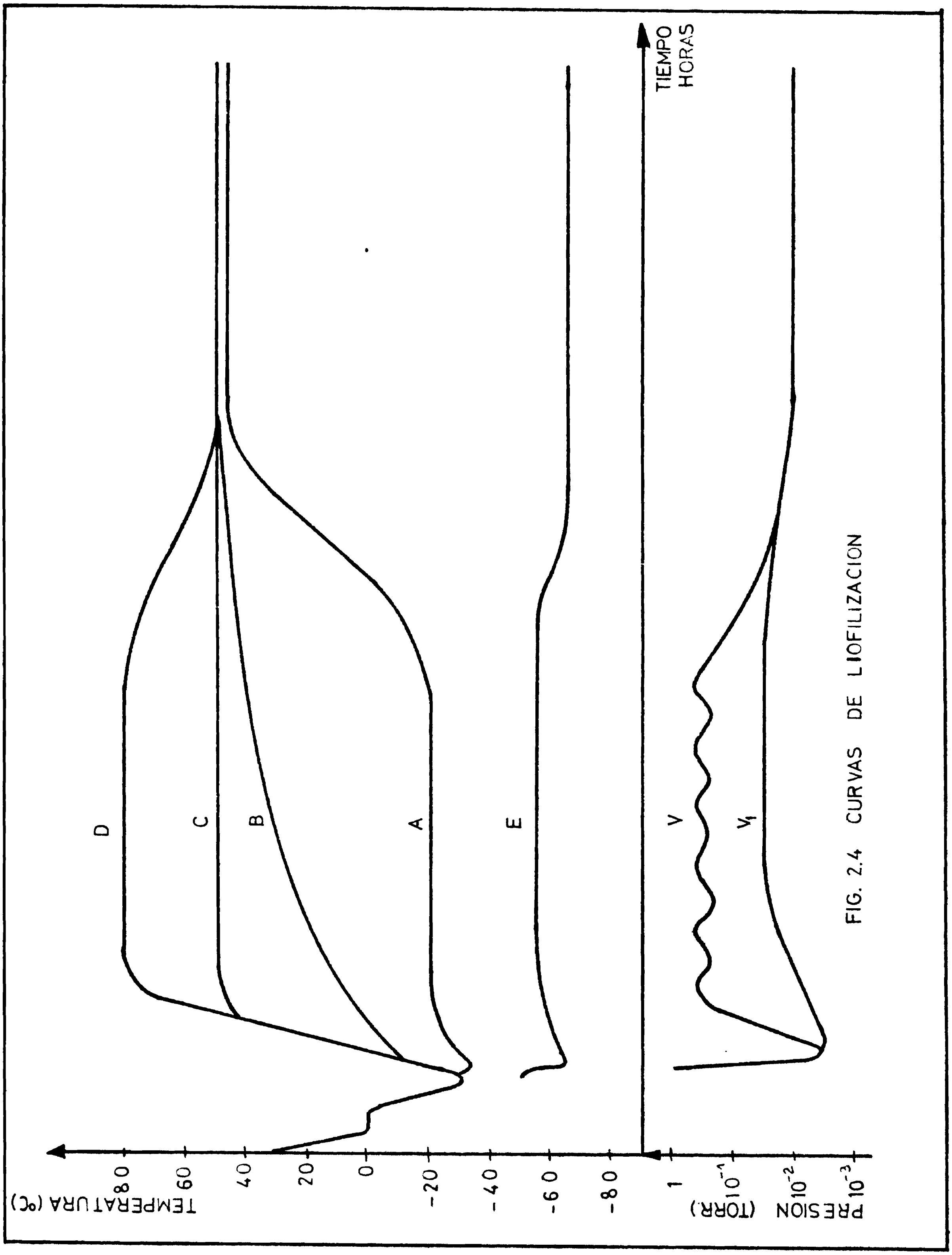


FIG. 2.4 CURVAS DE LIOFILIZACION

etapa.

- La Curva E nos muestra la variación de la temperatura de la trampa de vapor.

- Las Curvas V y V1 nos muestran la variación de la presión dentro de la cámara durante el proceso.

Habíamos dicho que la determinación del punto eutéctico de la solución que forma parte del producto a lio - filizar es importante para no permitir la fusión de la capa congelada y por tanto, evitar que el producto liofilizado sea de mala calidad. El Profesor L. Rey ha demostrado que en la mayoría de los casos fue díficil, cuando no imposible, deducir de solo la medida de la temperatura, el estado estructural del producto, y por tanto se dificultaba la determinación del punto eutéctico, por el ccontrario, la evolución de las propiedades eléctricas del producto reproducen fielmente sus modificaciones estructurales, es así como la determinación de la curva: Resistencia del producto vs temperatura, mostrada en la Fig. 2.5, nos permite la determinación de este importante parámetro.

Durante el proceso de liofilización, el control del

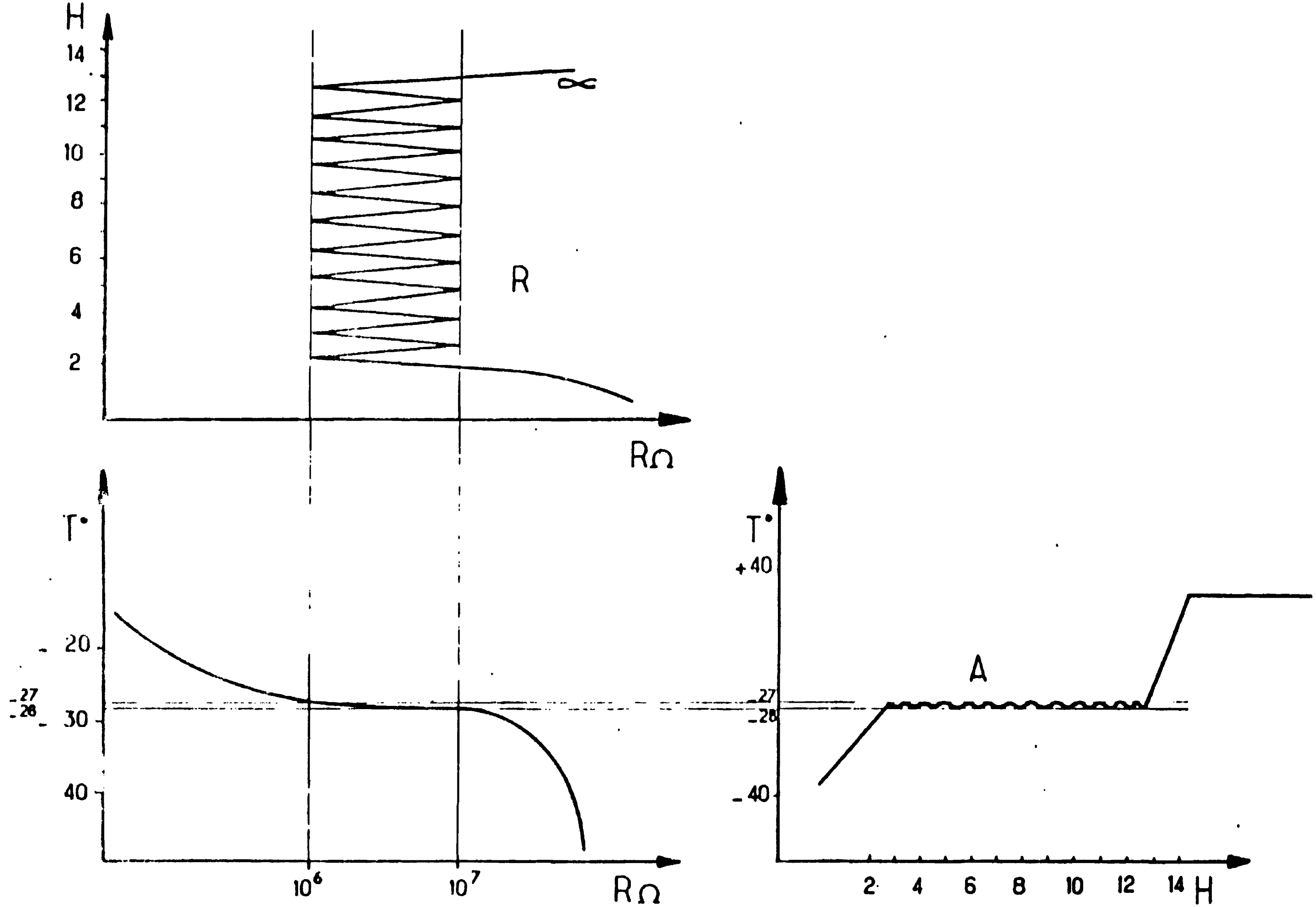


FIG. 2.5 EVOLUCION DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DEL PRODUCTO AL DISMINUIR SU TEMPERATURA

contenido de humedad del producto durante las fases de secado, es otro de los principales parámetros que sirven como güia para una correcta liofilización. En la Fig. 2.6 se muestra esta variación en función del tiempo de secado, siendo ésta una de las curvas de liofilización más reveladoras del proceso.

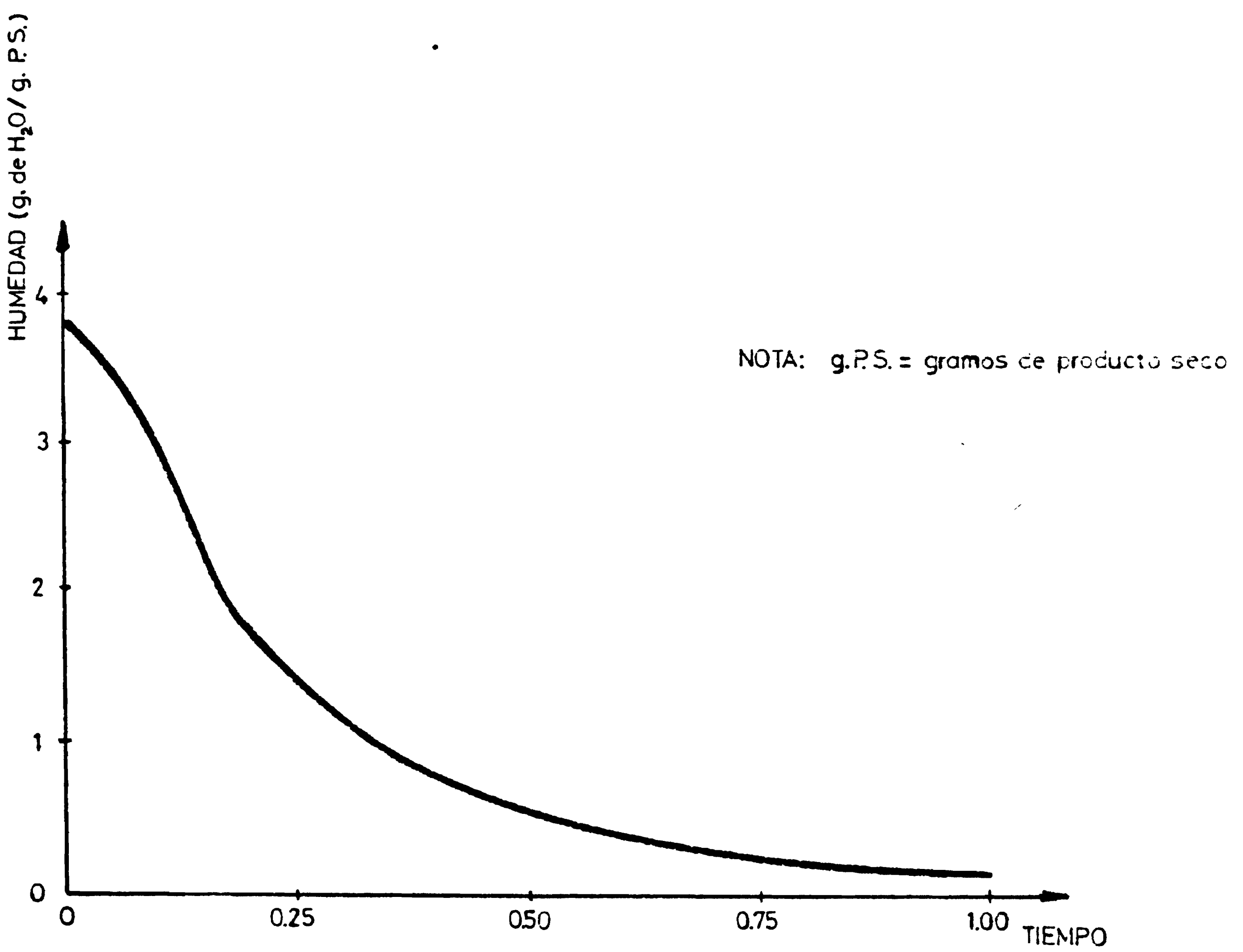


FIG. 2.6 VARIACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD DEL PRODUCTO.

Con estas curvas nosotros podemos controlar el proceso de tal forma que nuestro objetivo, obtener un producto liofilizado de alta calidad con el menor consumo posible de energía, pueda ser llevado a cabo.

2.7 TIPOS DE LIOFILIZADORES

En la industria de la liofilización existen en la actualidad tres tipos de aparatos utilizados, éstos son:

a) Liofilizadores Contínuos.- El principio de funcionamiento de este tipo de liofilizadores es simple, por un extremo entra el producto a liofilizar ya congelado hacia la cámara de secado, utilizando para ésto bandas transportadoras, placas vibratorias, etc., que les permite desplazarse entre placas de calentamiento colocadas a prudente distancia y mantenidas a temperaturas apropiadas hasta que el producto sale por el otro extremo. La muestra seca sale de la cámara para ser enviada sobre un dispositivo de alineamiento automático para ser empacado y almacenado.

Las ventajas de utilizar un liofilizador contínuo son:

- Supresión del tiempo de espera entre la carga y la descarga.

- Bajo costo de operación, aun tratándose de instalaciones de poca capacidad (1 Ton/día)* como consecuencia de la automatización del aparato.

- Pérdidas reducidas del producto si se ha producido algún problema durante el proceso.

b) Liofilizadores Discontínuos.- En este tipo de liofifilizadores el productó congelado es cargado sobre bandejas planas o corrugadas, las cuales están colocadas sobre el brazo de un balancín que se desplaza, generalmente, sobre un riel suspendido. Cuando la cámara de secado está cargada y la puerta cerrada el vacío es producido y el circuito de calefacción puesto en marcha.Cuando la desecación del producto ha terminado el vacío se interrumpé en la cámara, los balancines salen y son descargadas las bandejas y el producto es acondicionado para luego introducir una nueva carga. Durante la carga y la descarga del liofilizador la trampa de vapor es deconectada.

---

* 1 Ton. métrica = 1.000 Kg.

Para mejorar la rentabilidad de estas instalaciones varias cámaras son usadas en la planta para una mayor utilización de la potencia de los compresores, la capacidad de las bombas y del equipo de calefacción, especialmente si éste funciona con intercambiadores de calor.

Las dimensiones de las cámaras y su capacidad varían segun el constructor, Heurtey- Stokes propone un recinto cilíndrico de 6.50 m. de largo y 2.40 m. de diámetro, presentando una superficie de 84 m. de calentamiento y que podría recibir una carga de 1.200 Kg. por ciclo.

c) <u>Liofilizador Semi-Contínuo</u>.- El corazón de este equipo consiste en un túnel formado por una sucesión de cámaras o módulos mantenidos constantamente al vacío. En cada cámara se instalan elementos calentadores con potencia variable según los módulos, cada cámara tiene una doble trampa de vapor que puede producir el descarchado de la superficie de condensación sin paralizar la instalación.

En cada extremo del túnel existe una precámara (de entrada y de salida) que puede ser aislada del ex -

terior mediante una compuerta común y del interior del túnel mediante una puerta que opera de acuerdo con la presión.

La introducción de una carga en el túnel va a la par con la salida de otra por el otro extremo con el producto seco.

La Sociedad Alemana Leybold es especializada en la construcción de estos equipos. La instalación standard se compone de módulos de 2 m. de diámetro y 1.5 m. de largo, la misma que puede recibir 4 balancines de carga, cada uno de los cuales recibe 144 platos de 8 dm^2 de superficie para cada uno.

2.8 EQUIPOS UTILIZADOS EN EL PROCESO DE LIOFILIZACION

En lo que va de este capítulo se ha descrito en forma detallada el proceso de liofilización, a continuación vamos a describir los equipos que componen en si el liofilizador, los mismos que permiten el desarrollo de este complejo proceso.

2.8.1 Equipo de Refrigeración

La refrigeración está estrechamente ligada al proceso de liofilización, ya que su acción permite realizar varias de las operaciones que se llevan a efecto en esta técnica. Entre las aplicaciones de la refrigeración en la liofilización tenemos:

- La congelación del producto antes de liofilizarlo.
- La condensación del vapor de agua emitida por el producto durante el proceso.
- Mantener el vacío necesario para permitir el desarrollo del proceso.

Habíamos nosotros indicado que en la liofilización se trabaja a muy bajas temperaturas (entre -20 y -70°C dependiendo del producto), por tanto, el equipo de refrigeración utilizado deberá ser capaz de satisfacer estas necesidades.

Los equipos de refrigeración deberán ser escogidos en función de los siguientes factores:

a) Temperatura de evaporación deseada
b) Versatilidad de la instalación
c) Tipo de Liofilizador

En lo que respecta a la temperatura de

evaporación deseada, esta dependerá del refrigerante y del ciclo frigorífico utilizados, los mismos que serán escogidos una vez que se conozca el valor de la temperatura de evaporación.

Refrigerantes Usados en Liofilización.- En Liofilización se utilizan principalmente los refrigerantes halogenados* o aquellos que son el resultado de mezclas aceotrópicas**

En general, podemos decir que los refrigerantes se clasifican en primarios y secundarios. En las Tablas 2.1 y 2.2 se muestran algunas de las características importantes de estos dos tipos de refrigerantes.

Clasificación de los Ciclos Frigoríficos.- Los ciclos frigoríficos se clasifican principalmente en:

- Ciclos de una etapa
- Ciclos de dos Etapas: Inyección parcial, inyección con intercambiador de expansión directa, inyección

* Aquellós que contienen uno o más de los tres halógenos: cloro, fluor y bromo.

** Aquellos que son el resultado de la mezcla de dos refrigerantes que no pueden ser separados por destilación.

TABLA 2.1

REFRIGERANTES PRIMARIOS

Refrigerante	Fórmula Química	Temp. de Ebullición (°C)	Temperat. Crítica (°C)	Tensión de Vapor a 20°C en Kg/cm^2
R 717	NH_3	-33.3	+ 132.4	10.0
R 12	$C\ Cl_2F_2$	-29.8	+ 112.0	5.8
R 22	$C\ H\ Cl\ F_2$	-40.8	+ 96.0	9.4
R 502*	$C\ H\ Cl\ F_2$ (R 22) $C_2Cl.\ F_5$ (R 115)	-45.6	+ 90.1	10.3
R 13 B_1	$C\ F_3\ Br$	-57.8	+ 67.0	14.5
R 13	$C\ Cl\ F_3$	-81.4	+ 28.9	32.4

* Mezcla Aceotrópica de R 22 con R 115

TABLA 2.2

REFRIGERANTES SECUNDARIOS

T E M P E R A T U R A S	Temp. de Fusión °C	Temp.de Ebullición °C
- Cloruro de Calcio (Cl_2Ca)	- 55.0°	--------
- Tricloroetileno	- 73.0	+ 87.2
- Acetona	- 94.3	+ 56.1
- Alcohol Etílico	- 98.1	+ 64.5
- Alcohol Metílico	- 115.0	+ 78.3

total

- Ciclos en Cascada.

La necesidad de muy bajas temperaturas en la liofilización ha popularizado el uso de los ciclos de dos etapas en este proceso, los mismos que permiten obtener las temperaturas requeridas sin que ocurra:

a) Disminución del rendimiento volumétrico
b) Disminución del rendimiento indicado
c) Elevación de la temperatura de descarga

El uso específico de uno de los varios tipos de ciclos de dos etapas dependerá de los siguientes parámetros:

a) El enfriamiento de los gases entre etapas
b) La aspiración de los vapores que resultan de la expansión del líquido a la presión intermedia.
c) La determinación de la presión intermedia.

2.8.2 Equipo de Calefacción

El objetivo de calefacción en el proceso de liofilización es el de entregar al producto el calor necesario para que se produzca la sublimación del agua congelada que contiene el mismo (alrededor de 680 Kcal/Kg de agua congelada) y luego eliminar por desorción las últimas trazas de agua que contenga el producto.

Generalmente, en la liofilización la fuente de calor trabaja en un rango de temperaturas comprendido entre +40 y +150°C, temperatura que variará de acuerdo a la fase del proceso y al producto tratado.

Con estos antecedentes nosotros podemos decir que el equipo de calentamiento utilizado en esta técnica deberá ser capaz de responder rápidamente a los ajustes requeridos durante el proceso.

Actualmente, en liofilización se utilizan los siguientes equipos de calefacción:

a) Calefacción por circulación de fluido portador de calor;

b) Calefacción por resistencia eléctrica.

Además de éstas, nuevas alternativas están siendo analizadas con el fin de mejorar la eficiencia de los equipos, entre las cuales tenemos:

a) Calefacción por inducción;
b) Calefacción por alta frecuencia;
c) Calefacción por Infrarrojos.

2.8.3 Equipo de Vacío

Existen diversos equipos de vacío usados en liofilización, los mismos que son seleccionados de acuerdo al grado de vacío que se desee lograr durante el proceso.

Las bombas de vacío más usadas en las plantas de liofilización son las siguientes:

a) Bombas de Paletas.- Son usadas en liofilizadores que requieren de vacíos de hasta 10^{-4} Torr. Estas bombas pueden ser de una o doble etapa.

b) <u>Bombas de pistón oscilante</u>.- Este tipo de bombas las hay de una o dos etapas.

c) <u>Bombas Roots</u>.- No se logran altos vacíos con este tipo de bombas, como máximo 10^{-3} Torr.; sin embargo, tienen la ventaja de bombear grandes caudales, de 6000 a 7000 m^3/hr.

d) <u>Bombas difusoras</u>.- Son bombas con las que se logran los más elevados vacíos, del orden de 10^{-3} a 10^{-8} Torr.

En general, las bombas de paletas son las más usadas en las plantas de liofilización, las mismas que como habíamos dicho anteriormente requieren de vacíos del orden de 10^{-1} hasta 10^{-3} Torr., sin embargo ciertos productos, como las vacunas, requieren de elevados vacíos, en estos casos el uso de bombas de difusión de vapor es requerido.

2.8.4 <u>Instrumentos de Medición</u>

Es fácil notar que el proceso de liofilización requiere un control minucioso tanto de las temperaturas como de las presiones durante las diferentes fases del mismo.

Los instrumentos medidores de presión más usados en las instalaciones de liofilización son:

a) Manómetros Mecánicos tipo Bourdon.- Este tipo de manómetros es usado para el control del equipo de refrigeración.

b) Manómetro Macleod.- Este manómetro es capaz de medir presiones del orden de 10^{-5} Torr., por tanto es usado para controlar la presión en la cámara de secado.

c) Manómetros eléctricos.- Existen variados tipos de manómetros eléctricos, sin embargo, el más usado en las instalaciones de liofilización es el manómetro de Pirani.

En liofilización se utilizan para medir temperaturas sólo instrumentos eléctricos, entre éstos tenemos:

a) Termocuplas.- Las mismas que son una aplicación del efecto Seebeck, la fuerza electromotriz producida por una termocupla es muy pequeña, veamos algunas de las más usadas en las instalaciones de liofilización:

Hierro-Constatan: 50 Microvoltios/°C

Cobre-Constatan: 41 Microvoltios/°C

b) Termómetros a Resistencia.- La sensibilidad de estos termómetros varía con la temperatura siendo usados para medir la temperatura en un punto de la cámara o en el producto, independiente de la presión.

c) Termistancias.- Las Termistancias son semiconductores que varían con la temperatura. Su sensibilidad especialmente a bajas temperaturas es mayor que la de los termómetros a resistencia.

2.9 LA CAMARA DE SECADO

La cámara de secado es el principal elemento de una instalación de liofilización, es aquí donde el producto a liofilizar se encuentra expuesto a la acción del frío, la baja presión y a la calefacción, es por ésto que el diseño de la misma debe ser realizado considerando todos estos factores, de tal forma que el proceso pueda ser llevado a cabo sin los graves problemas que se presentarían si la calefacción no fuera uniforme o se obstruyera el flujo de vapor que se va a eliminar, etc.

Se debe considerar también que la cámara de secado debe presentar ciertas características como la máxima utilización del área de trabajo, un mínimo requerimiento de espacio físico del piso de la instalación y facilidades para la limpieza interior de la misma.

Las cámaras de secado son generalmente de acero inoxidable, rectangulares o cilíndricas de acuerdo al tipo de producto que se desee liofilizar.

Está generalizado el uso de módulos, es decir, de varias cámaras en las instalaciones de liofilización con el fin de facilitar futuras expansiones de las mismas.

CAPITULO III

LAS TRANSFERENCIAS DE CALOR Y MASA EN LA LIOFILIZACION

3.1 GENERALIDADES

El incremento de la producción de alimentos deshidratados usando la técnica de la liofilización, a pesar del alto costo del proceso, ha obligado a investigar la forma de mejorar la productividad de los equipos logrando con ésto disminuir el tiempo de secado, lo que involucra una disminución en los costos de producción.

En este capítulo se realiza un análisis de la forma como se desarrollan las transferencias de calor y masa durante el proceso indicando la influencia de los parámetros que afectan a éstas.

Las fases que requieren de un análisis especial para lograr velocidades de secado satisfactorias y eficientes son: la sublimación y la desorción para lo cual es necesario un incremento de las transferencias de calor y masa.

Velocidad de Secado.- La velocidad de secado o flujo de vapor está gobernada en todo momento por un equilibrio entre las transferencias de calor y masa. La varia - ción de esta velocidad con respecto al tiempo de secado generalmente tiene la forma de la curva mostrada en la Fig. 3.1.

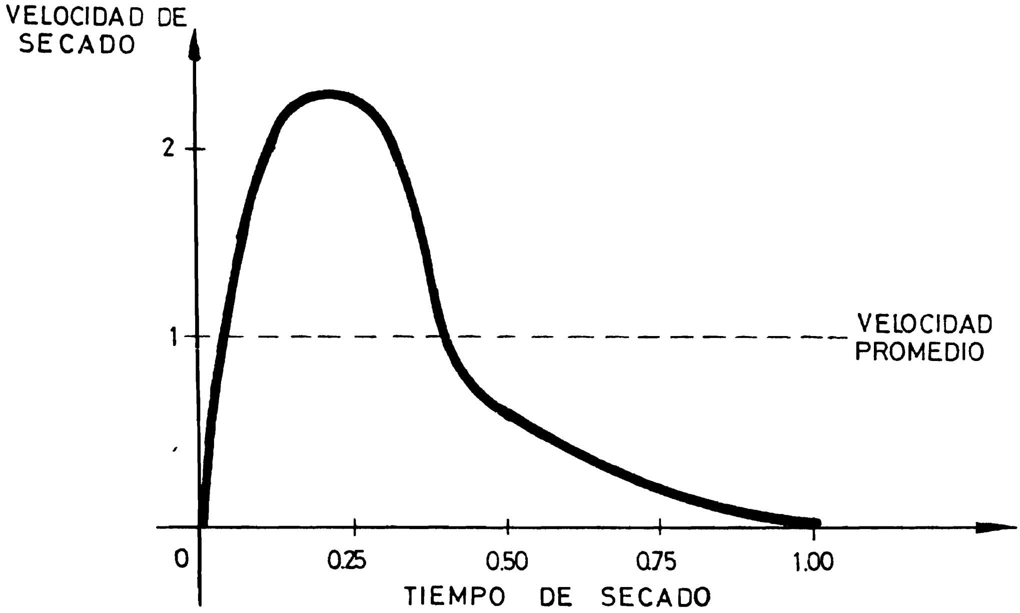


FIG. 3.1 VELOCIDAD DE SECADO EN FUNCION DEL TIEMPO

En esta curva tres zonas son claramente distinguidas:

1.- Zona Inicial.- Corresponde al inicio del calenta - miento, es una etapa de corto tiempo donde la velocidad de secado alcanza rápidamente su máximo valor.

2.- <u>Zona de Sublimación</u>.- Aquí la interfase baja hacia el interior del producto. La velocidad de secado decrece rápidamente debido a la resistencia de los poros de la capa seca al flujo de calor, asi mismo el flujo de vapor disminuye rápidamente con el aumento de la distancia desde la superficie libre del producto hasta la interfase.

3.- <u>Zona de Desorción</u>.- La velocidad decrece más rápidamente aproximándose a cero. Debe recordarse que el calor cedido al agua es a menudo mucho más alto que el calor de sublimación.

Los parámetros que influyen en la velocidad de secado del producto son:

a) <u>Parámetros Integrales de la Sustancia</u>.- Estos definen la estructura del producto y dependen del modo de congelación , así como también de la preparación antes de iniciar el proceso. Estos parámetros incluyen la granulación y el número, dimensión y orientación de los poros.

b) <u>Parámetros Externos a la Sustancia</u>.- Estos dependen de las condiciones de operación de la instalación y son lapresión del vapor y la presión total durante la liofilización así como la temperatura de las placas.

Debemos anotar que las transferencias de calor y masa son resultado de temperaturas y gradientes de presión respectivamente, por tanto, la influencia de parámetros como la conductividad térmica, coeficiente de difusión, espesor de la capa de producto, etc., son determinantes para el desarrollo del proceso.

3.2 FISONOMIA DE UNA MUESTRA DURANTE LA DESECACION

Un producto sometido a un proceso de liofilización en un instante cualquiera del mismo presenta, idealmente, un aspecto como el mostrado en la Fig. 3.2.

El producto presenta dos capas homogéneas separadas por la interfase, la superior es la capa seca y la inferior es la capa congelada. Como las dimensiones de la capa del producto sobre la bandeja son muy grandes respecto a su espesor, podemos asumir que las transferencias de calor y masa se producen solo a través del espesor del producto.

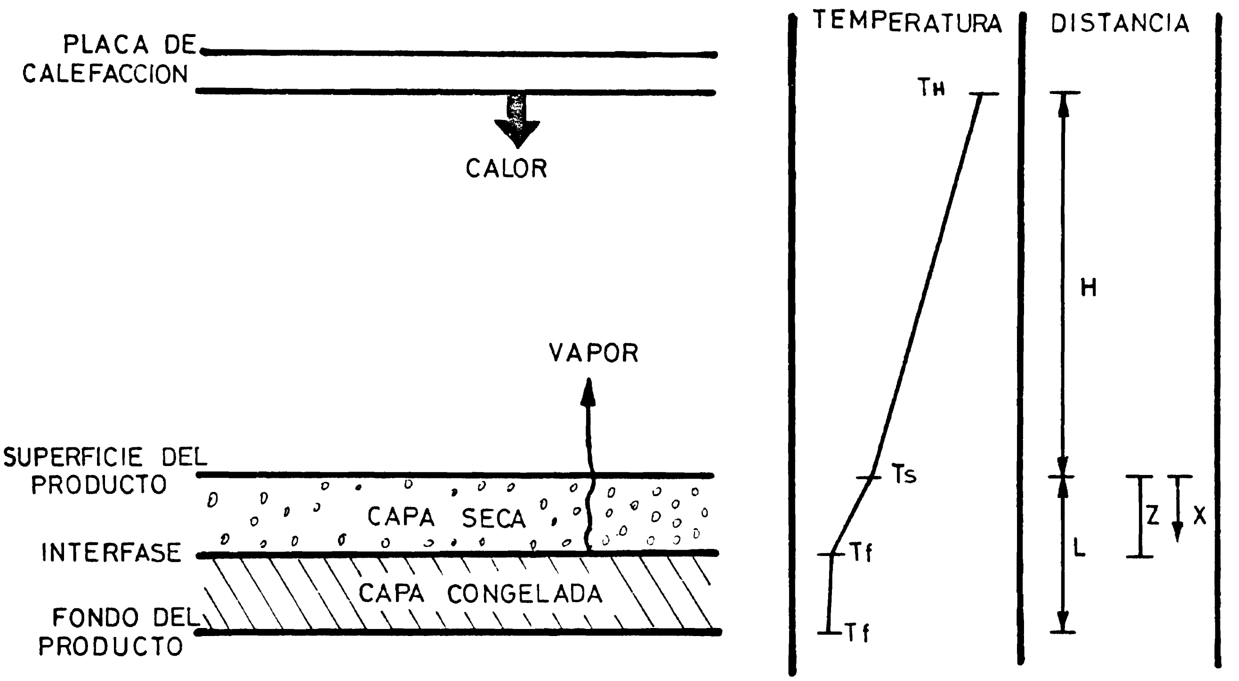


FIG. 3.2 FISONOMIA DE UNA MUESTRA DURANTE LA DESECACION

3.3 LA TRANSFERENCIA DE CALOR DESDE LA FUENTE DE CALEFACCION.

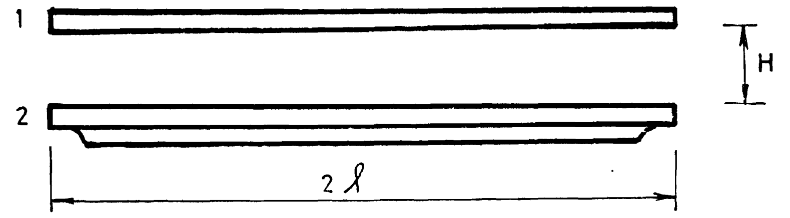
Del modelo mostrado en la Fig. 3.2 podemos observar que las placas de calefacción no están en contacto con la bandeja que contiene el producto a liofilizar. Como veremos más adelante, el equipo experimental usado en nuestro estudio también presenta esta característica.

En base a ésto, si nosotros hacemos un balance de energía en la superficie del producto a liofilizar tendremos que:

$$q_R + q_c = q_k \qquad \text{Ec. 3.1}$$

Es decir, el calor que recibe la superficie del producto será transferido desde las placas de calefacción por radiación (q_R) y por convección (q_C) a través del vapor de agua sublimada desde la interfase, la suma de éstos dos calores será igual al calor transmitido por conducción (q_k) a través de la capa seca del producto hasta la interfase donde este calor proporcionará la energía necesaria para producir la sublimación del hielo.

Algunos investigadores han analizado la influencia del calor por convección, siendo Massey y Sunderland (19) quienes probaron experimentalmente que el calor transferido por radiación desde las placas de calefacción hasta el producto es del 70 al 95% del calor total recibido por éste, porcentaje que dependerá de la relación entre el ancho y la altura del espacio comprendido entre la placa de calefacción y la superficie del producto, el calor restante es transferido por convec-



1.- PLACA DE CALENTAMIENTO
2.- BANDEJA CON PRODUCTO

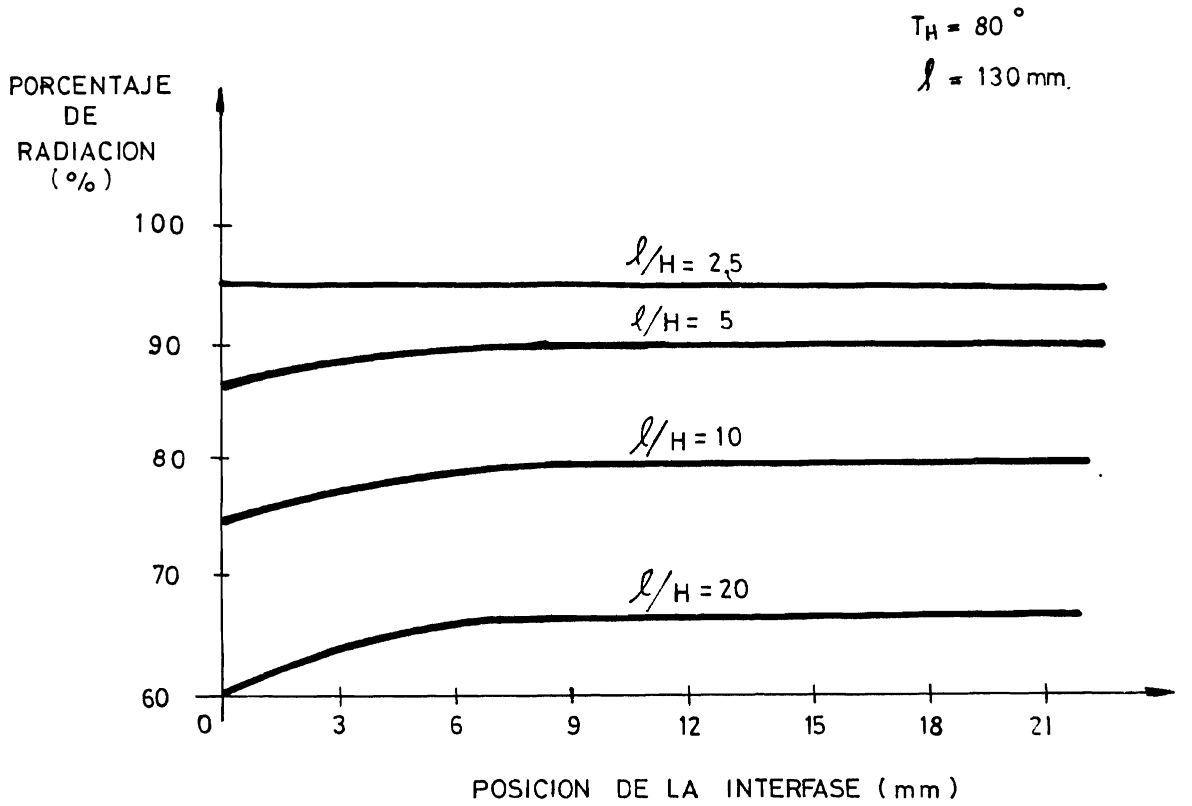


FIG. 3.3 INFLUENCIA DE LAS DIMENSIONES ℓ Y H SOBRE EL PORCENTAJE DEL CALOR TRANSFERIDO AL PRODUCTO POR RADIACION.

FUENTE: HEAT AND MASS TRANSFER IN SEMI-POROUS CHANNELS WITH APPLICATION TO FREEZE-DRYING. (Heat and Mass Transfer, VOL. 15-1.972) ción. En la Fig. 3.3 podemos observar este comportamiento.

La relación ℓ/H dependerá de las características dimensionales del liofilizador, la misma que generalmente es menor de 10 (19); por esta razón en la mayoría de las investigaciones sobre la transferencia de calor en liofilización el calor por convección puede ser despreciado.

Para nuestro caso, considerando que la relación ℓ/H del equipo experimental tiene un valor reducido, como se verá más adelante, podemos considerar que el calor es transferido hacia la superficie del producto por radiación, tendremos entonces que:

$$q_R = \varepsilon\sigma\ (T_H^4 - T_S^4) \qquad \text{Ec. (3.2)}$$

Donde: ε = Emisividad

σ = Constante de Stefan-Boltzmann

T_H = Temperatura de las placas de calefacción

T_S = Temperatura de la superficie del producto

De la ecuación 3.2, nosotros tenemos que:

$$q_R = h\ (T_H - T_S) \qquad \text{Ec. (3.3)}$$

Donde: h = Coeficiente de transferencia de calor por radiación

$$h = \varepsilon\sigma(T_H^2 + T_S^2)(T_H + T_S) \qquad \text{Ec. 3.4}$$

El valor de h es díficil de calcular ya que la temperatura T_S de la superficie del producto varía en función del tiempo hasta alcanzar la temperatura máxima admisible por el producto, luego de lo cual T_S se mantendrá constante.

3.4 LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL PRODUCTO

Si nosotros consideramos el producto a liofilizar como una sustancia homogénea, la transferencia de calor a través del mismo será por conducción. Asi mismo, podemos considerar la capa de producto en la bandeja como una pared de espesor L a través del cual se va a producir esta transferencia.

Aplicando la ecuación general de Fourier al modelo mostrado en la Fig. 3.2 tenemos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \frac{\dot{q}}{K} = \frac{1}{\alpha}\ \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \text{Ec. 3.5}$$

Donde: $\dot{q}$ = calor generado por fuentes internas

K = Conductividad Térmica

$\alpha = \frac{K}{\rho C_p}$ = Difusividad Térmica

Para nuestro caso el producto no tiene fuentes internas de calor y si asumimos que la transferencia de calor toma lugar solo en la dirección de las X, es decir a través del espesor L, la ecuación 3.5 se reduce a:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T}{\partial t}, \quad t > o, \quad o < x < z \qquad \text{Ec. 3.6}$$

Donde: Z = Posición de la Interfase

Primer Período de Secado

La Ecuación 3.6 es aplicable en la capa seca, es decir, desde la superficie del producto hasta la interfase.

Habíamos dicho que durante la fase de sublimación la temperatura de la superficie T_S aumentará hasta alcanzar la temperatura máxima admisible por el producto T_M, luego de lo cual ésta permanecerá constante hasta el fin del proceso.

Podemos decir entonces que para el primer período de secado:

$$T = T_S, \quad X = 0, \quad t > 0 \qquad \text{Ec. 3.7}$$

$$T = T_f, \quad X = Z, \quad t > 0 \qquad \text{Ec. 3.8}$$

Donde: T_f (temperatura de la interfase) permanecerá constante durante todo el período de sublimación.

Ahora, si nosotros hacemos un balance de energía en la interfase tendremos:

$$K \frac{\partial T}{\partial X} = - \lambda \rho H_S \frac{dZ}{dt_1}, \quad X = Z, \quad t > 0 \qquad \text{Ec. 3.9}$$

Donde: ρ = Densidad de la capa congelada

λ = Porosidad

H_S = Calor latente de sublimación

Es decir, el calor transmitido por conducción a través de la capa seca será igual a la energía de sublimación en la interfase.

En igual forma, haciendo un balance de energía en la superficie del producto tenemos que:

$$- K \frac{\partial T}{\partial X} = \varepsilon\sigma (T_H{}^4 - T_S{}^4), \quad X = 0, \quad t > 0 \qquad \text{Ec.3.10}$$

Donde la temperatura T_H de las placas de calefacción permanece constante durante el primer período.

La Ecuación 3.10 puede ser escrita en la siguiente forma:

$$\frac{K}{X}(T_S - Tf) = \varepsilon\sigma(T_H^4 - T_S^4) \qquad \text{Ec. } 3.11$$

Segundo Período de Secado

En este período la temperatura de la superficie del producto ha alcanzado la temperatura máxima admisible T_M, la misma que debe permanecer constante, para lo cual es necesario controlar periódicamente la temperatura de las placas de calefacción

Cuando el producto ha alcanzado la temperatura T_M la interfase se encuentra en la posición Z_M cuyo valor puede ser calculado a partir de la Ecuación 3.11 haciendo $T_S = T_M$, de donde se tiene que:

$$Z_M = \frac{K(T_M - Tf)}{\varepsilon\sigma(T_H^4 - T_M^4)} \qquad \text{Ec. } 3.12$$

Si hacemos un balance de energía en la interfase a partir del modelo mostrado en la Fig. 3.4 tendremos:

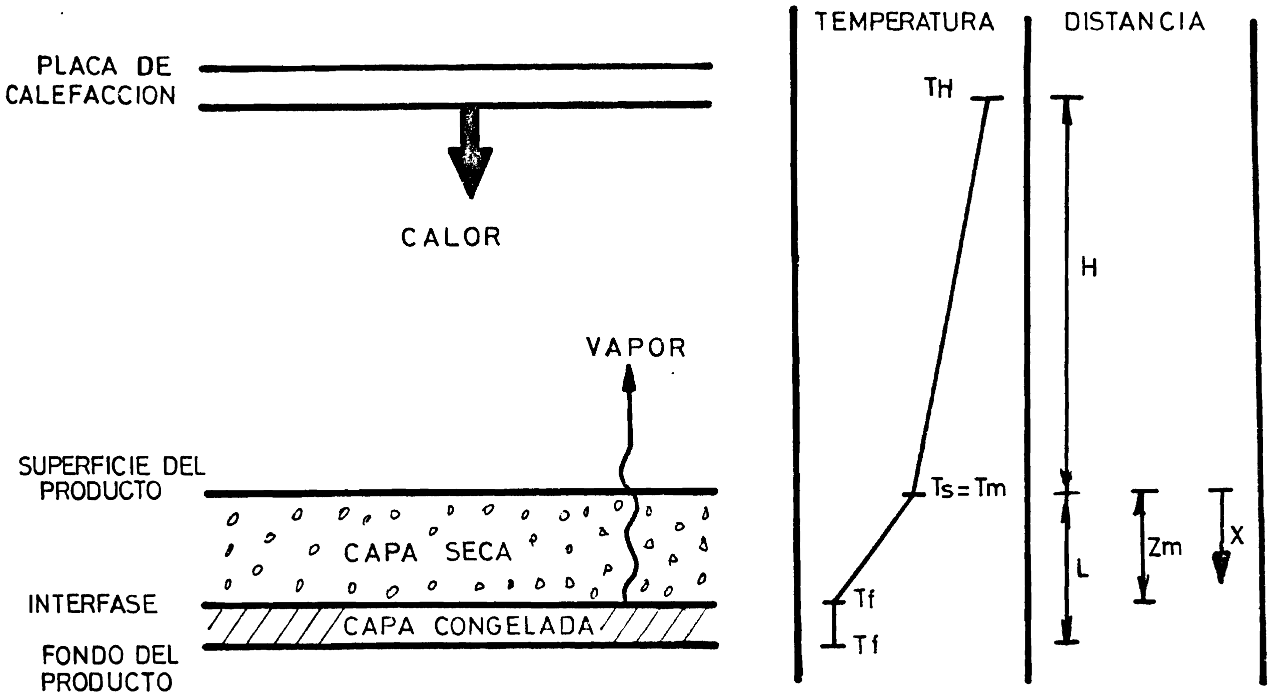


FIG. 3.4 FISONOMIA DE LA MUESTRA EN UN INSTANTE DEL SEGUNDO PERIODO DE SECADO

$$K \frac{\partial T}{\partial X} = - \lambda \rho H_S \frac{dZ}{dt_2}, \qquad x > Z_M, \quad t > t_1 \qquad \text{Ec.3.13}$$

Es decir, esta ecuación será válida una vez que la interfase se encuentra en la posición Z_M hasta que desaparece totalmente del producto.

Es necesario considerar el calor sensible entregado al producto, el mismo que podemos considerarlo una vez que desaparece todo el hielo. En este instante tendremos:

$$K \frac{\partial T}{\partial X} = - C_p \lambda \rho (T_M - T_f) \frac{dX}{dt_3} \qquad \text{Ec.3.14}$$

Donde C_p = Calor específico de la capa seca.

Tanto para la ecuación 3.13 como para la 3.14 tendremos que:

$$K \frac{\partial T}{\partial X} = \frac{K}{X} (T_M - T_f) \qquad \text{Ec. 3.15}$$

En lo que respecta a la transferencia de calor éstas son las ecuaciones básicas que definen el proceso de liofilización a partir de las cuales algunos investigadores han obtenido una serie de correlaciones que permiten determinar teóricamente la variación de las temperaturas de la superficie del producto o de las placas y la posición de la interfase así como también el tiempo de secado.

Veamos ahora algunas de las correlaciones obtenidas como resultado de estas investigaciones, las mismas que serán usadas de acuerdo a nuestras necesidades más adelante en este estudio.

Sandall, King y Wilke (30) analizaron el proceso de liofilización y consideraron flujo en estado estable para el caso de calentamiento del producto por radiación y flujo en contra corriente, es decir, aquel en el que se produce la transferencia de calor por con -

ducción en el producto desde la superficie hacia el interior y el flujo de vapor desde la interfase hacia arriba a través de la capa seca.

Para la transferencia de calor elllos usaron la ecuación 3.10, con los siguientes cambios:

$$q = h'(T_e - T_s) = \frac{K}{X}(T_s - T_f) \qquad \text{Ec. 3.16}$$

Donde: h' = conductancia térmica para radiación

T_e = Temperatura de la Cámara

h' está definida en igual forma que h de la Ec. 3.4.

El tiempo de secado fue correlacionado con la ecuación de transferencia de calor por:

$$\frac{H_s}{V_w}\left(-\frac{dx}{dt}\right) = \left[\frac{K}{\frac{K}{h'} + (1 - m_i)\frac{L}{2}}\right](T_e - T_f) \qquad \text{Ec. 3.17}$$

Donde: V_w = Volumen de producto ocupado por unidad de peso de agua inicial.

A partir de esta correlación ellos obtuvieron:

$$t = L\,\frac{H_s}{V_w}\left[\frac{K/h' + (1 - m_i)(L/2)}{K\,(T_e - T_f)}\right] \qquad \text{Ec. 3.18}$$

Dyer y Sunderland también consideraron transferencia de calor radiante desde las placas de calefacción hasta la superficie del producto y dividieron el tiempo total de liofilización en tres períodos. El primer período que se caracteriza por mantener la temperatura de las placas constantes aumentando la temperatura de la superficie hasta su valor máximo T_M, asumiendo que en este período la interfase se mantiene en un nivel constante. Durante el segundo período se mantiene la temperatura de la superficie constante T_M decreciendo gradualmente la temperatura de las placas. El tercer período fue considerado a partir del momento en que la interfase desaparece y se produce el aumento de la temperatura interna del producto.

Cho y Sunderland (4) extendieron este trabajo y consideraron estado "casi estable" para los dos períodos de secado.

Para el primer período obtuvieron las siguientes expresiones:

$$X_d = \frac{K}{\varepsilon\sigma} \frac{(T_s - T_f)}{(T_H^4 - T_s^4)} \qquad \text{Ec. 3.19}$$

Donde: X_d = posición de la interfase

Para el tiempo de secado ellos asumieron un perfil lineal de temperatura a través de la capa seca que satisfaga las ecuaciones 3.8 y 3.9, éste está dado por:

$$T = T_f + \beta(x - z), \quad o \leq x \leq Z_M \qquad \text{Ec. 3.20}$$

Donde: $$\beta = \frac{h(T_f - T_H)}{K + hZ} \qquad \text{Ec. 3.21}$$

Valor obtenido a partir de la Ecuación 3.10.

Mc Culloch y Sunderland (20) demostraron que la temperatura de la superficie del producto es función del espesor de la capa seca, tal como lo habían asumido Cho y Sunderland en su estudio teórico, logrando asi mismo encontrar una relación experimental para h en función de este espesor dada por:

$$h = \frac{Z + C_1}{C_2 Z + C_3} \qquad \text{Ec. 3.22}$$

Donde C_1, C_2 y C_3 con constantes dadas por:

$$C_1 = \frac{h_S}{h_\infty} \times \frac{h_M - h_\infty}{h_S - h_M} Z_M$$

$$C_2 = \frac{1}{h_\infty} \qquad 3.23$$

$$C_3 = \frac{Z_M}{h_\infty} \times \frac{h_M - h_\infty}{h_S - h_M}$$

y h_S, h_∞ y h_M son obtenidos reemplazando en la ecuación 3.4 los valores correspondientes de T_S para $Z = 0$, $Z = \infty$ y $Z = Z_M$, es decir:

$$h = h_S = \varepsilon\sigma(T_H^2 + T_f^2)(T_H + T_f), \quad Z = 0$$

$$h = h_\infty = 4\,\varepsilon\,\sigma T_H^3 \qquad Z = \infty \qquad \text{Ec.3.24}$$

$$h = h_M = \varepsilon\sigma(T_H^2 + T_M^2)(T_H + T_M), \quad Z = Z_M$$

Cho y Sunderland usaron estas relaciones en las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.10 y determinaron el tiempo de secado para el primer período:

$$t_1 = \frac{\lambda\rho H_S}{T_H - T_f}\left[\frac{Z^2}{2K} + C_2 Z + (C_3 - C_1 C_2)\ln\frac{(Z + C_1)}{C_1}\right] \qquad \text{Ec.3.25}$$

Para el segundo período de secado asumieron que la temperatura máxima admisible por el producto T_M es mantenida constante y a partir de la ecuación 3.11 obtubieron

$$T_H = \left[T_M^4 + \frac{K}{\varepsilon\sigma X}(T_M - T_f)\right]^{\frac{1}{4}} \qquad \text{Ec. 3.26}$$

y para el tiempo de secado obtuvieron la siguiente correlación:

$$t_2 = \frac{\lambda\rho H_S}{2K(T_M - T_f)}(L^2 - Z_M^2) \qquad \text{Ec. 3.27}$$

Karel (30) consideró juntas las transferencias de calor y masa para flujo en contracorriente (calentamiento por radiación) y también para el caso de calentamiento desde las placas por conducción donde las transferencias de calor y masa toman lugar en la misma dirección (desde el fondo hacia la superficie del producto).

Para el flujo en contracorriente encontró la siguiente correlación para el tiempo total de secado:

$$t = \frac{L^2 \rho (m_i - m_f) H_s}{8K(T_s - T_f)} \qquad \text{Ec. 3.28}$$

Donde: m_i = fracción inicial de agua en el producto

m_f = fracción final de agua en el producto

y para el caso de calefacción por conducción:

$$\int_0^L \frac{(L - x_d)}{T_s - f(x)}\, dx_d = \frac{K_f}{\rho H_s (m_i - m_f)} \int_0^t dt \qquad \text{Ec. 3.29}$$

Donde: x_d = espesor de la capa seca

K_f = conductividad del hielo

Rothmayr (23) analizó tambien el caso de flujo en contracorriente. Para la transferencia de calor el uso de la fórmula básica de Fourier, además consideró que la interfase no sólo se presenta desde la superficie del producto sino tambien desde el fondo, por tanto él asumió que el hielo desaparece del producto cuando las dos interfases se encuentren y consideró que ésto sucede aproximadamente en el centro del producto, a partir de ésto determinó la siguiente correlación para el tiempo total de secado:

$$t = \frac{\lambda \rho H_s}{2K_d(T_s - T_f)} \times \frac{L^2}{4} \qquad \text{Ec. 3.30}$$

Donde: Kd = conductividad térmica de la capa seca.

Es importante anotar que el valor de la conductividad térmica de la capa seca es díficil de calcular. Para ésto, Rothmayr usó el modelo de Krischer y Esdorn (23), quienes consideraron los sólidos porosos como una combinación de capas en posiciones vertical y horizontal. De la teoría cinética Krischer obtuvo:

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1 - a}{(1 - \lambda)K_s + \lambda K_p} + aK_s(1 - \lambda) + aK_p\lambda \qquad \text{Ec. 3.31}$$

Donde: 1/Kd = Resistividad Térmica Total

Ks = Conductividad Térmica del Sólido

Kp = Conductividad Térmica de los Poros

a = Proporción de capas alternadas de sólidos y poros perpendicular a la dirección del flujo de calor.

La teoría cinética de los gases permite la derivación de la siguiente fórmula para la conductividad del gas en el rango del flujo molecular y entre dos paredes:

$$K_p = Kg = \frac{Kgo}{1 + 2\frac{\Lambda}{d} * \frac{2-\gamma}{\gamma}} \qquad \text{Ec. 3.32}$$

Siendo: $\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\delta^2 N}$

Donde: Kg = conductividad térmica del gas (vapor de agua)

γ = Coeficiente

d = diámetro de los poros

δ = diámetro de las moléculas

N = número de Avogadro $0.269 \times 10^{20} cm^{-3}$, a 760 Torr y 0°C

Λ = Recorrido libre promedio de las moléculas

Dyer y Sunderland (19) consideraron que la temperatura de la superficie T_S alcanza rápidamente su máximo valor T_M y encontraron la siguiente correlación para la posición de interfase:

$$Z = \frac{K(T_S - T_f)}{Jn.[H_S + C_p(T_S - T_f)]} \qquad \text{Ec. 3.33}$$

Donde: Jn = Flujo de vapor

y para el tiempo de secado obtuvieron:

$$t = \frac{\rho_f \lambda L^2}{2\left[\frac{K(T_s - T_f)}{H_s + C_p(T_s - T_f)}\right]} \qquad \text{Ec. 3.34}$$

Donde: ρ_f = densidad de la capa congelada.

Más adelante escogeremos entres estas correlaciones las más apropiadas de aplicar en este estudio, de acuerdo a las características propias de los equipos y del producto a liofilizar.

3.5 LA TRANSFERENCIA DE MASA

La transferencia de masa en la liofilización no ha sido tan estudiada como la transferencia de calor, sin embargo, sabemos que éstas estan en equilibrio durante la mayor parte del ciclo de secado, ésto ha permitido llegar a establecer ciertas relaciones que permiten tener una idea más precisa de lo que sucede durante este proceso, tal como lo vimos en párrafos anteriores.

El vapor de agua atravesará la capa seca del producto desde la interfase como resultado del gradiente de presión a través de la misma; esta emisión de vapor dependerá del régimen el mismo que puede ser difusivo o molecular.

a) Régimen Difusivo.- En este régimen el libre recorrido promedio de las moléculas de agua es relativamente pequeño respecto a los vacíos intercristalinos, esto sucede a presiones comprendidas entre 760 y 10^{-3}mm Hg, siendo el libre recorrido promedio de las moléculas de agua de 0.05 cm y 5 cm respectivamente.

b) Régimen Molecular.- En este régimen el libre recorrido promedio de las moléculas es muy grande y el mismo sucede cuando el producto ha sido congelado rápidamente obteniéndose una estructura cristalina fina para el hielo.

Este régimen se obtiene a presiones del orden de los 10^{-4}Torr.

En liofilización el libre recorrido promedio de las moléculas de agua es muy importante ya que éste debe ser de un valor tal que permita a éstas llegar a la trampa para poder ser evacuadas. En la Tabla 3.1 se indican algunos valores del libre recorrido promedio de una molécula de aire a diferentes presiones.

Veamos ahora el mecanismo con el que se lleva a cabo la difusión del vapor en el producto.

Gunn, Clark y King (9) estudiaron el transporte de masa en la liofilización de alimentos determinando que el flujo de vapor de agua a través de los poros de la capa seca se produce por una combinación de difusión molecular, flujo hidrodinámico y la difusión de Khudsen, estos tres tipos de transferencia de masa tienen lugar cuando los gradientes de presión y de concentración se producen por las condiciones internas de la cámara de secado.

Asi mismo determinaron que el flujo viscoso contribuye en un pequeño porcentaje al flujo total de vapor a través de la capa seca, simplificando con ésto enormemente el análisis de este problema. Despreciando el flujo viscoso es posible analizar el flujo de vapor a partir de la ecuación general de difusión, la misma que es similar a la ecuación general de Fourier para conducción.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial M}{\partial x}\right) \qquad \text{Ec. 3.35}$$

TABLA 3.1

RECORRIDO PROMEDIO DE UNA MOLECULA

DE AIRE A DIFERENTES PRESIONES

PRESION Torr.	RECORRIDO Cm.
760	7×10^{-6}
100	7×10^{-5}
10	7×10^{-4}
1	7×10^{-3}
10^{-1}	7×10^{-2}
10^{-2}	0.7
10^{-3}	7
10^{-4}	70
10^{-5}	700
10^{-6}	7000

1 Torr = 1 mm Hg obs.

Donde: M = concentración

D = Coeficiente de difusión

Esta ecuación es conocida como la segunda ley de difusión de Fick en una dimensión.

Si nosotros consideramos flujo estable y si además asumimos que el coeficiente de difusión no es afectado por los pequeños cambios de temperatura en la interfase, la ecuación 3.35 puede ser escrita en la siguiente forma:

$$Jn = - D\frac{dM}{dx} \qquad \text{Ec. 3.36}$$

Donde: Jn = Flujo de vapor

El signo negativo indica que el gradiente de concentración es negativo en la dirección de la transferencia de masa.

Para el caso de gases las concentraciones se expresan como presiones parciales, por tanto, si aplicamos la ley de los gases perfectos al vapor tendremos que:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad \text{Ec. 3.37}$$

y la ecuación 3.36 puede ser escrita como sigue:

$$Nw = - \frac{D}{RT}\ \frac{dP}{dx} \qquad \text{Ec. 3.38}$$

Donde: R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

N_W = flujo molar de vapor de agua

Analizando el modelo mostrado en la Fig. 3.5 podemos obtener los límites apropiados para integrar la ecuación 3.38, tendremos entonces que:

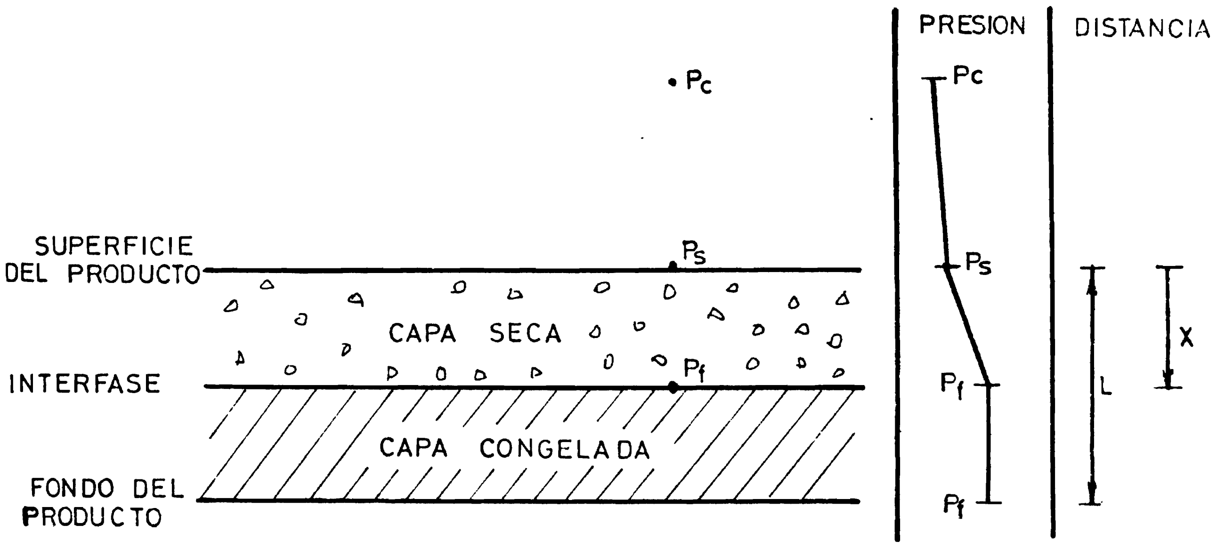


FIG. 3.5 GRADIENTES DE PRESION EN UN INSTANTE CUALQUIERA DE PROCESO DE LIOFILIZACION

$$Nw \int_0^X dx = - \frac{D}{RT} \int_{Ps}^{Pf} dp \qquad \text{Ec. 3.39}$$

Resolviendo la integración tenemos:

$$NW = - \frac{D}{RT} \frac{(Ps - Pf)}{X} \qquad \text{Ec.3.40}$$

Donde: P_s = tensión del vapor de agua en la superficie del producto.

P_f = tensión del vapor de agua sobre el hielo

En liofilización es común el uso de la permeabilidad como parámetro para calcular la difusión del vapor de agua a través del producto. La permeabilidad depende de las características propias del alimento a liofilizar y su valor fluctúa entre: 10×10^{-6} Kg-m^{-1}-seg^{-1}-$torr^{-1}$ y 1×10^{-6} Kg-m^{-1}-seg^{-1}- $torr^{-1}$.

La ecuación 3.40 en función de la permeabilidad puede ser escrita como:

$$Jn = \frac{F}{x\,\lambda}\,(P_f - P_s) \qquad \text{Ec.3.41}$$

Donde: F = Permeabilidad del producto a liofilizar

λ = Porosidad

Esta ecuación nos permite conocer el flujo de vapor a través de la capa seca del producto.

Una vez que el vapor llega a la superficie del producto éste será evacuado de la cámara de secado hasta la trampa de vapor. Gunn, Clark y King (9) consideraron que este flujo de vapor tiene las mismas características de la difusión convectiva, la misma que está definida por la siguiente ecuación:

$$Nw = \frac{Kw}{RT}\,(P_s - P_c) \qquad \text{Ec.3.42}$$

Donde: Kw = Coeficiente externo de transferencia de masa.

Pc = Presión en la cámara de secado.

La variación instantánea del vapor puede ser escrita como dw/dt, reemplazando este valor en la ecuación 3.41 tenemos:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{FA}{x\lambda} (P_f - P_s) \qquad \text{Ec. } 3.43$$

Al inicio del ciclo de liofilización tendremos que w será igual a w_p, es decir, la masa inicial del producto, si w_L es la masa final del producto liofilizado tendremos que:

$$\int_0^t dt = \frac{x\lambda}{FA(P_f - P_s)} \int_{w_p}^{w_L} dw, \; x = L \qquad \text{Ec. } 3.44$$

Resolviendo la integración se tiene:

$$t = \frac{L\lambda (w_p - w_L)}{FA \; (P_f - P_s)} \qquad \text{Ec. } 3.45$$

Karel (30) consideró el fenómeno de transferencia de masa y calor en gran detalle para dos casos diferentes. Para el caso de calentamiento por radiación (flujo en contra-corriente) él obtuvo la siguiente expresión:

$$t = \frac{L^2 \rho (mi - mf)}{8F(P_f - P_s)} \qquad \text{Ec. } 3.46$$

Para encontrar esta expresión, Karel asumió que la máxima temperatura de la superficie T_M es alcanzada instantaneámente y mantenida constante. La presión en la interfase es también asumida constante.

Tanto las relaciones 3.45 como 3.46 son usadas para calcular el tiempo de secado (tiempo total) en igual forma que las relaciones 3.30 y 3.34 obtenidas a partir del análisis de la transferencia de calor.

3.5.1 Influencia de la Presión en la Cámara de Secado

La transferencia de masa evidentemente dependerá de las características propias de los productos a liofilizar, las mismas que determinan parámetros como la difusividad D, el coeficiente externo de transferencia de masa Kw, la permeabilidad, etc., sin embargo estos parámetros no pueden ser manejados a nuestra voluntad para mejorar la eficiencia del proceso, de aquí la importancia de los parámetros externos al producto, los mismos que dependen de las características de los equipos de la instalación.

Entre los parámetros externos más importantes que permiten altas velocidades de secado tenemos las presiones parciales del vapor de agua en la interfase y en la superficie del producto así como la presión en la cámara de secado y la presión parcial sobre el hielo en la trampa de vapor.

Si analizamos la ecuación 3.41 podemos determinar que mientras mayor sea la diferencia $P_f - P_s$ mayor será la velocidad de secado.

<u>Tensión Parcial del Vapor en la Superficie del Producto (P_s)</u>.- Esta presión es lo más igual a la presión total en la cámara de secado y la misma puede permanecer constante durante todo el ciclo de secado o variar periódicamente, dependiendo ésto del tipo de liofilizador.

En la actualidad hay una tendencia al mayor uso de liofilizadores que trabajan con variaciones periódicas de la presión en la cámara de secado lo que se logra con la inyección de un gas inerte en la cámara, como el nitrógeno, que permite aumentar la transferencia de calor en la capa seca del producto debido que a presiones moderadamente elevadas la conductividad térmica de la capa seca aumentará de acuerdo con la siguiente relación encontrada por Harper:

$$K' = \frac{K}{1 + C/Pc} \qquad \text{Ec. 3.47}$$

Donde: K' = Conductividad térmica efectiva

C = Constante

Pc = Presión en la Cámara

Sin embargo, este aumento de la presión deber ser muy controlado de tal forma que no afecte a la transferencia de masa, tal como lo indican las ecuaciones 3.41 y 3.42.

En nuestro caso nosotros trabajaremos con un liofilizador que mantiene la presión de la cámara constante.

Como lo habíamos dicho, mientras mayor sea la diferencia $P_f - P_s$ de la ecuación 3.41 mayor será el flujo de vapor, sin embargo Flosdorff, L. Le Floc'h (17), mostraron que el aumento de la velocidad de evaporación tiene un límite, llegándose a éste cuando la presión de la cámara (tensión del vapor en la superficie del producto P_s) es igual al 50% de la tensión del vapor en la interfase P_f, a menores presiones la velocidad de secado no sufre variaciones significativas pudiéndose considerar que permanece constante, por tanto, no es económicamente rentable la obtención de muy altos vacíos en la cámara, tal como lo indica la curva de la Fig. 3.6 en la que se muestra que la velocidad de evaporación de un producto cuya capa congelada está a -20°C alcanzará su máximo valor cuando la presión de la cámara sea de 0.4 Torr., es decir a aproximadamente el 50% de P_f, que en este caso es de aproximadamente 0.8 Torr, como lo veremos más adelante.

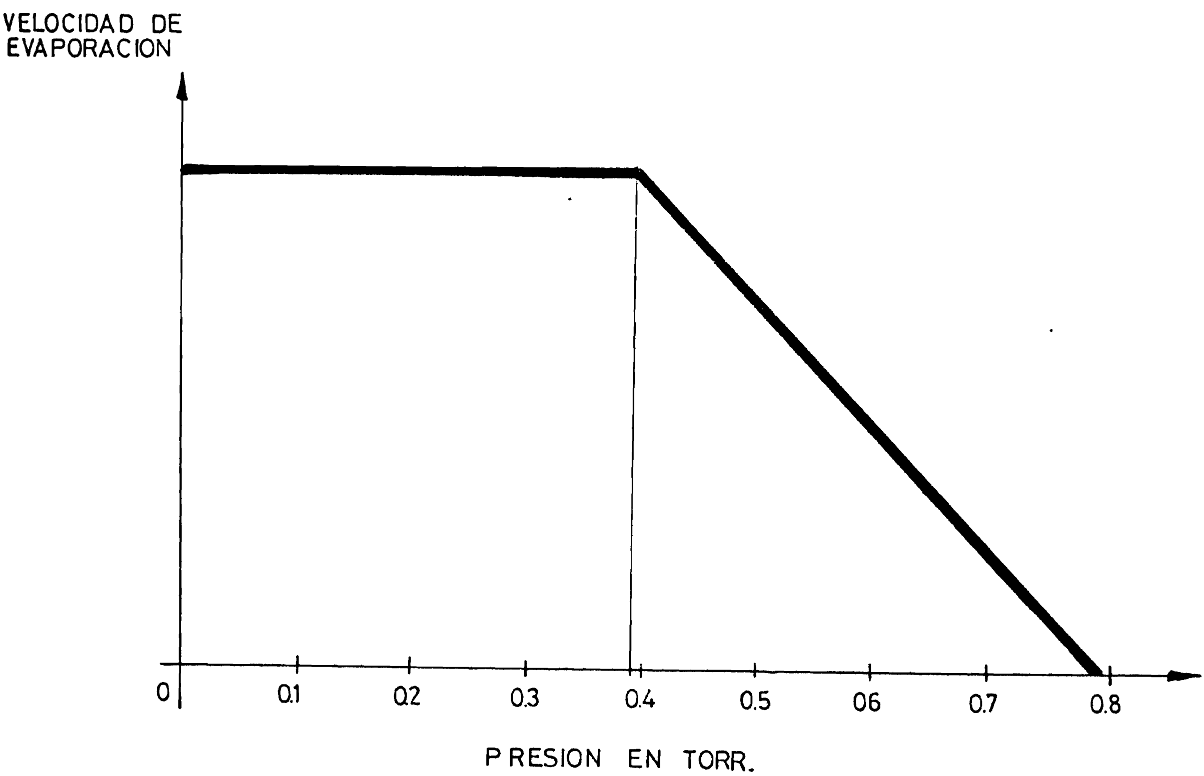


FIG. 3. 6 VELOCIDAD DE SUBLIMACION DEL HIELO DE UN PRODUCTO A -20°C. EN FUNCION DE LA PRESION DE LA CAMARA

Tensión Parcial del Vapor en la Interfase (P_f).- Esta tensión es función de la temperatura de la capa congelada del producto, la misma que hemos asumido que permanece constante durante todo el proceso. La tensión y la temperatura en la interfase están relacionados por la siguiente fórmula:

$$\text{Log}_{10} P_f = \frac{-2744.807}{T_f} + 10.702 \qquad \text{Ec.3.48}$$

Donde: P_f está dado en Torr.

T_f está dado en °K

La Fig. 3.7 muestra la variación de la tensión del vapor en función de la temperatura, es decir, podemos calcular P_f sin utilizar la ecuación 3.48.

3.5.2 Forma de Eliminar el Vapor de Agua

Los altos vacíos con los que se trabaja en la liofilización presentan el problema de la eliminación del vapor de agua producto de la sublimación y la desorción, una muestra de ésto lo tenemos si calculamos el volumen que ocupa el vapor a las presiones de trabajo durante el proce-

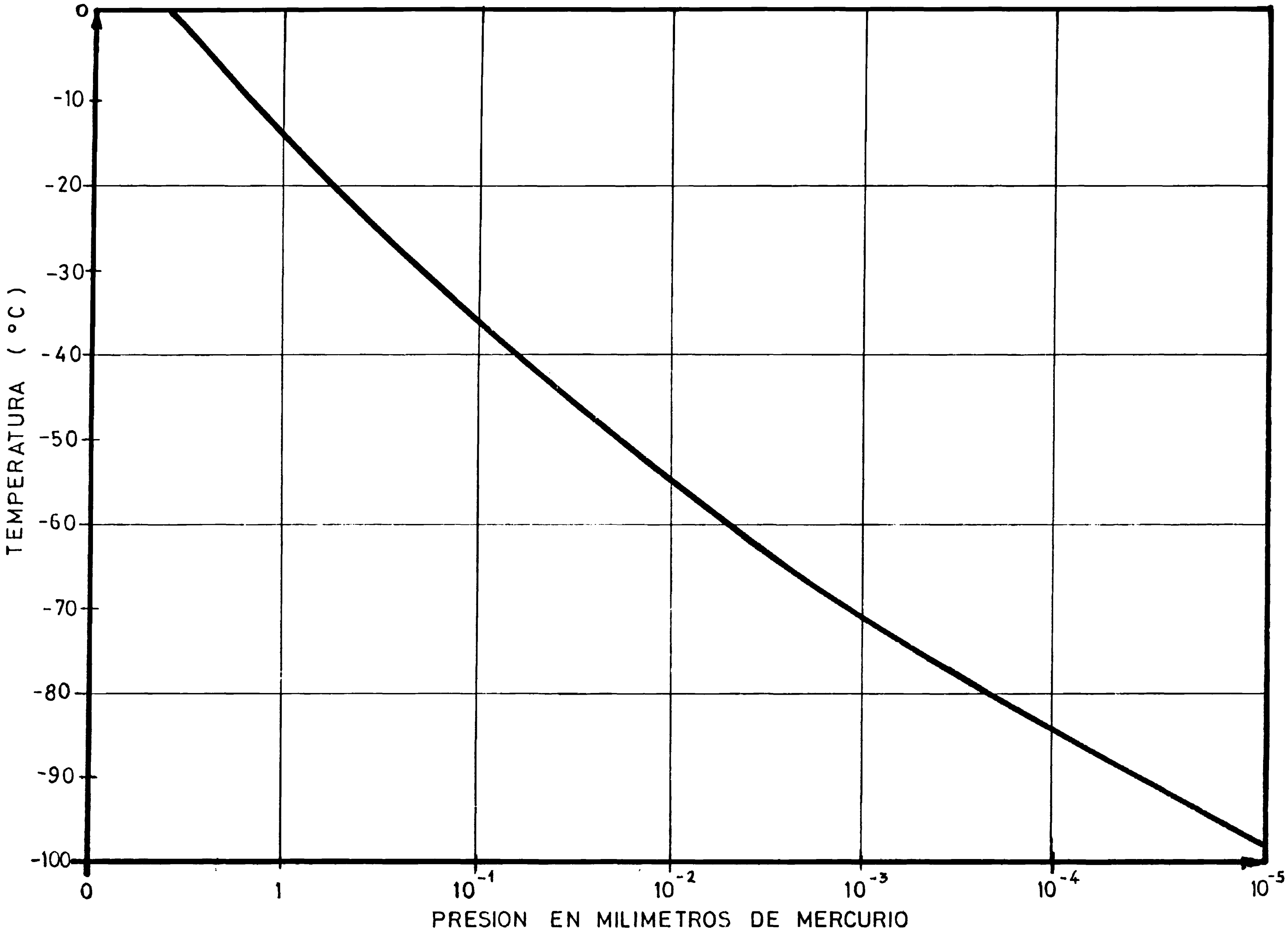


FIG. 3.7 TENSION DEL VAPOR DE AGUA ENCIMA DEL HIELO
FUENTE: AVANCES EN REFRIGERACION - LA LIOFILIZACION Y SUS APLICACIONES EN EL ECUADOR - 1977

so, así tenemos que a partir de la ley de los gases perfectos un gramo de agua a las siguientes presiones ocupará los volúmenes indicados a continuación:

Para: $P = 10^{-1}$ Torr. Vol = $10\ m^3$

$P = 10^{-2}$ Torr. Vol = $100\ m^3$

$P = 10^{-3}$ Torr. Vol = $1000\ m^3$

Como habíamos explicado anteriormente, tal cantidad de vapor no podría ser desalojada de la cámara de secado por ninguna bomba de vacío, es por ésto que el uso de un equipo de refrigeración es indispensable para producir la condensación del vapor, el evaporador de este equipo permanece a temperaturas muy bajas durante el proceso permitiendo así la inmediata condensación del vapor sobre su superficie.

La temperatura de la trampa de vapor es un parámetro importante para permitir una mayor velocidad de evacuación del vapor o de secado ya que mientras menor sea la temperatura de la trampa mayor será la velocidad de evacuación del vapor, reduciendo así la presión de la cámara Pc.

Es importante anotar además que la temperatura de la trampa es un factor limitante del vacío que se puede obtener dentro de la cámara de secado, ya que la tensión del vapor sobre el hielo en la trampa P_T, al igual que la tensión en la interfase, depende de la temperatura en la superficie de la misma, de tal forma que si una trampa está a -40°C la tensión del vapor en la superficie de la misma, por la ecuación 3.48 será de 0.09 torr., es decir, el máximo vacío que se logre dentro de la cámara no podrá ser inferior a este valor.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

4.1 CARACTERISTICAS GENERALES DEL LIOFILIZADOR

El equipo experimental usado para las pruebas fue una unidad piloto (Planta Piloto) de Liofilización tipo "compacto" (Foto 4.1) conformado por:

- una cámara de secado;
- un equipo de vacío
- un equipo de calefacción;
- un equipo de refrigeración, y
- mecanismos de control

Las características generales de la Planta Piloto de Liofilización son las siguientes:

Marca: ATLAS

MODELO: RAY 1

Procedencia: Dinamarca

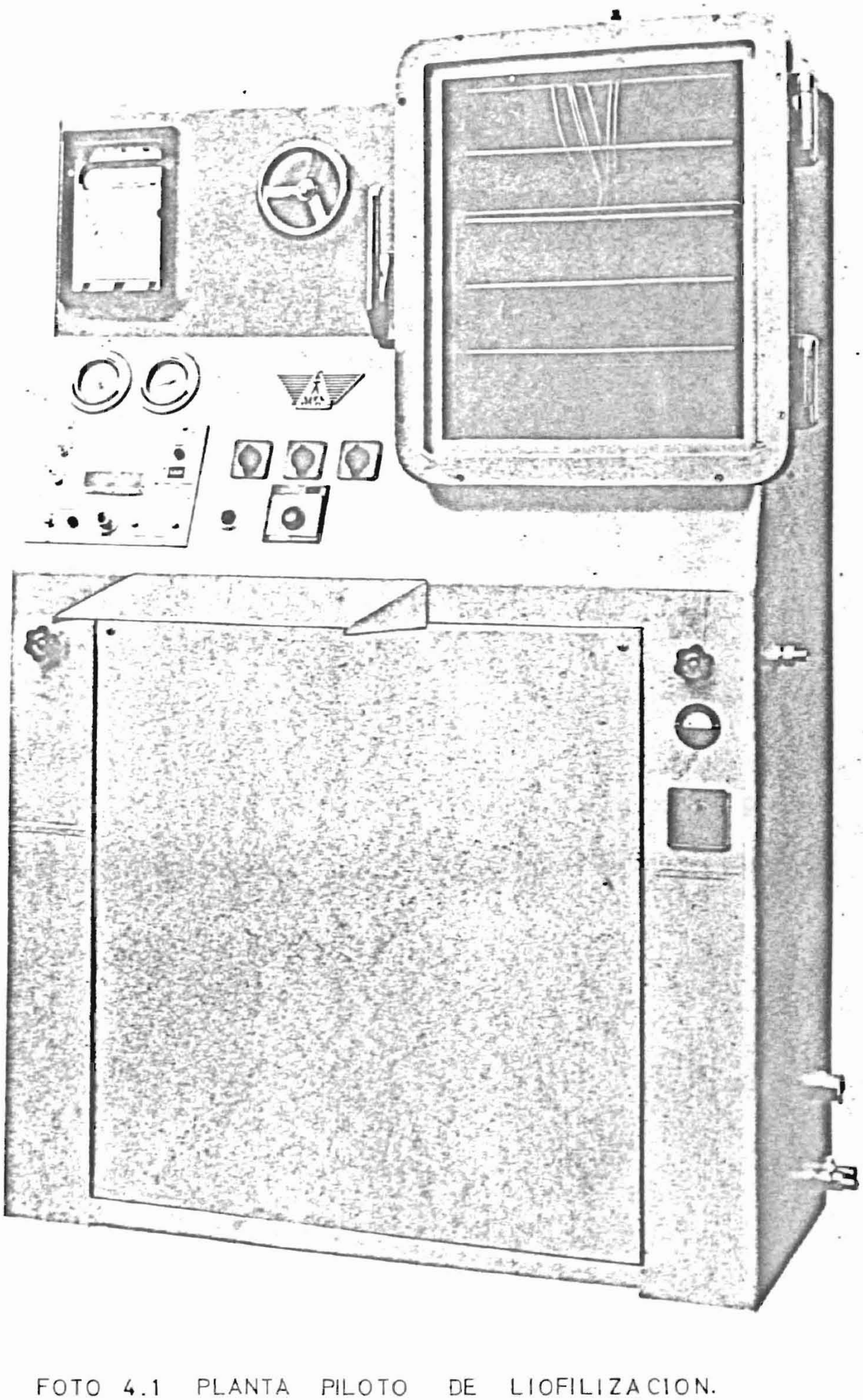


FOTO 4.1 PLANTA PILOTO DE LIOFILIZACION.

<u>Dimensiones</u>

Altura:	1900 mm
Ancho:	1300 mm
Profundidad:	650 mm
Peso:	850 Kg

<u>Cámara de Secado</u>

Altura:	560 mm
Ancho:	460 mm
Profundidad:	560 mm

<u>Bandejas</u>

Cantidad:	4
Area Total	0.8 m^2 (9 p^2)
Tamaño:	400 mm x 500 mm (16 pulg x 20 pulg)
Capacidad de carga:	Max. 12 Kg
Peso de cada bandeja:	1092 g

<u>Balanza de Precisión</u>

Marca:	Metter P10
Capacidad:	0-10 Kg
Desviación:	±0.50 g

Características Eléctricas

Línea de Alimentación de 3 fases

50/60 ciclos

Consumo máximo: 7.3 Kw

En la Fig. 4.1 se muestra un esquema de la Planta Piloto de Liofilización.

A continuación se indican las características de los equipos que formaban parte de la Planta Piloto:

4.1.1 Equipo de Refrigeración

Este equipo tenía las siguientes características:

Marca: DUNHAM-BUSH

1 Compresor de dos etapas con motor de 3 HP

Refrigerante: R12

Temperatura de Condensación: 34°C

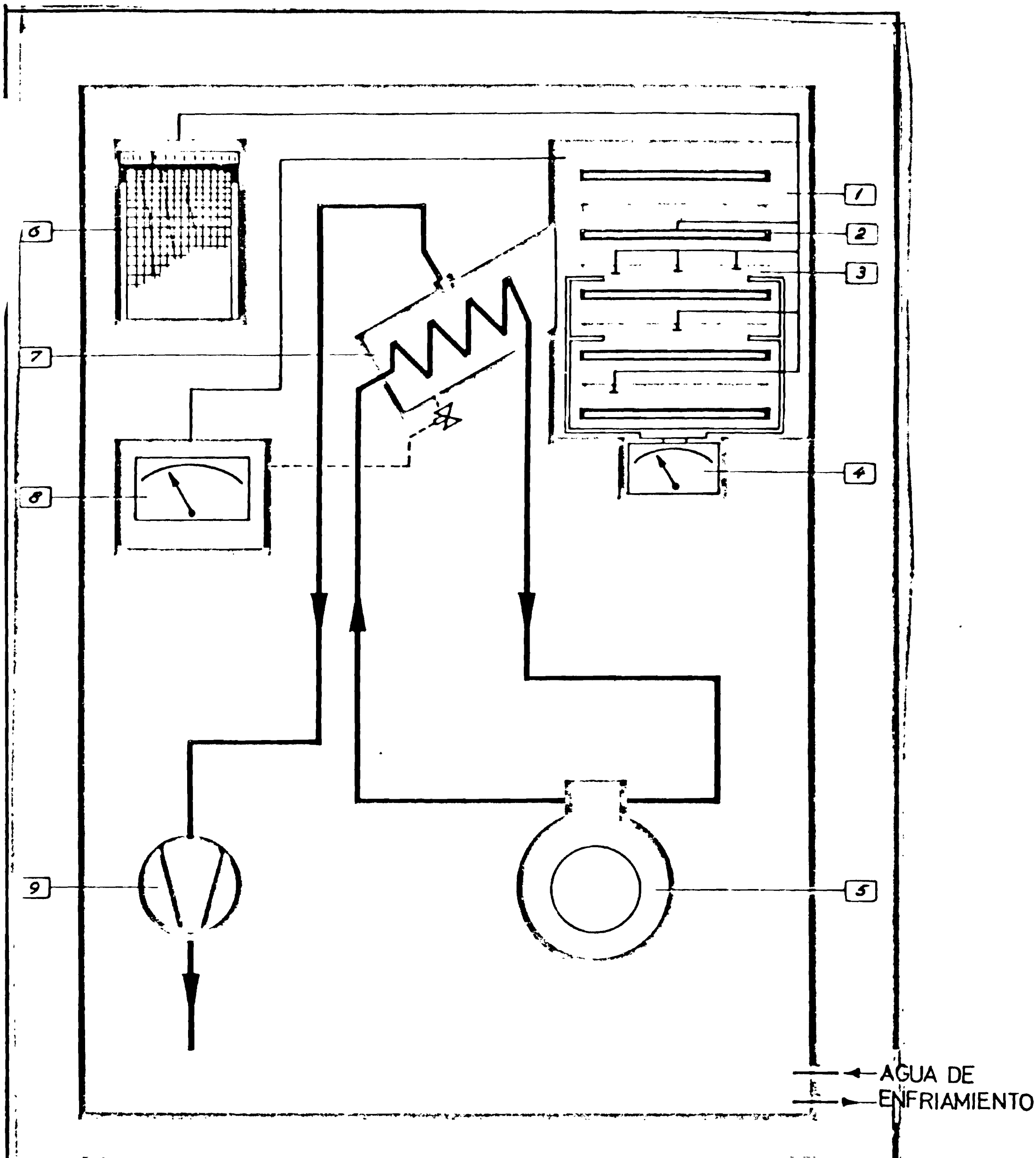
Temperatura de Evaporación: -40°C

1 Intercambiador de calor líquido-vapor

1 filtro (para la fase líquida)

Consumo de Agua (para el condensador) Máx.4 l/min

Presión del agua: Min. 0.80 Kg/cm^2



1.- CAMARA DE SECADO
2.- PLACA DE CALEFACCION
3.- BANDEJA
4.- BALANZA DE PRECISION
5.- UNIDAD DE REFRIGERACION
6.- TERMOGRAFO
7.- TRAMPA DE VAPOR.
8.- UNIDAD DE CONTROL DE VACIO
9.- BOMBA DE VACIO.

FIG. 4.1 ESQUEMA DE LA PLANTA PILOTO DE LIOFILIZACION

En la Fig. 4.2 se muestra un esquema del equipo de refrigeración. Para el control de este equipo la Planta Piloto contaba con dos manómetros que controlaban las presiones de condensación y de evaporación y dos termocuplas que controlaban las temperaturas de la superficie del evaporador y del condensador.

4.1.2 Equipo de Calefacción

El objetivo de las placas de calefacción era el de suministrar el calor o energía necesaria para producir la sublimación del hielo en la cámara de secado utilizando energía eléctrica.

Las características del equipo de calefacción fueron las siguientes:

Número de placas:	5
Material de las placas:	Acero inoxidable
Tamaño:	400 x 500 mm (16 pulg x 20 pulg)
Consumo máximo:	3.6 Kw
Relación ℓ/H:	4

Además se contó con una unidad automática equipada

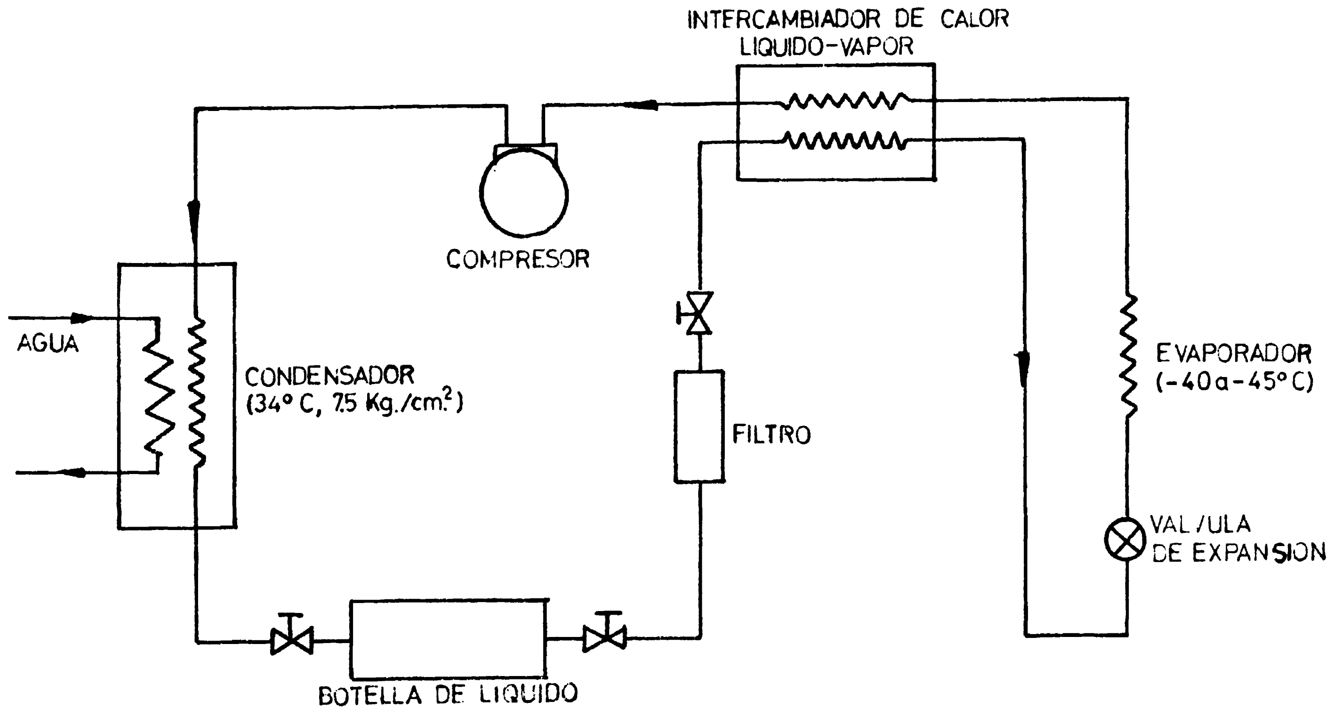


FIG. 4.2 ESQUEMA DEL EQUIPO DE REFRIGERACION

con un termostato para programar la temperatura de las placas de calefacción.

Es importante indicar que de acuerdo al valor de la relación ℓ/H de la Planta Piloto y considerando los resultados experimentales obtenidos por Massey y Sunderland (19) (Fig. 3.3 de este estudio), la transferencia de calor desde las placas de calefacción hasta la capa de camarones fue del 90% por radiación y un 10% por convección, valores aproximados a partir de los cuales se asumió que sólo se producía transferencia de calor por radiación para facilitar los cálculos reportador en los capítulos siguientes.

Control de Temperaturas

Para controlar las temperaturas, tanto del camarón durante el proceso, como de las placas de calefacción y de la trampa de vapor, la planta piloto contaba con un termógrafo que registraba directamente (en grados centígrados) las señales enviadas por las termocuplas (en milivoltios), las mismas que fueron calibradas por el personal que se encontraba a cargo de la planta.

Las características del Termógrafo eran las siguientes:

Tipo:	NSK 61
Capacidad de Registro:	6 Termocuplas
Rango:	-50°C - +150°C
Termocuplas de:	Cobre Constatan
Velocidad de la Carta:	20 mm/h

4.1.3 Equipo de Vacío

La Planta Piloto estaba conformada por una bomba de paletas con las siguientes características:

Marca:	LEYBOLD S30A
Desplazamiento:	30 m^3/h
Velocidad:	1500 R.P.M.
Motor:	1.5 HP
Nivel de Aceite:	Máx. 2.3 ℓ; Min. 1.8 ℓ

Además se contó con un vacuómetro y una unidad de control automático para regular el vacío, la cual tenía las siguientes características:

Marca:	HASTINGS ECVT 14
Rango:	0-20 torr.

La planta piloto estaba diseñada para operar a presiones de secado no menores a 0.1 torr. ya que éste es el valor aproximado de la tensión del vapor sobre el hielo a una temperatura de -40°C , temperatura aproximada a la que trabaja la trampa de vapor (evaporador del equipo de refrigeración).

4.2 CAMARA DE CONGELACION

En vista de que la unidad piloto de congelación no pudo ser usada por encontrarse dañada, se recurrió a la cámara de congelación de la planta industrial de liofilización para la congelación del camarón, cuyas características eran:

2 compresores tipo alternativo de dos etapas

Potencia: 100 HP cada uno

Temperatura: -40°C

Refrigerante: Amoniaco

4.3 Equipo Complementario

Adicionalmente se usaron algunos implementos para la preparación, el acondicionamiento y la determinación de la humedad residual del camarón. Entre éstos tenemos:

1 balanza de precisión

1 calentador eléctrico

1 termómetro

1 cronómetro

1 calibrador

varios recipientes

Para la ruptura del vacío y el acondicionamiento final del producto se usó un cilindro con nitrógeno para proteger la calidad del camarón.

Finalmente, para la determinación de la humedad residual se usó la estufa del Laboratorio Químico del Departamento de Ingeniería Naval de la ESPOL.

CAPITULO V

DESCRIPCION DEL PRODUCTO A LIOFILIZAR

5.1 ESPECIES COMUNES DE CAMARONES EN AGUAS ECUATORIANAS

Como se indicó en el Capítulo I, los camarones usados como materia prima en las plantas empacadoras provinieron de las capturas efectuadas por las flotas camaroneras, ya sean éstas a nivel industrial o artesanal, así como de las piscinas de cultivo dedicadas a la crianza de ese crustáceo.

La mayoría de las especies que se localizan en las costas occidentales de Centro y Sud América pertenecen a la familia Penaeus (Fig. 5.1) entre las cuales son comunes unas 10 especies en aguas ecuatorianas, las que a su vez han sido clasificadas por sus características físicas en 4 grupos.

La denominación científica de cada una de las especies, de acuerdo a la clasificación señalada, es la siguiente:

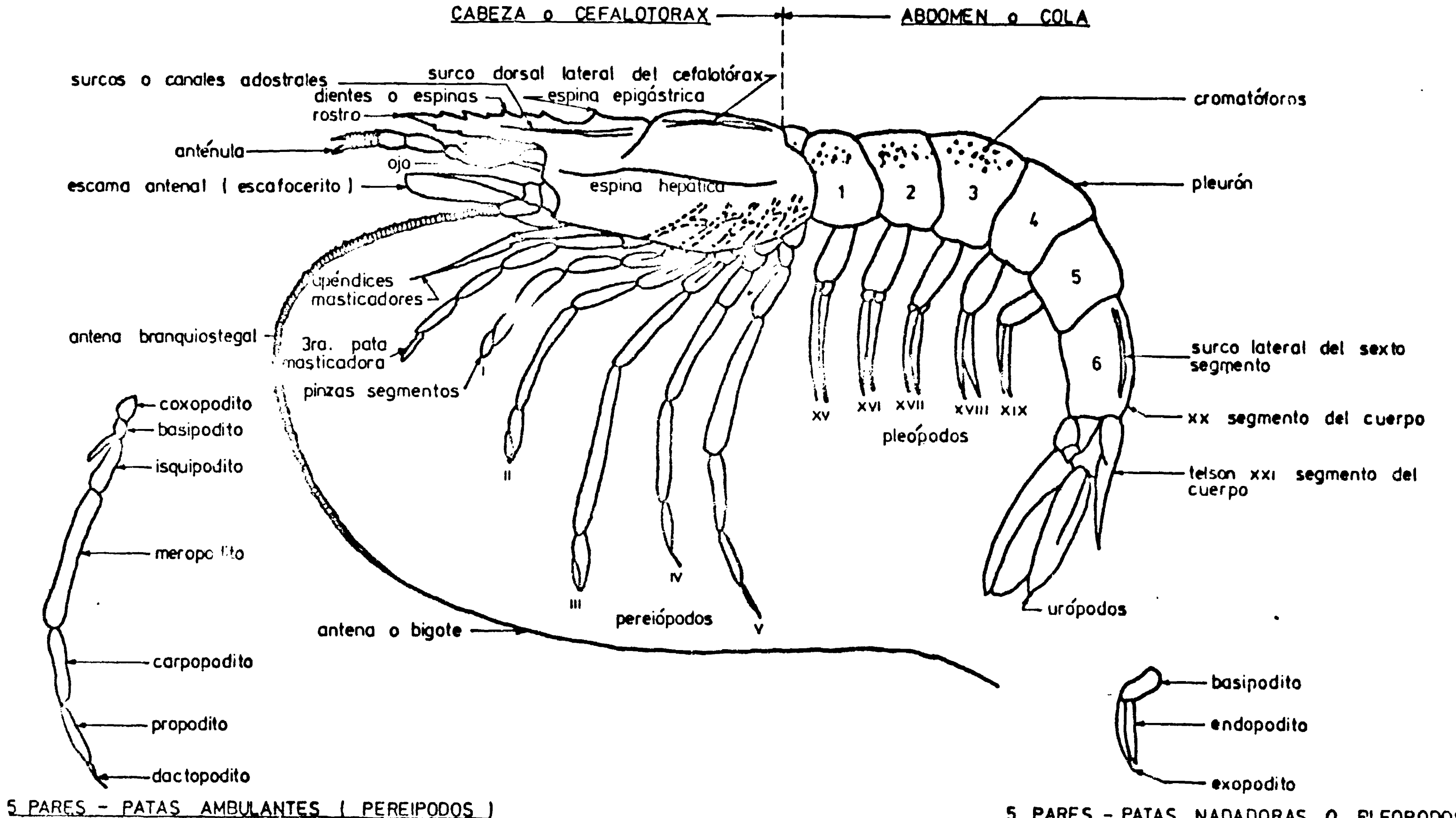


Fig. 5.1 ANATOMIA de los PENAEUS

FUENTE: Seminario: Estudio de la maricultura del camarón. Bco. Nac. de FOMENTO
ELABORACION: Centro de Desarrollo Industrial del Ecuador - CENDES - e Instituto Nacional de Pesca - INP -

a) Camarones Acanalados.- A este grupo pertenecen las siguientes especies:

- Penaeus Californiensis
- Penaeus Brevirostris

b) Camarones Blancos.- En este grupo tenemos los:

- Penaeus Occidentalis
- Penaeus Stylicostris
- Penaeus Vannamei

c) Camarón Tigre o Cebra.- Las especies que forman este grupo son:

- Trachypeneus Byrdi
- Trachypeneus Faoea
- Trachypeneus Similis Pacificus

d) A este grupo pertenecen dos especies:

- Xiphopeneus Riveti, conocido vulgarmente como "Titi"
- Protrachypene Precipua, vulgarmente llamado "Pomada"

De estas especies las que mejor se han adaptado a los criaderos artificiales son los del grupo de los camarones blancos Penaeus Stylicostris y Penaeus Vannamei, especies que permanecen próximas a las áreas costeras por lo que no son capturadas por las flotas camaroneras, usándose sus semillas en el cultivo de los criaderos.

Aunque en las capturas de las flotas camaroneras se pueden obtener todas las especies antes mencionadas, los Penaeus Occidentalis constituyen la mayor parte de las capturas, alrededor del 70%, el resto está compuesto por especies como las del grupo de camarones tigre o de los camarones acanalados de menor importancia comercial (Manual para la Crianza del Camarón sobre la Costa Ecuatoriana-Cendes (2))

5.2 CATEGORIAS COMERCIALES SEGUN LOS TAMAÑOS

En las plantas empacadoras (Industrias Camaroneras) para efecto de la comercialización del camarón procesado industrialmente se utilizan diferentes denominaciones, atendiendo principalmente al peso del crustáceo y en otros casos a la terminología vulgar.

En el Cuadro 5.1 se dan los nombres comerciales y vulgares de algunas de las especies de camarones usados como materia prima en las empacadoras.

CUADRO 5.1

NOMBRE CIENTIFICO	NOMBRE COMERCIAL	NOMBRE VULGAR
Penaeus Stylicostris	Blanco	Langostino
Penaeus Vannamei	Blanco	Langostino
Penaeus Californiensis	Rojo	Langostino
Penaeus Brevirostris	Café	Langostino
Penaeus Occidentalis	Blanco	Langostino
Trachypeneus Byrdi	Tigre	Tigre
Trachypeneus Faoea	Tigre	Tigre
Trachypeneus Similis	Tigre	Tigre
Xiphopeneus Riveti	Titi	Tigre
Protrachypene Precipua	Titi	Pomada

En cuanto a la denominación comercial a nivel de exportación está generalizado el uso del siguiente cuadro (Cuadro 5.2) en el que se muestra el número de camarones por libra (por 0.450 Kg).

5.3 TIPOS DE CAMARON UTILIZADOS EN ESTE ESTUDIO

En este estudio se usó como producto a liofilizar, camaron de exportación proveniente de las plantas empacadoras, las mismas que procesan casi en su totalidad las varieda-

CUADRO 5.2

CATEGORIAS COMERCIALES SEGUN TAMAÑO

Denominación en Estados Unidos	Número de Camarones por libra (0.450 Kg) (PIEZAS DESCABEZADAS)	Clasificación Comercial	Denominación en el Ecuador al exportarlos
		U-7	
Extra Colosal	Menos de 10	U-8	
		U-9	
		U-10	
		U-12	
Colosal	De 10 a 15	U-13	Grande
		U-14	
		U-15	
Extra Jumbo (Gigante)	De 16 a 20	U-16-20	
Jumbo (Gigante)	De 21 a 25	U-21-25	Mediano
Extra Grande	De 26 a 30	U-26-30	
Grande	De 31 a 35	U-31-35	
Medio Grande	De 36 a 12	U-36-42	Chico
Mediano	De 43 a 50	U-43-50	
Pequeño	De 51 a 60	U-51-60	
Extra pequeño	De 61 a 70	U-61-70	
Diminuto	Sobre 70	U 71 ó más	

FUENTE: United States Department of the Interior U.S. Fish and Wildlife Service. Bureau of Comercial Fisheries.
ELABORACION: Centro de Desarollo Industrial del Ecuador-CENDES. Instituto Nacional de Pesca -INP.

des P. Stylicostris, P. Vannamei y P. Occidentalis, que pertenecen al grupo de los camarones blancos.

Como se indicó en el Capítulo III los fundamentos teóricos para analizar el ciclo de liofilización se basan en que el producto (camarón) es asumido como una capa homogénea de espesor constante. Es fácil imaginar que la configuración física del camarón fue un obstáculo para lograr una distribución homogénea del mismo en las bandejas, especialmente si este es de gran tamaño, por esta razón para las pruebas experimentales se usaron específicamente camarones de las categorías comerciales: U 43-50, U 51-60 y U 61-70, lo que permitió distribuirlos uniformemente en las bandejas.

5.4 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DEL CAMARON A UTILIZAR EN ESTE ESTUDIO.

Se había indicado que para el caso específico del camarón no se tuvo a disposición datos exactos de algunos de los parámetros que influyen en el desarrollo del proceso de liofilización y ésto se debió, principalmente, a que el comportamiento de estos parámetros en las condiciones en las que se desarrolla el proceso (vacío y frío) no es similar al comportamiento que tienen los mismos en procesos de conservación en los que se trabaja con condiciones normales de presión y temperatura. Un ejemplo claro de ésto se tiene con la conductividad térmica, la misma que es notablemente afectada por la presión de la cámara durante el proceso, tal como se indicó en la sección 3.5.1. Para tener una idea más clara del efecto de la presión de la cámara sobre la conductividad térmica, veamos los resultados experimentales obtenidos por Triebes y King (19), mostrados en la Fig. 5.2 cuando estudiaron el efecto de la presión de la cámara de secado sobre la conductividad térmica de la capa seca de carne de pavo liofilizada.

Como se puede ver la conductividad térmica de la carne de pavo bajo el efecto de bajas presiones (de 0.01 a 100 torr.) varía de 1.5×10^{-2} a 4.5×10^{-2} Kcal/h-m-°C, si el flujo de calor es normal a los granos (poros) del producto y aproximadamente de 3.0×10^{-2} a 7.5×10^{-2} Kcal/h-m-°C, si el flujo de calor es paralelo a los granos del producto, ésto nos indica la gran variación que tiene este parámetro considerando solo los efectos de la presión en la cámara de secado y la orientación de los granos del producto con respecto al flujo de calor.

Además, se debe considerar el hecho de que al ser la liofilización una nueva técnica de conservación de alimentos

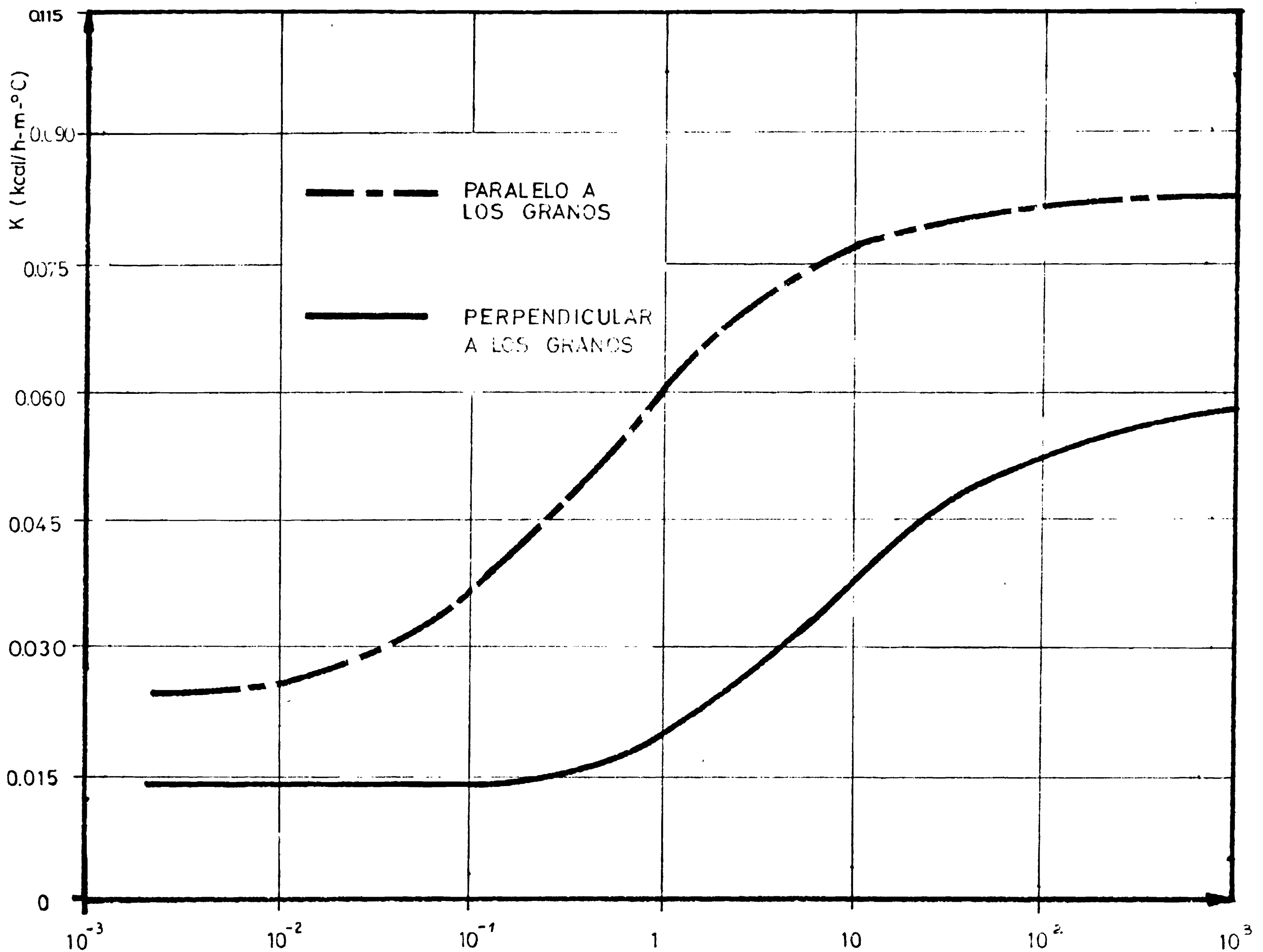


FIG. 5.2 VARIACION DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LA CAPA SECA DE CARNE DE PAVO LIOFILIZADA EN FUNCION DE LA CAMARA DE SECADO.

la misma que está influenciada por parámetros de uso poco común como:

- La porosidad
- El diámetro de los poros de la capa seca
- La emisividad
- La temperatura máxima admisible
- La temperatura eutéctica, etc.

no se han determinado el valor de estos en todos los productos, sino en los pocos con los que hasta la actualidad se ha trabajado. Sin embargo, existen datos de productos con similares características a las del camarón que fueron usados en este estudio y en algunos casos se encontraron valores propios de algunos parámetros del camarón en la documentación consultada.

En la Tabla 5.1 se muestran algunas propiedades térmicas para pescado, carne y mariscos tomadas de la Revista Food Technology, válidas para condiciones standard de presión y temperatura.

Adicionalmente a los datos de la Tabla 5.1 se recopilaron los valores de los parámetros específicos de algunos productos liofilizados encontrados en la documentación consultada, los mismos que están tabulados en la Tabla

PROPIEDADES TERMICAS DE CARNE, PESCADO Y MARISCOS

Alimento	Contenido de Agua %	Punto de Congelación °C	CALOR ESPECIFICO (Cp) Sobre el punto de congelación J/Kg-°K	CALOR ESPECIFICO (Cp) Bajo el punto de congelación J/Kg-°K	Conductividad Térmica (K) W/m-°K *	Referencia
Pescado						
Fresco	--	-2.2	3770	2050	--	ASHRAE (1967)
Congelado	70	-2.2	3180	1720	--	ASHRAE (1967)
Seco	70	--	3180	1717	--	ASHRAE (1967)
Seco-Salado	16-20	--	1720	--	--	ORDINANZ (1946)
Músculo	--	--	--	--	1.437 (A-3.9°C)	LONG (1955)
Filete de Egglefin	80		3520	1840		ASHRAE (1956)
Carne de Res						
Fresca	60-70	-2.2	2850	1590	--	ASHRAE (1967)
Seca	5-15	--	921	796	--	ASHRAE (1967)
Congelada	--	--	--	--	1.125	REIDY (1968)
Carne de:						
Caballo	--	--	--	--	0.4396	AWBERY (1933)
Puerco	75.1	--	--	--	0.4881 (A 6°C)	REIDY (1968)
Mariscos						
Caviar	50-56	--	2930	1300	--	TUKHSNAID (1936)
Ostras	80.4	-2.8	3480	1840	--	ASHRAE (1967)
Camarón	70.8	-2.2	3480	1880	--	ASHRAE (1967)

* 1 W/m-°K = 0.8598 Kcal/h-m-°K

FUENTE: Food Technology- November 1980

5.2.

Ahora bien, la determinación de la temperatura máxima admisible, se la hizo en base a las experimentaciones que se llevaron a cabo con los camarones a liofilizar, ya que ésta varía de acuerdo a las características propias de cada producto. Sin embargo, se encontraron algunos datos sobre este parámetro, así como también sobre la temperatura de congelación, la permeabilidad y el coeficiente de difusión en la documentación consultada, los mismos que están tabulados en la Tabla 5.3.

Una referencia importante son los datos dados por J. Havelka (12) para los productos que se liofilizan. Estos datos generales son:

a) Para las temperaturas

- Productos sensibles	T_f = -25°C
- Productos resistentes	T_f = De -5 a -20°C
- Productos sensibles al calor	T_M = De +20 a +40°C
- Productos resistentes al calor	T_M = De +60 a +100°C

VALORES DE ALGUNOS PARAMETROS INTERNOS DE ALIMENTOS LIOFILIZADOS

Alimento	Porosidad (λ)	Emisividad (ε)	Densidad (ρ) Kg/m^3	Calor Específico (C_p) cal/g-°C	Conductividad Térmica (K) Kcal/h-m-°C Kp**	K_N***	Referencia
Carne							
De Res	0.70	0.74	918	--	7.3×10^{-2}	2.9×10^{-2}	Mc Culloch y Sunderland (1970)
	0.57	0.72	918	0.46	1.3×10^{-1}		Harden y Dyer (1973)
	0.70	--	--	--	7.4×10^{-2}		Massey y Sunderland (1971)
	0.74	--	--	--	*3.7×10^{-2}		Mellor y Greenfield (1973)
De Pavo	--	--	--	--	4.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}	Triebes y King (1966)
Pescado							
Filete de Egglefin	--	0.75	--	--	5.4×10^{-2}		Massey y Sunderland (1971)
	0.78	--	--	--	*4.0×10^{-2}		Mellor y Greenfield (1973)
Frutas							
Manzana	0.87	--	--	--	*2.5×10^{-2}		Mellor y Greenfield (1973)

* Datos válidos para una presión de la cámara de secado de aproximadamente 0.30 torr.
** Conductividad Térmica para flujo de calor paralelo a los granos o poros del producto.
*** Conductividad Térmica para flujo de calor normal a los granos o poros del producto.

T A B L A 5.3

VALORES TIPICOS DE ALGUNOS PARAMETROS DE PRODUCTOS LIOFILIZADOS

Alimento	Temperatura de Congelación (T_f)** °C	Temperatura Máxima Admisible (T_M) °C	Permeabilidad (F) Kg/m-s-torr	Coeficiente de Difusión (D) cm^2/S	Referencia
Carne de Res	-5	40	--	--	Hardin y Dyer (1973)
	-15	40	--	--	Massey y Sunderland (1971)
	-20	40-80	--	23-26	Mellor y Greeńfield (1973)
Pescado	-25	80	--	--	Massey y Sunderland (1971)
	-20	40-80	--	76-75	Mellor y Greenfield (1973)
	--	--	4.5×10^{-6}	--	Rudolf Plank (1972)*
Frutas					
Naranja	-50	40	$1x10^{-5}$ - $3x10^{-5}$	--	Saint-Hilaire y Solms (1974)
Manzana	--	--	--	36-41	Mellor y Greenfield (1973)

* El empleo del frío en la industria de la alimentación-Rudolf Plank- Editorial Reverté S.A.- 1972.

** Temperatura a la que se congela el producto antes de liofilizarlo.

b) Para la permeabilidad

- Productos de alta permeabilidad

  $F = 1 \times 10^{-5}$ Kg/m-s-torr.

- Productos de permeabilidad media

  $F = 5 \times 10^{-6}$ Kg/m-s-torr

- Productos de baja permeabilidad

  $F = 1 \times 10^{-6}$ Kg/m-s-torr

En lo que respecta a la densidad (ρ) del camarón, este dato se lo tomó del "Manual para la Crianza del Camarón sobre la Costa Ecuatoriana" (2) y su valor fue de 560 Kg/m^3.

En base a todos estos datos y considerando las características del camarón se confeccionó la Tabla 5.4 en la que se muestran los valores de los parámetros integrales usados en este estudio.

En lo que se refiere a la temperatura de congelación de la caja de camarones T_f, es evidente que mientras más baja fuera ésta mayor sería el flujo de vapor (sección 3.5.1). Sin embargo, temperaturas del orden de los -20°C (-15 a -25°C) han sido las más usadas para productos alimenticios y con las que mejores resultados se han obtenido. Diferente es el caso de los jugos de frutas y de

TABLA 5.4

PARAMETROS INTEGRALES DEL CAMARON USADOS EN ESTE ESTUDIO

Porosidad	(λ)	0.74		Tabla 5.2
Emisividad	(ε)	0.75		Tabla 5.2
Densidad (Camarón)	(ρ)	560	Kg/m^3	(2)
Calor Específico*	(Cp)	1880	J/Kg-°K	Tabla 5.1
Permeabilidad	(F)	4.5×10^{-6}	Kg/m-s-torr	Tabla 5.3
Coeficiente de Difusión	(D)	75	cm^2/s	Tabla 5.3
Punto de Congelación	(Tc)	-2.2	°C	Tabla 5.1
Temp. Máxima Admis.**	(T_M)	+60	°C	

* 1880 J/Kg-°K = 0.45 Kcal/Kg-°C (1J = 2.389×10^{-4}) Kcal.)

** Este valor fue asumido en base a los datos obtenidos de la documentación consultada durante las pruebas experimentales. Se tratará de comprobar este valor.

los productos veterinarios y farmaceúticos en los que se requieren temperaturas del orden de los -50°C (-40 a -60°C), lógicamente la temperatura de la trampa de vapor en estos casos debería ser menor a éstas (del orden de los -70°C).

La conductividad térmica (K) es posiblemente el principal parámetro integral que se ha usado en estudios del proceso de liofilización, sin embargo se tienen muy pocos datos sobre el valor de este parámetro para productos alimenticios, los mismos que difieren considerablemente entre si, tal como se puede ver en la Tabla 5.2.

Es notable también la diferencia entre los valores de la conductividad térmica de los productos alimenticios en condiciones normales de presión y temperatura o simple - mente sometidos a congelación (Tabla 5.1) y los valores de este parámetro para los productos que han sido sometidos al proceso de liofilización (Tabla 5.2). Por estas razones y en vista de que durante las pruebas experimentales se disponía de todo lo necesario para realizar el cálculo de la conductividad térmica aparente del camarón liofilizado se procedió a realizar este cálculo en el Apéndice A de este estudio y a tomar este valor para los cálculos teóricos.

CAPITULO VI

ANALISIS EXPERIMENTAL

6.1 LIMITACIONES DEL ANALISIS EXPERIMENTAL

La sensibilidad de la empresa privada permitió el uso de la planta piloto en la que se llevaron a cabo las pruebas experimentales, desafortunadamente factores que no pudieron ser controlados presentaron ciertas limitaciones en el análisis experimental; sin embargo, el principal propósito de este estudio, que ha sido la determinación de los perfiles óptimos de temperatura en la liofilización del camarón, no fue muy afectada por estos factores, tal como lo veremos más adelante.

Entre los factores limitantes merecen mencionarse:

a) Uso de una Cámara de Congelación industrial y no experimental.

b) Debido a que la cámara de congelación se encontraba a unos 200 m. de la planta piloto de liofilización.

producía un aumento de la temperatura del camarón durante su traslado, es decir, la temperatura inicial del camarón no fue la misma en todas las pruebas experimentales realizadas.

c) La falta de información sobre los valores de algunos de los parámetros del camarón, obligó al uso de valores tomados de la información bibliográfica consultada para productos de similares características a las del cama - rón, lógicamente esto influiría en los cálculos teóricos obtenidos.

d) Es importante anotar que la forma física del camarón no permitió obtener una capa uniformemente distribuida sobre las bandejas, tal como se asumió en el análisis teórico para facilitar la determinación de las relaciones y correlaciones usadas en este estudio.

e) El período de estabilización de temperaturas del equipo de liofilización, el mismo que variaba aunque ligera - mente para cada prueba.

Considerando estos factores limitantes se procedió a realizar doce pruebas experimentales, de las cuales se tomaron las cuatro más representativas para proceder al análisis tanto experimental como teórico de cada una de ellas.

Veamos a continuación el desarrollo de las pruebas reportadas en este estudio.

6.2 PREPARACION DEL PRODUCTO

La materia prima usada en las pruebas experimentales fue el camarón procedente de las empacadoras que se dedican a la exportación, es decir, al llegar a la planta piloto de liofilización el camarón ya ha sido sometido a algunos tratamientos, los mismos que se consideraron como parte de la preparación antes de iniciar la liofilización en si. Veamos entonces los pasos que se siguieron durante la preparación del camarón.

1.- El camarón al llegar a la empacadora normalmente fue pelado, descabezado* y desvenado**.

2.- A continuación fue lavado en agua dulce por unos minutos para luego ser clasificado de acuerdo al tamaño, según el cuadro 5.2.

3.- Luego de ser clasificado se efectuó la fosfatación***

---

* Ya que sólo se exportan las colas del camarón
** Eliminación del aparato digestivo
*** Adición por contacto directo de una solución de polifosfato de sodio.

del camarón con lo que se logra, entre otras cosas, retardar la oxidación de las materias grasas y reducir la pérdida del agua de constitución durante la descongelación.

4.- El camarón congelado proveniente de la empacadora se descongela en la planta piloto registrándose su peso, luego fue sometido a cocción en una solución salina al 3% durante 10 minutos, la misma que se encontraba a una temperatura entre 60 y 80°C, tal como ha sido recomendado por S.C. Sharma y E. Seltzer (26) para lograr una mejor textura y calidad del producto liofilizado. Luego el camarón fue puesto a escurrir registrándose nuevamente su peso.

5.- Una vez escurrido el camarón fue uniformemente distribuido en las bandejas en forma de capa procediéndose a colocar las termocuplas en los siguientes lugares:

a) En la superficie de la capa
b) En el centro del producto
c) En el fondo de la capa

Esta disposición de las termocuplas puede ser apreciada en la Foto 6.1.

6.- Finalmente, se tomaron algunas mediciones del espesor de las capas del camarón.

Luego de estos pasos el camarón quedó listo para ser colocado en la cámara de congelación donde permanecía a una temperatura aproximada de -35°C, durante 24 horas. (Foto 6.2).

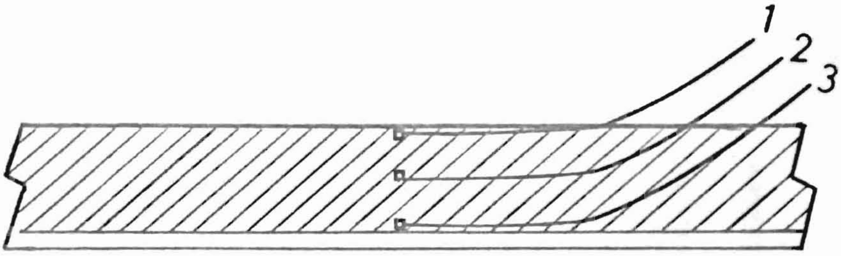
Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental usado para realizar las pruebas con el camarón fue el siguiente:

1.- Preparación del Camarón.- Esta parte del proceso fue detallada en la sección anterior.

2.- Liofilización propiamente dicha.- Luego de haber permanecido 24 horas las bandejas con el camarón en la cámara de congelación, éstas fueron trasladadas hasta la planta piloto para lo cual se las protegió con espumaflón, de tal forma que no se eleve la temperatura.

Una vez que las bandejas llegaban a la planta pilo-



1.- EN LA SUPERFICIE DE LA CAPA
2.- EN EL CENTRO DE LA CAPA
3.- EN EL FONDO DE LA CAPA

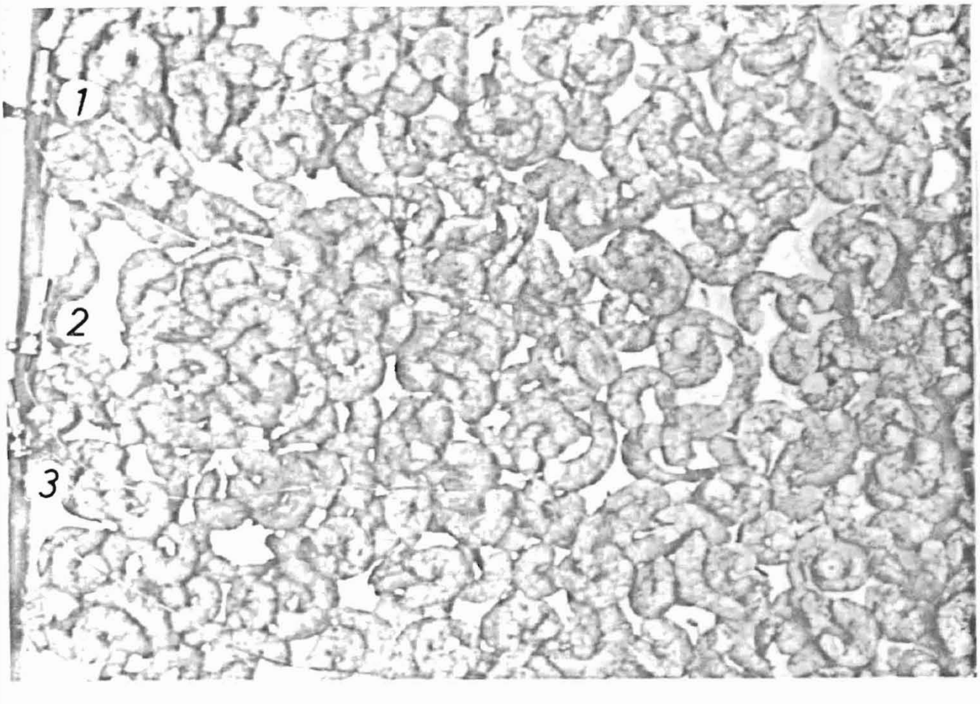


FOTO 6.1 DISPOSICION DE LAS TERMOCUPLAS EN LA CAPA CONGELADA DE CAMARONES

FOTO 6.2 CAMARA DE CONGELACION.

to se seguía el siguiente procedimiento:

a) Conexión de las termocuplas a los terminales del termógrafo.

b) Calibración de la balanza de precisión.

c) Cerrar la cámara de secado.

d) Abrir la llave de agua para el condensador (agua de enfriamiento).

e) Poner en funcionamiento el equipo de refrigeración.

f) Poner en funcionamiento el equipo de vacío.

g) Poner en funcionamiento el equipo de calefacción.

h) Toma de datos cada 20 min.

3.- Fin de la Liofilización.- Se dió por finalizado el ciclo de liofilización cuando luego de dos tomas sucesivas de datos la balanza no registraba una pérdida de peso de la capa de camarones de más de 1 g. A partir de este momento se siguió el siguiente procedimiento:

a) Apagar el equipo de calefacción

b) Apagar el equipo de refrigeración

c) Apagar el equipo de vacío

d) Cerrar la llave de agua para el condensador

e) Abrir la válvula para romper el vacío en la cámara de secado.

f) Comprobar que la presión dentro de la camára de secado sea igual a la atmosférica.

g) Abrir la cámara de secado.

h) Desconectar las termocuplas.

i) Sacar las bandejas de la cámara de secado.

4.- Acondicionamiento.- Una vez que las bandejas estaban fuera de la cámara de secado se procedió de inmediato a sopletear con nitrógeno los recipientes de vidrio en los que se almacenaba el camarón. Finalmente se los sellaba usando una película de pega en la rosca de los recipientes.

6.3 CONDICIONES INICIALES DEL PROCESO

Para cada una de las pruebas se llevó un control detallado de las condiciones iniciales para lo cual se confeccionó una hoja de control en la que se anotaron los siguientes datos:

a) Tipo de Camarón.- Las pruebas experimentales se realizaron con dos tipos de camarones, el 46-50 U y el 61-70 U, tipos de camarón que corresponden a las categorías indicadas en la sección 5.2.

b) Temperatura Inicial del Producto.- Se constató que esta temperatura era del mismo valor que la del centro del camarón registrada al inicio del ciclo.

Según J. Amoignon y L. Le Flocc'h (1), en una solución de cloruro de sodio al 5% su punto eutéctico se sitúa alrededor de -5°C y si se consideran los análisis químicos reportados en el estudio: "Industrialización de los desperdicios del Camarón"-CENDES(3), en el que se indica un porcentaje de sales menor al 3% en la solución que forma parte del camarón, podemos decir que la temperatura de la cámara de congelación (-35°C) garantizaba al inicio de cada ciclo una temperatura mas baja que la del punto eutéctico de la solución que formaba parte del camarón.

c) Temperatura de las Placas de Calefacción.- Considerando que una elevada temperatura de las placas involucra una mayor velocidad de secado, tal como se explicó en la sección 3.1, se tomó una temperatura programada inicialmente en las placas del orden de 130°C, para la primera prueba. Esta temperatura fue rectificada en las siguientes pruebas de acuerdo a los resultados obtenidos.

d) Densidad de Carga.- La densidad de carga fue mantenida lo más constante posible en todas las pruebas y su valor fluctuó alrededor de los 7 y 7.5 Kg/m^2.

La densidad de carga para cada prueba estuvo dada por la siguiente relación:

$$\text{Densidad de carga} = \frac{W_p}{A} \qquad \text{Ec. 6.1}$$

Donde W_p = Peso del producto al inicio del proceso.

A = Area total ocupada por la capa de camarones.

c) Humedad Inicial.- Al finalizar cada una de las pruebas se tomó varias muestras del camarón liofilizado, para así determinar la humedad residual (H_R) para lo cual se usó la estufa del Laboratorio químico del Departamento de Ingeniería Naval. A partir de este dato se determinó la humedad contenida en el producto al inicio del proceso usando la relación:

$$Hi = \frac{H_R \times W_L + W_A}{W_P} \qquad \text{Ec. 6.2}$$

Donde: H_R = Humedad Residual

W_L = Peso del Producto Liofilizado

W_A = Peso del agua eliminada del producto durante el ciclo.

Veamos la aplicación de la relación 6.2 para el caso específico de la prueba Nº 1.

Datos

H_R = 2.44% = 0.0244

W_L = 302.00 g.

W_A = 1236.00 g.

W_P = 1538.00 g.

Cálculo

$$Hi = \frac{0.0244 \times 302 + 1236}{1538} = 0.8084$$

$$Hi = 80.84\%$$

En igual forma se procedió con las otras pruebas.

f) <u>Presión de la Cámara</u>.- El liofilizador usado para realizar las pruebas experimentales fue operado a presión constante, considerándose que con una tensión del vapor sobre el hielo de 0.30 torr. (en la superficie de la capa de camarones) era suficiente para mantener un alto régimen de vapor de agua ya que la temperatura de la capa congelada al inicio del proceso fue de alrededor de -20°C en las pruebas que se realizaron.

Considerando ésto tenemos que de la ecuación 3.48 el valor de P_f para T_f = -20°C será:

$$\log_{10} P_f = \frac{-2744.807}{253} + 10.702$$

$$P_f = 0.713 \text{ torr.}$$

y por la razones explicadas en la sección 3.5.1 sabemos que para tensiones de vapor sobre el hielo menores a 0.356 torr. el flujo de vapor no aumenta significativamente.

6.4 CURVAS EXPERIMENTALES DE LA LIOFILIZACION DEL CAMARON

Como se había indicado, uno de los objetivos de este estudio ha sido la determinación de los perfiles de temperatura con los que se pudiera lograr liofilizar el camarón en el menor tiempo posible, sin que se produzca la desnaturalización por una excesiva temperatura de la capa seca.

Para lograr ésto se llevó un control paso a paso de todo el proceso anotándose las temperaturas, pérdidas de peso, tensión del vapor sobre la superficie de la capa y la temperatura de la trampa de vapor cada 20 minutos, datos con los que se obtuvieron las siguientes curvas:

- Humedad del producto
- Intensidad del flujo de vapor
- Curvas de temperatura
- Tensión del vapor sobre la superficie
- Temperatura de la trampa de vapor

a) Humedad del Producto.- La obtención de la curva de humedad fue muy importante para el análisis experimental. A continuación se indica la forma como se procedió para determinar la humedad cada 20 minutos.

La balanza del liofilizador registraba los cambios de peso de la capa de camarones a medida que se producía la sublimación del hielo. Si se consideraba que el peso del producto en un instante cualquiera del ciclo de liofilización estaba compuesto por el contenido total de agua en el camarón más el peso propio de éste libre de agua, se puede decir que el contenido de humedad en un instante cualquiera del ciclo estaba dado por la siguiente relación:

$$Hn = \frac{Hi \times W_P - \Delta_W}{W_S} \qquad \text{Ec. 6.3}$$

Donde: H_n = contenido de humedad en un instante cualquiera.

Δ_W = pérdida de peso

W_S = peso del producto seco

El valor de Δ_W se obtuvo a partir del peso inicial registrado en la balanza del liofilizador, es decir

$$\Delta_W = W_P - W_n \qquad \text{Ec. 6.4}$$

Donde: W_n = Peso registrado en un instante cualquiera

NOTA: El sub-índice n indica el tiempo en que fue tomado el dato, es decir, varía en la siguiente forma:

$n = 0, 20, 40, 60, \ldots\ldots,$

A continuación se indca cómo se calculó H_n con las relaciones 6.3 y 6.4 para n = 20 min. en la prueba Nº 1.

DATOS:

$W_p = 2630 - 1092 = 1538$ g.

$W_n = 2560 - 1092 = 1468$ g.

$Hi = 80.84\% = 0.8084$

$Ws = 294.63$ g.

CALCULO

$\Delta W = 1538 - 1468 = 70$ g.

$$H = \frac{0.8084 \times 1538 - 70}{294.63}$$

$H = 3.98$ g. de agua/g. producto seco.

NOTA: La balanza registraba el peso del producto más el de las bandejas usadas en la prueba (una o dos de

1092 g. cada una), por esta razón para los cálculos a los datos registrados en la hoja de resultados se les restó el peso de cada una de las balanzas que se usó.

b) <u>Intensidad del Flujo de Vapor</u>.- Este se definió como la cantidad de agua sublimada por unidad de tiempo y de superficie.

El flujo de vapor fue calculado para cada uno de los datos que se tomaron, es decir, cada 20 min, usando la siguiente relación:

$$J_n = \frac{W_{n-20} - W_n}{t \times A} \qquad \text{Ec. 6.5}$$

Donde: J_n = Intensidad del flujo de vapor o flujo de vapor.

A = Area

t = tiempo

NOTA: El valor de t para todos los cálculos será de 20 min.

El valor de J_n generalmente se expresa en Kg/h-m^2, por esta razón los valores de W_n y W_{n-20} fueron reducidos a Kg. y el tiempo t de 20 min fue reducido a horas, es decir, 0.33 h.

Tomando los datos de la prueba Nº 1 veamos la aplicación de la relación 6.5 para n = 20 min.

Datos

W_{n-20} = 2630 g. = 2.630 Kg.

W_n = 2560 g. = 2.560 Kg.

A = 0.20 m^2 (ya que se usó una bandeja)

Cálculo

$$J_n = \frac{2.630 - 2.560}{0.33 \times 0.20}$$

$$J_n = 1.05 \text{ Kg/h-m}^2$$

En igual forma se procedió con todos los datos.

c) Curvas de Temperatura.- Las curvas o perfiles de temperatura fueron obtenidas a partir de los datos tomados de los registradores de temperatura (termógrafo).

Cada registrador indicaba la siguiente temperatura:

Registrador 1: De la superficie de la capa

Registrador 2: Del centro de la capa

Registrador 3: Del centro del camarón

Registrador 4: Del fondo de la capa

Registrador 5: De las placas de calefacción

d) Tensión del vapor sobre la superficie.- En igual forma que las curvas de temperatura, la tensión del vapor fue obtenida tomando los datos directamente del vacuómetro de la planta piloto.

e) Temperatura de la Trampa de Vapor.- Como se explicó en la sección 4.1.1, el equipo de refrigeración de la planta piloto disponía de controles de temperatura en el condensador y en el evaporador (trampa de vapor), es decir, los datos de temperatura fueron también tomados directamente de la planta piloto.

A continuación se muestran los datos, algunos resultados y las curvas experimentales obtenidas para cada una de las pruebas:

D A T O S

PRUEBA Nº 1

Tipo de Camarón	46-50	U
Peso antes de la cocción	1808	g.
Peso después de la cocción	1618	g.
Peso después de la congelación	1538	g.
Temp. inicial del producto	- 15	°C
Temp. inicial de las placas (programada)	130	°C
Humedad inicial	80.84	%
Espesor de la capa	14	mm.

TIEMPO (min)	REGISTRADORES DE TEMPERATURA 1	2	3	4	5	TENSION EN LA SUPERFICIE (torr)	TEMP. DE LA TRAMPA ° C
0	-6	-14	-15	8	30	--	--
20	0	-12	-14	26	128	0.30	-43
40	6	-10	-14	12	126	0.31	-41
60	12	- 7	-14	14	127	0.30	-38
80	16	- 4	-14	13	127	0.31	-39
100	20	0	-14	14	127	0.30	-41
120	24	1	-14	14	127	0.30	-42
140	36	5	-13	14	127	0.31	-42
160	47	9	-12	15	125	0.30	-42
180	50	9	-10	16	104	0.30	-43
200	44	11	- 2	16	100	0.30	-43
220	48	17	2	17	99	0.30	-43
240	50	20	13	17	90	0.30	-43
260	54	27	23	17	90	0.30	-44
280	54	32	30	17	81	0.30	-44
300	52	39	37	14	72	0.30	-43
320	56	45	42	16	74	0.30	-45
340	52	42	45	16	63	0.30	-45
360	53	48	47	16	63	0.29	-45
380	54	48	47	16	63	0.30	-44
400	55	50	47	16	63	0.30	-44
420	51	52	50	16	64	0.30	-42
440	53	54	52	16	63	0.30	-43
460	55	55	55	16	63	0.30	-45
480	58	58	57	16	63	0.29	-45
500	60	59	57	16	64	0.30	-45

RESULTADOS

PRUEBA Nº 1

Número de bandejas usadas	1
Area total de la capa de camarones	0.20 m^2
Densidad de carga	7.69 Kg/m^2

TIEMPO (min)	CAMBIOS DEL PROGRAMADOR (°C)	PERDIDA DE PESO (g)	CONTENIDO DE HUMEDAD $g.H_2O/g.P.S.$*	FLUJO DE VAPOR $Kg/h.-m^2$
0	130	2630	4.22	0
20	130	2560	3.98	1.05
40	130	2440	3.58	1.80
60	130	2332	3.21	1.62
80	130	2206	2.78	1.89
100	130	2097	2.41	1.64
120	130	1987	2.04	1.65
140	130	1877	1.66	1.65
160	95	1786	1.36	1.36
180	90	1701	1.07	1.28
200	90	1646	0.88	0.82
220	80	1595	0.71	0.76
240	80	1551	0.56	0.66
260	70	1517	0.44	0.51
280	60	1487	0.34	0.45
300	60	1464	0.26	0.34
320	50	1448	0.21	0.24
340	50	1435	0.16	0.20
360	50	1424	0.13	0.16
380	50	1416	0.10	0.12
400	50	1409	0.08	0.10
420	50	1405	0.06	0.06
440	50	1400	0.05	0.07
460	50	1397	0.04	0.04
480	50	1395	0.03	0.03
500	50	1394	0.02	0.02

Pérdida total de peso	1236.00 g.
Peso del producto liofilizado	302.00 g.
Humedad residual	2.44 %
Peso del Producto Seco	294.63 g.

* gramos de agua/gramos de producto seco

D A T O S

PRUEBA Nº 2

Tipo de camarón	61.70 U
Peso antes de la cocción	1778 g.
Peso después de la cocción	1596 g.
Peso después de la congelación	1513 g.
Temp. inicial del producto	-20 ° C
Temp. inicial de las placas (programada)	110 °C
Humedad inicial	79.88 %
Espesor de la capa	14 mm.

TIEMPO (min.)	REGISTRADORES DE TEMPERATURA (°C) 1	2	3	4	5	TENSION EN LA SUPERF. (torr.)	TEMP. DE LA TRAMPA (°C)
0	-12	-17	-20	4	30	----	----
20	- 8	-14	-20	32	109	0.30	-42
40	0	-11	-20	45	109	0.30	-41
60	6	- 9	-19	66	109	0.31	-40
80	12	- 6	-19	79	109	0.31	-40
100	16	- 2	-19	85	109	0.31	-38
120	20	0	-18	88	109	0.31	-40
140	24	3	-18	85	109	0.30	-42
160	36	7	-17	86	109	0.30	-41
180	42	9	-16	84	95	0.31	-41
200	48	13	-15	87	85	0.30	-43
220	50	17	-8	84	76	0.30	-43
240	52	20	0	81	72	0.30	-42
260	54	25	4	83	72	0.31	-42
280	52	30	18	81	65	0.29	-42
300	54	37	28	80	64	0.30	-42
320	54	43	35	77	65	0.30	-44
340	52	42	41	74	59	0.29	-45
360	53	46	44	71	58	0.30	-44
380	55	48	45	67	58	0.30	-43
400	53	50	47	63	59	0.30	-45
420	52	52	49	61	58	0.30	-45
440	55	52	51	60	58	0.30	-45
460	55	54	56	56	58	0.29	-45
480							
500							

R E S U L T A D O S

PRUEBA Nº 2

Número de bandejas usadas	1
Area total de la capa de camarones	0.20 m^2
Densidad de carga	7.59 Kg/m^2

TIEMPO (min)	CAMBIOS DEL REGISTRADOR (°C)	PERDIDA DE PESO (g.)	CONTENIDO DE HUMEDAD $g.H_2O/g.P.S.$	FLUJO DE VAPOR $Kg/.-m^2$
0	110	2605	3.97	0
20	110	2533	3.73	1.08
40	110	2408	3.32	1.88
60	110	2290	2.94	1.77
80	110	2170	2.54	1.80
100	110	2053	2.16	1.76
120	110	1943	2.80	1.65
140	110	1833	2.43	1.65
160	95	1740	1.13	1.40
180	95	1662	0.87	1.17
200	95	1604	0.68	0.87
220	90	1553	0.51	0.76
240	90	1511	0.38	0.63
260	80	1479	0.27	0.48
280	70	1455	0.19	0.36
300	70	1437	0.13	0.27
320	60	1425	0.09	0.18
340	50	1417	0.07	0.12
360	50	1412	0.05	0.08
380	50	1409	0.04	0.04
400	50	1406	0.03	0.04
420	50	1405	0.03	0.02
440	50	1404	0.02	0.02
460	50	1404	0.02	0
480				
500				

Pérdida total de peso	1201.00 g.
Peso del producto liofilizado	312.00 g.
Humedad Residual	2.42 %.
Peso del producto seco	304.45 g.

D A T O S

PRUEBA Nº 3

Tipo de Camarón	61-70 U
Peso antes de la cocción	4235.10 g.
Peso después de la cocción	3059.50 g.
Peso después de la congelación	2829.00 g.
Temp. inicial del producto	- 19 °C
Temp. inicial de la placa (programada)	130 °C
Humedad inicial	79.39 %
Espesor de la capa	14 mm.

TIEMPO (min)	REGISTRADORES DE TEMPERATURA (°C) 1	2	3	4	5	TENSION EN LA SUPERF. (torr.)	TEMP. DE LA TRAMPA (°C)
0	-13	-17	-19	4	30	---	---
20	- 8	-18	-19	43	124	0.31	- 43
40	2	-14	-18	65	126	0.30	- 40
60	12	-13	-18	75	126	0.30	- 39
80	24	-11	-17	88	126	0.30	- 38
100	37	- 9	-17	88	126	0.30	- 42
120	51	- 7	-17	88	126	0.30	- 42
140	47	- 7	-16	87	104	0.29	- 41
160	52	- 6	- 4	87	104	0.30	- 42
180	57	- 3	4	88	100	0.29	- 43
200	60	0	8	87	92	0.29	- 43
220	63	4	11	83	82	0.30	- 43
240	66	12	15	80	74	0.30	- 45
260	67	24	21	77	68	0.29	- 44
280	65	39	32	72	65	0.30	- 45
300	63	47	43	70	60	0.30	- 43
320	60	51	48	66	57	0.30	- 42
340	57	54	50	62	54	0.29	- 45
360	55	54	50	60	53	0.30	- 44
380	53	52	49	57	51	0.30	- 45
400	50	50	48	55	49	0.29	- 45
420							
440							
460							
480							
500							

RESULTADOS

PRUEBA Nº 3

Número de bandejas usadas	2
Area total de la capa de camarones	0.4 m^2
Densidad de carga	7.07 Kg/m^2

TIEMPO (min)	CAMBIOS DEL PROGRAMADOR (°C)	PERDIDA DE PESO (g.)	CONTENIDO DE DE HUMEDAD $g.H_2O/g.P.S.$	FLUJO DE VAPOR $Kg./h\text{-}m^2$
0	130	5013	3.85	0
20	130	4801	3.49	1.59
40	130	4531	3.03	2.02
60	130	4248	2.54	2.12
80	130	3974	2.07	2.06
100	130	3716	1.63	1.94
120	95	3470	1.21	1.84
140	95	3280	0.88	1.42
160	90	3134	0.63	1.10
180	80	3014	0.42	0.90
200	70	2925	0.27	0.67
220	60	2871	0.18	0.40
240	50	2834	0.11	0.28
260	50	2815	0.08	0.14
280	40	2802	0.06	0.10
300	40	2794	0.05	0.06
320	30	2789	0.04	0.04
340	25	2787	0.03	0.02
360	25	2785	0.03	0.02
380	25	2784	0.03	0.01
400	25	2784	0.03	0
420				
440				
460				
480				
500				

Pérdida total de peso	2229.00 g.
Peso del producto liofilizado	600.00 g.
Humedad residual	2.87 %
Peso del producto seco	582.78 g.

D A T O S

PRUEBA Nº 4

Tipo de Camarón	61-70 U
Peso antes de la cocción	4182 g.
Peso después de la cocción	3041 g.
Peso después de la congelación	2798 g.
Temp. inicial del producto	-20 °C
Temp. inicial de la placa (programada)	120 °C
Humedad inicial	79.84 %
Espesor de la capa	14 mm

TIEMPO (min)	REGISTRADORES DE TEMPERATURA (°C) 1	2	3	4	5	TENSION EN LA SUPERF. (torr.)	TEMP. DE LA TRAMPA (°C)
0	-15	-17	-20	5	30	---	---
20	-10	-17	-20	35	118	0.31	- 40
40	1	-15	-20	54	119	0.30	- 40
60	9	-14	-19	70	119	0.30	- 43
80	20	-12	-19	79	119	0.30	- 39
100	32	-11	-19	87	119	0.30	- 41
120	45	-10	-18	95	119	0.30	- 43
140	50	- 8	-17	86	114	0.29	- 43
160	54	- 7	-12	88	112	0.29	- 42
180	57	- 2	- 6	85	108	0.29	- 41
200	59	0	2	86	101	0.30	- 43
220	57	17	6	83	94	0.30	- 43
240	59	23	16	79	88	0.30	- 44
260	58	26	32	76	75	0.31	- 44
280	57	38	41	72	68	0.29	- 44
300	56	48	47	70	63	0.29	- 45
320	55	52	50	65	60	0.29	- 43
340	55	53	50	62	58	0.30	- 44
360	54	53	51	60	58	0.30	- 45
380	55	53	53	55	57	0.30	- 45
400	54	54	53	55	57	0.30	- 45
420							
440							
460							
480							
500							

RESULTADOS

PRUEBA Nº 4

Número de bandejas usadas	2
Area total de la capa de camarones	0.4 m^2
Densidad de carga	7.00 Kg/m^2

TIEMPO (min)	CAMBIOS DEL PROGRAMADOR (°C)	PERDIDA DE PESO (g.)	CONTENIDO DE DE HUMEDAD $g.H_2O/g.P.S.$	FLUJO DE VAPOR $Kg./h.-m^2$
0	120	4982	3.96	0
20	120	4770	3.60	1.59
40	120	4510	3.13	1.95
60	120	4234	2.64	2.07
80	120	3965	2.16	2.02
100	120	3708	1.70	1.93
120	120	3459	1.26	1.87
140	100	3271	0.93	1.41
160	90	3124	0.67	1.10
180	80	3001	0.45	0.92
200	70	2908	0.29	0.68
220	60	2854	0.19	0.41
240	50	2816	0.12	0.29
260	40	2797	0.09	0.15
280	40	2784	0.06	0.11
300	30	2776	0.05	0.06
320	25	2770	0.04	0.05
340	25	2766	0.03	0.03
360	25	2763	0.03	0.02
380	25	2762	0.02	0.01
400	25	2762	0.02	0.00
420				
440				
460				
480				
500				

Pérdida total de peso	2220.00 g.
Peso del producto liofilizado	578.00 g.
Humedad residual	2.46 %
Peso del producto seco	563.80 g.

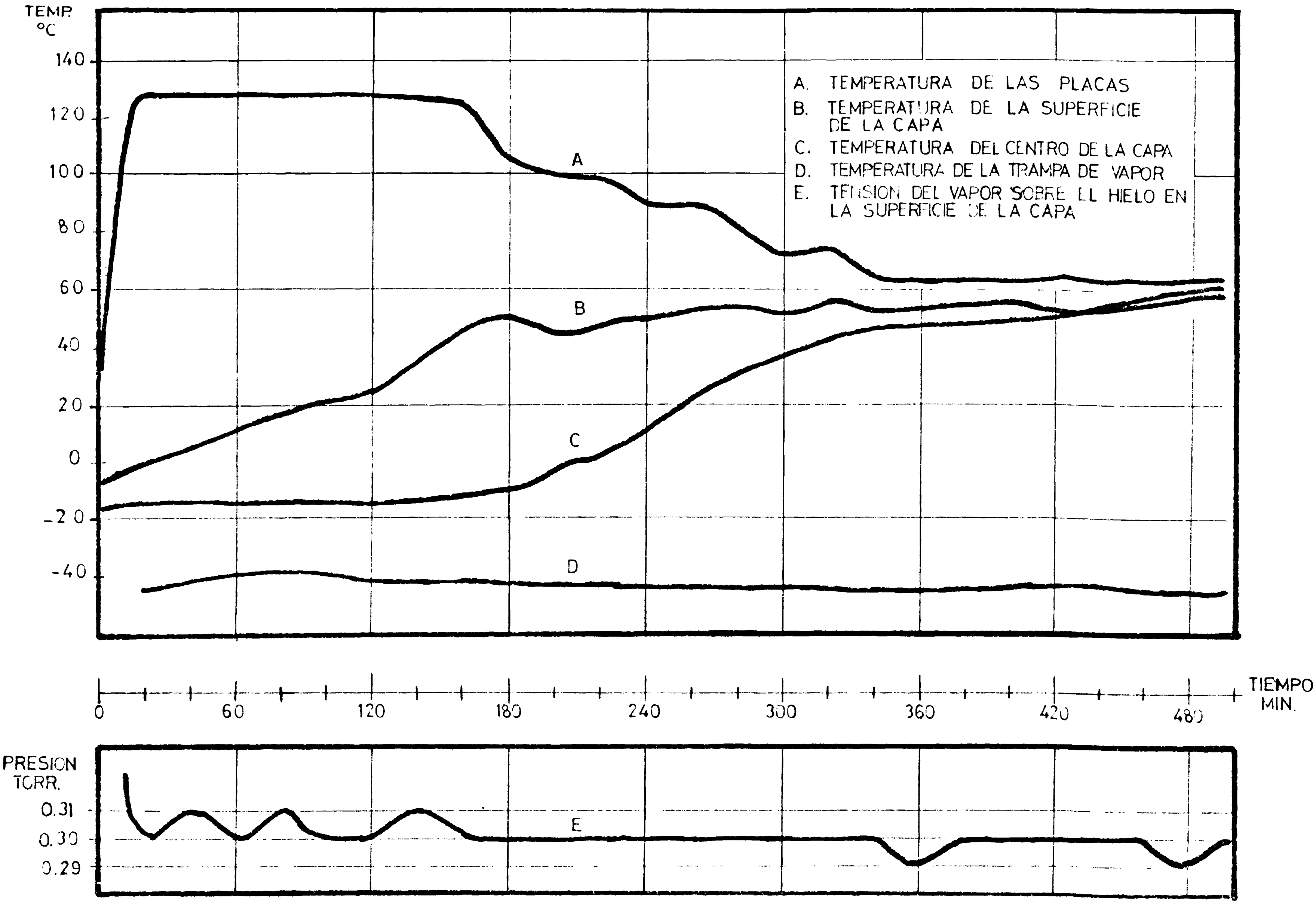


FIG. 6.1.ª VARIACION DE LAS TEMPERATURAS Y DE LA PRESION EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 1

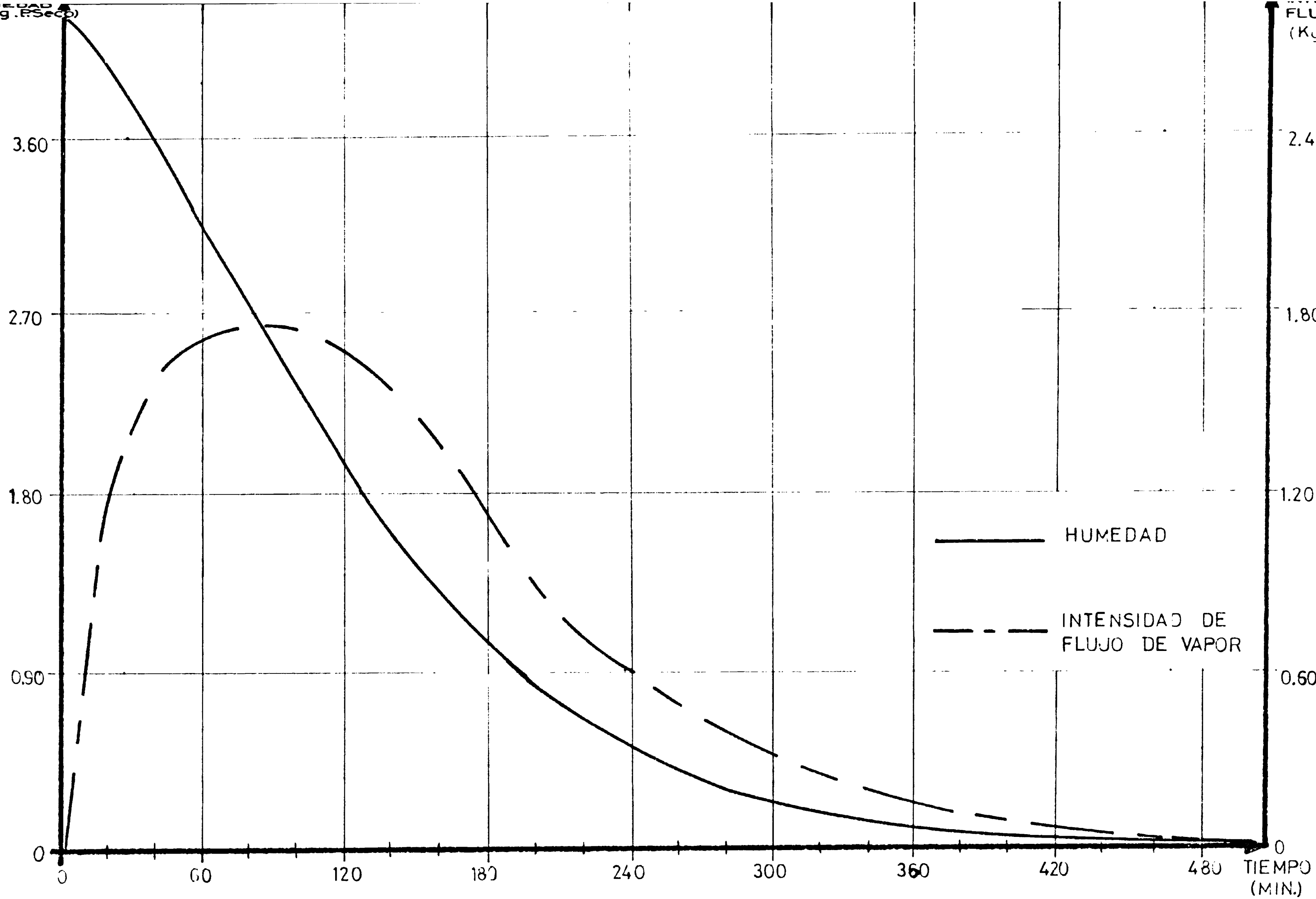


FIG. 6.1.b VARIACION DE HUMEDAD E INTENSIDAD DE FLUJO EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 1

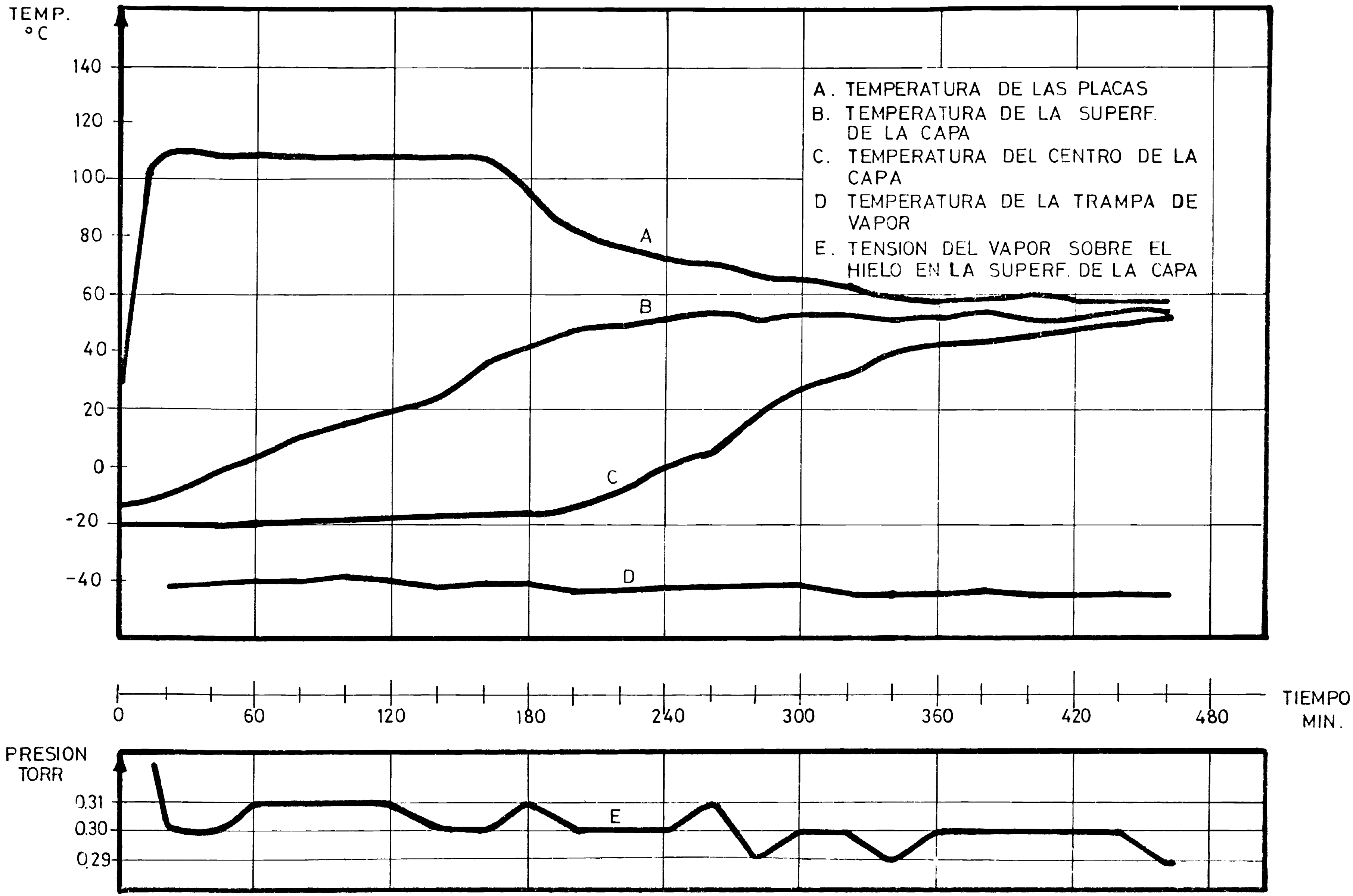


FIG 6.2.a VARIACION DE LAS TEMPERATURAS Y DE LA PRESION EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 2

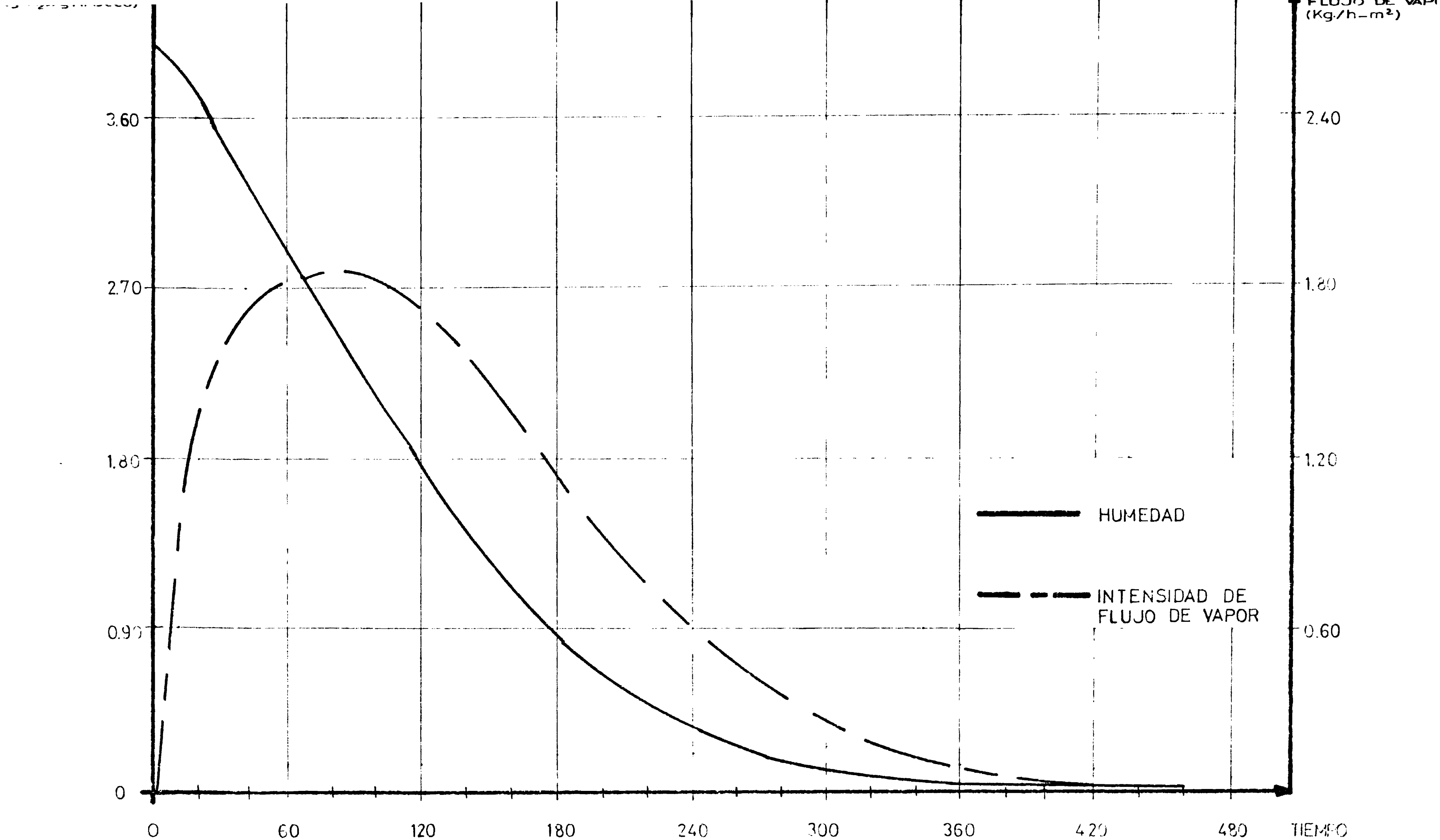


FIG. 6.2.b VARIACION DE HUMEDAD E INTENSIDAD DE FLUJO EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 2

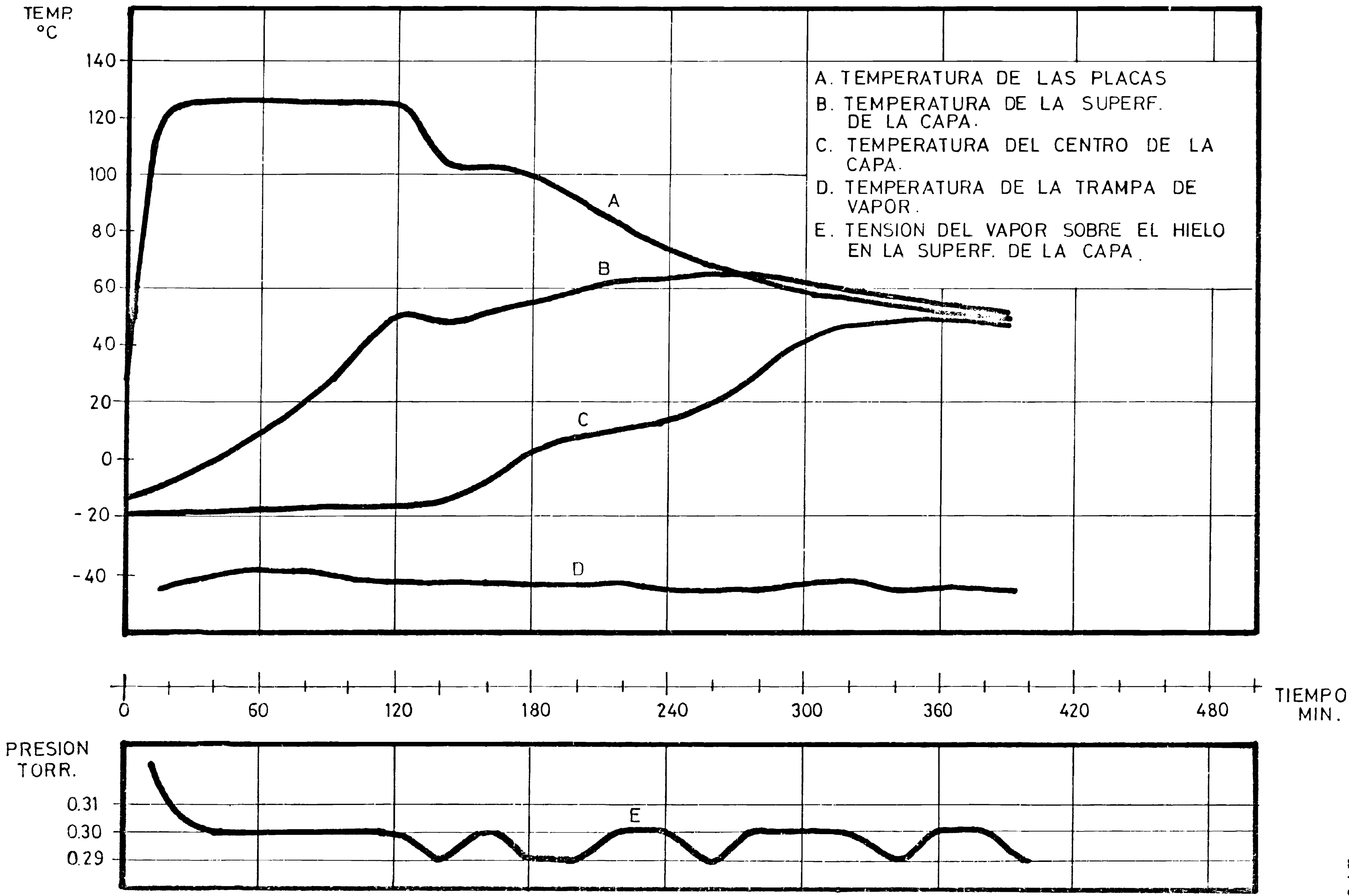


FIG. 6.3 a VARIACION DE LAS TEMPERATURAS Y DE LA PRESION EN FUNCION DEL TIEMPO PRUEBA Nº 3

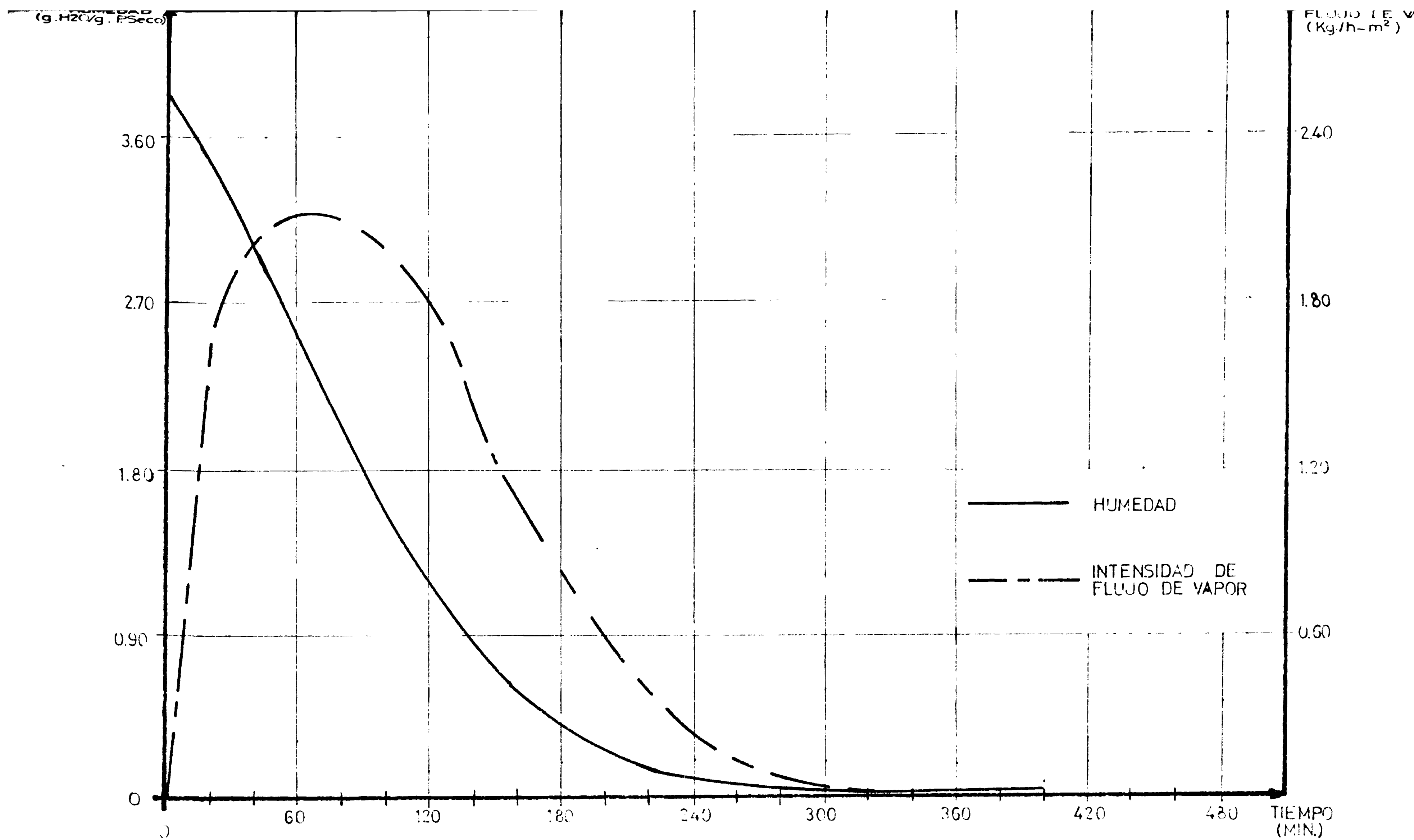


FIG. 6.3.b VARIACION DE HUMEDAD E INTENSIDAD DE FLUJO EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 3

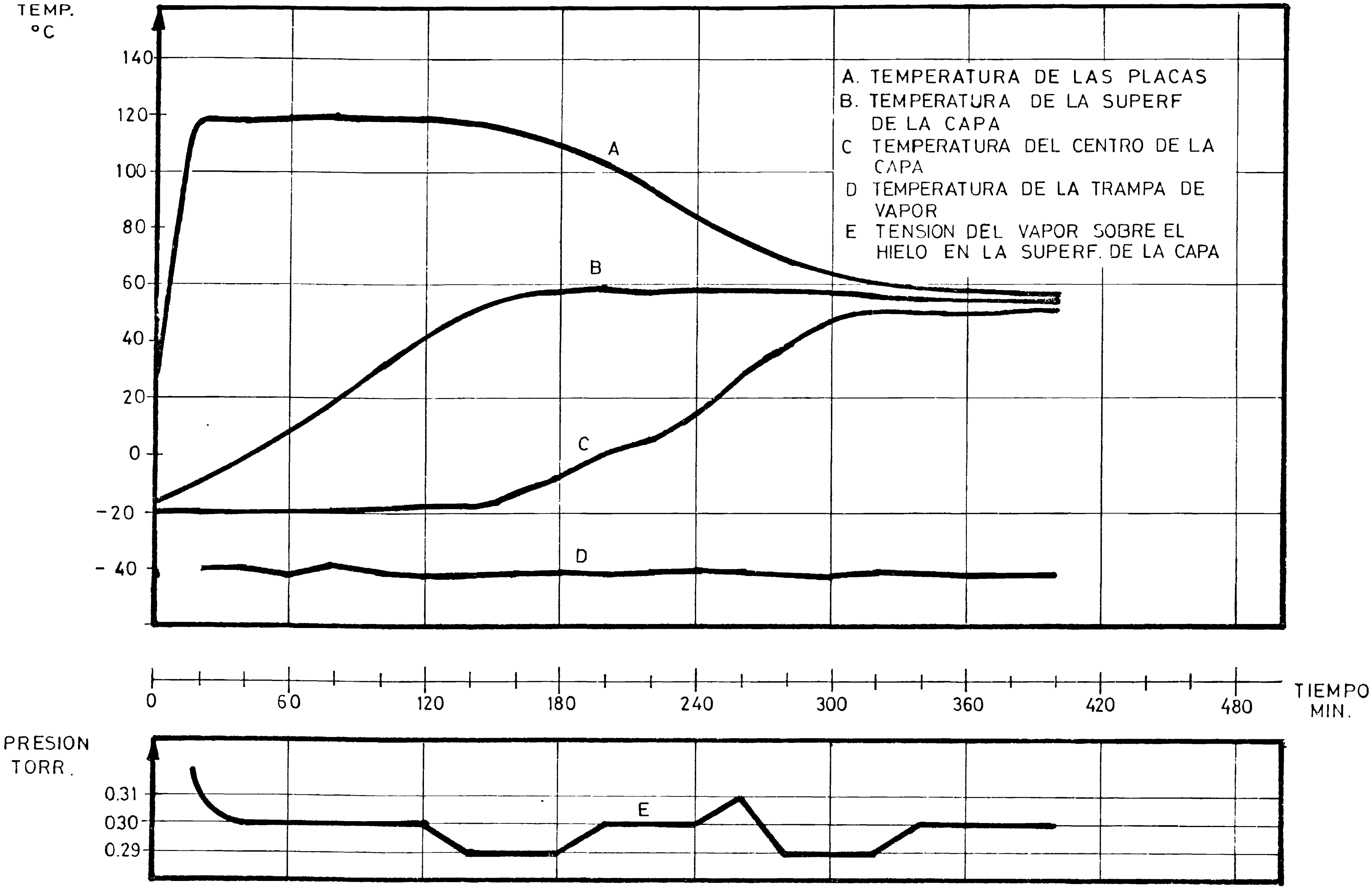


FIG. 6.4.a PERFILES DE TEMPERATURAS Y PRESION EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 4

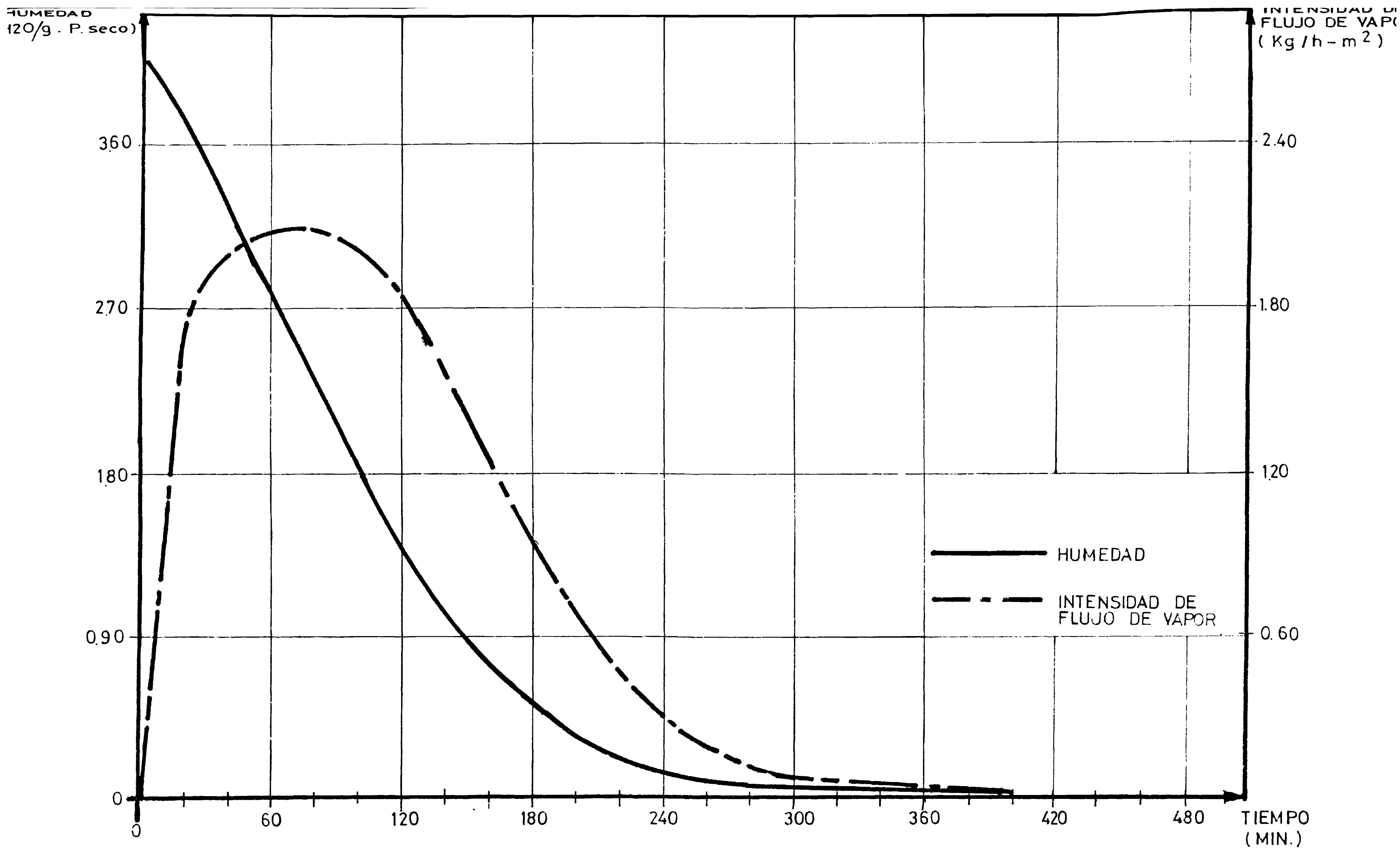


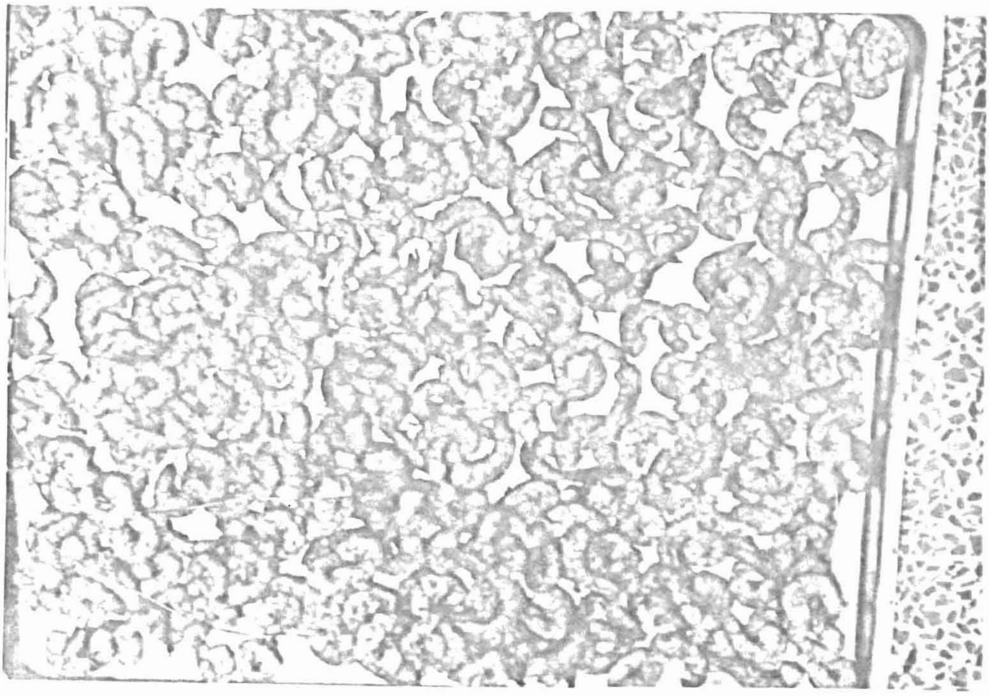
FIG. 6.4.b VARIACION DE HUMEDAD E INTENSIDAD DE FLUJO EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 4

COMENTARIOS GENERALES ACERCA DE LAS CURVAS OBTENIDAS

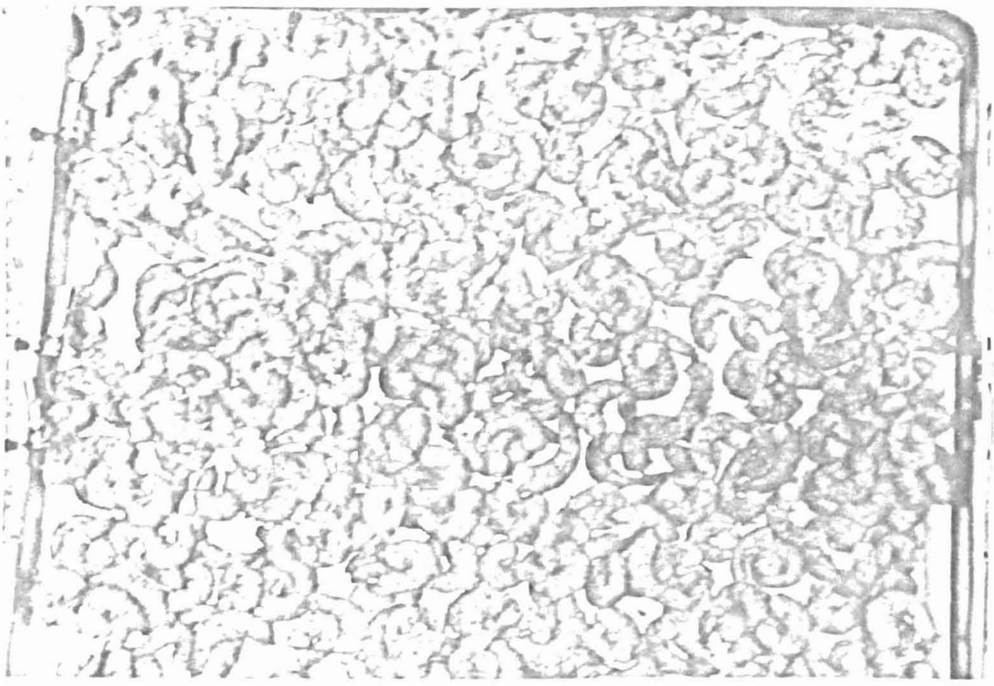
Con los datos obtenidos durante cada una de las pruebas experimentales se graficaron: temperaturas, tensión de vapor, humedad e intensidad del flujo de vapor en función del tiempo, habiéndose obtenido las curvas mostradas en las Figuras 6.1.a, 6.1.b, 6.2.a, 6.2.b, 6.3.a, 6.3.b, 6.4.a y 6.4.b, de las cuales podemos extraer los siguientes comentarios:

6.4.1 Temperatura de la Superficie del Producto

Como se indicó en la sección 5.4, la temperatura máxima admisible (o de desnaturalización) para el camarón fue asumida igual a 60°C, sin embargo debido a las dificultades que se presentaron para controlarla, cada una de las pruebas presentó variaciones comprendidas entre unos 55 y 65°C, habiéndose logrado determinar en la Prueba Nº 3, qué temperaturas mayores a los 60°C para la superficie del producto provocaban trastornos en la calidad del camarón, especialmente en su coloración, tal como se puede apreciar en las fotos 6.3a y 6.3b.



6.3.a.



6.3.b.

FOTO 6.3 VARIACION DE LA COLORACION DEL CAMARON (PRUEBA Nº 3):
a) Antes de la liofilización.
b) Después de la liofilización.

6.4.2 TEMPERATURA DEL CENTRO DEL PRODUCTO

A partir de las curvas experimentales se estableció que toda la capa congelada permanecía a temperatura constante hasta terminar la primera fase de secado o período de sublimación.

Durante las pruebas se trabajó con temperaturas de la capa congelada comprendidas entre -14 y -20°C, habiéndose determinado que al trabajar con temperaturas del orden de los -20°C se produjeron ciclos más cortos de secado (Pruebas 2, 3 y 4), mientras que temperaturas mayores a -15°C alargaron notablemente el ciclo de secado.

6.4.3 TEMPERATURA DEL FONDO DEL PRODUCTO

La temperatura del fondo del producto fue en realidad indicativa de la temperatura de la superficie de las bandejas y en todas las pruebas ésta alcanzó entre 85 y 95°C durante la primera fase de secado, con lo cual se estableció que se producía un importante aporte de calor de las bandejas calentadas por radiación desde las placas de calefacción hacia la capa de camarones. Por esta razón la mayoría de los trabajos de investigación sobre el ciclo de liofilización han determinado que al llegar el frente de sublimación al centro del producto (en nuestro caso, al centro de la capa de camarones) se produce toda la sublimación del hielo; es decir, se pudo asumir que el flujo total de vapor se produciría por partes iguales en los dos frentes de sublimación, así como también el flujo de calor desde la superficie hacia el interior de la capa.

6.4.4 TEMPERATURA DE LAS PLACAS DE CALEFACCION

Es evidente que mientras mayor fuera esta temperatura, mayor sería el calor transmitido al frente de sublimación o interfase y por tanto se obtendría una más rápida sublimación del hielo. Sin embargo, al estar limitada la temperatura de la superficie por la temperatura máxima admisible ($T_M = 60°C$), obligó a variar la temperatura de las placas con el fin de mantener el control de la temperatura de la superficie de la capa de camarones.

Durante las pruebas se constató que la tempera -

tura de las placas podía mantenerse constante durante casi todo el período de sublimación, por esta razón se programó esta temperatura desde el inicio de éstas.

Se trabajó con temperaturas iniciales comprendidas entre 100 y 130°C, habiéndose determinado que una temperatura inicial (para el período de sublimación) de 120°C permitía controlar adecuadamente la temperatura de la superficie de la capa (Prueba Nº 4). Temperaturas más altas hacían difícil este control, tal como en el caso de la Prueba Nº 3, en que se trabajó con una temperatura de 130°C. Por el contrario temperaturas menores a los 120°C facilitaban el control de la temperatura de la superficie pero alargaban el ciclo de secado.

6.4.5 TEMPERATURA DE LA TRAMPA DE VAPOR

Es necesario indicar que por las características del liofilizador no se podía influir sobre la temperatura de la trampa de vapor, ya que ésta era función dependiente de las características propias del equipo de refrigeración. En nuestro caso, el evaporador del equipo de refrigeración (o trampa de vapor del liofilizador), trabajaba a temperaturas del orden de -45°C.

Fue importante determinar la mínima tensión del vapor sobre la superficie de la capa de camarones a la que se podía trabajar, la misma que dependía de la temperatura a la que se encontraba la trampa de vapor. Para ésto, si se considera que la más alta temperatura de la trampa fue de -38°C, la tensión del vapor sobre la superficie de la trampa (P_T) a esta temperatura, por la ecuación 3.48, sería:

$$\log_{10} P_T = \frac{-2744.807}{-38 + 273} + 10.702$$

$$P_T = 0.11 \text{ torr.}$$

Es decir, la presión en la cámara de secado no podía ser menor a este valor en ningún momento del ciclo, ya que de lo contrario no se produciría la condensación del vapor de agua, producto de la sublimación del hielo de la capa congelada o de la desorción.

6.4.6 TENSION DEL VAPOR DE AGUA SOBRE EL HIELO

Se había indicado que para obtener la máxima intensidad de flujo de vapor era necesario que la presión en la cámara de secado sea el 50% de la tensión del vapor de agua sobre el hielo (P_f), tal como se explicó en la sección 3.5.1.

Usando la ecuación 3.48 y considerando que la temperatura de la capa congelada (T_f) permanecía casi constante durante el período de sublimación se calcularon los valores de P_f con los que se trabajó en cada una de las pruebas reportadas.

	T_f (°C)	P_f (torr.)	50% P_f (torr.)
Prueba Nº 1	- 14	1.27	0.64
Prueba Nº 2	- 20	0.71	0.36
Prueba Nº 3	- 19	0.79	0.39
Prueba Nº 4	- 20	0.71	0.36

De acuerdo con estos valores, una presión en la cámara de secado de 0.36 torr. o menos era suficiente para mantener máximas intensidades de flujo de vapor, si se considera solo la influencia de este parámetro en cada una de las pruebas.

6.4.7 HUMEDAD DEL PRODUCTO DURANTE LA LIOFILIZACION

Las curvas de humedad para cada una de las pruebas indican que el mayor porcentaje del agua presente al inicio del ciclo fue eliminada durante la primera fase de secado (o período de sublimación). Para apreciar más claramente estos resultados se calculó el porcentaje de agua que se eliminó durante cada una de las fases de secado usando la siguiente relación:

$$\% \text{ de agua eliminada} = \frac{\Delta W}{WA} \times 100 \qquad \text{Ec. 6.6}$$

donde: ΔW = Pérdida de Peso

WA = Peso del agua eliminada del producto durante el ciclo.

Para la primera fase de secado se tomó el valor de ΔW desde el inicio del ciclo hasta el momento en que la temperatura del centro de la capa fue alrededor de 0°C; es decir, hasta que la capa congelada fue eliminada del producto. Para la segunda fase de secado se calculó el valor de ΔW desde el final de la primera fase de secado hasta la finalización del ciclo.

Tomando en consideración este análisis se dividió cada ciclo de secado en la siguiente forma:

	SUBLIMACION (minutos)	DESORCION (minutos)
Prueba Nº 1	De 0 a 200	De 200 a 500
Prueba Nº 2	De 0 a 240	De 240 a 460
Prueba Nº 3	De 0 a 180	De 180 a 400
Prueba Nº 4	De 0 a 200	De 200 a 400

A continuación se indican los porcentajes de agua que se eliminaron en las dos fases de secado en cada una de las pruebas.

	Agua eliminada del producto	
	Durante la Sublimación %	Durante la Desorción %
Prueba Nº 1	79.61	20.39
Prueba Nº 2	91.09	8.91
Prueba Nº 3	89.68	10.32
Prueba Nº 4	93.42	6.58

6.5 DATOS COMPLEMENTARIOS

Adicionalmente a los datos analizados para cada una de las pruebas se controlaron otros parámetros que tienen influencia sobre el ciclo de liofilización. Entre és - tos tenemos:

a) Densidad de Carga.- En cada una de las pruebas las pérdidas de peso durante la cocción y la congelación no eran constantes, por esta razón se produjeron diferencias en la densidad de carga al iniciarse el ciclo de liofilización, tal como se indica a continuación:

	Densidad de Carga Kg/m^2
Prueba Nº 1	7.69
Prueba Nº 2	7.59
Prueba Nº 3	7.07
Prueba Nº 4	7.00

La variación máxima de este parámetro en las pruebas reportadas fue de alrededor del 5%, variación que no influenció significativamente sobre el tiempo total de secado, ya que de acuerdo con el trabajo reportado por Flores, Miró Piñaga y Primo: "Críodesecación de Alimentos Infantiles" (6), la influencia de este parámetro no es importante para variaciones menores al 30%.

b) <u>Humedad Residual</u>.- La humedad residual alcanzada por el camarón al terminar el ciclo de liofilización dependía, entre otros factores, de la temperatura a la que se efectuaba la desorción y del tiempo que tardaba la misma.

Se dió por terminadas las pruebas cuando luego de dos tomas sucesivas de datos (cada 20 min.) no se eliminaba por lo menos 1 gramo de agua de la capa de camarones.

A continuación se muestran los valores obtenidos para la humedad residual en cada una de las pruebas reportadas.

	Humedad Residual %
Prueba Nº 1	2.44
Prueba Nº 2	2.42
Prueba Nº 3	2.87
Prueba Nº 4	2.46

Valores de humedad residual inferiores a éstos habrían alargado notablemente el ciclo de secado, y en vista de que el camarón de exportación no requiere de más de 2 meses para estar en manos del consu -

midor (Manual de la Crianza del Camarón (2)), se consideró que estos valores eran suficientes para conservar el camarón con óptima calidad.

c) Espesor de la Capa.- En vista de la influencia que tiene esta parámetro en la transferencia de calor por conducción (Ecuación 3.11), se escogió las pruebas que tenían similares espesores de la capa para el análisis experimental.

Para el caso de las 4 pruebas reportadas se tuvo un espesor de la capa de camarones de aproximadamente 1.4 cm. en cada una de ellas.

d) Intensidad del Flujo de Vapor.- Un dato importante es el valor de la intensidad máxima alcanzada durante el ciclo de liofilización, el mismo que permitió tener una idea de las ventajas que se lograron con cada uno de los perfiles de temperatura usados en las pruebas. Veamos estos valores:

	Intensidad Máxima $Kg/h.-m^2$
Prueba Nº 1	1.89
Prueba Nº 2	1.88
Prueba Nº 3	2.12
Prueba Nº 4	2.07

De acuerdo con estos datos, es evidente la influencia que tuvo la temperatura de las placas de calefacción sobre la intensidad del flujo de vapor durante el ciclo de liofilización; sin embargo, debe mencionarse que la temperatura de la capa congelada fue otro parámetro que afectó notablemente la intensidad del flujo durante cada una de las pruebas.

e) Rendimiento.- En liofilización se define el rendimiento como: "La cantidad de producto seco (en kilogramos) obtenida por unidad de tiempo (en horas) y de superficie (en metros cuadrados) durante un ciclo".

A continuación se muestran los rendimientos obtenidos en las cuatro pruebas reportadas:

	Rendimiento Kg./h-m^2
Prueba Nº 1	0.177
Prueba Nº 2	0.199
Prueba Nº 3	0.218
Prueba Nº 4	0.211

Para tener una idea más clara de los rendimientos obtenidos, comparemos estos resultados con los obtenidos por Flores, Miró, Piñaga y Primo en su trabajo

"Críodesecación de Alimentos Infantiles (6)". Ellos trabajaron con alimentos a base de frutas, verduras, carne y pescado, con similares condiciones de presión, temperatura y densidad de carga usadas en este estudio, variando sólo la temperatura de las placas, las mismas que las mantenían constantes durante todo el ciclo.

TABLA 6.1

RENDIMIENTO DEL CICLO DE LIOFILIZACION DE ALIMENTOS INFANTILES

Temperaturas de las Placas (°C)	ALIMENTO Y DENSIDAD DE CARGA			
	FRUTA 7.0 Kg/m^2	VERDURAS 5.7 Kg/m^2	CARNE 6.3 Kg/m^2	PESCADO 6.6 Kg/m^2
40	0.228	---	0.077	0.074
60	0.329	0.100	0.114	0.095
80	0.342	0.105	0.138	0.128
100	0.461	0.152	0.187	0.168

FUENTE: Críodesecación de Alimentos Infantiles. Inst. Internacional de Frío. 1974. 74-1224.

Como se ve, los rendimientos obtenidos para el camarón fueron satisfactorios si los comparamos con los obtenidos para alimentos infantiles a base de verduras, carne o pescado (Tabla 6.1). Esto implica la posibilidad de que la producción a nivel industrial de camarón liofilizado en nuestro medio sea una realidad.

5.6 REAJUSTE DE CURVAS

Básicamente en esta sección se seleccionó la prueba experimental en la que se obtuvieron los mejores resultados en lo que respecta a los perfiles de temperatura durante el ciclo de liofilización.

Se había indicado al inicio de este estudio que la liofilización era un costoso proceso de conservación, tanto por los equipos que se usan como por el consumo de energía que se necesita durante el mismo, por esta razón, la obtención de ciclos lo más cortos posible usando la menor cantidad de energía, fue el objetivo principal de este estudio. En base a ésto y considerando el análisis realizado a partir de los resultados que se obtuvieron en cada una de las pruebas se consideró que en la Prueba Nº 4 se logró, entre otras, las siguientes ventajas:

- Un corto ciclo de secado (400 min.)
- Un consumo medio de energía calorífica (temperatura inicial de las Placas: 120°C).

- El mejor control de las temperaturas de la superficie y del centro de la capa de camarones.
- Alta intensidad del flujo de vapor
- Baja humedad residual (2.46%).

Podemos decir entonces que en esta prueba se lograron los principales objetivos de este estudio, razón por la cual se seleccionó las curvas de temperatura obtenidas en esta prueba como las más aconsejadas para liofilizar el camarón tipo: 61-70 U.

6.7 CONSIDERACIONES ACERCA DEL CICLO EXPERIMENTAL DE LA LIOFILIZACION DEL CAMARON

Las pruebas realizadas durante este estudio permitieron formular algunas consideraciones importantes acerca de la liofilización del camarón.

a) Tratamiento.- En lo que respecta a la cocción dada al camarón antes de la liofilización en si, es importante anotar que durante la misma se producía una elevada pérdida de peso (alrededor del 20%), constituyendo gran parte de esta pérdida al desprendimiento de carne del camarón. En la parte final de este estudio se dan algunas recomendaciones al respecto.

b) <u>Temperatura Inicial</u>.- Fue indispensable tener una temperatura de congelación del camarón no mayor de $-18°C$ para obtener altas intensidades de flujo de vapor y por tanto cortos ciclos de secado.

c) <u>Temperatura de las Placas</u>.- Elevadas temperaturas de las placas al inicio del ciclo de liofilización (125°C o más) producía la acumulación del calor en la cámara de secado, el mismo que era difícil de disipar, razón por la cual no se podía controlar debidamente la temperatura de la capa de camarones, especialmente la de la superficie.

d) <u>Temperatura de la Superficie</u>.- Temperaturas de la capa seca superiores a los 60°C producían notables deterioros en la calidad del camarón liofilizado.

e) <u>Duración del Ciclo</u>.- Ciclos de 400 min. (6.7 horas) para camarón 61-70 U fueron suficientes, con los perfiles de temperaturas obtenidos en la Prueba Nº 4, para obtener un producto liofilizado con una humedad residual inferior al 2.5%, por lo menos a nivel de laboratorio.

CAPITULO VII

ESTUDIO COMPARATIVO TEORICO-EXPERIMENTAL

7.1 DETERMINACION ANALITICA DEL TRABAJO EXPERIMENTAL DESARROLLADO.

El trabajo experimental básicamente consistió en determinar perfiles de temperatura con los que se liofilizó el camarón en el menor tiempo posible y con el menor consumo de energía, manteniéndose más o menos constantes parámetros como: Densidad de Carga, Espesor de la Capa, Presión de la Cámara de Secado, etc., es así como en el capítulo anterior luego de analizar los resultados obtenidos durante cada una de las pruebas experimentales, se consideró que la prueba Nº 4 satisfacía las condiciones básicas para tener un eficiente ciclo de liofilización, por esta razón y por lo tedioso que resultaría realizar cálculos similares para todas las pruebas, se usaron los datos y resultados experimentales de la Prueba Nº 4 para los cálculos teóricos que se efectuaron en este capítulo.

Primeramente debe recordarse que por las características propias del equipo se asumió que la transferencia de calor desde las placas hasta la capa de camarones se produce por radiación (Sección 4.1.2). Asi mismo se pudo constatar que la temperatura de la superficie de la capa tardó entre 180 y 200 min. en alcanzar su valor mínimo (60°C), por esta razón no se asumió que esta temperatura era alcanzada instantaneámente, tal como lo sugieren algunos trabajos teóricos sobre el proceso de liofilización.

En términos generales las pruebas experimentales indicaron que el ciclo de liofilización del camarón cumplía con las características generales de la mayoría de los ciclos reportados en la información bibliográfica consultada, por lo tanto, las siguientes hipótesis se consideraron valederas:

- Que la temperatura de las placas permanecía constante durante la primera fase de secado.
- Que la temperatura de la capa congelada de camarones permanecía constante hasta eliminar todo el hielo contenido por la misma.
- Que la temperatura máxima admisible para el camarón (60°C) se alcanzó al final del primer período de secado.

- Que esta temperatura fue mantenida constante durante todo el segundo período de secado.
- Que la temperatura de la capa de camarones comenzó a aumentar al final del primer período de secado desde T_f hasta T_M.
- Que se producían dos frentes de sublimación debido al aporte de calor desde las bandejas hacia la capa de camarones por las razones explicadas en el capítulo anterior.

Veamos ahora la variación y cálculo teórico de algunos parámetros importantes del ciclo de liofilización.

7.2 VARIACION DEL FRENTE DE SUBLIMACION O INTERFASE

Para determinar la variación teórica del frente de sublimación se pudo usar las ecuaciones 3.9 y 3.11, las mismas que fueron resultantes del balance de energía en la interfase y en la superficie de la capa de camarones respectivamente. La correlación 3.33 determinada por Dyer y Sunderland (19), también obtenida a partir del balance de energía en la interfase, se pudo usar con este propósito.

Si se analiza la ecuación 3.11 vemos que ésta consideraba el calor emitido por radiación desde las placas de calefacción, el mismo que era transferido al producto en un porcentaje dado por el valor de la emisividad o emitancia total (ε), valor que tendría que ser asumido, tal como se explicó en la sección 5.4. Asi mismo, tanto la ecuación 3.11 como la correlación 3.33 eran función (entre otros parámetros) de la conductividad térmica K, cuyo valor aproximado sería el determinado en el Apéndice de este estudio.

Se pudo también usar la ecuación 3.9 para determinar la posición del frente de sublimación, sin embargo, Lerici y Pallota (16) en su trabajo experimental consiguieron resultados razonables usando el principio de que el espesor de la capa seca era proporcional a la cantidad de agua sublimada del producto, es decir:

$$Z = \frac{\Delta W \times L}{Wi} \qquad \text{Ec. 7.1}$$

Donde: Wi = Peso total del agua eliminada del producto durante la primera fase de secado (período de sublimación).

L = Espesor de la capa de camarones.

En vista que durante el proceso se tuvieron dos frentes de sublimación se consideró que la sublimación del hielo se producía en partes iguales por los dos frentes, por tanto la relación 7.1 tenía que ser escrita en la siguiente forma:

$$Z = \frac{1/2\ \Delta W \times 1/2\,L}{1/2\ Wi} \qquad \text{Ec. 7.2}$$

De donde se tiene:

$$Z = \frac{\Delta W \times L}{2Wi} \qquad \text{Ec. 7.3}$$

A continuación se muestra un ejemplo de la aplicación de esta relación con los datos tomados de la Prueba Nº 4 para t = 20 min.

<u>DATOS</u>

ΔW = 0.212 Kg.

Wi = 2.074 Kg.

L = 1.40 cm.

<u>CALCULO</u>

$$Z = \frac{0.212 \times 1.4}{2 \times 2.074}$$

Z = 0.072 cm.

Los valores de Wi y de L son constantes para todos los valores de Z que se calcularon.

En igual forma se procedió con todos los otros datos de la Prueba Nº 4 y los resultados fueron tabulados en la Tabla 7.1.

A continuación se analizan los resultados obtenidos, debiéndose recordar que el valor de Wi usado para calcular la variación del frente de sublimación fue tomado de acuerdo con los resultados experimentales que se obtuvieron en la Prueba Nº 4 en la que se consideró que la primera fase de secado (o período de sublimación) tuvo un tiempo de duración de aproximadamente 200 min., ya que después de este tiempo se tuvo muy bajos flujos de vapor dando paso a la segunda fase de secado (o período de desorción), tal como se explicó en el capítulo anterior.

Si tomamos en cuenta que el espesor de la capa de camarones fue de aproximadamente 1.4 cm, y que la curva C de la Fig. 6.4a describe la variación de la temperatura del centro de la capa, es decir, a 0.70 cm. de la superficie del producto, podemos darnos cuenta que los resultados descritos en la Tabla 7.1 guardan relación con los resultados experimentales obtenidos en la Prueba Nº 4, asi se puede decir que alrededor de los 160 min, de haberse iniciado el ciclo el frente de sublimación se encontraba a aproximadamente 0.60 cm. de la superficie del producto, de acuerdo con el valor obte-

TABLA 7.1

PRUEBA Nº 4

VARIACION DEL FRENTE DE SUBLIMACION O INTERFASE

TIEMPO min.	T_S °C	ΔW Kg	Z cm.
20	-10	0.212	0.072
40	1	0.472	0.158
60	9	0.748	0.252
80	20	1.017	0.343
100	32	1.274	0.430
120	45	1.523	0.514
140	50	1.711	0.577
160	54	1.858	0.627
180	57	1.981	0.668
200	59	2.074	0.700

NOTA: Los valores de T_S fueron los obtenidos experimentalmente durante la fase de sublimación.

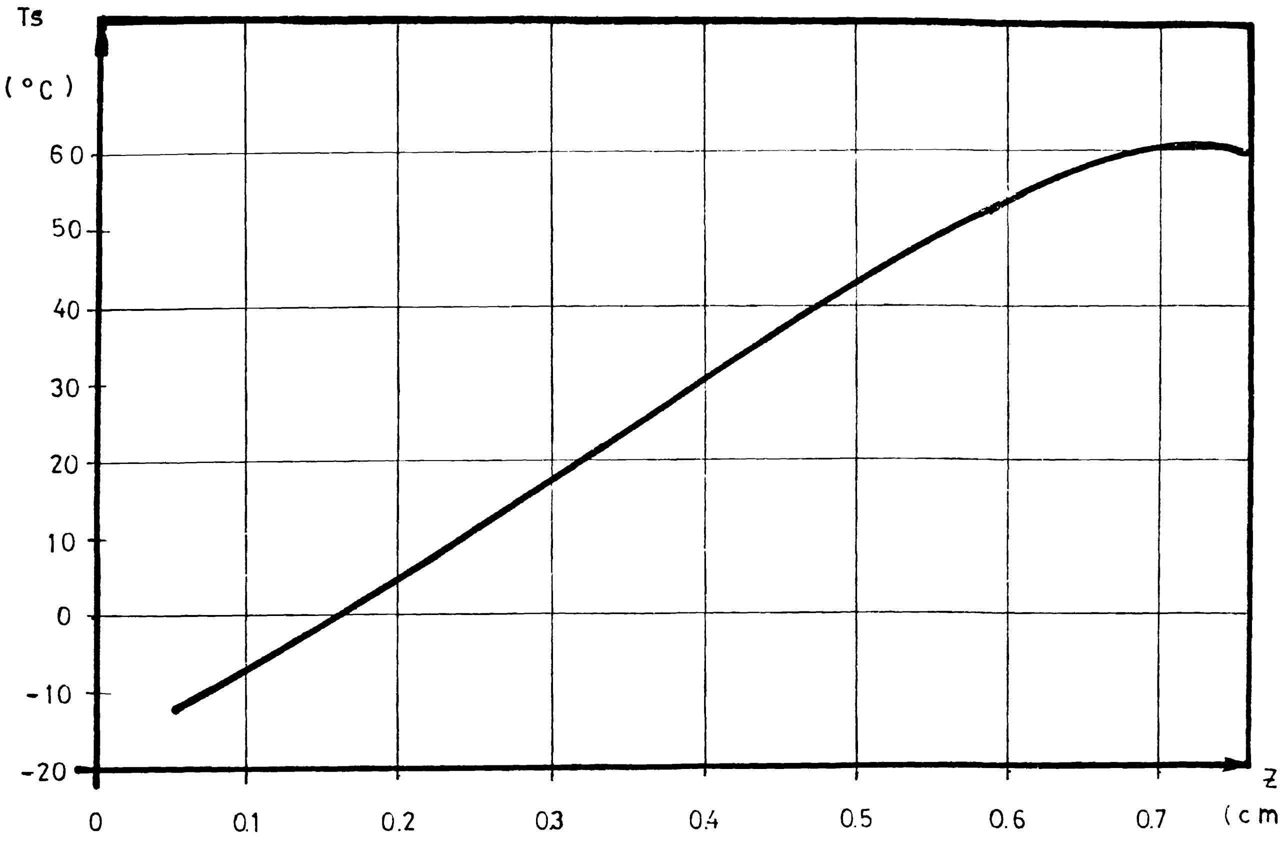


FIG. 7.1 VARIACION TEORICA DEL FRENTE DE SUBLIMACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE LA SUPERFICIE. PRUEBA Nº 4

nido con la relación 7.1, mientras que de acuerdo con la Curva C de la Fig. 6.4a en este mismo tiempo comenzó a aumentar la temperatura del centro del producto, lo que nos indica que el hielo casi desapareció del producto.

Podemos decir entonces que alrededor de los 200 min. se produjo toda la sublimación del hielo, ya que de acuerdo con el valor de Z tabulado en la Tabla 7.1, a los 200 min. de haberse iniciado el ciclo se tuvo: Z = 0.70 cm, es decir, el frente de sublimación llegó al centro del producto, tanto de arriba hacia abajo como de abajo hacia arriba de la capa de camarones, concordando ésto con la elevación brusca de la temperatura del centro del producto luego de los 200 min, de haberse iniciado el ciclo, tal como se observa en la curva C de la Fig. 6.4a.

Analicemos ahora la Fig. 7.1 en la que se muestra la variación de la temperatura de la superficie en función de la posición de la interfase.

Como se puede ver, la temperatura de la superficie alcanzó el valor máximo admisible (60°C) cuando el frente de sublimación estaba aproximadamente a 0.70 cm, de la superficie de la capa de camarones, se puede decir entonces que cuando el frente de sublimación llegó a los 0.70 cm., se tenía el valor de Z_M (Posición del frente de sublimación a la que se alcanzó el valor de la temperatura máxima admisible T_M), valor que fue usado para calcular la variación teórica de la temperatura de la superficie y el tiempo total de secado.

Es importante anotar el hecho de que durante los primeros minutos el frente de sublimación retrocedía más rápidamente que en la parte final de la primera fase de secado debido al alto flujo de vapor que se producía, ésto nos indica la gran dificultad que tenía el flujo de vapor al atravesar la capa seca mientras ésta aumentaba de espesor, asi como también la resistencia a la transferencia de calor por conducción, tal como se explica a continuación:

7.3 VARIACION TEORICA DE LA TEMPERATURA DE LA SUPERFICIE DEL PRODUCTO

Se había indicado en el Capítulo III que la temperatura de la superficie de la capa de camarones variaba durante la primera fase de secado hasta alcanzar la temperatura máxima admisible (60°C).

El comportamiento real de la temperatura de la super -

ficie durante el ciclo ya es conocido y en el caso específico de la prueba Nº 4 este comportamiento tuvo la forma de la Curva B de la Fig. 6.4a. Ahora bien, algunas de las ecuaciones del Capítulo III permiten determinar teóricamente el comportamiento de la temperatura de la superficie a medida que avanza el ciclo, entre éstas tenemos la Ecuación 3.11 a partir de la cual se puede calcular T_S en función del espesor de la capa seca, asumiendo que T_H y T_f permanecen constantes, lo cual, según los resultados experimentales obtenidos, si se cumplía para casi toda la primera fase de secado.

También la distribución lineal de temperatura asumida por Cho y Sunderland (4), Ecuación 3.20, permite determinar la variación teórica de la temperatura de la superficie T_S si en esta hacemos $x = 0$. Como se había indicado, esta distribución de temperatura fue comprobada experimentalmente usando varios productos, tales como: carnes de res, de pavo, etc, habiéndose obtenido resultados satisfactorios.

En nuestro caso, se usó la ecuación 3.20 para determinar la variación teórica de T_S, la misma que era función de la posición del frente de sublimación, por lo que se tomaron los valores obtenidos en la sección anterior. Es importante anotar que esta ecuación consideraba un coeficiente global de transferencia de calor para varias posiciones del frente de sublimación lo que influyó favorablemente en los resultados obtenidos.

Haciendo x = 0 en la distribución lineal de la temperatura en la capa seca recomendada por Cho y Sunderland se tiene:

$$T = T_S = T_f - \beta Z \qquad \text{Ec. 7.4}$$

Se debe recordar que para usar la ecuación 7.4 era necesario conocer el valor de la conductividad térmica; por esta razón se tomó el valor determinado en el Apéndice de este estudio.

Veamos un ejemplo del Cálculo de T_S usando los datos de la Prueba Nº 4 para Z = 0.072 cm. (Tabla 7.1)

<u>DATOS</u>:

T_H = 120°C = 393°K

Tf = -20°C = 253°K

T_M = 60°C = 333°K

ε = 0.74 (Emitancia o Emisividad total)

σ = 4.93×10^{-8} Kcal/h-m^2-°K^4

K = 4.20×10^{-2} Kcal/h-m °K

Z_M = 0.700 cm = 0.700×10^{-2} m.

Z = 0.072 cm = 0.072×10^{-2} m

NOTA: El valor de Z_M fue asumido en función del análisis realizado en la Sección 7.2.

CALCULO:

Usando las ecuaciones: 3.24, 3.23, 3.22, y 3.21 se tiene:

$h_S = 0.74 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times (393^2 + 253^2) \times (393 + 253)$

$h_S = 5.15$ Kcal/h-m -°K

$h_\infty = 4 \times 0.74 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times 393^3$

$h_\infty = 8.86$ Kcal/h-m -°K

$h_M = 0.74 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times (393^2 + 333^2) \times (393 + 333)$

$h_M = 7.03$ Kcal/h-m - °K

$$C_1 = \frac{5.15}{8.86} \times \frac{7.03 - 8.86}{5.15 - 7.03} \times (0.70 \times 10^{-2})$$

$C_1 = 3.96 \times 10^{-3}$ m

$$C_2 = \frac{1}{8.86}$$

$C_2 = 0.113$ h-m^2 -°K/Kcal.

$$C_3 = \frac{0.70 \times 10^{-2}}{8.86} \times \frac{7.03 - 8.86}{5.15 - 7.03}$$

$C_3 = 7.70 \times 10^{-4}$ h-m^3-°K/Kcal

$$h = \frac{0.072 \times 10^{-2} + 3.96 \times 10^{-3}}{0.113 \times (0.072 \times 10^{-2}) + 7.70 \times 10^{-4}}$$

$h = 5.50$ Kcal/h-m^2 °K

$$\beta = \frac{5.50 \times (253 - 393)}{4.20 \times 10^{-2} + 5.50 \times (0.072 \times 10^{-2})}$$

$\beta = -16761.63$ °K/m

$T_S = 253 - (-16761.63) \times (0.072 \times 10^{-2})$

$T_S = 265.07$°K = -8°C

Tanto los valores de h_S, h_∞ y h_M como los valores de C_1, C_2 y C_3 permanecían constantes para cualquier valor de Z ya que a su vez estos datos eran función de otras constantes: T_H, T_f, T_M, Z_M, σ y ε, entonces para todos los valores de Z calculados se tuvo que:

h_S = 5.15 Kcal/h-m^2-°K

h_∞ = 8.86 Kcal/h-m^2-°K

h_M = 7.03 Kcal/h-m^2-°K

C_1 = 3.96 x 10^{-3}m

C_2 = 0.113 h.-m^2-°K/Kcal

C_3 7.70 x 10^{-4} h.-m^3-°K/Kcal

Los resultados obtenidos para los otros valores de Z están tabulados en la Tabla 7.2.

Se compararon estos resultados con los obtenidos experimentalmente en la Prueba Nº 4, para ésto se graficaron juntas las variaciones teórica y experimental de la temperatura de la superficie de la capa de camarones T_S (Fig. 7.2).

La curva teórica tiene gran similitud con la obtenida experimentalmente a partir de los datos tomados durante la prueba, notándose que las mayores diferencias se produjeron entre los 40 y los 100 min, iniciales del

TABLA 7.2

PRUEBA Nº 4

VARIACION TEORICA DE LA TEMPERATURA DE LA SUPERFICIE T_S*

TIEMPO min	Z cm	h Kcal/h-m^2-°K	β °K/m	T_S* °C
20	0.072	5.50	-16761.63	-8
40	0.158	5.85	-15974.77	5
60	0.252	6.15	-14973.80	18
80	0.343	6.39	-13996.34	28
100	0.430	6.58	-13108.84	36
120	0.514	6.74	-12314.58	43
140	0.577	6.85	-11762.36	48
160	0.627	6.93	-11350.35	51
180	0.668	7.01	-10878.01	55
200	0.700	7.03	-10788.87	56

T_S* = Variación Teórica de la Temperatura de la Superficie de la Capa

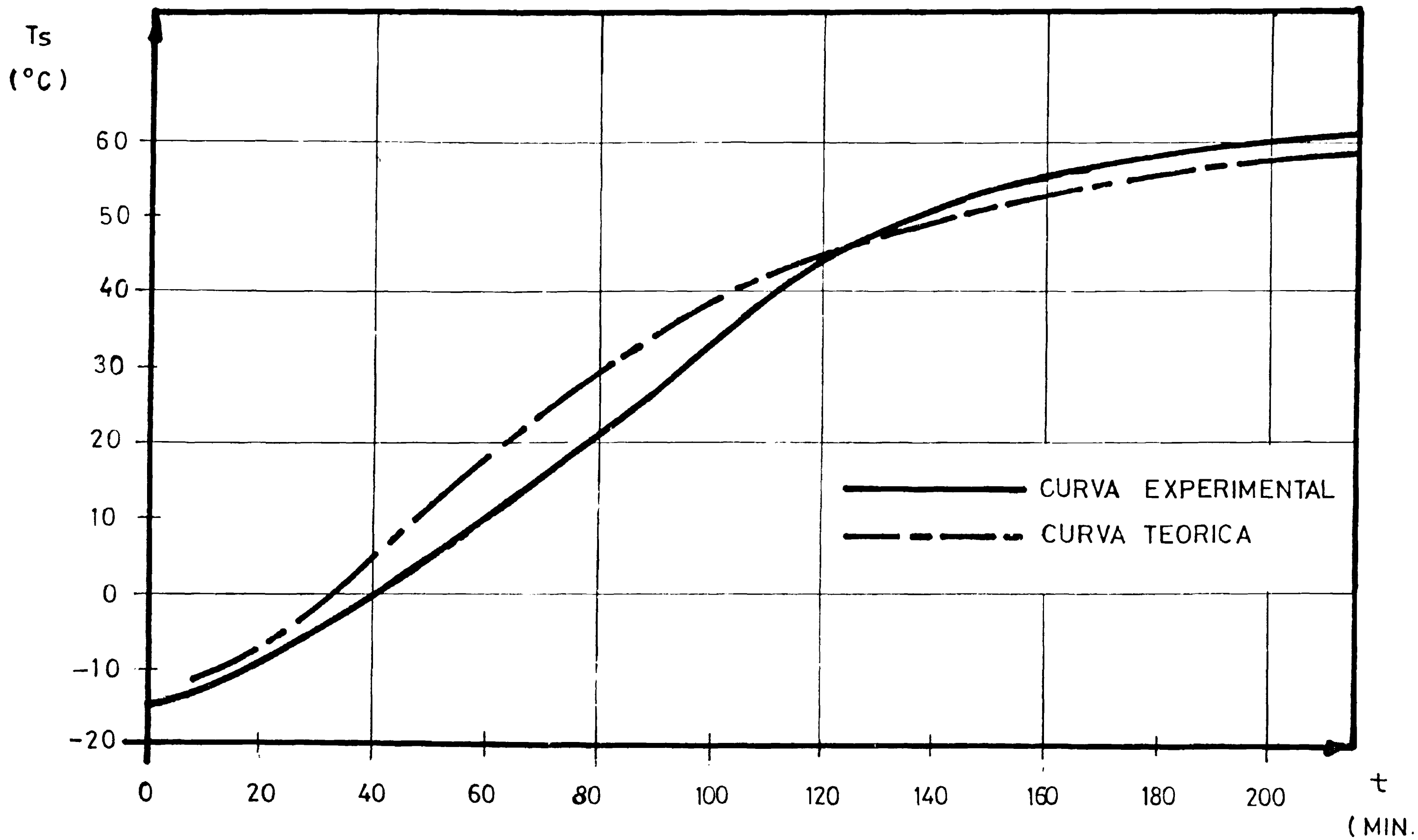


FIG. 7.2 VARIACION TEORICA Y EXPERIMENTAL DE Ts EN FUNCION DEL TIEMPO. PRUEBA Nº 4

ciclo, precisamente en los momentos en que se produjeron altas intensidades de flujo y por tanto una mayor transferencia de calor por conducción a través de la capa seca, lo que de algún modo justificó las diferencias entre los datos experimentales y los valores teóricos determinados por la Ecuación 7.4.

Sin embargo, en lo que se refiere al hecho en si del desarrollo del ciclo durante la primera fase de secado, vemos que tanto la curva teórica como la experimental coinciden en alcanzar la temperatura máxima admisible para el camarón (aproximadamente 60°C) a los 200 min, de haberse iniciado el ciclo, además, la curva teórica indica que luego de los primeros 120 min, la temperatura de la superficie comenzó a aumentar muy lentamente mientras se aproximaba a los 60°C, disminuyendo también el calor por conducción debido a la elevación de la temperatura del centro de la capa de camarones en la que el hielo casi fue eliminado a esta altura del ciclo, tal como lo indican los resultados experimentales obtenidos durante la prueba.

En términos generales se puede decir que la distribución lineal de temperatura asumida por Cho y Sunder - land para la capa seca puede ser usada para el camarón con el objeto de determinar con un aceptable grado de exactitud la variación de la temperatura de la superficie durante la primera fase de secado, con lo cual se reduciría considerablemente el número de pruebas experimentales para obtener perfiles óptimos de temperatura durante el ciclo de liofiliz5ción

7.4 CALCULO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL PRODUCTO

Como se pudo constatar en el Capítulo VI, una vez que se iniciaba la sublimación del hielo de la capa congelada se iniciaba también el descenso del frente de sublimación hacia el interior del camarón provocando la presencia de dos zonas claramente distinguidas las mismas que eran la capa seca y la capa congelada (Ver el Modelo de la Fig. 3.2). Lógicamente la sublimación del hielo producía la elevación de la temperatura de la capa seca de camarones, lo que a su vez producía un diferencial de temperatura desde la superficie de la capa hasta el frente de sublimación dando lugar a la transferencia de calor por conducción a través de la capa seca.

El calor transmitido por conducción en el camarón proporcionaba:

a) La energía necesaria para la sublimación del hielo, y

b) El calor sensible necesario para elevar la temperatura.

Del análisis de las pruebas experimentales y de los resultados obtenidos en la sección anterior quedó demostrado el hecho de que a medida que avanzaba el proceso disminuía la cantidad de agua eliminada del producto debido a la dificultad que tenía el vapor para atravesar la capa seca y a que ésta se volvía cada vez más aislante al calor disminuyendo el valor de la conductividad térmica, tal como se constató al calcular el valor de este parámetro en el apéndice de este estudio.

Ahora bien, para calcular el calor transmitido por conducción a través de la capa seca se consideró la distribución lineal de temperatura asumida por Cho y Sunderland (Ecuación 3.20) y el balance de energía en la interfase dado por la ecuación 3.9, a partir de las cuáles se tuvo que:

$$K \frac{\partial [T_f + \beta (x - Z)]}{\partial x} = \frac{-\lambda \rho H_s}{2} \times \frac{dZ}{dt} \qquad \text{Ec. 7.5}$$

Para el caso de la distribución lineal de temperatura de la capa seca la derivada parcial de esta ecuación puede ser puesta como derivada total, mientras que: $\lambda\rho(dZ/dt)$ sabemos que es la intensidad del flujo de vapor, se puede decir entonces que:

$$K \frac{d[T + \beta(x - z)]}{dx} = - \frac{Jn \times H_S}{2} \qquad \text{Ec. 7.6}$$

de donde se tiene que:

$$K\beta = - \frac{Jn \times H_S}{2} \qquad \text{Ec. 7.7}$$

NOTA: Debe recordarse que en base al análisis experimental se consideró que el flujo de vapor se producía por los dos frentes de sublimación en partes iguales, es decir, para los cálculos se usaron la mitad de los valores de Jn, tal como se indica en las ecuaciones 75, 7.6 y 7.7.

Para los cálculos se usó la ecuación 7.7 y los gradientes de temperatura determinados en la Sección 7.3, así como los valores de conductividad térmica del camarón y del calor de sublimación determinados en el Apéndice de este estudio para la Prueba Nº 4.

Teóricamente el calor transmitido por conducción a través de la capa seca debería haber sido igual al calor de sublimación del hielo durante la primera fase de secado.

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo del calor transmitido por conducción a través de la capa seca y del calor de sublimación con los datos de la Prueba Nº 4 para t = 20 min.

DATOS

$K = 4.2 \times 10^{-2}$ Kcal/h-m-°K

$\beta = -16761.63$ °K/m

$J_n = 1.59$ Kg/h-m^2

$H_s = 660$ Kcal/Kg

CALCULO

$$q_k = K\beta = 4.2 \times 10^{-2} \times (-16761.63)$$

$$q_k = -703.99 \text{ Kcal/h-m}^2$$

$$q_s = \frac{-J_n \times H_s}{2} = -\frac{1.59 \times 660}{2}$$

$$q_s = -524.70 \quad \text{Kcal/h-m}^2$$

En la Tabla 7.3 están tabulados los demás resultados.

Como se puede ver el calor transmitido por conducción q_k hasta el frente de sublimación para cada toma de datos fue aproximado al calor latente de sublimación del hielo q_s durante la mayor parte de la primera fase de secado. Ahora bien, en la parte final de esta fase las diferencias entre q_k y q_s fueron notables como conse -

TABLA 7.3

PRUEBA Nº 4

CALCULO DEL CALOR TRANSMITIDO POR CONDUCCION A TRAVES DE LA CAPA SECA Y DEL CALOR DE SUBLIMACION

t min.	β °K/m	K Kcal/h-m-°K	q_k Kcal/h-m^2	J_n Kg/h-m^2	H_s Kcal/Kg	q_s Kcal/h-m^2
20	-16761,63		704	1.59		525
40	-15974.77		671	1.95		644
60	-14973.80		629	2.07		683
80	-13996.34		588	2.02		667
100	-13108.84	4.2×10^{-2}	551	1.93	660	637
120	-12314.58		517	1.87		617
140	-11762.36		494	1.41		465
160	-11350.35		477	1.10		363
180	-10878.01		457	0.92		304
200	-10788.87		453	0.68		224

NOTA: Los valores de q_k y q_s son sólo de un frente de sublimación, es decir, considerando sólo desde la superficie hasta la mitad de la capa de camarones.

cuencia de la disminución de la intensidad del flujo de vapor al momento de producirse la fusión, lógicamente a partir de ese momento el calor aportador por las placas de calefacción y transmitido por conducción a través de la capa de camarones libre de hielo, proporcionaba las calorías necesarias para eliminar el agua retenida por sorción en los tejidos del camarón y para el aumento de temperatura de la capa (calor sensible) desde la temperatura de congelación T_f hasta la temperatura máxima admisible T_M.

Es importante conocer la cantidad total de calor que se requirió para producir la sublimación del hielo durante la primera fase de secado Q_s. Para ésto si se toma la cantidad total de agua eliminada durante esta fase (Tabla 7.1) y conociendo el calor latente de sublimación del hielo (Tabla 1 del Apéndice), se tiene que:

$$Q_s = \Delta W \times H_s \qquad \text{Ec. 7.8}$$

Donde: ΔW = Cantidad de agua eliminada durante la primera fase de secado.

H_s = Calor latente de sublimación del hielo por unidad de masa.

Aplicando esta ecuación a los datos de la Tabla 7.1 y con el valor de calor latente de sublimación dado por la Tabla 1 del Apéndice, se tiene que:

$$\Delta W = 2.074 \text{ Kg.}$$

$$H_S = 660 \text{ Kcal/Kg}$$

$$Q_S = 2.074 \times 660$$

$$Q_S = 1368.84 \text{ Kcal}$$

Ahora bien, si se calcula el calor total transmitido por conducción a través de la capa seca durante la primera fase de secado Q_k y si el balance de energía en el frente de sublimación (Ec. 7.5) es válido, éste debería ser aproximado al calor total de sublimación Q_S anteriormente calculado.

El calor total transmitido por conducción para cada toma de datos durante la primera fase de secado a partir de los resultados obtenidos en la Tabla 7.3 se calculó con las siguientes relaciones:

$$Q_{kn} = q_{kn} \times A \times t \qquad \text{Ec. 7.9}$$

Donde: Q_{kn} = Calor total transmitido por conducción para el dato n (En:Kcal).

q_{kn} = Rapidez del flujo de calor por conducción

A = Area de la Capa de Camarones

t = tiempo

El valor del calor total transmitido por conducción durante toda la primera fase de secado se calculó con la siguiente relación:

$$Q_K = \sum_{n=1}^{10} A \times t \times q_{kn} \qquad \text{Ec. 7.10}$$

Debe recordarse que los valores de q_k dados en la Tabla 7.3 fueron calculados considerando sólo un frente de sublimación (mitad del espesor de la capa), por tanto, estos valores fueron multiplicados por dos para considerar el calor transmitido desde la superficie y desde el fondo de la capa de camarones. Asi mismo, debe recordarse que el tiempo t para cada toma de datos fue de 20 min., es decir, 0.33 horas.

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de Q_{kn} usando la Ecuación 7.9:

<u>DATOS</u>

Para t = 20 min.

q_{k1} = 704 x 2 = 1408 Kcal/h-m^2

A = 0.4 m^2 (valor constante para todos los cálculos)

t = 0.33 h (valor constante para todos los cálculos)

RESULTADOS

$Q_{k1} = 0.4 \times 0.33 \times 1408$

$Q_{k1} = 187.73$ Kcal

En la Tabla 7.4 están tabulados los otros resultados.

Como se pude ver, el valor del calor total transmitido por conducción durante la primera fase de secado fue bastante aproximado al valor obtenido para el calor total de sublimación, posiblemente la pequeña diferencia (108 Kcal) se debió al calor sensible que no se consideró en el balance de energía por ser muy bajo (Ec. 7.5) y a las pérdidas a través de las paredes laterales de la capa de camarones, ya que en la realidad la transferencia de calor a través de la capa no se produce únicamente en forma perpendicular, sino también transversalmente.

7.5 CALCULO TEORICO DEL CICLO DE LIOFILIZACION DEL CAMARON

Para calcular el tiempo de secado de la primera fase del ciclo de liofilización se usó la distribución de temperatura determinada por Cho y Sunderland (Ec.3.20) en vista de que ésta fue usada tanto para el cálculo teórico de la temperatura de la superficie de la capa de camarones como para calcular el calor transmitido

TABLA 7.4

PRUEBA Nº 4

CALCULO DEL CALOR TOTAL TRANSMITIDO POR CONDUCCION A TRAVES DE LA CAPA SECA DURANTE LA PRIMERA FASE DE SECADO

TIEMPO h	AREA m^2	q_{kn} Kcal/h-m^2	Q_{kn} Kcal
		1408	187.73
		1342	178.93
		1258	167.73
		1176	156.80
0.33	0.40	1102	146.93
		1034	137.86
		988	131.73
		954	127.20
		914	121.86
		906	120.80

Q_k = 1477.57 Kcal.

por conducción a través de la capa seca. A partir de esta distribución se obtuvo la ecuación 3.25 (Sección 3.4 de este estudio) la misma que era válida para la primera fase de secado mientras la temperatura de las placas de calefacción se mantuviera constante.

Es importante anotar que a pesar de que las ecuaciones: 3.18, 3.28, 3.30 y 3.34 permitían determinar el tiempo de secado no fueron consideradas para este cálculo en vista de que las mismas fueron obtenidas asumiendo que el producto a liofilizar alcanzaba rápidamente la temperatura máxima admisible, lo que no ocurrió durante las pruebas experimentales realizadas con el camarón.

Debe recordarse que una vez terminada la primera fase de secado empezaba la segunda fase produciéndose la desorción del agua retenida por sorción en la superficie de la capa de camarones, el tiempo de duración de esta fase era difícil de calcular en vista de que la mayor o menor velocidad de secado durante la desorción era una característica propia de cada producto, sin embargo, el uso de las ecuaciones de transferencia de masa para calcular el tiempo de secado de esta fase o del ciclo total, resultaban más convenientes.

Con estas consideraciones se calculó el tiempo de secado para la primera fase usando la ecuación 3.25 y se calculó el tiempo total de secado con la ecuación 3.45.

Para la primera fase de secado, aplicando la ecuación 3.25 en la Prueba Nº 4, se obtuvo lo siguiente:

<u>DATOS</u>

$\lambda = 0.74$

$\rho = 900$ Kg/m^3 *

$H_S = 660$ $Kcal/Kg$

$T_H = 120\ °C = 393°K$

$T_f = -20\ °C = 253°K$

$K = 4.2 \times 10^{-2}$ $Kcal/h\text{-}m\text{-}°K$

$Z = L/2 = 0.7 \times 10^{-2}$ m

Los valores de las constantes C_1, C_2 y C_3 son los mismos que se usaron en la Sección 7.3, es decir:

$C_1 = 3.96 \times 10^{-3}$ m.

$C_2 = 0.113$ $h\text{-}m^2\text{-}°K/Kcal$

$C_3 = 7.70 \times 10^{-4}$ $h\text{-}m^3\text{-}°K/Kcal$

* Valor aproximado de la densidad del hielo a 1.00 torr. de presión, dato tomado de la Referencia 4.

CALCULO

$$t = \frac{\lambda \rho H_S}{T_H - T_f}\left[\frac{Z^2}{2K} + C_2 Z + (C_3 - C_1 C_2)\ln\left/\frac{Z + C_1}{C_1}\right/\right]$$

$$t = \frac{0.74 \times 900 \times 660}{393 - 253}\left[\frac{(0.7 \times 10^{-2})^2}{2 \times (4.2 \times 10^{-2})} + 0.113 \times (0.7 \times 10^{-2})\right.$$

$$\left. + (7.7 \times 10^{-4} - 3.96 \times 10^{-3} \times 0.113)\ln\left/\frac{0.7 \times 10^{-2} + 3.96 \times 10^{-3}}{3.96 \times 10^{-3}}\right/\right]$$

$t = 4.1$ h = 246 min.

De acuerdo con esta ecuación se necesitaban de 246 min. para la primera fase de secado, es decir, para que se produjera la sublimación del hielo de la capa de camarones, valor que tenía una considerable diferencia con respecto al obtenido experimentalmente (200 min.); sin embargo, debe recordarse que la separación de las fases de sublimación y desorción se hicieron de acuerdo a los resultados experimentales obtnidos, sin considerar la posibilidad de que a pesar de tener una elevada temperaturua en el centro del producto 0°C) pudieran haber otras zonas de la capa en las que aún no se hubiera producido la total sublimación del hielo.

Para calcular el tiempo total de secado se consideró apropiado el uso de la Ecuación 3.45, la misma que se consideraba la cantidad total de agua eliminada durante el ciclo.

Con los datos de la Prueba Nº 4 se obtuvo el siguiente resultado:

DATOS

$L = 1.4 \times 10^{-2} m.$

$\lambda = 0.74$

$F = 4.5 \times 10^{-6}$ Kg/m-s-torr.

$A = 0.4\ m^2$

$W_P = 2.798$ Kg.

$W_L = 0.578$ Kg.

$P_S = 0.30$ torr.

$P_f = 0.71$ torr. (valor obtenido con la Ec. 3.48)

CALCULO

$$t = \frac{L\lambda (W_P - W_L)}{FA\ (P_f - P_S)}$$

$$t = \frac{1.4 \times 10^{2} \times 0.74\ (2.798 - 0.578)}{4.5 \times 10^{-6} \times 0.40\ (0.71 - 0.30)}$$

$$t = 31164.23\ s = 519\ min.$$

De acuerdo con esta ecuación, ciclos de 500 min, eran necesarios para producir la liofilización del camarón con las condiciones de temperatura, espesor de la capa, presión de la cámara, humedad inicial, etc., dadas en la Prueba Nº 4, para obtener un producto con una humedad residual menor al 2.5%.

Como se puede ver, el tiempo total de secado calculado con la ecuación 3.45, fue diferente en 100 min. (un 20%) con el tiempo real obtenido experimentalmente en la Prueba Nº 4, diferencia que se mantuvo más o menos constantes en todas las pruebas.

7.6 CALCULO DEL CALOR APORTADO POR LAS PLACAS DE CALEFACCION

Como se indicó en la sección 4.1.2 el equipo de calefacción del liofilizador consumía aproximadamente 3.6 Kw. a la temperatura máxima de trabajo de las placas (150°C). Ahora, bien en las pruebas experimentales se trabajó con varias temperaturas de las placas, habiéndose considerado necesario el cálculo del calor aportado por éstas en vista de que el consumo de energía eléctrica para la calefacción representaba un alto porcentaje de la energía total consumida por la planta piloto durante un ciclo de liofilización.

La planta piloto consumía 7.3 Kw. trabajando con la máxima temperatura de las placas, si se considera que los equipos de refrigeración y vacío tenían un consumo más o menos estable de energía eléctrica en vista de que las ondiciones de trabajo de estos equipos no variaban durante el ciclo, puede decirse entonces que la variación del consumo de energía eléctrica durante las pruebas se debió casi en su totalidad a la variación de las temperaturas de trabajo de las placas de calefacción, por tanto, la planta piloto hubiese consumido 7.3 Kw. si el equipo de calefacción trabajaba a 150°C,(temperatura máxima), es decir, de los 7.3 Kw, consumidos por toda la planta 3.6 Kw consumía el equipo de calefacción, mientras que la energía eléctrica restante (3.7 Kw) era consumida por los otros equipos.

Ahora bien, el poder de emisión por radiación desde un cuerpo gris* a una determinada temperatura está dado por la siguiente ecuación:

$$Eg = \sigma \varepsilon g \, T^4 \qquad \text{Ec. 7.11}$$

Donde: Eg = Poder de emisión del cuerpo gris

εg = Emisividad del cuerpo gris

σ = Constante de Stefan-Boltzman

T = Temperatura absoluta del Cuerpo Gris

Veamos entonces el cálculo del poder calorífico de las placas considerando que éstas hubiesen sido mantenidas

---

* Se llama así a un cuerpo a una temperatura dada cuya razón del poder de emisión monocromático al poder de emisión monocromático del cuerpo negro a la misma longitud de onda es constante sobre el espectro total de longitudes de onda.

a 150°C.

DATOS

T_H = 150°C = 423°K

σ = 4.93×10^{-8} Kcal/h-m² -°K⁴

εg = 0.85 (Emisividad del Acero inoxidable 18-8).

NOTA: Las placas de calefacción eran de acero inoxidable especial con un alto valor de emisividad (acero inoxidable 18-8) ε_1 = 0.85, Tabla 5.1 del Libro "Principios de Transferencia de Calor", por Frank Kreith.

CALCULO

$$Eg = 0.85 \times (493 \times 10^{-8}) \times (423)^4$$

$$Eg = 1341.61 \text{ Kcal/h-m}^2$$

El área total de emisión de las 5 placas, teniendo en cuenta que cada placa tiene dos superficies emisoras de 400 mm x 500 mm, cada una, era:

$$A = 5\ [2 \times (0.400 \times 0.500)]$$

$$A = 2 \text{ m}^2.$$

De donde se tiene que:

$$E'g = Eg \times A \qquad \text{Ec. 7.12}$$

Donde: E'g = Poder de Emisión de las Placas por unidad de tiempo

Eg' = 1341.61 x 2

Eg' = 2683.23 Kcal/h

Eg' = 3.12 Kw.*

Conociendo que el equipo de calefacción consumía 3.6 Kw cuando las placas eran mantenidas a 150°C, la eficiencia era de:

$$\text{Efic.} = \frac{3.12}{3.60} \times 100 = 87\%$$

Con este valor de la eficiencia se pudo determinar el consumo eléctrico para otras temperaturas de las placas.

Para el caso de la Prueba Nº 4 la temperatura de las placas durante la primera fase de secado fue mantenida a 120°C, por tanto el consumo eleéctrico fue el siguiente:

$$Eg' = 2 \times 0.85 \times (4.93 \times 10^{-8})(393)^4$$

Eg' = 1999.25 Kcal/h

Eg' = 2.33 Kw

$$\text{Consumo} = \frac{2.33}{0.87}$$

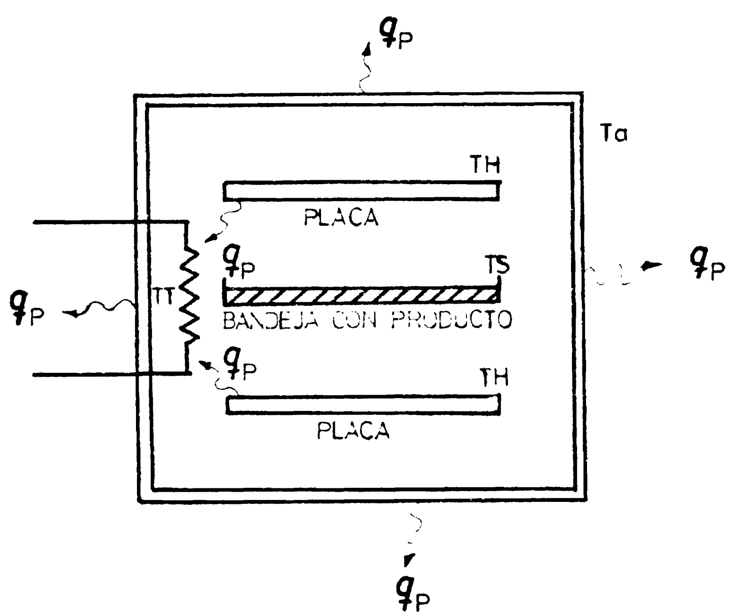
---

* 1 Kcal/h = 1.163 x 10^{-3}Kw.

Consumo = 2.67 Kw.

Consumo = 2297.86 Kcal/h

Analicemos ahora lo que ocurría con esta energía dentro de la cámara de secado para lo cual usamos el esquema de la Fig. 7.3.



Ta = TEMPERATURA AMBIENTAL.

qP = PERDIDAS DE CALOR.

TT = TEMPERATURA DE LA TRAMPA DE VAPOR.

FIG. 7.3 PERDIDAS DE CALOR EN LA CAMARA DE SECADO.

Las placas entregaban energía o calor por radiación en todas direcciones, una parte de ésta era entregada a la capa de camarones mientras que la restante se perdía a través del calor transferido por conducción y convección entre las paredes y el medio ambiente, por el calentamiento de las bandejas, etc. Puede decirse entonces que el calor aprovechado por la capa de camarones, ya sea durante la sublimación o la desorción, estaba dado por la transferencia de calor por radiación neta entre las placas y la capa de camarones.

Ahora bien, la transferencia de calor neta por radiación desde las placas hasta la capa de camarones está dada por la Ecuación 3.2 (Capítulo III):

$$q_R = \varepsilon\sigma(T_H{}^4 - T_S{}^4)$$

Donde el valor de ε es conocida como emisividad, emisividad total o emitancia total, asi mismo, debe recordarse que en radiación interviene también el factor de forma geométrico F'. Para el caso de dos placas planas paralelas el valor de $\varepsilon'F'$ está dado por:

$$\varepsilon = \varepsilon'F' = \frac{1}{1/\varepsilon_1 + 1/\varepsilon_2 - 1} \times F' \qquad \text{Ec. 7.13}$$

Donde: ε_1 y ε_2 son las emisividades de las Placas 1 y 2 respectivamente.

F'= FACTOR DE FORMA

NOTA: El factor de forma para el caso de dos placas planas paralelas es igual a 1 (Principios de Transferencia de Calor, Frank Kreith, Tabla 5.2),

En nuestro caso no se logró encontrar en la información bibliográfica consultada el valor de ε para el caso en que se liofiliza camarón, por esta razón se tomó el valor de la emisividad total determinada por Mc. Culloch y Sunderland cuando liofilizaron carne de res usando como fuente de calefacción placas de acero inoxidable (Tabla 5.4).

En lo que respecta a la temperatura de la superficie de la capa de camarones, en vista de que ésta variaba desde el inicio del ciclo hasta alcanzar la temperatura máxima admisible se tomó un valor promedio de ésta para calcular el calor neto transferido por radiación, es decir:

$$q_R = \varepsilon\sigma(T_H{}^4 - \overline{T}_S{}^4)$$

Donde: $\overline{T}_S$ = Temperatura promedio de la Superficie de la capa.

$$\overline{T}_S = \frac{T_{máxima} + T_{mínima}}{2}$$

$$\overline{T}_S = \frac{60 + (-15)}{2}$$

$$\overline{T}_S = 37.5°C$$

A continuación se calcula el valor de q_R

DATOS

$\varepsilon = 0.74$ (Tabla 5.4)

$\sigma = 4.93 \times 10^{-8}$ Kcal/h-m^2-°K^4

$T_H = 120°C = 393°K$

$\overline{T}_S = 37.5°C = 310.5°K$

CALCULO

$q_R = 0.74 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times (393^4 - 310.5^4)$

$q_R = 531.16$ Kcal/h-m^2

Como en la Prueba Nº 4 se trabajó con dos bandejas, las mismas que recibían radiación tanto por la superficie como por la parte inferior, el área total de transferencia de las dos capas de 400 min x 500 min, cada una, era:

$A = 4 \times (0.4 \times 0.5)$

$A = 0.80$ m^2

Por tanto, el calor neto transferido por radiación por unidad de tiempo era:

$Q_R = A \times q_R$ Ec. 7.14

$Q_R = 0.8 \times 531.16$

$Q_R = 424.93$ Kcal/h

Este es el calor neto promedio transferido por radiación desde las placas hacia el producto durante la primera fase de secado.

Con este valor y conociendo la radiación emitida por las placas a 120°C se calcularon las pérdidas del calor aportado por las placas durante la primera fase de secado.

$$\text{Pérdidas} = Eg' - Q_R \qquad \text{Ec. 7.15}$$

$$\text{Pérdidas} = 2297.86 - 424.93$$

$$\text{Pérdidas} = 1872.93 \text{ Kcal/h}$$

Puede decirse entonces que el procentaje del calor emitido por las placas por radiación aprovechado para la sublimación del hielo de la capa de camarones, fue del orden del 20%, tal como se demuestra a continuación:

$$\text{\% de calor aprovechado} = \frac{Q_R}{E'g} \times 100 \qquad \text{Ec. 7.16}$$

$$\text{\% de calor aprovechado} = \frac{424.93}{2297.86} \times 100$$

$$\text{\% de calor aprovechado} = 18.5\%$$

Al finalizar la primera fase de secado, la temperatura de las placas fue disminuida gradualmente durante unos 80 min. hasta alcanzar aproximadamente unos 60°C. (Curva A de la Fig. 6.4a), temperatura que fue mantenida, más o menos constante hasta finalizar el ciclo.

Para calcular el consumo de energía eléctrica de las placas de calefacción durante este período se tomó un valor promedio de la temperatura de éstas entre los 120°C y los 60°C, es decir:

$$\overline{T}_H = 1/2\ (120 + 60) = 90°C$$

Usando las ecuaciones 7.11 y 7.12 se tiene que:

DATOS

$\overline{T}_H = 90°C = 363°K$

$\sigma = 4.93 \times 10^{-8}$ Kcal/h-m^2-°K^4

$\varepsilon g = 0.85$

$A = 2\ m^2$

CALCULO

$Eg = 0.85 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times (363)^4$

$Eg = 727.60$ Kcal/h-m^2

$Eg' = 2 \times 727.60$

$Eg' = 1455.20$ Kcal/h = 1.69 Kw.

El consumo de energía eléctrica para la calefacción fue entonces de:

$$\text{Consumo} = \frac{1.69}{0.87}$$

Donde 0.87 es la eficiencia del equipo de calefacción

Consumo = 1.94 Kw.

Finalmente, cuando las placas alcanzaron los 60°C, la capa de camarones también estaba a unos 60°C, puede decirse entonces que la transferencia de calor neta por radiación entre las placas y la capa de camarones era igual a cero (Ec. 3.2), ya que el calor emitido desde las placas hacia la placa de camarones era aproximadamente igual al calor emitido desde la superficie de la capa de camarones hacia las placas en vista de que se alcanzó la temperatura de equilibrio, sin embargo, las placas suministraban el calor debido a las pérdidas que se producían, tal como se explicó anteriormente.

El consumo de energía eléctrica suministrado a las placas a 60°C era, según las ecuaciones 7.11 y 7.12:

$$Eg = 0.85 \times (4.93 \times 10^{-8}) \times (333)^4$$

$$Eg = 515.28 \text{ Kcal/h-m}^2$$

$$Eg' = 2 \times 515.28$$

Eg' = 1030.56 Kcal/h = 1.20 Kw

$$\text{Consumo} = \frac{1.20}{0.87}$$

Consumo = 1.37 Kw.

En resumen, puede decirse que para la Prueba Nº 4 el consumo de energía eléctrica, sólo para la calefacción, fue el siguiente:

De 0 a 3.33 horas	$\longrightarrow$ 2.67 Kw	$\longrightarrow$ 8.90	Kw.-hora
De 3.33 a 4.67 horas	$\longrightarrow$ 1.94 Kw	$\longrightarrow$ 2.60	Kw.-hora
De 4.67 a 6.67 horas	$\longrightarrow$ 1.37 Kw	$\longrightarrow$ 2.74	Kw.-hora
TOTAL		14.24	Kw.-hora

Si a estos valores se agrega el consumo fijo debido a los otros equipos (para los que se asumió que las condiciones de trabajo no variaban) durante todo el ciclo se tiene que:

De 0 a 6.67 horas 3.70 Kw 24.68 Kw.-hora

Consumo total = 14.24 + 24.68 = 38.92 Kw.-hora

Es decir, el consumo de energía eléctrica para la calefacción constituyó cerca del 40% del consumo total de la planta piloto durante todo el ciclo de liofilización.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos durante las pruebas experimentales del presente trabajo de investigación han demostrado las grandes posibilidades que se presentan para la liofilización del camarón en nuestro medio. Veamos a continuación algunas importantes conclusiones a las que se ha podido llegar luego de analizar estos resultados:

1.- Temperaturas entre 100 y 130°C fueron usadas para las placas de calefacción durante las pruebas experimentales, habiéndose logrado un mejor control sobre la temperatura de la capa de camarones, así como ciclos más cortos de secado, con una temperatura de las placas de 120°C, temperaturas mayores a ésta hacían difícil el control de la temperatura de la superficie de la capa de camarones, produciéndose a veces el deterioro del producto tratado.

2.- De acuerdo a la información bibliográfica consultada, temperaturas entre -15 y -30°C son recomendadas para obtener cortos ciclos de secado, en nuestro caso se obtuvo mejores resultados experimentales cuando la temperatura de congelación del camarón fue de -20°C, temperatura mínima que se logró con la cámara indus - trial de congelación. Debe recordarse que la myor diferencia entre las temperaturas de la superficie de la capa de camarones y del frente de sublimación (T_s - T_f), permitieron obtener ciclos de secado más cortos en vista de que la mayor transferencia de calor por conducción permitió entregar a la interfase más energía para la sublimación del hielo. Mientras menor fue la temperatura de congelación del camarón a liofilizar, mayores velocidades de secado fueron obtenidas y obviamente ciclos más cortos de secado fueron necesarios para liofilizar el camarón (Pruebas 3 y 4).

3.- Como se adivirtió en el Capítulo VI, una presión en la cámara de secado del orden de los 0.30 torr. fue suficiente para mantener las más altas intensidades de flujo de vapor en todas las pruebas ya que la menor temperatura de la capa de camarones fue de -20°C, temperatura a la que le corresponde una tensión del vapor sobre el hielo de aproximadamente 0.80 torr., es decir, me - nores presiones en la cámara de secado de 0.30 torr. no hubiesen influido considerablemente en las velocidades de secado, tal como se explicó en la sección 6.4.6.

4.- La humedad del camarón al iniciarse el ciclo de liofilización fluctuó entre el 78 y el 82% en cada una de las pruebas, debiendo indicar que entre el 85 y el 90% de la humedad inicial del camarón fue eliminada durante el período de sublimación, mientras que apenas entre el 10 y el 15% fue eliminada durante la desorción, lográndose finalmente humedades menores al 2.5%. luego de ciclos de 400 a 540 min. (6 h. 40 min. a 9 h.). El mayor o menor aprovechamiento del período de sublimación estuvo dado en buena parte por la temperatura de la capa congelada, mientras menor era ésta, mayor humedad fue eliminada durante esta fase, permitiendo ésto acortar los períodos de desorción.

5.- Tamaños grandes de camarón alargaron notablemente el ciclo de secado, razón por la cual se analizó sólo las pruebas en las que se mantuvo un mismo tamaño de camarón debido a la influencia de este parámetro sobre la densidad de carga ya que el principal objetivo de este estudio fue el de determinar perfiles de temperatura con los que se logren cortos ciclos de secado, habiéndose tratado de mantener constantes la mayoría de los parámetros que podían influenciar sobre la duración de los ciclos.

6.- El uso de ecuaciones básicas de transferencia de calor, tanto por conducción como por radiación, fueron suficientes para lograr una comprobación aproximada del proceso de liofilización, especialmente durante la primera fase de secado. Asi mismo, la determinación aproximada del valor de la conductividad térmica usando estas ecuaciones, fue de mucha utilidad para el cálculo de otros parámetros durante el desarrollo del proceso.

Las ecuaciones de transferencia de masa desafortunadamente requerían el conocer el valor de parámetros como el coeficiente de difusión, la permeabilidad, etc., parámetros cuyos valores son difíciles de calcular si no se dispone del equipo apropiado; sin embargo, el uso de estas ecuaciones asumiendo valores de la permeabilidad encontrados en la documentación bibliográfica consultada, permitieron calcular con bastante aproximación el tiempo total de secado.

Asi mismo, es importante destacar la validez del estudio teórico de Cho y Sunderland (4), en lo que se refiere a los cálculos teóricos de esta tesis, en vista de la gran aproximación entre los resultados teóricos y experimentales que se obtuvieron.

7.- Las pérdidas de calor emitido por radiación desde las placas de calefacción fueron del orden del 80% durante la primera fase de secado, aumentando las mismas mientras el ciclo avanzaba, ésto nos da una idea del alto costo de operación del proceso de liofilización; sin embargo, la alta calidad del producto tratado justifica el uso de este nuevo proceso de conservación.

8.- En lo que se refiere a la preparación del camarón, debe indicarse que siguiendo las recomendaciones dadas para liofilizar crustáceos (Sharma y Seltzer (26)), el camarón fue sometido a cocción inicialmente durante 10 min, en una solución salina al 3% y a una temperatura entre 60 y 80°C, condiciones bajo las cuales se producía el desprendimiento de excesiva cantidad de carne, por esta razón para algunas pruebas se redujo el tiempo de cocción a 5 min. reduciéndose las pérdidas por desprendimiento de carne sin que se haya afectado la textura del camarón liofilizado.

9.- Finalmente, como un comentario general, se constató que por cada milímetro que se aumentaba al espesor de la capa congelada de camarones, manteniéndose constantes parámetros como presión y temperatura, se producía un aumento de aproximadamente el 10% en el tiempo de duración del primer período de secado y del 7% con respecto al tiempo total de secado, asi mismo se constató que por cada 10°C de disminución de la diferencia entre las temperaturas de las placas de calefacción y de la capa congelada (T_H - T_f), manteniendo igualmente constantes otros parámetros, se producía un aumeno de aproximadamente 7.5% en el tiempo de duración del primer período de secado.

En las primeras páginas de esta tesis se indicaron las grandes ventajas que presenta el proceso de liofilización en lo que respecta a la calidad de los productos tratados, ya sean éstos para uso médico, veterinario o alimenticio. Asi mismo, se puntualizó el hecho de que esta técnica de conservación todavía no está plenamente difundida debido a algunos factores (alto costo de la instalación de los equipos, alto costo de operación, etc.). Ahora bien, en el área alimenticia unos productos presentan mayores ventajas que otros al ser sometidos a este proceso, asi tenemos por ejemplo que para liofilizar una capa de carne de res de 1 pulgada (2.54 cm) de espesor, según Cho y Sunderland (4), se requieren de ciclos de alrededor de 24 horas, mientras que ciclos de 9 horas son necesarios para liofilizar jugo de naranja en capas congeladas de 1 cm. de espesor, según A. Jabarit.* Si consideramos las ventajas que presenta el camarón como un producto magro (sin

* En su estudio: Cryodessiccation du Jus D'Orange, I.I.F.-0567-1972

grasa), que requiere de ciclos de 6.7 horas para liofilizarlo en capas congeladas de 1.4 cm. de espesor, así como la creciente demanda de este crustáceo especialmente desde los Estados Unidos de Norteamérica, Japón y Europa, se puede considerar a la liofilización como una excelente alternativa para industrializar parte de nuestra creciente producción con la seguridad de obtener un producto de óptima calidad sin que haya necesidad de trasladarlos en bodegas bajo refrigeración, lo cual reduciría enormemente el flete por transporte, por estas razones la liofilización como una nueva técnica de conservación, tiene cada vez mayor aplicación, especialmente con productos cuyos mercados exigen calidad y que por las características propias de su comercialización requieren estar permanentemente congelados para evitar su rápida deterioración.

En base de estas consideraciones y a las conclusiones a las que se pudo llegar luego del análisis teórico-experimental del presente estudio sobre la liofilización del camarón se ha considerado necesario enunciar las siguientes recomendaciones:

- En el caso específico de la liofilización del camarón, se recomienda investigar más profundamente la influencia del espesor de la capa congelada sobre el tiempo total de secado, de tal forma que se determine el espesor óp -

timo con el que se obtengan altos rendimientos del proceso.

- Investigar teórica y experimentalmente el uso de bandejas corrugadas asi como de bandejas con estrías o pines, de tal forma que se logren mejoras en la transferencia de calor por conducción, investigación que en la actualidad está siendo llevada a cabo en los Estados Unidos de Norte - América.

- Investigar la forma de reducir las excesivas pérdidas de energía, especialmente del calor aportado para la sublimación del hielo durante el proceso.

- Continuar la investigación teórico-experimental de la liofilización usando otros productos, especialmente frutas y pescado, productos que son apetecidos en mercados extranjeros y de los que el país dispone en grandes cantidades.

- Finalmente, en vista del poco conocimiento que se tiene de esta técnica de conservación en nuestro medio, se recomienda difundir a nivel industrial las bondades de este proceso y su creciente campo de aplicación.

A P E N D I C E

CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA APARENTE DEL CAMARON

En el Capítulo V se analizaron los datos disponibles sobre la conductividad térmica de algunos productos liofilizados y se compararon éstos con los valores de la conductividad térmica de los mismos productos en condiciones normales de presión y temperatura o que hayan sido sometidos a procesos comunes de conservación, de esta forma se pudieron constatar las grandes diferencias entre estos valores.

Por esta razón y en vista de que no se disponía de datos precisos sobre la conductividad térmica del camarón liofilizado o de algún producto similar, se calculó este valor a partir de los datos obtenidos durante las pruebas experimentales.

Para obtener un valor preciso de este parámetro se podía usar la ecuación 3.31 de RothMayr (23), sin embargo el uso de la misma involucraba conocer una serie de datos díficiles de obtener, especialmente si no se contaba con equipo especializado, por esta razón y en vista de que los resultados experimentales obtenidos por Lerici y Pallotta (16), al calcular la conductividad térmica de varios productos fueron satisfactorios, se usó el procedimiento seguido por estos investigadores para determinar la conductividad térmica aparente de la capa seca de camarones.

El procedimiento recomendado por Lerici y Pallotta consideraba el balance de energía en el frente de sublimación o interfase, es decir, durante la primera fase de secado, tal como se hizo en la sección 3.4 de este estudio en donde se obtuvo:

$$K \frac{dt}{dx} = - \lambda \rho H_S \frac{dZ}{dt} \text{ , } x = Z, \quad t > 0 \qquad \text{Ec. 1}$$

Como se explicó en el Capítulo III, el primer miembro de esta ecuación era el calor por conducción transmitido a través de la capa seca (Ecuación de Fourier), el mismo que fue analizado ampliamente en la sección 3.4 de este estudio, mientras que el segundo miembro era el calor latente de sublimación del hielo necesario para que el frente de sublimación o interfase avanzara hacia el interior de la capa de camarones con una velocidad dZ/dt.

Se debe indicar que en el balance de energía se despreció el calor sensible necesario para elevar la temperatura de la capa seca de camarones, en vista de que este era mínimo en comparación con el calor latente de sublimación.

Como se ha indicado, el calor por conducción a través de la capa seca (q_k) estaba dado por la ecuación de Fourier, es decir:

$$q_k = \frac{K}{Z} (T_s - T_f), \qquad 0 \leq Z \leq L/2 \qquad \text{Ec. 2}$$

Donde: K = Conductividad Térmica de la capa seca

T_s = Temperatura de la Superficie de la capa de camarones.

T_f = Temperatura de la capa congelada

Z = Posición del frente de sublimación referida a la superficie de la capa de camarones.

Conociendo la cantidad de hielo sublimada desde la capa congelada de camarones, se tienen, a partir del segundo miembro de la Ec. 1, que el calor latente de sublimación está dado por:

$$q_s = J_n \times H_s \qquad \text{Ec. 3}$$

Donde: q_s = Calor de Sublimación

J_n = Intensidad del Flujo de Vapor

H_s = Calor latente de sublimación por unidad de masa.

Igualando las ecuaciones 2 y 3 se tiene:

$$\frac{K}{Z}(T_s - T_f) = J_n \times H_s \qquad \text{Ec. 4}$$

De donde se tiene que:

$$K = \frac{J_n \times H_s \times Z}{T_s - T_f} \qquad \text{Ec. 5}$$

Con esta ecuación es posible determinar el valor aproximado de la Conductividad Térmica de la capa seca de camarones.

PROCEDIMIENTO

Para los cálculos se usaron los datos obtenidos en las cuatro pruebas experimentales reportadas en este estudio, es decir, se calculó el valor de la conductividad térmica aparente para cada toma de datos (cada 20 min), en cada una de las pruebas durante la primera fase de secado (o período de sublimación), para lo cual se usó la división del ciclo de liofilización hecha en la Sección 6.4.7 en la que se indicaba el tiempo aproximado de duración de cada una de las fases.

En base de los análisis de los resultados experimentales hechos en las secciones 6.4.2 y 6.4.3, se asumió que:

a) La temperatura de la capa congelada (T_f) permanecía constante durante toda la primera fase de secado (o período de sublimación, y

b) El flujo de vapor se producía por partes iguales por los dos frentes de sublimación.

A partir de estas hipotésis se siguieron los pasos indicados a continuación:

- Cálculo de la posición del frente de sublimación (Z), para lo cual se usó la Ec. 3.7.

- Cálculo del calor de sublimación, para lo cual se usó la Ec. 3.

- Cálculo de la Conductividad Térmica Aparente (K), para lo cual se usó la Ec. 5.

- Promedio de los valores de la conductividad térmica aparente obtenidos para cada una de las pruebas ($\overline{K}$)

- Promedio de los 4 valores de la conductividad térmica aparente obtenidos en el paso anterior.

En lo que respecta al valor del calor latente de sublimación del hielo (H_s), Lerici y Pallotta indican en su estudio experimental (16) que éste varía en función de la temperatura de acuerdo con la Tabla 1.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pruebas.

TABLA 1

VALOR DEL CALOR LATENTE DE SUBLIMACION DEL HIELO (H_S)

PARA VARIAS TEMPERATURAS

TEMPERATURA		TENSION DEL VAPOR	CALOR DE SUBLIMACION	
°C	°F	mm.Hg.abs.	Kcal/Kg	BTU/lb*
0	32	4.579	671	1220
-10	14	1.950	666	1210
-20	- 4	0.776	660	1200
-30	-22	0.286	656	1192
-40	-40	0.097	652	1186

* Kcal/Kg = 1.8 BTU/lb

FUENTE: Lerici-Pallotta. Sul Transfer Di Calore Nel Corso di un Processo di Liofilizzazione.

Inst. di Industrie Agrarie-Universita di Bologna-1972.

PRUEBA Nº 1

L = 1.4 cm.

$\frac{t}{min}$	$\frac{T_s}{°C}$	$\frac{T_f}{°C}$	$\frac{\Delta W}{g}$	$\frac{Z}{cm}$	$\frac{J_n}{Kg/h-m^2}$	$\frac{q_s}{Kcal/h-m^2}$	$\frac{K}{Kcal/h-m°C}$
20	0		70	0.050	1.05	346.5	2.0×10^{-2}
40	6		190	0.135	1.80	594.0	3.7×10^{-2}
60	12		298	0.212	1.62	534.6	4.1×10^{-2}
80	16		424	0.302	1.89	623.7	5.8×10^{-2}
100	20	-15	533	0.379	1.64	541.2	5.6×10^{-2}
120	24		643	0.457	1.65	544.5	5.9×10^{-2}
140	36		753	0.536	1.65	448.8	4.6×10^{-2}
160	47		844	0.600	1.36	422.4	4.0×10^{-2}
180	50		929	0.661	1.28	270.6	2.8×10^{-2}
200	44		984	0.700	0.82	250.8	3.0×10^{-2}

$\overline{K} = 4.15 \times 10^{-2}$ Kcal/h-m-°C

PRUEBA N° 2

L = 1.4 cm.

t min	T_s °C	T_f °C	ΔW g	Z cm	J_n $Kg/h\text{-}m^2$	q_s $Kcal./h\text{-}m^2$	K Kcal/h-m-°C
20	-8		72	0.046	1.08	356.4	2.0×10^{-2}
40	0		197	0.126	1.88	620.4	3.9×10^{-2}
60	6		315	0.202	1.77	584.1	4.5×10^{-2}
80	12		435	0.278	1.80	594.0	5.2×10^{-2}
100	16		552	0.353	1.76	580.8	5.6×10^{-2}
120	20	-20	662	0.414	1.65	544.5	5.5×10^{-2}
140	24		772	0.494	1.65	544.5	5.8×10^{-2}
160	36		865	0.553	1.40	426.0	4.1×10^{-2}
180	42		943	0.603	1.17	386.1	3.8×10^{-2}
200	48		1001	0.640	0.87	287.1	2.7×10^{-2}
220	50		1052	0.673	0.76	250.8	2.4×10^{-2}
240	52		1094	0.700	0.63	207.9	2.0×10^{-2}

$\overline{K} = 3.96 \times 10^{-2}$ Kcal/h-m-°C

PRUEBA Nº 3

L = 1.4 cm.

$\frac{t}{min}$	$\frac{T_s}{°C}$	$\frac{T_f}{°C}$	$\frac{\Delta W}{g}$	$\frac{Z}{cm}$	$\frac{J_n}{Kg/h\text{-}m^2}$	$\frac{q_s}{Kcal/h\text{-}m^2}$	$\frac{K}{Kcal/h\text{-}m\text{-}°C}$
20	-8		212	0.074	1.59	524.7	3.5×10^{-2}
40	2		482	0.169	2.02	666.6	5.1×10^{-2}
60	12		765	0.268	2.12	699.6	5.6×10^{-2}
80	24		1039	0.364	2.06	679.8	5.5×10^{-2}
100	37	-19	1297	0.454	1.94	640.2	5.1×10^{-2}
120	51		1543	0.540	1.84	607.2	4.6×10^{-2}
140	47		1733	0.607	1.42	468.6	4.2×10^{-2}
160	52		1879	0.658	1.10	363.0	3.4×10^{-2}
180	57		1999	0.700	0.90	297.0	2.7×10^{-2}

$\overline{K} = 4.41 \times 10^{-2}$ Kcal/h-m-°C

PRUEBA N° 4

L = 1.4 cm

t (min)	T_s (°C)	T_f (°C)	W (g)	Z (cm)	J_n ($Kg/h\text{-}m^2$)	q_s ($Kcal/h\text{-}m^2$)	K ($Kcal/h\text{-}m\text{-}°C$)
20	-10		212	0.072	1.59	524.7	3.7×10^{-2}
40	1		472	0.159	1.95	643.5	4.8×10^{-2}
60	9		748	0.252	2.07	683.1	5.7×10^{-2}
80	20		1017	0.343	2.02	666.6	5.6×10^{-2}
100	32	-20	1274	0.430	1.93	636.9	5.2×10^{-2}
120	45		1523	0.514	1.87	617.1	4.8×10^{-2}
140	50		1711	0.577	1.41	465.3	3.7×10^{-2}
160	54		1858	0.627	1.10	363.0	3.1×10^{-2}
180	57		1981	0.669	0.92	303.6	2.6×10^{-2}
200	59		2074	0.700	0.68	224.4	2.0×10^{-2}

$\overline{K} = 4.12 \times 10^{-2}$ Kcal/h-m-°C

Una vez obtenidos los valores promedios de la conductividad térmica aparente para cada una de las pruebas se calculó el valor promedio de éstos, habiéndose obtenido finalmente que:

$$K = 4.2 \times 10^{-2} \text{ Kcal/h-m-°C}$$

Este valor de la conductividad térmica fue usado para todos los cálculos teóricos efectuados en este estudio.

Es importante indicar que se usó el valor promedio de la conductividad térmica en vista de que durante el desarrollo del proceso este parámetro varió en forma considerable mientras avanzaba el proceso, notándose claramente que mientras mayor era el espesor de la capa seca menor era el valor de la conductividad térmica, es decir, la capa de camarones se volvía aislante a medida que se eliminaba el hielo de ésta, tal como se explicó en el Capítulo II.

B I B L I O G R A F I A

1.- AMOIGNON J. y LE FLOC'H L., "Principes Generaux de la Lyophilisation des Produits Biologiques et Pharmaceutiques". Le vide, Nº 156, November-Decembre 1971, P. 217.

2.- CENDES, "Manual para la Crianza del Camarón sobre la Costa Ecuatoriana"., CENDES, Guayaquil-Ecuador, Marzo de 1978.

3.- CENDES. "Industrialización de los Desperdicios del Camarón", CENDES, Guayaquil-Ecuador, Diciembre de 1980.

4.- CHO S.H. y SUNDERLAND J.E., "An Aproximate Solution for the Rate of Sublimation Dehydration of Foods", Journal of Food Science, Vol. 36 (1971), P. 904.

5.- DE LUCA P., "Descrizione e Valutazione di un Impianto Pilota di Liofilizzazione e Sua Versatilita Nell'Elaborazione e Nella Programmazione di Cicli Productivi", University of Kentucky-College of Farmacy, I.I.F., 72-0268, 1972.

6.- FLORES J., MIRO E., PIÑAGA F. y PRIMO E., "Críodesecación de Alimentos Infantiles' Influencia de los Parámetros del Proceso sobre la velocidad de secado y sobre la calidad de los Alimentos", Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, A.T.A., Vol. 13, Nº 4, Diciembre de 1973, P. 596.

7.- GAC A., LETANG G. y POTTIER M., "Etude du Piegeage de la Vapeur D'eau en Lyophilisation", I.I.F., Comissions B1, C1, C2 - Bressanone 1974-3, P. 149.

8.- GAC A., "Procede de Sechage par le Froid des Produits Alimentaires", B.T.I. 322-1977, P. 497.

9.- GUNN R.D., CLARK J.P. y KING C.J., "Mass Transport in Freeze Drying Basic Studies and Processing Implications", Dpto. of Chemical Engineering, University of California, Berkeley (U.S.A.), I.I.F., 72-1799, 1972.

10.-HARDIN L.L. y DYER D.F., "Heat and Mass Transfer in beds of particles undergoin sublimation dehydration", Journal of Heat Transfer, November 1973, P. 517.

11.-HATCHER J.D. y SUNDERLAND J.E., "Spiked-Plate Freeze Drying", Journal of Food Science, Vol. 36 (1971),P.889.

12.- HAVELKA J., "Le Transfer de Chaleur et de Masse pen - dant la desorption., Universite Agricole, Nitra (Tchecoslovaquie).

13.- HO N.F. y ROSEMAN T.J., "Lyophilisation of Pharmaceutical Injections: Theorical Physical Model", Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 68, Nº 9, Sept. 1979.

14.- JAOUCHEVA E., KAMOVNYCOV B. y KAOUK-CHICHVILI E., Particularites de la desorption de l'Eau pendant le Processus de Lyophilisation des Produits Alimentaires L!quides". Institut de Recherches Scientifiques de l'industrie du Traitement de la Volaille, Krukovo (U.R.S.S.)

15.- JOURAVSKAIA N., LANOUCHKIN N., KAOUKCHICHVILI E. y MOISSEEV A., "Energía de Desorption des Produits Contenant des Proteines", Institut Technologique de L'Industrie de la Viande et du l'Air, Moscou (U.R.S.S.)

16.- LERICI C.R. y PALLOTTA U., "Sul Transfer Di Calore Nel Corso di un Processo Di Liofilizzazione". Instituto di Industrie Agrarie dell'Universita di Bologna, Marzo-Aprile 1972.

17.- LE FLOCH'H L., "Quelques Aspects Particuliers de la Lyophilisation", Conference faite a la Journee d'etude. Nouveautes en Lyophilisation, Parîs, 1º Juin 1972.

18.- LONGMORE A.P., "Advances in Vaccum and Freeze Drying", Food Processing Industry, June 1971, P. 46.

19.- MASSEY W.M. Jr, y SUNDERLAND J.E., "Heat and Mass Transfer in Semi-Porous Channels with Applications to Freeze Drying", North Carolina, U.S.A., Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 15, P. 493, 1972.

20.- Mc. CULLOCH J.W. y SUNDERLAND J.E., "Integral Techniques Applied to Sublimation Drying with Radiation Boundary Conditions. Journal Food Sci.35, P. 834.

21.- MELLOR J.D. y GREENFIELD P.F., "Heat and Vapour Transfer Problemas in Cyclic-Pressure Freeze Drying. CSIRO Division of Food Research. P.O. Box 52, North Ryde, N.S.W. Australia, 2113.

22.- PICAULT R., "La Pratique de la Lyophilisation", Conference faite a la Journee d'Etude. Nouveautes en Lyophilisation, Paris, 1º juin 1972.

23.- ROTHMAYR W.W., "Basic Knowledge of Freeze Drying", Academic Press, New York, 1975, P. 203.

24.- SAUVAGEOT F., MOREIRA T. y SIMATOS D. "Quelques Re - flexions a propos des Etudes en Lyophilisation", Laboratoire de Biologie Physico-Chimique (Ibana, Dijon-France), I.I.F., 72-0845, 1972.

25.- SAVI MARIO, "La Tecnología del Freddo negli Impianti di Liofilizzazione", Redazione P.E.G., Milano, Anno 31, Nº 5, Settembre-Ottobre 1977, P. 411.

26.- SHARMA S. y SELTZER E., "Effect of Phospates on the Physicochemical Characteristics of Freeze Dyring Shrimp", Journal of Food Science, Vol. 44, Nº 1, 1979, P. 177.

27.- VARGAS A., "Avances en Refrigeración: La Liofilización y sus Aplicaciones en el Ecuador", Escuela Superior Politécnica del Litoral, Dpto. Ing. Mecánica, Guayaquil-Ecuador, 1977.

28.- VARGAS A., "La Lyophilisation en Equateur", Revue Generale du Froid, Nº 6, Juin, 1978.

29.- VARGAS A., "Instalaciones Frigoríficas para Buques Pesqueros", Series VZ, la. edición 1979, Guayaquil-

Ecuador.

30.- ZAIDI A.H., RAWAL S.R. y ABICHANDANI H., "Heat and Mass Transfer in Freeze Drying - a Review", Karnal 132-001. Chemical Age of India, Vol. 30, Nº 9, Sep - tember 1979.