



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

TESIS

Liofilización a presión atmosférica y a vacío de
pimientos verdes *Capsicum annuum* L.

INGENIERÍA EN ALIMENTOS

Sustentante:

Mariana Ivonne Bravo Mendoza

Asesores:

I. A. Alfredo Álvarez Cárdenas
M. en C. Víctor Manuel Ávalos Ávila



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades del pimiento morrón verde <i>Capsicum annuum L.</i>	4
1.1.1 Origen y variedades	4
1.1.2 Elección y conservación	5
1.1.3 Composición química del pimiento morrón verde	6
1.2 Métodos de conservación de alimentos	6
1.2.1 Deshidratación de alimentos	7
1.3 Liofilización	8
1.3.1 Desarrollo histórico	10
1.3.2 Teoría de liofilización a vacío	13
1.3.3 Transferencia de calor y materia	18
1.3.4 Equipos de liofilización	21
1.3.5 Liofilización a presión atmosférica	24
1.3.6 Efecto sobre los alimentos	25
1.4 Rehidratación	27
1.5 Congelación	29
1.5.1 Velocidad de congelación	32

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Problema	35
2.2 Objetivos	35
2.3 Definición y justificación de variables	36
2.4 Diseño experimental	37
2.5 Acondicionamiento de la materia prima	38
2.5.1 Control de materia prima	38
2.5.2 Unidad de muestreo	38
2.6 Técnicas e instrumentos de medición y control	39
2.6.1 Métodos o técnicas para el tratamiento y análisis de datos	43

CAPÍTULO III. TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Congelación	46
3.1.1 Velocidad de congelación	46
3.1.2 Congelación para la liofilización a presión atmosférica	47
3.1.3 Congelación para la liofilización a vacío	49
3.2 Pérdida de peso	51
3.2.1 Pérdida de peso en la liofilización a presión atmosférica	52
3.2.2 Pérdida de peso en la liofilización a vacío	53
3.3 Velocidad de sublimación	54
3.4 Coeficiente de Rehidratación	56
3.5 Densidad	59

3.6 Color	61
3.7 Diseño ortogonal L8	63
CONCLUSIONES	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química promedio del pimiento morrón	6
Tabla 2. Operaciones de la tecnología alimentaria	7
Tabla 3. Comparación entre deshidratación convencional y liofilización	9
Tabla 4. Resumen de variables y niveles de variación	37
Tabla 5. Combinación de variables y niveles de variación de acuerdo al diseño L8	37
Tabla 6. Condiciones de congelación para la liofilización a presión atmosférica	40
Tabla 7. Variables del proceso de liofilización a presión atmosférica	42
Tabla 8. Resultados de tiempo y velocidad de congelación para liofilización atmosférica	49
Tabla 9. Resultados de tiempo y velocidad de congelación para liofilización a vacío	51
Tabla 10. Registro de peso durante la liofilización a presión atmosférica	52
Tabla 11. Registro de peso durante la liofilización a vacío	53
Tabla 12. Velocidad de sublimación de pimientos liofilizados a presión atmosférica	54
Tabla 13. Velocidad de sublimación de pimientos liofilizados a vacío	55
Tabla 14. Comparación de las velocidades de sublimación de pimientos	56
Tabla 15. Datos de coeficiente de rehidratación para liofilización a presión atmosférica y a vacío	58
Tabla 16. Datos de densidad para liofilización a presión atmosférica y a vacío	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del agua	13
Figura 2. Etapas de la liofilización	14
Figura 3. Etapas de la liofilización	19
Figura 4. Transferencia de masa durante el proceso de liofilización	20
Figura 5. Elementos básicos de un sistema de liofilización por contacto	23
Figura 6. Estructura porosa de un alimento liofilizado	26
Figura 7. Gráfico de temperatura contra tiempo durante la congelación	31
Figura 9. Representación de los eventos experimentales correspondientes a la congelación	46
Figura 10. Historias térmicas de congelación lenta para liofilización a presión atmosférica	48
Figura 11. Historias térmicas de congelación rápida para liofilización a presión atmosférica	48
Figura 12. Historias térmicas de congelación lenta para liofilización a vacío	50
Figura 13. Historias térmicas de congelación rápida para liofilización a vacío	50
Figura 14. Pérdida de peso en la liofilización a presión atmosférica	53
Figura 15. Pérdida de peso en la liofilización a vacío	54
Figura 16. Coeficiente de rehidratación de pimientos liofilizados	57
Figura 17. Densidad de pimientos liofilizados	59
Figura 18. Variación de color en los pimientos sometidos a diferentes procesos	61
Figura 19. Forma y textura de los pimientos sometidos a liofilización	62
Figura 20. Pimientos rehidratados	62
Figura 21. Efecto de las variables sobre la velocidad de sublimación	63
Figura 22. Efecto de las variables sobre el radio de rehidratación	64

RESÚMEN

La deshidratación de alimentos es un método de conservación que se ha utilizado desde tiempos milenarios. Es uno de los métodos más recomendados por la alta calidad que se obtiene en el producto es la liofilización, que se realiza en condiciones de vacío para que el agua congelada sea eliminada por sublimación. Las principales ventajas de la liofilización a vacío son: la conservación de la mayoría de las propiedades de los alimentos crudos, como la forma, apariencia, sabor, color y textura; y la alta capacidad de rehidratación. La rehidratación es una medida del daño causado en la estructura celular del alimento deshidratado. La liofilización a presión atmosférica surge como una alternativa a los altos costos de operación de la liofilización a vacío, ya se elimina la bomba de vacío y en algunos casos el condensador. Este trabajo tiene como objetivo la evaluación comparativa de la etapa de sublimación entre liofilización a presión atmosférica y a vacío, variando la temperatura de la cámara de liofilización durante la primera etapa del proceso y su efecto en los parámetros físicos y fisicoquímicos del producto. Para cada tipo de liofilización se varía la velocidad de congelación, utilizando lenta y rápida; y el área del producto de 1 cm^2 y 4 cm^2 . Se calcula la velocidad de sublimación, el coeficiente de rehidratación y la densidad además de que se evalúa el color, relacionando estas variables se obtiene que la liofilización a vacío es más conveniente que la liofilización a presión atmosférica, desde el punto de vista de transferencia de masa pues se obtienen mayores velocidades de sublimación y se logran pimientos con mejor apariencia.

INTRODUCCIÓN

El secado es un método de conservación que ha sido usado desde hace miles de años (Eikievik, 2005). La demanda actual en el mercado de alimentos de alta calidad requiere productos deshidratados con altas propiedades organolépticas y nutrimentales (Alves-Filho, 2004) para éste caso la liofilización representa la mejor alternativa para deshidratar alimentos (Reyes, 2009). Ésta se desarrolló para superar las pérdidas de los compuestos responsables de los aromas en alimentos, los cuales se perdían en las operaciones convencionales de secado. Los productos liofilizados pueden volver a su forma y estructura original por adición de agua. La porosidad de los productos liofilizados permite una rehidratación más compleja y rápida que la de los secados con aire (Barbosa-Cánovas, 2005). Puede emplearse para secar alimentos líquidos sensibles y costosos, como el café y los jugos, pero más comúnmente se usa para secar alimentos sólidos costosos (Potter, 1973). El proceso es también llamado criodesecación porque consiste primero en congelar un alimento y luego sublimar directamente el hielo a baja presión (Gómez, 2003). La liofilización consta siempre de tres etapas: a) la congelación del producto, b) deshidratación primaria, donde el vapor de agua se remueve progresivamente por sublimación de la masa congelada mientras que la temperatura baja se mantiene constante, la fuerza termodinámica impulsora para la eliminación de agua es provista por la diferencia de presión de vapor entre el frente seco y el espacio dentro de la cámara, ésta etapa es importante porque le confiere al producto la porosidad adecuada para la rehidratación posterior además de que es la etapa en que el contenido de agua desciende hasta un 15% (Zhai, 2003), y c) la desorción o deshidratación secundaria, a temperaturas más elevadas, donde el agua no congelada es eliminada (Wolff, 1988). El estudio de un ciclo completo de liofilización requiere definir presiones, temperaturas y velocidades en distintas etapas del proceso, lo que complica el análisis. En el diseño de equipo para liofilización, se han usado tres técnicas para evacuar el vapor de agua de la sustancia a secar. El primero usa un sistema para expulsar el vapor bombeándolo fuera de la cámara. La segunda técnica, la más ampliamente usada, atrapa el vapor de agua en forma de hielo, en una superficie

refrigerada. La tercera posibilidad es capturar el vapor de agua con un material higroscópico (Boeh-Ocansey, 1988).

El proceso es llevado a cabo al vacío para mantener la presión de vapor de agua y la temperatura de la cámara de deshidratación por debajo del punto triple del producto. La desventaja principal de esta técnica son los altos costos de operación. Esto debido a la intensa energía de operación requerida para el proceso: la congelación del producto fresco, el calentamiento del producto congelado a bajas temperaturas para inducir la sublimación, la condensación de vapor de agua y el consumo de energía mecánica para mantener el vacío. Estas causas limitan el uso de la liofilización sólo a productos de alto valor añadido (Di Matteo, 2002). Para aumentar la velocidad de transferencia de calor durante la liofilización se han seguido dos propuestas diferentes: modificaciones al proceso tradicional y la operación a presión atmosférica. Se ha demostrado que se pueden secar productos congelados sin necesidad de vacío (Ramírez, 2009). Al uso de aire frío con baja presión de vapor para causar la sublimación en alimentos congelados a presión atmosférica se le conoce como liofilización atmosférica o criodesecación atmosférica, donde el gradiente de presiones de vapor entre la parte del producto que ya ha perdido agua y el aire frío es el que facilita la pérdida de agua. La liofilización a presión atmosférica está controlada principalmente por el mecanismo de transferencia de masa desde la superficie del producto hacia el aire seco y frío. El principal limitante económico se debe a su baja velocidad de sublimación, controlada por la difusión molecular de vapor de agua en la estructura seca del producto, que se compensa con las principales ventajas de que son la simplificación de aparatos por la ausencia de la cámara de vacío y la reducción significativa de costos energéticos (Di Matteo, 2002), además de que se permite la conservación indefinida sin cadena de frío y una humedad final en el producto menor del 2%. Otros trabajos han estudiado las ventajas de la liofilización a presión atmosférica. La inversión de capital y los costos de operación son menores que los de la liofilización a vacío (no hay bomba de vacío ni condensador), pero es mayor el tiempo de proceso y la calidad del producto liofilizado (apariencia, color, etc.) es inferior (Hammami, 1997).

Uno de los principales problemas en los experimentos de liofilización a vacío es la duración (de 1 a 3 días), esto debido a la limitada transferencia de calor dentro del producto y a las bajas presiones de trabajo: la radiación es el principal mecanismo de transferencia de calor, de ahí que en presiones de vacío se presenta poca convección con el ambiente y poca conducción entre las superficies haciendo contacto bajo vacío. Esto explica por qué muchos estudios a escala piloto abarcan el entendimiento y la mejora de la transferencia de calor para reducir el tiempo de liofilización. Varios sistemas han probado el uso de nuevas fuentes de calor como microondas o radiación infrarroja, o pretratamientos al producto (escaldado, deshidratación parcial, etc.).

En este trabajo se evalúa la primera etapa de la liofilización a presión atmosférica y a vacío de pimientos, para comparar ambos procesos desde los puntos de vista de velocidad de sublimación y de las cualidades finales del producto (color, densidad, forma y radio de rehidratación).

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Generalidades del Pimiento Morrón Verde *Capsicum annuum* L.

El pimiento es una planta herbácea de hábito perenne en condiciones naturales pero cultivada como anual en la mayoría de los casos, debido a su susceptibilidad a heladas y a daño por enfriamiento. El fruto hueco de la especie recibe el mismo nombre, es una baya de características muy variables, con pesos que fluctúan entre unos pocos gramos hasta medio kilo, la forma varía entre redonda, acorazonada, aguzada, cilíndrica y cuadrada, con color externo de blanco a negro, aunque predominan los colores amarillos, verdes y rojos. Pertenece a la familia de las solanáceas (tomate, berenjena) y al género *Capsicum*. Se consumen verdes, muy apreciados por su sabor característico (<http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/pimiento/intro.php>).

1.1.1 Origen y variedades

La planta del pimiento es originaria de México, Bolivia y Perú, donde además del *Capsicum annuum* variedad Lamuyo, se cultivaban al menos otras cuatro especies. Los indígenas americanos conocían el fruto por el nombre de chili, pero los españoles y portugueses lo bautizaron con los nombres de pimiento y pimiento de Brasil. Las variedades de pimiento se clasifican en dos grandes grupos según su sabor: en dulces y picantes. El pimiento morrón es una variedad gruesa, carnosa y de gran tamaño, su piel verde brillante es lisa y sin manchas, su carne firme y de sabor suave y su tallo es rígido. Se comercializa fresco, desecado y en conserva. Fresco, se puede recolectar verde o ya maduro, con su característico color rojo, a veces violáceo. En función de su forma, los pimientos también se pueden clasificar en dos grupos:

(1) *Pimientos cuadrados*: son pimientos uniformes y de carne gruesa. En este grupo se incluyen tres tipos de pimiento, Maravilla de California, Pimiento Sitaki y Pimiento Salsa.

(2) *Pimientos alargados o rectangulares*: son los más apreciados, como ejemplo cabe destacar al Pimiento de Remus y al Pimiento de Lamuyo (<http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/pimiento/intro.php>).

1.1.2 Elección y conservación

Cuando se desean adquirir pimientos es conveniente seleccionar los ejemplares carnosos, duros, pesados en proporción a su tamaño, muy firmes, de color brillante, piel lisa y lustrosa y carentes de golpes o magulladuras. Si presentan arrugas o manchas significa que han estado almacenados durante demasiado tiempo, lo que provoca una pérdida de nutrientes y de sabor. Hay que rechazar aquellos que tengan una piel muy fina o poco firme y que presenten hendiduras, cortes o partes acuosas. Todos estos signos son indicios de que se encuentran en mal estado. Otra señal de frescura a tener en cuenta es el estado de su tallo, éste ha de ser verde, firme y crujiente.

Los pimientos se deben enfriar lo más rápido posible para reducir pérdidas de agua., cuando son almacenados a temperaturas mayores a 7.5°C, pierden más agua y se arrugan. Para una vida útil más larga (3-5 semanas) lo mejor es almacenar los frutos a 7.5°C. También se pueden almacenar por dos semanas a 5°C, lo que reduce pérdidas de agua pero conlleva a la manifestación de daño por frío tras ese período. La humedad relativa óptima para el almacenamiento debe ser menor a 95% ya que la firmeza de los pimientos se relaciona directamente con pérdidas de agua. Entre los síntomas de daño por frío están el picado, pudrición, coloración anormal de la cavidad interna y ablandamiento sin pérdida de agua. Los pimientos maduros o que ya lograron su color son menos sensibles al daño por frío (<http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/pimiento/intro.php>).

1.1.3 Composición química

El principal componente del pimiento es el agua, seguido de los carbohidratos, lo que hace que sea una hortaliza con un bajo aporte calórico. Es una buena fuente de fibra y, al igual que el resto de las verduras, su contenido proteico es muy bajo y apenas aporta grasas. En cuanto a su contenido en vitaminas, los pimientos son muy ricos en vitamina C, sobre todo los de color rojo.

Tabla 1. *Composición química promedio del pimiento morrón (Souci, 2000)*

Energía (kcal) por 100 g de porción comestible	19
Agua (g)	92.3
Proteínas (g)	1.08
Nitrógeno total (g)	0.17
Carbohidratos (g)	2.91
Fibra dietética total (g)	3.59
Lípidos (g)	0.24
Ácidos orgánicos (g)	0.32

También es destacable su contenido de provitamina A (beta-caroteno y criptoxantina) que el organismo transforma en vitamina A conforme lo necesita, folatos y de vitamina E. En menor cantidad están presentes otras vitaminas del grupo B como la B6, B3, B2 y B1. Su contenido en las citadas vitaminas C y E, junto con los carotenos, convierten al pimiento en una importante fuente de antioxidantes. Entre los minerales, cabe destacar la presencia de potasio. En menor proporción están presentes el magnesio, el fósforo y el calcio. El calcio de los pimientos no se asimila en relación con los lácteos u otros alimentos que se consideran muy buena fuente de este mineral.

1.2 Métodos de conservación de alimentos

Los procesos son situaciones en los que el material experimenta un cambio en su estado, forma, composición o contenido energético, o bien sufre de una transformación más profunda por una reacción química. La tecnología del procesado y conservación de alimentos utiliza numerosas operaciones unitarias que se clasifican en la tabla 2, con criterios basados en los fenómenos de transporte clásicos de cantidad de movimiento, calor y materia y en otros fenómenos importantes en los procesos alimentarios.

Tabla 2. *Operaciones de la tecnología alimentaria* (Aguado, 2003).

Operaciones relacionadas con transporte de cantidad de movimiento	Clasificación por tamaños, molienda, desmenuzado, mezcla, batido, amasado, formación de emulsiones, filtración, centrifugación, vacío, extrusión
Operaciones relacionadas con fenómenos de transferencia de calor	Pasteurización, evaporación, esterilización, concentración, refrigeración, congelación, secado, liofilización.
Operaciones relacionadas con fenómenos de separación de materia	Destilación, extracción, secado, liofilización.
Operaciones relacionadas con la radiación electromagnética	Calefacción infrarroja, microondas, conservación por irradiación.
Operaciones relacionadas con reacciones químicas	Fermentación, reacciones enzimáticas, reacciones bioquímicas.
Operaciones relacionadas con la reducción de la actividad respiratoria	Almacenamiento en atmósferas modificadas o controladas, envasado en atmósferas modificadas.

Entre las operaciones mostradas existen cinco grupos para evitar el deterioro microbiológico de los alimentos. Dos corresponden con la destrucción de los microorganismos por calor (pasteurización, esterilización) o por irradiación. Los otros tres se identifican con la inhibición del crecimiento de los microorganismos por efectos del frío (refrigeración, congelación), por la disminución de la actividad del agua (secado, **liofilización**, concentración) o por la variación del oxígeno presente (atmósferas modificadas). El resto de las operaciones se utilizan fundamentalmente para el procesado y algunas para la conservación, retardando la maduración.

1.2.1 Deshidratación de alimentos

Es la operación unitaria en la que se elimina por evaporación o sublimación casi toda el agua presente en los alimentos, mediante la aplicación de calor y bajo condiciones controladas. La deshidratación ha sido desde los tiempos más remotos, un medio de conservación de los alimentos. Su aplicación en la forma más sencilla se aprendió sin duda mediante la observación de la naturaleza.

La conservación es el motivo principal, aunque no el único, por el que se deshidratan los alimentos. Aparte de los fines de conservación, la deshidratación de alimentos determina una reducción del peso y normalmente también del volumen, por unidad de valor alimenticio. Estas reducciones de peso y volumen pueden resultar en ahorros en el costo del transporte y de los envases. Algunos procesos de deshidratación se escogen a fin de conservar el tamaño y la forma del alimento original.

Los métodos usados en la deshidratación de alimentos pueden clasificarse convenientemente de la siguiente manera:

a) Deshidratación con aire caliente: el alimento se pone en contacto con una corriente de aire caliente. El calor se aporta al producto principalmente por convección.

b) Deshidratación por contacto directo con una superficie caliente: el calor se aporta al producto principalmente por conducción.

c) Deshidratación mediante el aporte de energía de una fuente radiante, de microondas o dieléctrica.

d) Liofilización: el agua de los alimentos se congela y seguidamente se sublima a vapor, generando por aporte de calor en condiciones de presión muy baja (Brennan, 1980).

1.3 Liofilización

La liofilización es el proceso de deshidratación por congelación y sublimación; el contenido líquido natural de los sistemas biológicos se congela y se elimina en forma de vapor, bajo condiciones cuidadosamente controladas de presión y temperatura, para dejar una estructura que revierta el estado previo por adición de agua; si se aplica a sustancias lábiles como alimentos, permite la conservación a la temperatura ambiente durante largos periodos, adecuadamente protegidos del agua, luz y oxígeno. Su aspecto, palatabilidad y valor nutritivo tras la reconstitución, sobreviven al almacenamiento mucho más que si los alimentos se someten a otro tipo de deshidratación, puesto que presenta diferencias muy notables tal como se muestra en la tabla 3. No debe confundirse con la deshidratación a vacío de los líquidos que produce evidentes alteraciones de tipo físico y químico (Ozuna, 2001).

Tabla 3. *Comparación entre deshidratación convencional y liofilización* (Fellows, 1994).

Deshidratación convencional	Liofilización
Eficaz, si se trata de alimentos fácilmente deshidratables (verduras y granos)	Es un sistema eficaz para la mayor parte de los alimentos, pero generalmente sólo se emplea cuando los otros métodos resultan ineficaces
Inadecuado para la carne	Eficaz con carnes crudas o cocinadas
Rango de temperatura 37-93°C	Temperaturas inferiores a las del punto de congelación
Presión atmosférica	Generalmente se realiza a presiones inferiores a la atmosférica (27-133 Pa) aunque el proceso se ha modificado para realizarlo a presión atmosférica.
Evaporación del agua desde la superficie del alimento	El agua se sublima desde el frente de hielo
Migración de los solutos y en algunas ocasiones acorchado	Migración de solutos mínima
El estrés que se genera en alimentos sólidos provoca daños estructurales y retracción	Cambios estructurales y retracción mínimos
Rehidratación lenta e incompleta	Rápida y completa rehidratación
Las partículas sólidas o porosas son a veces más pesadas que el alimento original	Las partículas de material deshidratado poseen menos densidad que el alimento original
Frecuentes olores y aromas anormales	Olores y aroma generalmente normales
El color es generalmente más oscuro	Color generalmente normal
Se pierde valor nutritivo	Pérdidas de nutrientes mínimas
Más barato	Hasta 4 veces más caro que la deshidratación convencional

T. A. Jennings (1993) define la liofilización como un proceso de estabilización en el cual el material primero se congela y se concentra el solvente, comúnmente agua, reduciéndolo mediante sublimación y desorción a niveles que no sostendrán más el crecimiento biológico o las reacciones químicas.

Orrego (2003) definió la liofilización como un proceso de secado mediante sublimación que se ha desarrollado con el fin de reducir la pérdida de los compuestos responsables del sabor y aroma de los alimentos, los cuales se afectan en gran medida durante los procesos convencionales de secado.

La liofilización es un proceso que se aplica en tres grandes categorías de productos biológicos:

- (1) Materiales no vivientes tales como plasma sanguíneo, suero, soluciones, hormonas y productos farmacéuticos.
- (2) Trasplantes quirúrgicos de especies tales como piel, arterias y huesos.
- (3) Células vivas destinadas a permanecer en ese estado por largos periodos de tiempo tales como bacterias, levaduras y virus, además de los alimentos, pero no células de mamíferos.

El proceso es también llamado criodesecación porque consiste primero en congelar un producto húmedo y luego en vaporizar directamente el hielo a baja presión (Gómez, 2003).

1.3.1 Desarrollo histórico

El frío es utilizado desde tiempos inmemoriales para la conservación de alimentos. Doscientos años a. C. los incas desarrollaron un proceso rudimentario de liofilización, con el fin de obtener comida hipercalórica, ultraliviana e imputrescible para sus tropas militares. Aprovechando las nieves andinas se congelaban papas y carne de llama debido a las frías temperaturas de la montaña durante la noche, y se descongelaban en el día para extraer el agua por la baja presión atmosférica (4,500 metros sobre el nivel del mar). El proceso se repetía hasta obtener un producto estable de baja humedad. La técnica también fue empleada por los vikingos, aprovechando las bajas temperaturas en el invierno, pero con

montañas más bajas y sol más oblicuo, liofilizaron arenque con menos perfección (Ramírez, 2008).

En 1904 físicos franceses desarrollaron una tecnología llamada crio-deseccación en razón de su fase inicial de congelación y posterior deshidratación del producto. Sin saberlo, ellos estaban dando inicio a la liofilización. La conservación de bacterias, virus u otros microorganismos fueron su primera aplicación. Éste proviene de los términos griegos *luen* o solvente y *phineo* o amigo. Los trabajos de secado realizados a bajas temperaturas antes de 1905, no incluían el uso de vacío, ya que las bombas de vacío mecánicas no estaban disponibles en aquellas épocas, fueron Benedict y Manning quienes la introdujeron en el proceso de crio-deseccación, ellos informaron del secado de materiales provenientes de animales en un equipo con una bomba química de vacío, que trabajaba desplazando el aire de la cámara mediante la evaporación de éter etilo, posteriormente se conectaba la cámara de secado a una vasija que contenía ácido sulfúrico concentrado, así que al disolverse el éter etilo en el ácido se producía en el sistema una presión sub-atmosférica. Reportan que esta técnica no fue muy eficiente para pruebas con gelatina, tomándoles 2 semanas para reducir su contenido de humedad hasta 20% en peso. Fue Shackell en 1909 quien agregó una bomba mecánica de vacío a un equipo de secado similar al mencionado, reduciendo la presión por debajo de 133 Pa en pocos minutos. Usó una trampa de ácido sulfúrico para los vapores condensados antes de que entraran a la trampa de vacío. Su sistema estaba compuesto de una cámara de secado, una trampa de vapor de agua y el sistema de vacío; esencialmente los componentes principales de los equipos actuales de liofilización. Fue el primero en trabajar con alimentos, demostrando que las carnes, frutas y vegetales podían ser secados mientras estuvieran congelados (Ramírez, 2008).

Aunque Flosdorf y Mudd introdujeron el término, no fue reconocido formalmente sino hasta 1934 cuando Alexander Fleming lo propuso. A finales de la década de 1930 resultó significativa la producción a gran escala de liofilizados. A través de toda la Segunda Guerra Mundial y en la posguerra, la fabricación de plasma de sangre seco, fue quizá el primer uso real de la tecnología de liofilización como un proceso productivo comercial. Entre 1935 y 1940 Folsdorf y Mudd mejoraron el proceso de secado mediante liofilización, empleando fármacos y tejido animal, definieron las mejores condiciones de proceso para

plasma sanguíneo y antibióticos, liofilizar a gran escala penicilina. Sus mejoras rigen el proceso de liofilización actual.

Desde 1958 se aplicó al sector alimentario, y por ser una técnica costosa se enfocó a pocos alimentos: leche, sopas, huevos, levaduras, zumos de frutas y café, aunque actualmente son más de 400 los alimentos que se liofilizan. En 1965 Cupper realizó un estudio de la aplicación de la tecnología de liofilización a los alimentos, llegando a la conclusión de su trascendental importancia estratégica con alta probabilidad de aplicación en carnes, frutos de mar, hortalizas, infusiones, etc. Respecto a la liofilización a presión atmosférica, en 1959 Meryman demostró la posibilidad de secar productos congelados sin necesidad de vacío. Estableció que el gradiente de presiones de vapor es el que facilita el paso del agua entre el frente de secado y la zona seca. Heldman, en 1974, en base a pruebas experimentales de liofilización a presión atmosférica y al desarrollo de un modelo matemático, concluyó que el principal limitante económico se debe a su baja velocidad de secado, controlada por la difusión molecular de vapor de agua en la estructura seca del producto y mostró que el mayor potencial para hacer practicable el secado por congelación a presión atmosférica es la aproximación a lechos fluidizados. Alvarado, en 1979 aplicó los principios de liofilización atmosférica a diferentes variedades de papa con el fin de realizar ensayos de almacenamiento (de 10 a 15°C durante periodos de 5 a 7 días, de 4.4°C para periodos de 4 a 5 meses) observó que temperaturas menores no son necesarias y resultan contradictorias en el almacenaje, concluyó que la liofilización atmosférica es una alternativa a la liofilización tradicional, conservando sus características y propiedades nutricionales. En 1980 Kelly diseñó un sistema de alto vacío a bajo costo, mejoró la cámara de sublimación, el aislamiento de ésta y el cierre de su puerta, aunque no reportó información sobre la eficiencia del nuevo diseño (Ramírez, 2008).

A partir de 1990, se han realizado numerosos estudios de liofilización, en los cuales se observa el comportamiento del alimento y sus componentes incluso antes de la operación misma, siendo el método de deshidratación que da lugar a productos alimenticios de más alta calidad que con cualquier otro, además de que previene el daño térmico, los volátiles diferentes al agua son retenidos, el producto se reconstituye y el encogimiento es despreciable. Sin embargo, el secado por congelación es una forma de deshidratación de

alimentos bastante costosa, debido a la velocidad lenta de secado y a la necesidad de usar vacío. Una de las causas de éste elevado costo es la longevidad del producto procesado. En efecto, la baja presión del proceso y la débil conductividad de los productos liofilizados (debido a la textura porosa) afectan de manera significativa y negativa la transferencia de calor y de masa y por consecuencia la duración de la operación de deshidratación. En la actualidad, varios estudios a escala laboratorio y escala planta piloto se realizan con el fin de obtener una mejor comprensión de los detalles de liofilización (Ramírez, 2008)

1.3.2 Teoría de liofilización

El principio en que se basa la liofilización es que, en ciertas condiciones de baja presión de vapor, el agua se evapora del hielo sin que éste se derrita. Cuando un material que puede existir como sólido, líquido y gas pasa directamente del estado sólido al estado gaseoso sin pasar por la fase líquida, se dice que el material se sublima. El agua congelada se sublima si la temperatura está a 0°C o menos y se coloca en una cámara de vacío con una presión de 610.5 Pa o menos, como se observa en la figura 1 que representa el diagrama de fases del agua. Bajo estas condiciones, el agua permanece congelada y la rapidez con que las moléculas de agua salen del bloque de hielo es mayor que la de las moléculas del ambiente que vuelven a incorporarse al bloque congelado (Potter, 1973).

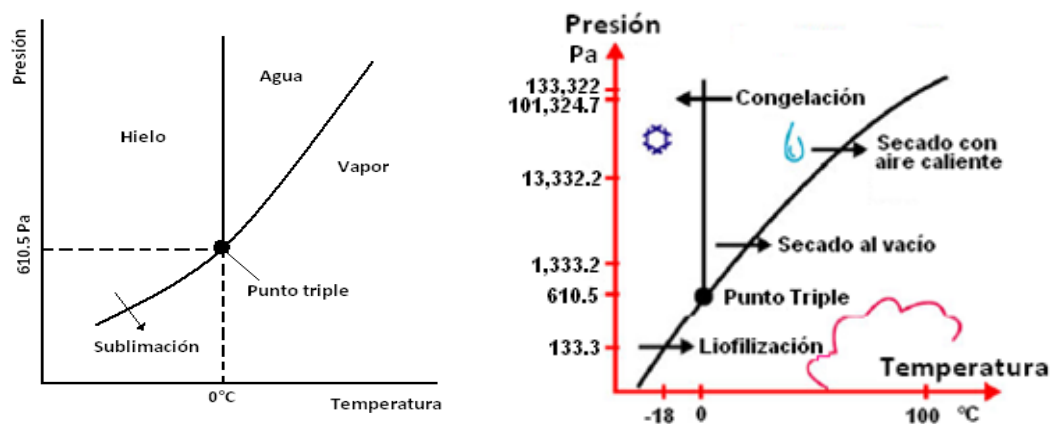


Figura 1. Diagrama de fases del agua (Ramírez, 2006)

Los materiales procesados por liofilización son normalmente mezclas complejas de agua y sustancias diversas. Por enfriamiento de dichos materiales a una temperatura inferior de 0°C , se produce la separación de cristales de hielo y eventualmente la masa entera se vuelve rígida debido a la formación de cristales eutécticos. La mayoría de los productos alimenticios y biológicos solidifican completamente a una temperatura en el rango de -15 a -73°C . Cuando solidifica la masa entera, toda el agua libre se ha transformado en hielo, sólo una pequeña cantidad del agua original, el agua ligada, permanece fija en la estructura interna del material. Esta operación se ha mostrado como un método efectivo para ampliar la vida media de los alimentos, y tiene dos características importantes:

(1) *Ausencia de aire durante el procesado*: la ausencia de aire y la baja temperatura previene el deterioro debido a la oxidación o las modificaciones del producto.

(2) *Secado a una temperatura inferior a la ambiente*: los productos que se descomponen o sufren cambios en su estructura, textura, apariencia, y/o aromas, como consecuencia de temperaturas altas, pueden secarse bajo vacío con un daño mínimo (Barbosa-Cánovas, 2005).

Cuando va a liofilizarse un material húmedo se efectúan tres operaciones básicas que se observan en la figura 2:

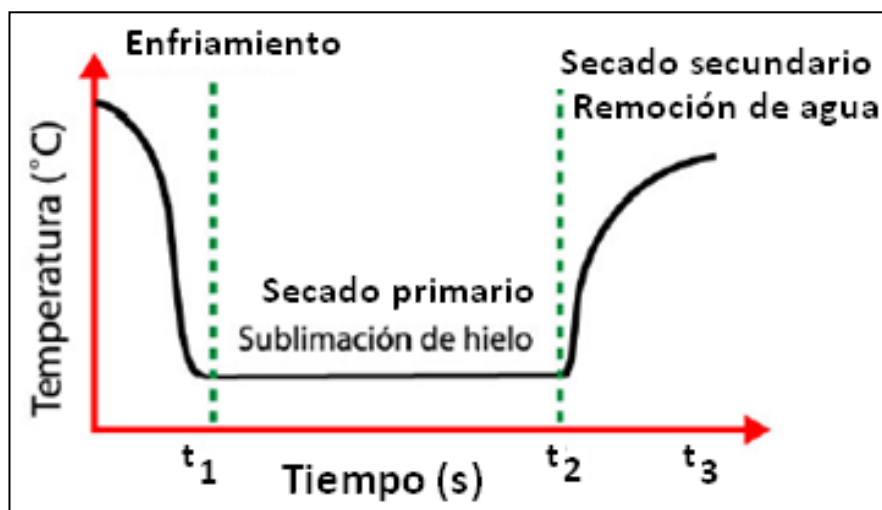


Figura 2. Etapas de la liofilización (Ramírez, 2006)

Estas operaciones comprenden muchos procesos fundamentales que ocurren simultáneamente y las condiciones que gobiernan la velocidad en cada proceso deben optimizarse para un producto específico a fin de obtener una velocidad de secado satisfactoria.

Inicialmente, mediante la congelación, se separa el agua de los componentes hidratados del producto mediante la formación de cristales de hielo o mezclas eutécticas. Subsiguientemente, al sublimar estos cristales, se elimina el agua del seno del producto. Cuando se ha eliminado todo el hielo, los sólidos remanentes todavía tendrán una pequeña cantidad de agua absorbida en el interior de la estructura de sus componentes. Esta agua residual puede eliminarse por evaporación en el equipo de liofilización, cosa que normalmente se hace elevando la temperatura del producto (Brennan, 1980).

(1) Congelación

La temperatura y tiempo de congelación de productos alimentarios es función de los solutos en solución que contienen. La temperatura de congelación para el agua pura permanece constante en el punto de congelación hasta que el agua se ha congelado. Para los alimentos, la temperatura de congelación es más baja que para el agua pura, ya que los solutos del agua no congelada se van concentrando y la temperatura de congelación va disminuyendo continuamente hasta que la solución queda congelada. Al final de la congelación la masa entera del producto se ha convertido en rígida, formando un eutéctico, que consiste en cristales de hielo y componentes del alimento. Se requiere llegar al estado eutéctico para asegurar la eliminación de agua sólo por sublimación, y no por combinación de sublimación y evaporación. La permeabilidad de la superficie congelada, puede verse afectada por la migración de componentes solubles durante la etapa de congelación. Sin embargo, la eliminación de la fina capa de la superficie del producto congelado, o la congelación bajo condiciones que inhiban la separación de la fase de concentrado, dan lugar a mejores velocidades de liofilización (Barbosa-Cánovas, 2005).

En condiciones ideales, para realizar el proceso de liofilización correctamente, debería congelarse todo el líquido presente en el alimento. En la práctica, sin embargo, esto no es posible y además siempre que la calidad de líquido remanente no congelado sea

pequeña la calidad del producto no resulta seriamente afectada. La velocidad óptima de congelación con fines de liofilización depende en gran parte de la naturaleza del producto. La variación en la velocidad de congelación afecta al tamaño de los cristales de hielo y por tanto al tamaño de poro en el producto seco, siendo de esperar, en consecuencia, que influya en la velocidad de desecación y en las características del producto, sobre todo en rehidratación. Las velocidades óptimas de congelación tienen que determinarse experimentalmente (Brennan, 1980).

La estructura celular puede dañarse durante la congelación perjudicando la textura del producto reconstituido y el producto seco es muy quebradizo y susceptible a daños mecánicos. Los alimentos de tamaño pequeño se congelan más rápidamente, dando lugar a cristales de hielo más pequeños que dañan menos su estructura. En los alimentos líquidos se procura que la congelación sea lenta, con objeto de que se forme una red cristalina que da lugar a la formación de canales por los que el vapor de agua puede escapar (Fellows, 1994).

(2) Sublimación (deshidratación primaria)

La velocidad de deshidratación depende principalmente de la resistencia que el alimento ofrece a la transferencia de calor y en menor grado, a la transferencia de vapor (transferencia de materia) desde el frente de sublimación. La deshidratación primaria corresponde a la sublimación de toda el agua congelada del alimento, cuya velocidad es proporcional a la diferencia entre las presiones parciales de vapor de agua de hielo que se encuentran a nivel del frente de sublimación y sobre el condensador. Esta diferencia de presión depende directamente de la diferencia de temperatura entre el producto todavía congelado y el condensador del liofilizador. Como las diferencias de presión de vapor que se manejan son muy bajas, se explica que la velocidad de liofilización siempre sea pequeña. Esto es la razón por la que se trabaja frecuentemente bajo vacío a una presión absoluta comprendida entre 13 y 267 Pa (lo ideal sería que la presión absoluta fuese próxima a un tercio de la presión parcial de vapor de agua a nivel del frente de sublimación). La sublimación tiene lugar desde la superficie del hielo, de manera que, al proseguir, el límite del hielo se va retirando hacia el centro del alimento, es decir que el alimento se deshidrata desde la superficie hacia adentro. Finalmente el último resto de hielo se sublima y la

humedad del alimento queda reducida a menos de 5%. Ya que el alimento congelado permanece rígido durante la sublimación, las moléculas de agua que se escapan dejan huecos, lo cual resulta en una estructura seca, porosa y esponjosa. Por eso, los alimentos liofilizados se reconstituyen rápidamente pero tienen que ser protegidos mediante envases adecuados contra la absorción de humedad atmosférica y oxígeno (Potter, 1973).

El hielo sublima cuando se suministra la energía correspondiente al calor latente. La fuerza impulsora de la sublimación es la diferencia de presión entre la presión de vapor de agua en la interfase del hielo, y la presión parcial del vapor de agua en la interfase del hielo, y la presión parcial de vapor de agua en la cámara de secado (Barbosa-Cánovas, 2005).

A medida que la liofilización progresa, el frente de sublimación se traslada hacia el interior del alimento y el calor latente para la sublimación se conduce hasta allí por conducción, o se genera en la masa del alimento por efecto de las microondas. El vapor de agua escapa del alimento a través de los canales formados por sublimación del hielo. El material congelado puede estar sujeto a una sublimación a presión atmosférica o bajo vacío. La sublimación de los cristales de hielo puede considerarse comprendida por dos procesos fundamentales: transferencia de masa y transferencia de calor. Se suministra calor para sublimar los cristales de hielo y el vapor de agua generado es transferido fuera de la interfase de sublimación. La velocidad de deshidratación está limitada principalmente por la resistencia que el alimento ofrece a la transferencia de calor y en menor grado, a la transferencia de vapor (transferencia de materia) desde el frente de sublimación (Fellows, 1994). El vacío operante determina la diferencia de presión y consiguientemente la velocidad de transferencia de masa que debe estar en equilibrio con la velocidad de entrada de calor. El calor requerido para sublimar (2,788.7 kJ/kg), puede suministrarse por conducción, radiación, resistencia eléctrica, microondas o calentamiento infrarrojo (Ozuna, 2001).

(3) Desorción (deshidratación secundaria)

La etapa secundaria de secado comienza cuando se ha agotado el hielo en el producto, y la humedad proviene del agua parcialmente ligada en el material que se está secando. En este momento la velocidad de calentamiento debe disminuir para mantener la

temperatura del producto por debajo de los 30-50°C, lo que evita el colapso del material. Si la parte sólida del material está demasiado caliente, la estructura se colapsa, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de sublimación de hielo en el producto (Barbosa-Cánovas, 2005).

En ésta etapa, la pérdida de agua se produce por deshidratación evaporativa (desorción) del agua no congelada, el contenido de agua se reduce hasta el 2% (sobre peso húmedo). La desorción se consigue manteniendo el liofilizador a baja presión y elevando la temperatura hasta un valor próximo al del ambiente.

1.3.3 Transferencia de calor y materia

Los fenómenos de transferencia de calor y materia de la capa congelada a la capa seca durante la liofilización son simultáneos. El calor puede transmitirse al frente de sublimación por tres diferentes métodos:

(1) *La transferencia calórica a través de la capa de alimento congelado:* la velocidad de transferencia de calor depende del grosor de la capa de hielo, por lo que a medida que la deshidratación progresa, el grosor de la capa de hielo disminuye, en consecuencia la velocidad de transferencia de calor aumenta. La temperatura en la superficie del alimento se controla cuidadosamente para evitar su descongelación.

(2) *La transferencia de calor a través de la capa de alimento liofilizado:* la velocidad de transferencia de calor al frente de sublimación depende del grosor y área del alimento, de la conductividad térmica de la capa liofilizada y de la diferencia entre las temperaturas del alimento y del frente de hielo. Si la presión se mantiene constante en el liofilizador, la temperatura en el frente de hielo también se mantiene constante.

(3) *Calentamiento por microondas:* en este sistema de calentamiento el calor se genera en el propio frente de hielo, por lo que la velocidad de la transferencia de calor no depende de la conductividad térmica del hielo ni del grosor de la capa de alimento liofilizado. Sin embargo, el control de este sistema de calentamiento, presenta una mayor dificultad (Fellows, 1994).

Comúnmente en el liofilizador se colocan placas calentadoras arriba y abajo del alimento a fin de acelerar la transmisión de calor y se deja un espacio abierto para no cerrar la vía de escape de las moléculas de agua sublimadas. Sin embargo, a medida que el secado prosigue y que el límite del hielo retrocede, la velocidad de la liofilización disminuye por varias razones. Por ejemplo, la capa seca porosa fuera de la capa de hielo retrocedente actúa como un aislante contra la transmisión de calor; la capa porosa disminuye la velocidad de escape de las moléculas de agua que se subliman desde la superficie del hielo. Pero en los sistemas de liofilización bien planeados se observa generalmente que la obstaculización de la transmisión efectiva de calor, más que la transferencia de masa causada por la creciente capa seca porosa, es el factor que más contribuye a limitar la velocidad de liofilización. Algunos de los medios más prácticos para aumentar la velocidad de liofilización se basan, por lo tanto, en el uso de fuentes de energía con gran fuerza de penetración, como por ejemplo, las radiaciones infrarrojas y de microondas, que pueden atravesar las capas de alimento seco y entrar al núcleo de hielo retrocedente (Potter, 1973). Como se observa en la figura 3, la pérdida de agua durante la liofilización consta de tres fases:

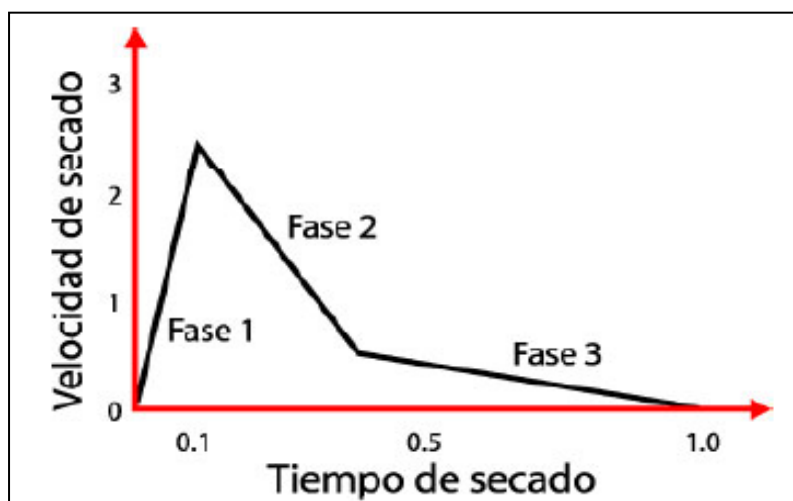


Figura 3. Etapas de deshidratación en la liofilización (Ramírez, 2008)

- (1) La fase 1 es la etapa conductiva donde hay una remoción de agua del producto entre un 75 y un 90%. Es en esta etapa en la que el alimento pierde la mayor cantidad de agua.
- (2) La fase dos es la primera etapa difusiva que muestra un descenso importante de la velocidad de secado y por consiguiente una menor pérdida de agua en el alimento.

(3) La fase tres es la segunda etapa difusiva en la cual es posible incrementar la temperatura de la calefacción y del producto hasta valores del orden de 50°C.

En la práctica, la presión y temperatura más bajas que se utilizan y que son económicamente compatibles son 13 Pa y -35°C. En la teoría, la temperatura de hielo debiera elevarse hasta un valor justo por debajo de su punto de descongelación. Sin embargo, por encima de una determinada temperatura crítica, los solutos concentrados del alimento poseen suficiente movilidad como para permitir su migración a través de las fuerzas que se desarrollan durante el proceso. Cuando esto sucede, la estructura del alimento se colapsa inmediata e irreversiblemente, lo que reduce la velocidad de transferencia de vapor y en consecuencia, se detiene la deshidratación. La figura 4 muestra la migración de vapor de agua desde el interior del alimento a través de los poros formados. Donde W representa el contenido de agua en el frente de congelación y W_0 representa el agua presente en la matriz sólida. A medida que se va perdiendo vapor por sublimación, va decreciendo la actividad del agua del alimento.

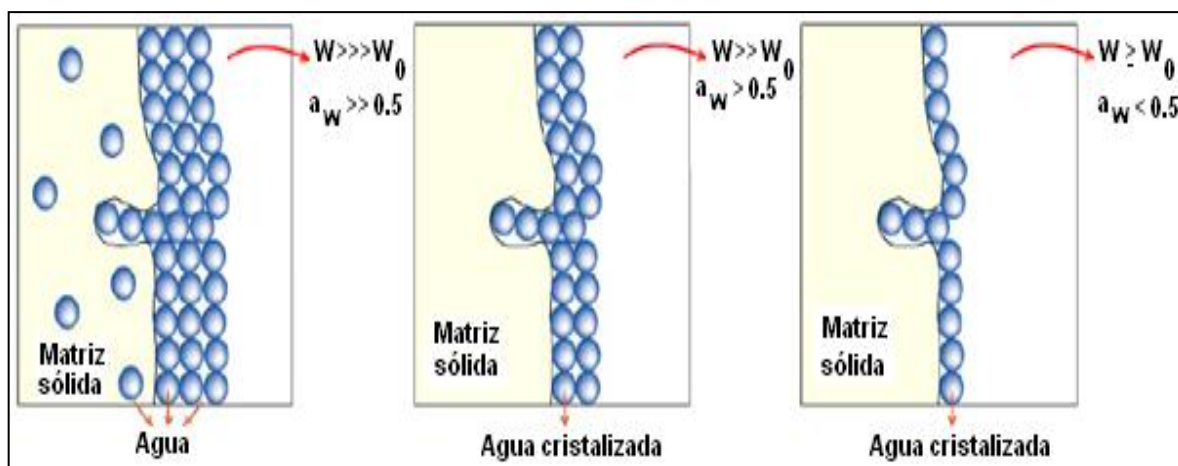


Figura 4. Transferencia de masa durante el proceso de liofilización (Ramírez, 2006)

Cuando el calor llega al frente de sublimación la temperatura y la presión de vapor en éste aumenta, el vapor se desplaza desde el alimento a la zona de baja presión de 67 Pa. Los factores que controlan el gradiente de presión de vapor son:

- La presión en el interior de la cámara de liofilización.

- La temperatura del condensador de vapor (tanto la presión como la temperatura deberán ser lo más bajas posibles).
- La temperatura de hielo del frente de sublimación (que debe ser lo más elevada posible para evitar la descongelación).

El producto se considera seco cuando las temperaturas superficiales e internas son iguales. La velocidad a la que el alimento se deshidrata no sólo depende de la aplicación de calor sino también de la velocidad con que puede formarse el vapor de agua en el centro del producto a través de la capa seca y también de la capacidad del condensador de retener todo el vapor de agua producido. La velocidad del secado y la calidad del producto terminado están afectadas por el tamaño, la forma y la distribución de los cristales de hielo formados durante la congelación y de la homogeneidad de la masa congelada (Fellows, 1994).

1.3.4 Equipos de liofilización

Existen diferentes formas de deshidratación y en consecuencia varios tipos de liofilizadores. Una primera clasificación considera equipos de funcionamiento continuo y estacionario. Según el mecanismo de transmisión de calor se dividen en equipos basados en conducción, convección, infrarrojo y dieléctricos (Alvarado, 1979).

Cualquier equipo para liofilizar consta fundamentalmente de cinco elementos indispensables:

- (1) El sistema de congelación: de éste depende la obtención de un producto con características adecuadas para poder procesarse posteriormente. Para productos de origen vegetal, la congelación se hace por inmersión en fluidos fríos (túneles de aire frío) o en bandas metálicas frías.
- (2) El sistema de vacío: cuya función es evacuar la cámara de secado de los vapores producidos sin permitir que el alimento se descongele.
- (3) El sistema de condensación: los tres métodos más comunes para eliminar el vapor de agua son: condensadores de contacto directo e indirecto, agentes deshidratantes y bombas de vacío. Los condensadores de contacto indirecto ofrecen un arreglo óptimo para eliminar el agua a escala industrial, son serpentines refrigerantes dotados de un sistema automático

de descongelación con el objeto de mantenerlos libres de hielo, para que su capacidad de condensación se mantenga. La superficie de condensación puede estar colocada dentro de la cámara de secado o en una cámara separada. El vapor de agua condensa y forma una capa de hielo sobre la superficie enfriada y es eliminada en forma intermitente por lo que el condensador previene el retorno de vapor de agua hacia el producto.

(4) El sistema de calefacción: es en dónde se suministra el calor latente de sublimación. Puede ser por resistencias eléctricas, calentamientos por circulación de un líquido caliente o calor radiante. Las placas calefactoras en las que es colocado el material congelado pueden ser huecas y en ellas se admite vapor al calentarlas.

(5) Sistema de medición y control: los instrumentos de medición deben de estar distribuidos de modo que se controle principalmente la temperatura en las placas de calentamiento, el producto, en el condensador y la presión en la cámara de secado, en la cámara de condensación y en el sistema de vacío (Ozuna, 2001).

Los liofilizadores se caracterizan por el método utilizado para el suministro calórico a la superficie del alimento. Los sistemas más corrientemente empleados son la conducción y la radiación. En la actualidad se están poniendo a punto liofilizadores de calentamiento por microondas (el calentamiento por convección carece de importancia, dado el vacío relativo existente en la cámara de liofilización). De cada tipo de liofilizador existen versiones de funcionamiento discontinuo y continuo. En las instalaciones discontinuas el producto se coloca en una cámara de liofilización hermética y la temperatura se mantiene inicialmente a 100-120°C, reduciéndose posteriormente de forma gradual a lo largo de la deshidratación (6-8 horas). Las condiciones adecuadas para la liofilización dependen del alimento, pero su temperatura superficial no debe superar en ningún caso los 60°C. En los sistemas de liofilización continuo las entradas y salidas de las bandejas se efectúan a través de puertas de seguridad. Las bandejas circulan, colocadas en placas calefactoras, en vagonetas que circulan sobre unos rieles a través de distintas zonas de calentamiento de una cámara que se mantiene a vacío. Las temperaturas de calentamiento y el tiempo de permanencia en cada zona se programan previamente para cada alimento y un microordenador mide y controla el tiempo de liofilización, la temperatura, presión en la

cámara y la temperatura en la superficie del producto. Entre los principales tipos de liofilizadores están los siguientes:

a) Liofilizadores por contacto: El alimento va colocado en bandejas compartimentadas que descansan sobre placas calefactoras. En estas instalaciones la liofilización es más lenta, ya que el calor se transmite por conducción tan sólo por una cara del alimento como se observa en la figura 5, donde el contacto entre el alimento a congelar y la superficie calefactora es desigual, lo que reduce la velocidad de transferencia de calor. Por otra parte, se produce también una caída de presión en la masa de alimento, que provoca diferencias entre la velocidad de liofilización de la capa superior e inferior. La velocidad a la que se mueve el vapor (3 m/s aproximadamente) provoca que las partículas de menor tamaño resulten arrastradas. En compensación, la capacidad de liofilización de este tipo de instalaciones es más elevada.

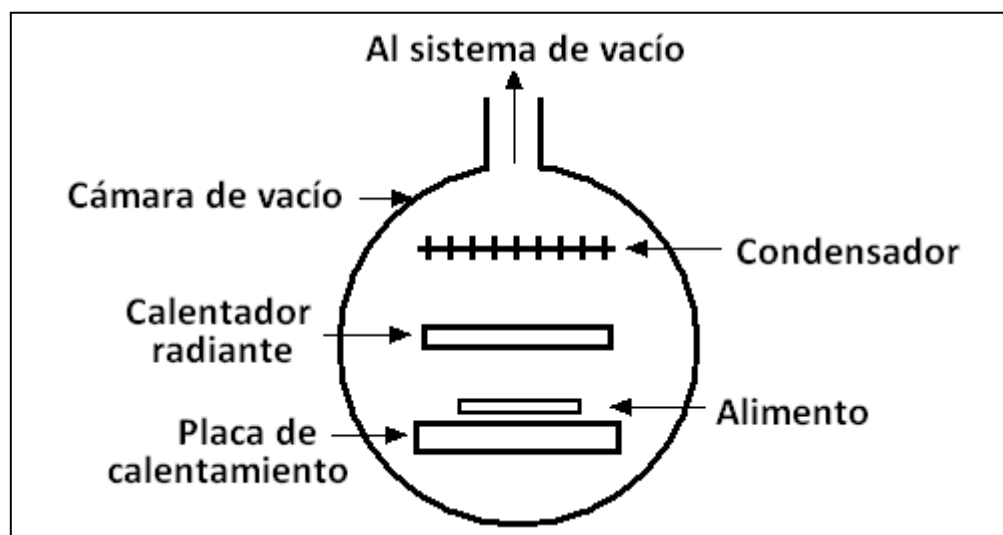


Figura 5. Elementos básicos de un sistema de liofilización por contacto (Brennan, 1980)

b) Liofilizadores acelerados: En estas instalaciones, entre el alimento y las capas calefactoras, existe una malla metálica. Eso hace que la transferencia de calor sea más rápida que a través de placas continuas y que el vapor se elimine de la superficie del alimento con mayor facilidad, lo que reduce el tiempo de liofilización.

c) Liofilizadores de radiación: En estas instalaciones, el alimento distribuido en bandejas en capas de poco grosor se calienta por radiación. Este sistema de calentamiento es más

uniforme que por conducción, ya que las irregularidades de la superficie del alimento influyen aquí menos sobre la velocidad de transferencia de calor. Además no se produce una caída de presión en la masa del alimento, por lo que las condiciones de liofilización se mantienen constantes. Como la velocidad de vapor es de 1 m/s aproximadamente, no existe riesgo de arrastre de las partículas de menor tamaño. Por otra parte, no es preciso que exista un contacto íntimo entre el alimento y la superficie calefactora, por lo que pueden utilizarse bandejas planas, que son más baratas y de más fácil limpieza.

d) Liofilizadores de calentamiento dieléctrico y por microondas: Los calentadores dieléctricos y por microondas tienen una aplicación potencial en la liofilización pero hasta el momento no han sido utilizadas para este propósito en instalaciones industriales. La liofilización por microondas es un proceso difícil de controlar ya que el factor de pérdida de agua es más elevado que el del hielo y si en algún punto del alimento el hielo llegara a fundirse se provocaría una reacción de sobrecalentamiento en cadena.

1.3.5 Liofilización a presión atmosférica

El uso de aire frío con baja presión de vapor de agua que causa la sublimación de la humedad en alimentos congelados a presiones próximas a la atmosférica, se ha llamado liofilización atmosférica. Esta posibilidad de secado fue demostrada en productos congelados cuando se observó que el gradiente de presiones de vapor, no tanto como la presión total del sistema, es el que determina el paso de agua a través de la zona seca del producto hacia el medio secante. En ensayos de deshidratación de productos alimenticios a temperaturas bajas y presión atmosférica, con corrientes de aire seco, se obtuvieron resultados satisfactorios en zanahorias, chícharos y carne de pollo. La duración del secado varió entre 1 y 3 días hasta alcanzar del 10 al 30% del peso original. El secado completo en las condiciones indicadas parece ser impráctico debido a lo extenso del ciclo de secado. Mediante un análisis matemático y pruebas experimentales se estableció que la reducción de tamaño y el incremento del coeficiente superficial de transferencia de masa ofrecen las mejores oportunidades para acelerar el secado en liofilización atmosférica. Las bases que rigen la liofilización atmosférica son similares a las que rigen la liofilización convencional pudiendo aplicarse las mismas consideraciones matemáticas para el cálculo del tiempo de deshidratación (Alvarado, 1979).

La liofilización atmosférica está controlada principalmente por el mecanismo de transferencia de masa desde la superficie del producto hacia el aire. El principal inconveniente de la liofilización atmosférica es el aumento en el tiempo de secado, debido a la disminución de la tasa de secado por congelación. Esto a su vez, se debe a la disminución de la difusividad de vapor de agua con aumento de presión en la cámara. Esta operación es una alternativa para reducir los altos costos de operación de la liofilización convencional, ya que se eliminan los componentes asociados al mantenimiento del vacío (Reyes, 2009) y se simplifica el diseño del equipo (Alves-Filho, 2004) por esta razón, ha atraído mucho interés en la actualidad.

Se han reportado resultados exitosos cuando se utilizan lechos de desecantes para liofilizar alimentos y otros materiales biológicos en ausencia de vacío, aunque los periodos de vacío son extensos. Para reducir el tiempo de secado, se ha centrado la atención en disminuir las dimensiones del producto y en utilizar lechos fluidizados de agentes desecantes (absorbentes) como alumina o carbón activado (Boeh-Ocansey, 1985).

Lo anterior también favorece la simplificación del proceso debido a la ausencia de dispositivos para suministrar energía externa al producto dentro de la cámara, como consecuencia del hecho que el material absorbente tiene la doble función de capturar el vapor de agua formado por la sublimación y de proveer el calor de absorción al frente de sublimación, además la operación en lecho fluidizado mejora los coeficientes de transferencia externos. Los coeficientes de transferencia de calor entre el lecho fluidizado de partículas pequeñas y objetos inmersos son más de una orden de magnitud mayores que aquellos entre el gas y el sólido por lo que el proceso de transferencia de calor por conducción se hace más eficiente debido al incremento en la conductividad térmica del gas con la presión (Di Matteo, 2002).

1.3.6 Efecto sobre los alimentos

Los alimentos liofilizados correctamente envasados, se conservan durante 12 meses con la mínima modificación de su valor nutritivo y sus características organolépticas. Como los componentes del aroma no se encuentran ni en el agua pura, ni en los cristales de hielo, durante la sublimación no son arrastrados por el vapor de agua y quedan, por consiguiente,

retenidos en la trama del alimento liofilizado. Por este sistema se consigue retener 80% del aroma del alimento. La liofilización no modifica de manera considerable la estructura de los alimentos, casi no provoca en ellos retracción alguna y no endurece su capa superficial. La estructura porosa de los alimentos liofilizados hace que su rehidratación sea muy rápida. Sin embargo, son alimentos frágiles que deben protegerse de eventuales daños mecánicos. El efecto de la liofilización sobre las proteínas, almidones y otros carbohidratos es mínimo pero su estructura porosa los hace accesibles al oxígeno, lo que puede provocar alteraciones por oxidación de lípidos. La liofilización afecta poco a la tiamina y ácido ascórbico y las pérdidas que provoca en otras vitaminas son despreciables. Sin embargo, las etapas preparatorias del alimento pueden afectar sustancialmente su valor nutritivo y calidad global (Fellows, 1994).

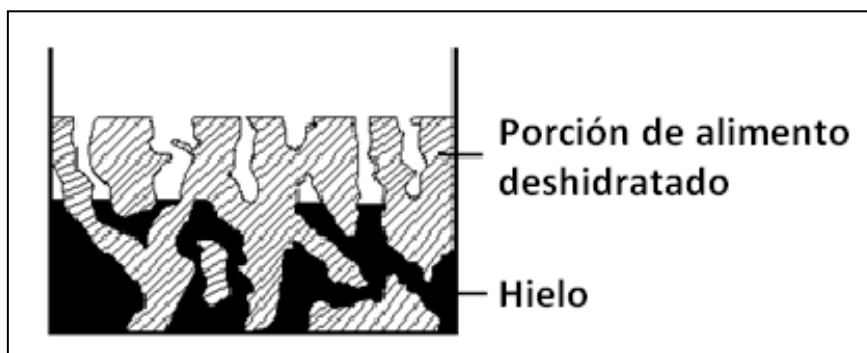


Figura 6. Estructura porosa de un alimento liofilizado (Fellows, 1994)

En la liofilización el alimento se conserva también por reducción de su actividad de agua, pero en este método aquél no se calienta, con lo que sus características organolépticas y su valor nutritivo resultan menos afectados. La liofilización es desde el punto de vista comercial, más importante y se utiliza para la deshidratación de alimentos de gran valor, de aroma y textura delicados. El producto poroso tiene la ventaja de la solubilidad o reconstitución rápida y de la apariencia de mayor volumen, pero también las desventajas del aumento en el volumen y generalmente de un periodo más breve de la estabilidad durante el almacenamiento debido al mayor grado de exposición de la superficie al aire, la luz, etc. (Potter, 1973).

1.4 Rehidratación

Es el término que se usa para indicar la velocidad y el grado en que los alimentos desecados captan y absorben agua para readquirir un estado parecido al del producto original cuando se ponen en contacto con un exceso de agua.

Es importante considerar que la rehidratación no es el proceso inverso a la deshidratación, ya que ambos fenómenos tienen diferentes mecanismos de transferencia de materia y dependen de factores distintos. Las operaciones previas a la deshidratación, llamadas pretratamientos, tienen marcada influencia sobre las características y la composición del producto finalmente rehidratado. Aquellos pretratamientos que contribuyen a mantener la integridad de los tejidos permiten evitar mayores pérdidas de sólidos solubles hacia el medio de rehidratación. Ya durante el escaldado de vegetales, existen pérdidas por difusión de sólidos: vitaminas, azúcares, aminoácidos, minerales; adicionalmente una cantidad importante de sólidos solubles puede migrar a la solución durante la rehidratación, afectando la calidad nutricional del producto y su capacidad de imbibición de agua. La rehidratación de los alimentos que han sido desecados en trocitos como las verduras cortadas o picadas o los productos cárnicos picados depende en gran parte de la estructura de los trozos desecados y del grado en que los componentes que retienen el agua, principalmente las proteínas y el almidón, han sido afectados por la operación de deshidratación (Vega-Gálvez, 2009).

La rehidratación es considerada como una medida del daño inducido en el material durante la deshidratación, como pérdida de integridad y reducción de las propiedades hidrofílicas, lo cual disminuye la capacidad del alimento para rehidratarse. Teóricamente, si no hay efectos adversos en la integridad de la estructura del tejido se debe de absorber la misma cantidad de agua que tenía el alimento antes de deshidratarse. Es muy importante que en los productos deshidratados se haga una rehidratación rápida y completa (Vega-Gálvez, 2009).

Los alimentos liofilizados suelen reconstituirse rápidamente debido a su estructura porosa distintiva de este método de deshidratación. Por otra parte, el excesivo daño térmico durante la desecación o el daño causado por la congelación en el caso de los alimentos

liofilizados, puede determinar una reducción de la capacidad de retención de agua del producto reconstituido que se traduce en un aspecto y textura deficientes (Brennan, 1980).

Hay numerosos reportes en los cuales los autores miden la habilidad del material seco para rehidratarse. Sin embargo, no hay una consistencia en los métodos usados ni en la nomenclatura pues el agua de rehidratación puede o no ser agitada, así como el material rehidratado puede escurrirse sobre hojas de papel filtro o drenadas en un colador. La relación entre la masa de material seco y la masa de agua varía desde 1:5 hasta 1:50, la temperatura del agua utilizada para rehidratar va desde la temperatura ambiente hasta la ebullición. El tiempo de rehidratación varía de 2 minutos a 24 horas. Los resultados de los experimentos son expresados de distintas maneras y frecuentemente el mismo índice se nombra de otras formas. El índice más común para expresar la rehidratación de un tejido deshidratado es un cociente:

llamado capacidad de rehidratación, coeficiente de rehidratación o porcentaje de agua absorbida (Lewicki, 1998). El siguiente es:

llamado tasa de rehidratación. Este índice es ambiguo porque algunos autores no especifican si la masa de materia seca es tomada antes o después de la rehidratación (Lewicki, 1998).

Otros índices de rehidratación propuestos en la literatura son:

llamado rehidratación o habilidad de rehidratación (Lewicki, 1998).

La rehidratación de materia vegetal deshidratada consiste en dos procesos llamado absorción de agua y filtrado de solutos. Se ha observado que el incremento de la masa es el

resultado neto de aquellos procesos y prácticamente no proporciona información acerca de la cantidad de agua absorbida o de la masa de solutos perdidos.

1.5 Congelación

La congelación es aquella operación unitaria en la que la temperatura del alimento se reduce por debajo de su punto de congelación, con lo que una proporción elevada del agua que contiene cambia de estado formando cristales de hielo. Cuando la congelación y el almacenamiento se realizan adecuadamente, las características organolépticas y el valor nutritivo de los alimentos apenas si resultan afectados.

La temperatura de congelación del agua pura es 0°C , por lo que si se parte de agua a una temperatura superior, inicialmente existe un descenso por debajo de 0°C . Es decir, existe un subenfriamiento por lo que posteriormente, y debido al inicio de la formación de hielo, se desprende el calor de fusión, con lo que la temperatura alcanza de nuevo a 0°C . En los alimentos, este proceso es distinto al del agua pura. Si T_C es la temperatura a la que se inicia la congelación del producto, inicialmente la temperatura desciende por debajo de ella. Una vez que se forman los primeros cristales de hielo la temperatura aumenta hasta el valor T_C . Sin embargo, la temperatura no se mantiene si no que existe un pequeño descenso combinado debido a que el agua se transforma en hielo, y el agua no congelada se va concentrando en los sólidos solubles que contiene el alimento. Llega un momento que puede empezar la cristalización de alguno de los solutos, y se libera el calor de cristalización, aumentando de esta forma la temperatura. El punto de congelación de un alimento es aquella temperatura en la que coexisten, en equilibrio, el agua y pequeños cristales de hielo. Sin embargo, para que un cristal de hielo pueda formarse debe primero existir un núcleo de moléculas de agua, es decir debe producirse primero la nucleación. Existen dos tipos de nucleación:

- (1) Nucleación homogénea. La orientación al azar de moléculas de agua.
- (2) Nucleación heterogénea: Formación del núcleo sobre partículas en suspensión o sobre la pared celular.

La nucleación más común en los alimentos es la heterogénea que se produce en el sobreenfriamiento (Brennan, 1980).

Finalmente se llegará a una temperatura en la que no es posible congelar más agua, ya que el contenido en sólidos solubles es tan elevado que se necesitarían temperaturas muy bajas. Este es el punto final de congelación del producto, y a partir de aquí el producto va disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la del medio congelante. Es importante resaltar que en los productos congelados no toda el agua puede congelar, sino que queda una porción de agua no congelada, que se le conoce como agua ligada. Además, el tiempo transcurrido desde que el alimento alcanza su temperatura inicial de congelación T_C hasta que se llega al punto final de congelación. Se le conoce como tiempo de congelación (Barbosa-Cánovas, 2005).

Para la congelación, primero es necesario eliminar el calor sensible del alimento para bajar la temperatura hasta alcanzar la temperatura de congelación. En los alimentos frescos también debe eliminarse el calor generado por la respiración metabólica. Seguidamente se elimina el calor latente de congelación, lo que provoca la formación de cristales de hielo. Deberá también eliminarse el calor latente correspondiente a otros componentes de los alimentos, por ejemplo las grasas. Si a lo largo de la congelación se registra la temperatura del alimento en el centro térmico (el punto que tarda más tiempo en congelarse) se obtiene una gráfica que posee una forma característica. Esta curva posee seis secciones distintas que se observan en la figura siguiente:

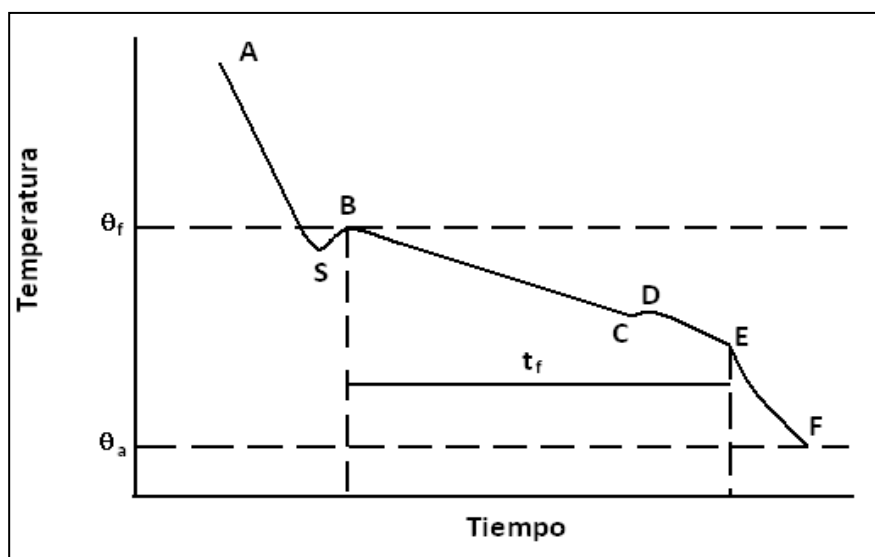


Figura 7. Gráfico de temperatura contra tiempo durante la congelación (Fellows, 1994).

A-S. El alimento se enfría por debajo de su punto de congelación θ_f siempre inferior a 0°C . En el punto S, en el que el agua se halla a una temperatura inferior al punto de congelación, ésta se encuentra todavía en estado líquido. A este fenómeno se le conoce como subenfriamiento. El subenfriamiento puede producirse hasta 10°C por debajo del punto de congelación.

S-B. La temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar el punto de congelación, ya que al formarse los cristales de hielo se libera el calor latente de congelación a una velocidad superior a la que éste se extrae del alimento.

B-C. El calor se elimina a la misma velocidad que en las fases anteriores. Se elimina el calor latente y se forma el hielo, pero la temperatura permanece casi constante. El incremento de la concentración de solutos en la fracción de agua no congelada provoca un descenso en el punto de congelación y la temperatura desciende ligeramente. Es en esta fase en la que se forma la mayor parte de hielo.

C-D. Uno de los solutos alcanza la sobresaturación y cristaliza. La liberación del calor latente de cristalización provoca un aumento de la temperatura hasta la temperatura eutéctica del soluto.

D-E. La cristalización de agua y solutos continúa. El tiempo total t_{fr} (meseta de congelación) se haya determinado por la velocidad a la que el calor se extrae.

E-F. La temperatura de la mezcla de agua y hielo desciende hasta alcanzar la del congelador. La proporción de agua no congelada, a las temperaturas de congelación utilizadas comercialmente, depende de la composición del alimento y de la temperatura de almacenamiento.

1.5.1 Velocidad de congelación

La congelación de los alimentos puede realizarse de distintos modos, y dependiendo de ello, la calidad del alimento congelado variará. Así, si la congelación es instantánea se logra que existan muchos puntos del alimento donde empieza la formación de hielo; es decir, existe una gran nucleación, y los cristales de hielo que se forman son de pequeño tamaño, por lo que los tejidos del alimento quedarán poco afectados. Por el contrario, si la

congelación es lenta existe poca nucleación y los pocos cristales de hielo formados irán creciendo con el tiempo. Esto acarrea el que se formen cristales de gran tamaño que pueden afectar la calidad final del producto congelado (Barbosa-Cánovas, 2005).

Las moléculas de agua se desplazan preferentemente hacia los núcleos ya existentes, formando nuevos núcleos. La congelación rápida da lugar, por tanto, a la formación de un gran número de cristales de hielo. Sin embargo, en distintos tipos de alimentos se pueden encontrar cristales de hielo de tamaños muy variables. Durante la mayor parte de la meseta de congelación la formación de cristales de hielo está controlada por la velocidad de transferencia de calor. La velocidad de transferencia de masa (de las moléculas de agua hacia los cristales de hielo en crecimiento y de los solutos, apartándose de ellas) no controlan la velocidad de crecimiento de los cristales, excepto hacia el final del periodo de congelación, en el que los solutos se hallan más concentrados. Por tanto, el tiempo que tarda un alimento en atravesar la zona crítica determina tanto el número como el tamaño de los cristales. En una pieza o paquete de alimento se encuentra un punto que será el que se enfríe más lentamente. Este punto se conoce como centro térmico y es el que se utiliza usualmente para medir la historia térmica durante la congelación. La temperatura más elevada a la que los cristales de hielo tienen una existencia estable en un producto alimenticio se denomina convencionalmente “punto de congelación” y la formación de los primeros cristales de hielo en la superficie del objeto sometido a congelación puede utilizarse para señalar el inicio del tiempo de congelación.

En condiciones de equilibrio y con temperaturas inmediatamente por debajo del punto de congelación siempre queda una cierta fracción de agua en estado líquido. Esta fracción se hace menor a medida que desciende la temperatura y pueden separarse mezclas eutécticas del líquido sin congelar e incluso a temperaturas comparativamente reducidas aún existe agua sin congelar (Brennan, 1980).

En la congelación rápida se forman cristales de hielo diminutos. Sin embargo, la congelación rápida o instantánea también reduce los efectos de concentración al disminuir el tiempo en que los solutos concentrados permanecerán en contacto con los tejidos de los alimentos, los coloides y los componentes individuales, durante la transición del estado original al estado de congelación total. Por estas razones especialmente, todos los métodos

modernos de congelación y todos los aparatos de congelación son diseñados para lograr la congelación rápida ya que la calidad superior que resulta puede justificar el costo. En cuanto a las velocidades de congelación se puede decir que generalmente cuanto más rápida sea la congelación, mayor será la calidad del producto. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, las velocidades de congelación que equivalen a 1.25 cm por hora aproximadamente son satisfactorias para la mayoría de los productos y son fáciles de lograr con el equipo comercial. (Potter, 1973).

La velocidad de congelación de los alimentos se puede expresar generalmente en términos de dos factores variables, a saber, el potencial dividido por la suma de las resistencias a la transmisión de calor. El potencial es simplemente la diferencia de temperaturas entre el producto y el medio de enfriamiento. Las resistencias dependen de factores tales como la velocidad del aire, el espesor del producto, la geometría del sistema de congelación y la composición del producto. Se pueden hacer algunas deducciones respecto a un producto alimenticio y su velocidad de congelación bajo condiciones de control:

- Las velocidades de enfriamiento y congelación son influenciadas por la composición, y los altos contenidos de grasa o aire atrapado tienden a ejercer una influencia negativa.
- Las velocidades de congelación no son constantes durante los procesos porque el agua se está convirtiendo en hielo y la conductividad térmica está fluctuando.
- Es de esperarse que las diferencias en la estructura física de los alimentos influyan en la velocidad de congelación.
- Cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre el alimento y el refrigerante, mayor será la velocidad de congelación.
- Cuanto más delgado sea el alimento o el envase del alimento, mayor será la velocidad de congelación.
- Cuanto más íntimo sea el contacto entre el alimento y el medio de enfriamiento, mayor será la velocidad de congelación.

Con la congelación con aire frío se pueden congelar alimentos de formas irregulares e individuales, la congelación por aire forzado se usa ampliamente en las industrias de congelación de alimentos. Los congeladores de aire forzado discontinuos se usan sólo cuando la cantidad de material a congelar es reducida. Una unidad de este tipo puede constar de una cámara bien aislada equipada con los enfriadores de aire y ventiladores apropiados (Brennan, 1980).

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Problema

La liofilización a presión atmosférica surge como alternativa a los altos costos de operación de la liofilización convencional. Llevando a cabo el proceso en ausencia de vacío, se obtiene un producto de muy buena calidad y una reducción significativa de costos energéticos. Sin embargo, la operación a presión atmosférica incrementa el tiempo total de secado que incluye el tiempo de sublimación y el tiempo de desorción, debido a la disminución de la difusividad de vapor de agua con el aumento de la presión; por lo que para conocer la velocidad de sublimación de la liofilización a presión atmosférica, es necesario un estudio de las variables de operación y las características finales del producto en éste sistema así como una referencia en liofilización convencional a vacío.

2.2 Objetivos

Objetivo General. Evaluación comparativa de la etapa de sublimación entre liofilización a presión atmosférica y a vacío, variando la temperatura de la cámara de liofilización durante la primera etapa del proceso y su efecto en los parámetros físicos y fisicoquímicos del producto.

Objetivo Particular 1. Determinar la velocidad de sublimación y los parámetros de calidad (físicos y fisicoquímicos) de pimientos liofilizados a presión atmosférica, y liofilizados a vacío, mediante la variación del tipo de congelación y del área del producto en contacto con el aire frío.

Objetivo Particular 2. Contrastar la velocidad de sublimación de la liofilización a presión atmosférica y la de vacío con respecto al coeficiente de rehidratación del producto.

2.3 Definición y justificación de variables

Cuando se lleva a cabo el proceso de liofilización, ya sea a presión atmosférica o en condiciones de vacío, es necesario medir y controlar numerosas variables como la temperatura de congelación, tiempo de congelación, velocidad del aire dentro de la cámara de liofilización, humedad relativa, temperatura en la superficie y en el interior del producto durante la liofilización, presión total del sistema, tiempo total de proceso, composición del medio de secado, geometría, tamaño y forma del producto, etcétera (Boeh-Ocansey, 1988); el control y los valores adecuados de todas estas variables garantizan que el proceso sea exitoso y se obtenga un producto liofilizado de buena calidad. Sin embargo, debido a las limitaciones del equipo con el que se experimentó (un congelador para utilizarlo como liofilizador a presión atmosférica), se establecieron variables que fueran de control relativamente fácil y que su medición se realizara utilizando y adaptando el equipo disponible para esta experimentación. En este trabajo se analiza la eliminación del agua congelada contenida en los pimientos durante los procesos de liofilización, ya que es durante esta etapa cuando se forma la capa seca y porosa que favorece la migración de vapor de agua al exterior del alimento. Las variables independientes que se variaron son:

a) El tipo de congelación (lenta y rápida). Tiene una influencia directa en la velocidad de sublimación, en la rehidratación del alimento y por lo tanto en su calidad final.

b) El área del producto (en cuadros de 1 cm² y 4 cm²). El área del producto en contacto con el aire frío, afecta el tiempo de operación y en consecuencia la velocidad de sublimación, pues generalmente se subdivide en piezas pequeñas, a fin de acelerar la transferencia de calor y de materia. La subdivisión acelera la sublimación por dos razones: la primera, una mayor área proporciona más superficie en contacto con el aire frío y más superficie desde la cual se puede escapar la humedad; y la segunda, las capas más delgadas reducen la distancia que la humedad en el centro del alimento tiene que recorrer a fin de llegar a la superficie y escaparse (Potter, 1973).

c) El proceso de liofilización (a presión atmosférica y a vacío).

Las variables de respuesta son la velocidad de sublimación y la rehidratación, así como parámetros sensoriales, que indican los atributos de calidad del producto, cuya

relación permitirá posteriormente comparar un tipo de liofilización con respecto al otro. La tabla 4 indica las variables independientes, dependientes, así como las repeticiones de cada experimento y las técnicas que fueron utilizadas para obtener los alores de las variables de respuesta.

Tabla 4. *Resumen de variables y niveles de variación.*

Factor de variación (Variable Independiente)	Niveles de Variación	Número de Repeticiones y Réplicas	Variable Dependiente	Variable de Respuesta	Técnica o Instrumento de Medición
Tipo de congelación	Lenta Rápida	3 repeticiones	Tiempo de sublimación	Velocidad de Sublimación	Balanza Digital
Área del producto	1 cm ² 4 cm ²	3 repeticiones	Pérdida de peso	Coefficiente de Rehidratación	Absorción de agua
Método de liofilización	Atmosférica Convencional	3 repeticiones		Color, forma y densidad	Sensorial

2.4 Diseño experimental

La matriz con las actividades experimentales se obtuvo por medio de un software análisis estadístico (MINITAB 14):

Tabla 5. *Combinación de variables y niveles de variación de acuerdo al diseño L8*

Experimento	Velocidad de congelación	Área	Liofilización
1	Lenta	1x1	Atmosférica
2	Lenta	1x1	Vacío
3	Lenta	2x2	Atmosférica
4	Lenta	2x2	Vacío
5	Rápida	1x1	Atmosférica
6	Rápida	1x1	Vacío
7	Rápida	2x2	Atmosférica
8	Rápida	2x2	Vacío

Se aplicó un diseño ortogonal L8 con tres repeticiones, esto con el fin de minimizar el número de experimentos e indicar la combinación de factores con sus niveles de variación. Cada experimento cuenta con 3 repeticiones por lo que en total se realizaron 24 experimentos.

2.5 Acondicionamiento de la materia prima

2.5.1 Control de materia prima

Se adquirieron piezas de pimiento morrón verde *Capsicum annuum L.* tipo California en una tienda de autoservicio. Se seleccionaron pimientos grandes y de textura firme, de color verde intenso y de tamaño uniforme (sin muchos bordes redondeados para facilitar su posterior manipulación y corte). Se verificó que cada uno de los pimientos elegidos no presentara defectos, tales como grietas, pudriciones y quemaduras de sol. Los pimientos enteros fueron lavados y se les retiró el cáliz y el pedúnculo así como también las venas y semillas. Se cortaron manualmente en cuadros lo más planos posibles, tratando de evitar los bordes redondeados naturales del fruto, para trabajar con una geometría definida como una placa plana. Las placas de pimiento morrón fueron medidas al momento del corte y se desechaban las placas que no cumplían con el tamaño. Se manejó un espesor de cinco milímetros en cada placa de pimiento ya que es un valor común en la mayoría de los frutos, si por razones debidas a la forma del producto el espesor era mayor, las placas eran rebanadas para cumplir con un espesor uniforme.

Se realizó un escaldado poniendo en contacto las placas de pimiento con vapor de agua a 92.8°C durante 1 minuto, condiciones para pimientos maduros y firmes (Castro, 2007), colocándolos sobre una rejilla para facilitar que el vapor estuviese en contacto con todo el producto. Posteriormente se sumergieron en agua a temperatura ambiente para enfriarlos y se escurrieron.

2.5.2 Unidad de muestreo

Para realizar la experimentación se utilizaron los pimientos previamente lavados, cortados y escaldados se colocaron en cada una de las cuatro rejillas utilizadas y se procedió a su congelación. Dependiendo de la velocidad de congelación que correspondía, se colocaron las placas de pimiento escaldado en rejillas perforadas para la congelación

rápida y dentro de un recipiente de poliestireno expandido para la congelación lenta y se procedió a su congelación. Se decidió utilizar a lo largo de todo el proceso de liofilización, tanto atmosférica como a vacío, la misma muestra tomada con pinzas y transportada en un recipiente con cierre hermético, haciendo esta operación lo más rápido posible para evitar el contacto de la muestra con la humedad del ambiente y que se modificaran los pesos a consecuencia de la manipulación y a la transferencia de masa llevada a cabo en las muestras, pues si esto sucediera implicaría errores en los cálculos posteriores de velocidad de sublimación, de esta manera se aseguró que el registro de pérdida de peso fuese coherente y siempre decreciente.

2.6 Técnicas e instrumentos de medición y control

a) Congelación

Para congelar los pimientos correspondientes a la liofilización a presión atmosférica, se utilizó el mismo congelador que sirvió como cámara de liofilización, tanto en la congelación lenta como en la rápida. El termostato se ajustó a -30°C , y se alcanzó una temperatura de -11°C , por lo que se decidió fijar esta temperatura como la temperatura de congelación (e igualmente la de liofilización), los pimientos se introdujeron una vez que se mantuvo constante esta temperatura. La congelación lenta fue realizada por convección natural, se decidió desconectar el ventilador del evaporador del interior de la cámara e introducir el alimento en un recipiente de poliestireno expandido; consiguiéndose así una temperatura mínima de -11°C y que el aire no tuviera velocidad. La congelación rápida se realizó colocando los pimientos en rejillas en el extremo contrario al evaporador. La temperatura de las placas de pimiento durante la congelación fue medida con un termopar tipo T de cobre-constantan. Se introdujo la punta del termopar hasta el centro geométrico de la placa de pimiento y se procedió a congelar. Las temperaturas se registraron en un indicador de temperaturas cada 30 segundos. En ambos casos la congelación se detuvo una vez que el termopar registró -11°C en el centro del alimento. La tabla 6 muestra las condiciones en que fueron realizadas las congelaciones.

Tabla 6. *Condiciones de congelación para la liofilización a presión atmosférica*

Variable	Congelación	
	Lenta	Rápida
Velocidad del aire	0 m/s	0.17 m/s
Humedad Relativa	70%	
Temperatura	-11°C	

Los pimientos asignados para la liofilización a vacío fueron congelados en la cámara de congelación de la Nave 2000, en las instalaciones de la FES Cuautitlán. Las historias térmicas se obtuvieron con un termopar tipo T registrándose las temperaturas cada 30 segundos, el termostato se programó a -30°C y la temperatura final de congelación que se estableció tanto para la congelación lenta como la congelación rápida fue de -28°C . La velocidad de aire se midió con un anemómetro de hélice y fue de 0.6 m/s y la temperatura de la cámara se midió durante la congelación con el indicador propio de la cámara. A lo largo de la operación se registraron las temperaturas del pimiento con un termopar de cobre constantan tipo T. Para la congelación lenta los pimientos se colocaron dentro de un recipiente de poliestireno expandido y para la congelación rápida en rejillas perforadas. Ambos procesos de congelación se detuvieron cuando la temperatura registrada en el producto fue de -28°C .

b) Liofilización a presión atmosférica

Se utilizó un congelador horizontal de 90x50x60 cm como cámara de liofilización, ya que se podía hacer recircular el aire seco en el interior. Exceptuando el evaporador que forma parte del mismo congelador, se le adaptaron en su interior varios dispositivos, a manera de obtener un diseño como el que se muestra en la figura 8.

Como base se colocó una caja de cartón pintada con pintura epóxica, para evitar que absorbiera humedad, facilitar su manejo mecánico y aumentar su resistencia. Sobre ésta se colocaron los demás dispositivos. Como agente higroscópico, para reducir la humedad del aire, se colocó un lecho empacado con un kilogramo de absorbente silica gel, que absorbe de 3 a 6% de humedad por hora. Fue elaborado con tela de yute, una malla con aberturas del tamaño suficiente para permitir que el aire circulara por entre las partículas de silica gel, pero que a su vez impedían que la silica se saliera del lecho.

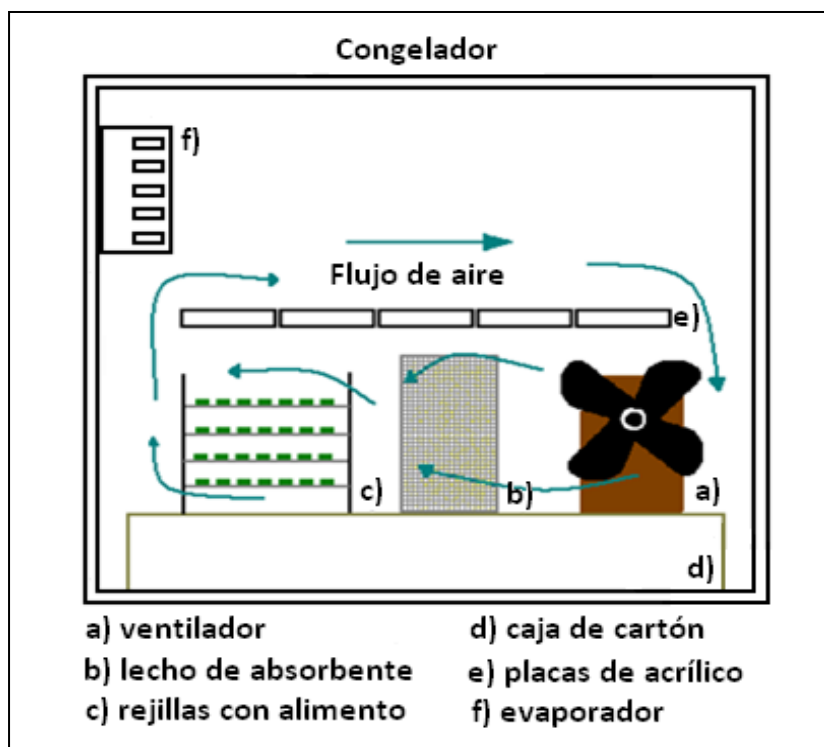


Figura 8. Vista frontal del diseño del liofilizador a presión atmosférica

Dada la necesidad de forzar el aire a circular dentro del congelador, se dispuso de un ventilador que hacía pasar el aire proveniente del evaporador a través del lecho de absorbente para reducir la humedad relativa hasta 20% y finalmente por entre las rejillas con alimento. A un lado del ventilador se colocó una base de plástico con ranuras en las cuales se introdujeron las rejillas que contenían el pimiento congelado, para sostener el producto sin que obstruyese el paso de aire. Para evitar aumentos en la temperatura del congelador al momento de abrir la puerta y muestrear, se adaptó una mampara de plástico que evitaba los recambios de aire. Finalmente, se colocaron paredes de poliestireno expandido a lo largo de la caja de cartón, para formar un túnel para la recirculación del aire, cuya pared superior constó de placas de acrílico removibles, todo con el fin de poder desmontarse al final de la experimentación.

Para medir de manera permanente la temperatura dentro de la cámara de liofilización, se colocó dentro del congelador el mismo termopar utilizado en la congelación. La temperatura, de -11°C , se mantuvo constante. La humedad relativa fue medida en el congelador antes y después de llevar a cabo la liofilización de pimientos. Se

utilizó un higrómetro y se colocó después del lecho de absorbente cuando aun no se llevaba a cabo la liofilización y después del soporte de las rejillas con pimientos una vez finalizada la operación, de modo que la corriente de aire entrara directamente por las rendijas del higrómetro. La humedad inicial fue de 70% y se finalizó con un 50%. Dada la posición del lecho de absorbente inmediata al ventilador, la velocidad del aire dentro del congelador era distinta en cada punto. Se registraron las velocidades del aire con un anemómetro de hilo caliente, a la derecha, a la izquierda y al centro del túnel, visto desde enfrente y posteriormente antes y después del lecho empacado de silica gel, y se tomó el valor que se mantuvo constante durante más tiempo.

Para conocer las concentraciones iniciales y finales de agua en las placas de pimiento durante cada uno de los cuatro eventos experimentales y sus repeticiones, se registraron las pérdidas de peso a lo largo del proceso a intervalos de tiempo de media hora hasta completar 5 mediciones. Al cabo de 24 horas se repetían las mediciones cada media hora; esto se realizó durante los 5 días que duró el proceso. Se dejó de pesar cuando se alcanzó un contenido de agua de 20% aproximadamente en los pimientos. Se utilizó una balanza digital de 600 gramos con precisión de 0.01 gramos. La siguiente tabla muestra todas las variables que fueron medidas durante el proceso.

Tabla 7. *Variables del proceso de liofilización a presión atmosférica*

	Posición en el liofilizador		
		Antes del lecho	Después del lecho
Velocidad del aire	Izquierda	2.5 m/s	0.64 m/s
	Derecha	2 m/s	0.51 m/s
	Centro	1.31 m/s	0.45 m/s
Humedad Relativa	-	70%	50%
Temperatura	-11°C		

c) Liofilización a vacío

El equipo utilizado para la experimentación en condiciones de vacío fue una cámara de liofilización por contacto modelo LABCONCO Freezone 6, en el cual la temperatura se controla en la parte inferior de la charola que contiene el producto.

Antes de iniciar la operación, se pre-enfrió el equipo para que la temperatura de las charolas que contendrían al producto fuera igual a la temperatura del refrigerante. La presión de vacío utilizada fue de 77,750 Pa a 77,800 Pa. Se utilizó una programación manual iniciando con una temperatura de -34°C , que se mantuvo durante 18 horas, posteriormente la temperatura se aumentó a -15°C y se finalizó en 5°C .

Se realizaron mediciones de pérdida de peso cada 24 horas, para esto se paraba el equipo totalmente, se sacaban los pimientos y se pesaban. No fue posible realizarlas con mayor frecuencia, pues al detener el equipo se desestabilizaba y tardaba un tiempo en recuperar el equilibrio.

2.6.1 Métodos o técnicas para el tratamiento y análisis de datos

. En cada repetición de los datos que se obtuvieron, se calculó la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación.

Para cumplir con el objetivo 1, se registraron las pérdidas de peso de cada liofilización. Se realizaron pruebas de Tukey a cada evento experimental para verificar que no existía diferencia significativa entre las medias de cada repetición y poder utilizar el promedio de las 3 repeticiones.

Durante la etapa de sublimación la fuerza impulsora para la remoción de agua es dada por las diferencias entre la presión de vapor del frente de secado y el espacio circundante en el interior de la cámara. Se asume que la resistencia a la transferencia de vapor desde el borde del alimento a la cámara es despreciable y que la presión total de la cámara es constante, se asume igualmente que el proceso de sublimación está controlado por la transferencia de vapor de agua de la interfase entre la capa seca y la masa congelada, así como que en ambos tipos de liofilización toda el agua que se congela se pierde por sublimación y no por evaporación (Zhai, 2003).

La concentración de las especies (agua) en un sistema de varios componentes (alimento) puede expresarse de diversas formas. Para el caso de la concentración de agua presente en el alimento se consideró la concentración de masa (ρ_i), que es la masa de agua

contenida en una unidad de volumen de agua. La velocidad, referida a cambios de concentración se muestra en la ecuación [1]:

[1]

—

Donde se define como la masa que atraviesa una sección de la unidad, en este caso específico, una sección de alimento.

En un sistema de movimiento de flujos las velocidades (conocidas como velocidades de difusión) se definen como , que significa el cambio de la concentración de i (agua) con respecto a su masa (Byron, 1993).

Considerando que la velocidad de sublimación es el cambio de concentración del agua congelada en el alimento con respecto al tiempo de operación, se tiene:

[2]

— — —

Cada concentración se obtuvo basándose en el porcentaje de agua congelada existente en el pimiento. Se calculó el agua congelada existente en los pimientos liofilizados a cada tiempo de medición y se multiplicó por cada peso registrado, para tener el agua perdida se realizó una diferencia pesos de agua congelada.

Se colocaron los pimientos liofilizados en agua destilada a 40°C durante 6 horas, con una proporción de 1:5 de sólido-líquido (Vega-Gálvez, 2008). Después fueron drenados durante 30 segundos y pesadas posteriormente. El coeficiente de rehidratación R (Alves Filho, 2004) se obtiene de la ecuación [3]:

[3]

—

Donde m_a es el contenido de agua después de la rehidratación, expresado en gramos y m_s es la materia seca del producto, expresada en gramos.

Los valores de densidad se obtuvieron utilizando una técnica basada en el registro del desplazamiento de un fluido. Se decidió trabajar con aceite vegetal para evitar que el producto lo absorbiese y afectara en la medición. En una probeta, se introdujo un mL de

aceite vegetal y se marcó la altura a dónde llegaba, se continuó con el procedimiento hasta tener la probeta graduada a 20 mL de aceite vegetal. Se introdujeron los pimientos previamente pesados (m) y se registró la cantidad de fluido desplazado (v) para posteriormente dividirlo como en la ecuación [4] y obtener la densidad en kg/m^3 .

[3]

—

En lo referente al diseño ortogonal L8, se utilizó el *software* MINITAB 14, para analizar la influencia que tienen el área y la velocidad de congelación sobre la velocidad de sublimación, el coeficiente de rehidratación y la densidad.

CAPÍTULO III

TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Congelación

Se realizaron en total 24 eventos de congelación correspondientes a la liofilización atmosférica y a vacío como se observa en la siguiente figura:

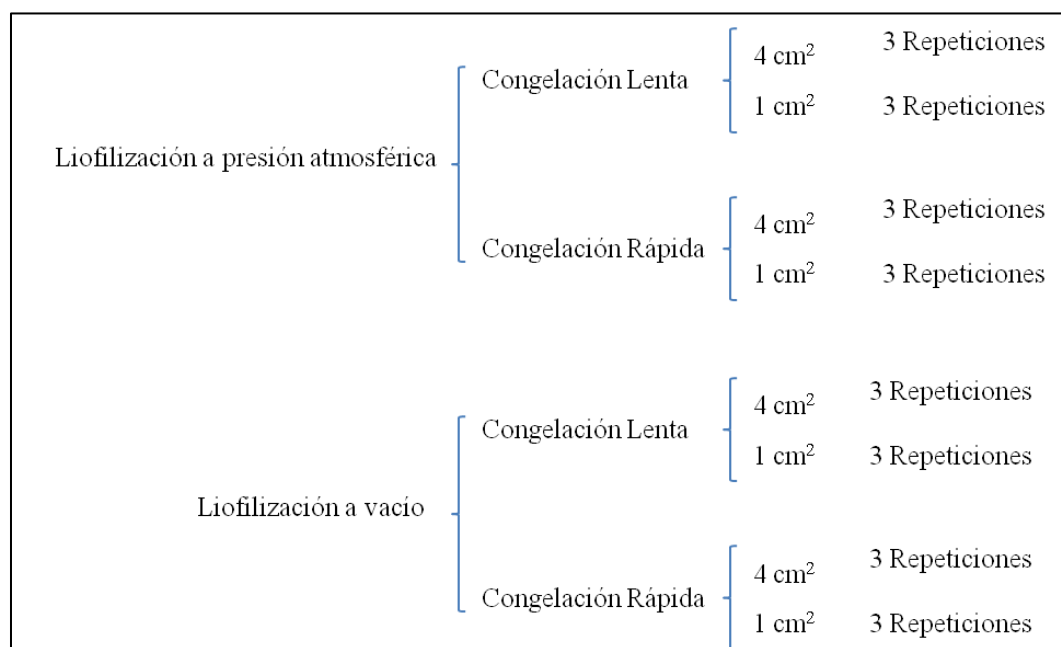


Figura 9. Representación de los eventos experimentales correspondientes a la congelación

3.1.1 Velocidad de congelación

Para calcular la velocidad de congelación se utilizó la ecuación [5]. Esta ecuación evalúa velocidad lineal del avance del frente de hielo al interior del producto a congelar (Belén, 2005).

Donde T_1 es la temperatura inicial de congelación, T_2 es la temperatura final que alcanzó el producto y t_2-t_1 es el tiempo transcurrido entre el inicio y el final de la congelación. Belén (2005) utiliza un criterio para determinar la velocidad de congelación basado en la disminución de temperatura en °F por hora.

- *Congelación muy lenta*: Velocidad inferior a 0.1 cm/h; variación de temperatura de 1-2 °F/h; tiempo de congelación mayor de 24 horas.
- *Congelación lenta*: Velocidad de 0.1-0.5 cm/h; variación de temperatura de 2-20 °F/h; tiempo de congelación de 3-72 horas.
- *Congelación rápida*: Velocidad de 0.5-5 cm/h; variación de temperatura de 1-100 °F/min; tiempo de congelación inferior a 30 minutos.
- *Congelación extra rápida*: Velocidad superior a 5 cm/h; variación de temperatura de 9-180 °F/s; tiempo de congelación en el orden de segundos.

3.1.2 Congelación para liofilización a presión atmosférica

Se registraron las historias térmicas durante las congelaciones realizadas en el congelador horizontal con el ventilador del evaporador desconectado. Los resultados obtenidos para la congelación lenta de pimientos con un área de 1 cm² y 4 cm² (1x1 y 2x2 en el gráfico) se observan en la figura 10 donde cada repetición es designada con la letra R. Para todas las repeticiones la temperatura de la cámara fue de -11°C y la del producto de 21°C. Se puede observar que en la mayoría de las repeticiones, se forma una meseta porque la temperatura de los pimientos se mantuvo durante más tiempo en -3°C, en adelante el avance de la congelación fue a mayor velocidad.

La congelación rápida se realizó con el ventilador del evaporador funcionando, así se aumentó la velocidad de aire y la de congelación. La figura 11 muestra las historias térmicas de los pimientos de 1 cm² y 4 cm², se asignó la letra R para representar las repeticiones realizadas. Al igual que en el caso de la congelación lenta, la meseta más grande se observa entre los -3 y -4°C, pues es en esas temperaturas cuando se elimina el calor latente y se forma la mayor parte del hielo, pero la temperatura permanece casi constante (Fellows, 1994).

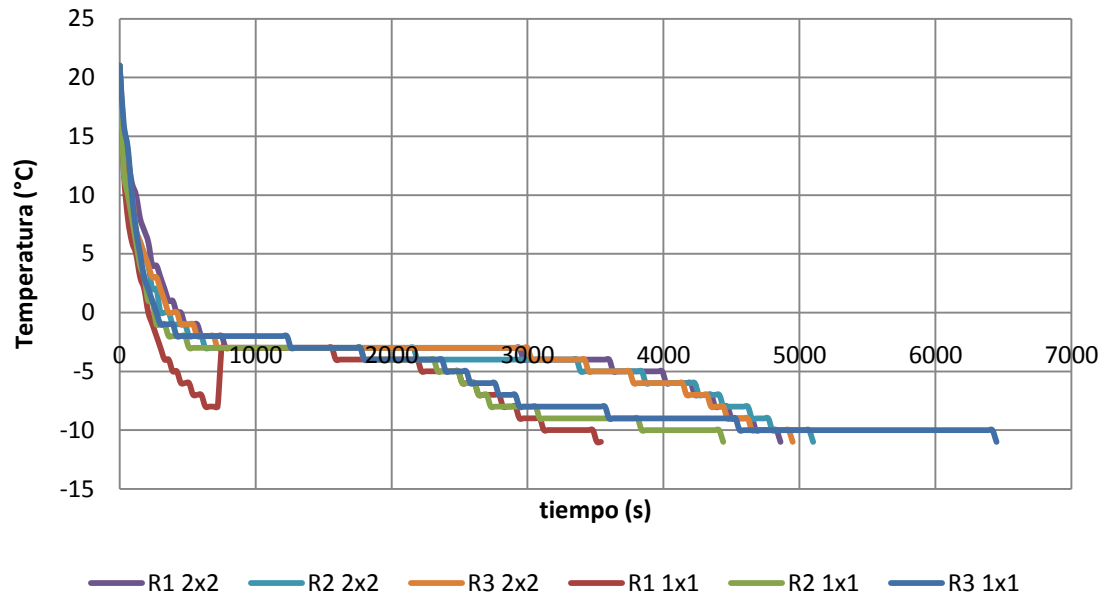


Figura 10. Historias térmicas de congelación lenta para liofilización a presión atmosférica

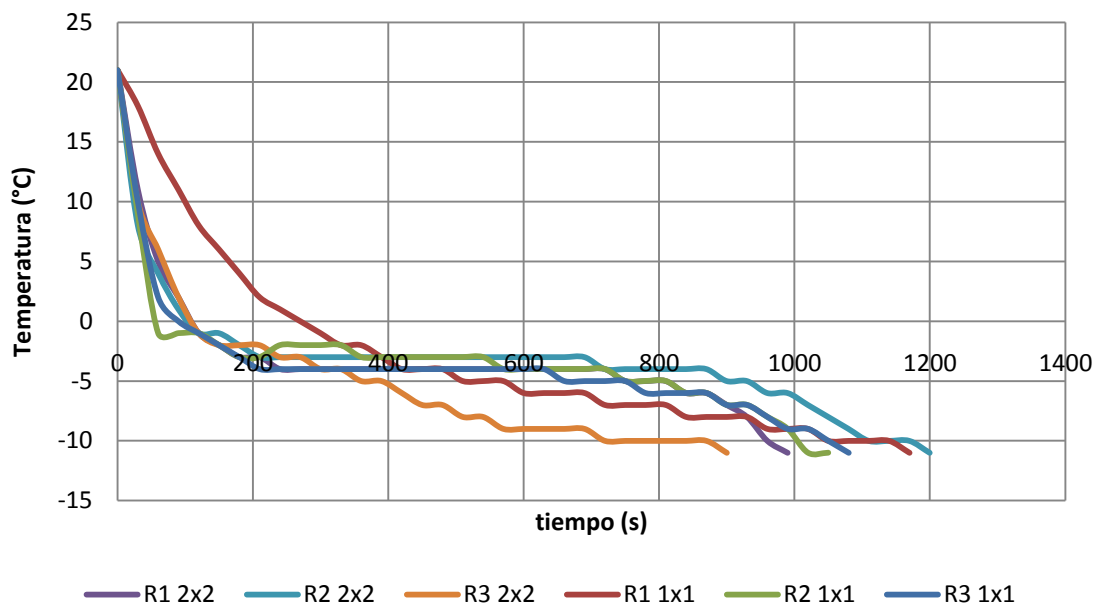


Figura 11. Historias térmicas de congelación rápida para liofilización a presión atmosférica

Los tiempos de congelación lenta se muestran en la tabla 8, se observa que los pimientos de 1 cm² tienen un coeficiente de variación mayor que los pimientos de 4 cm², teniendo una repetición menor a una hora y otra de casi el doble de tiempo. Esto se debe a que la puerta del congelador se abrió para comprobar que funcionara el evaporador pues en ocasiones se apagaba, lo que significó ganancias de temperatura por el intercambio con la temperatura del medio ambiente. Las velocidades obtenidas son menores a 20°F/h, por lo que se considera que todas son congelaciones lentas.

Para el caso de la congelación rápida, los tiempos de congelación obtenidos son menores que en la congelación lenta, siendo muy similares para ambas áreas.

Tabla 8. Resultados de tiempo y velocidad de congelación para liofilización atmosférica

	Área	Tiempo de congelación				Velocidad de congelación			
		R1	R2	R3	Promedio	R1	R2	R3	Promedio
Cong. Lenta	4 cm ²	1.35 h	1.4167 h	1.375 h	1.3806 h	14.7945 °F/h	13.7580 °F/h	14.4 °F/h	14.3175 °F/h
	1 cm ²	0.975 h	1.2333 h	1.7917 h	1.3333 h	19.8165 °F/h	10.5366 °F/h	15.5396 °F/h	15.2976 °F/h
Cong. Rápida	4 cm ²	16.5 min	20 min	15 min	17.1667 min	1.2414 °F/min	1 °F/min	1.3846 °F/min	1.2087 °F/min
	1 cm ²	19.5 min	17 min	18 min	18.1667 min	1.125 °F/min	1.125 °F/min	1.2414 °F/min	1.1638 °F/min

3.1.3 Congelación para liofilización a vacío

Se realizó en un congelador de aire por convección forzada. La temperatura inicial del producto fue de 21°C y la temperatura final fue de -28°C, misma temperatura para el medio de congelación, tanto la congelación rápida como lenta.

Las historias térmicas de la congelación lenta de pimientos de 1 cm² y 4 cm² se muestran en la figura 12. La congelación rápida, sin embargo, muestra historias térmicas muy cortas, como se observa en la figura 13, lo que comprueba la influencia de la velocidad del aire en el tiempo y la velocidad de congelación, pues para la congelación lenta la velocidad de aire es 0 m/s y la de la congelación rápida es de 0.6 m/s, esto significó una diferencia de 2 horas 30 minutos aproximadamente.

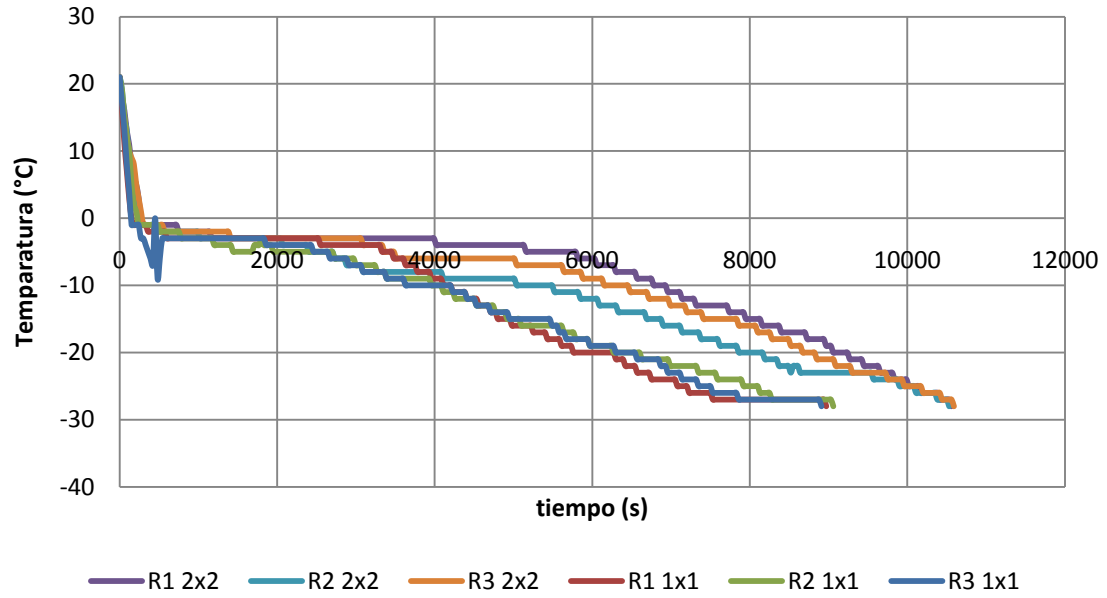


Figura 12. Historias térmicas de congelación lenta para liofilización a vacío

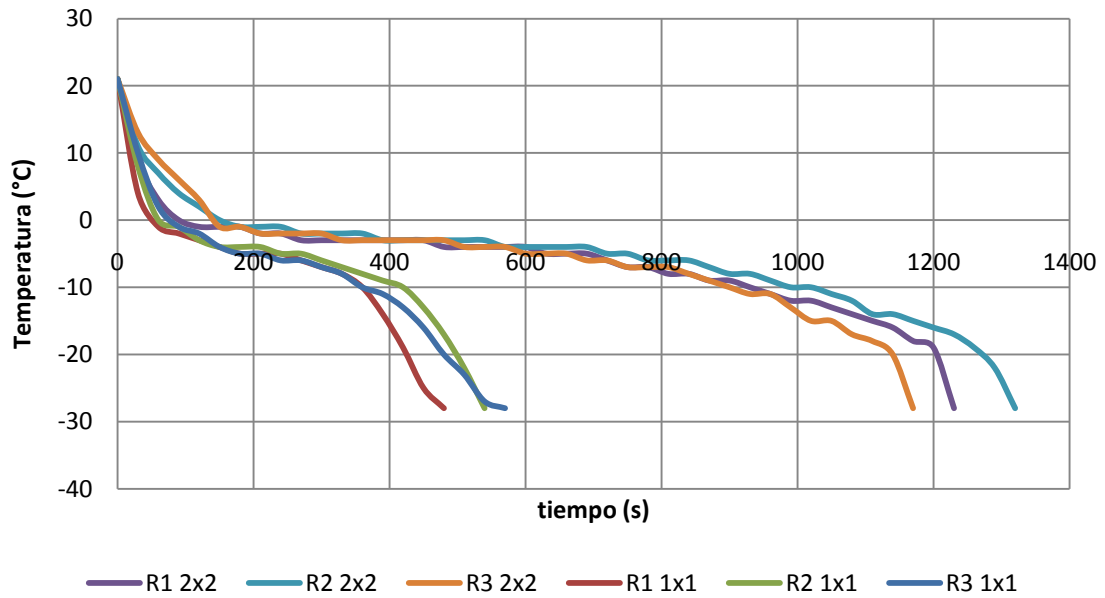


Figura 13. Historias térmicas de congelación rápida para liofilización a vacío

Los tiempos de congelación son mayores en comparación con la congelación para la liofilización a presión atmosférica, debido a que para poder introducir los pimientos en el liofilizador a vacío, era necesario que tuvieran menor temperatura, por lo que había que quitarle más calor latente al alimento y tomaba más tiempo el proceso. En la tabla 9 se muestran los tiempos y velocidades obtenidos, se observan mayores velocidades de congelación que los de la congelación para liofilización atmosférica, lo que significa que a pesar de que el tiempo fue mayor, la temperatura disminuía con mayor rapidez por cada hora transcurrida, las velocidades de congelación calculadas son igualmente mayores a las de la congelación para la liofilización a presión atmosférica porque se trabajó con menor temperatura en el medio y mayor velocidad de aire.

Tabla 9. *Resultados de tiempo y velocidad de congelación para liofilización a vacío*

	Área	Tiempo de congelación				Velocidad de congelación			
		R1	R2	R3	Promedio	R1	R2	R3	Promedio
Cong. Lenta	4 cm ²	2.9333 h	2.925 h	2.9416 h	2.9333 h	17.0526 °F/h	17.0029 °F/h	17.0029 °F/h	17.0195 °F/h
	1 cm ²	2.4916 h	2.5166 h	2.475 h	2.4948 h	19.9044 °F/h	19.8367 °F/h	19.9726 °F/h	19.9046 °F/h
Cong. Rápida	4 cm ²	20.5 min	22 min	19.5 min	20.6667 min	2.627 °F/min	2.5579 °F/min	2.8588 °F/min	2.6812 °F/min
	1 cm ²	8 min	9 min	9.5 min	8.8333 min	6.9429 °F/min	6.48 °F/min	6.075 °F/min	6.4993 °F/min

3.2 Pérdida de peso

El registro completo de las tres repeticiones correspondientes a cada evento del diseño ortogonal L8 y las medias, los coeficientes de variación y la desviación estándar, se encuentran en el APÉNDICE A. De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas de Tukey, se pueden utilizar los promedios para el análisis de resultados. El contenido de humedad final al término de la liofilización se obtuvo mediante un balance y el resultado está expresado en base húmeda. Los procesos de liofilización atmosférica y a vacío se detuvieron una vez que los pimientos presentaban un contenido de 20% de agua aproximadamente. Este valor no se pudo obtener igual para cada evento experimental pues eso requería hacer cada experimento por separado lo que implicaría mucho tiempo.

3.2.1 Pérdida de peso en la liofilización a presión atmosférica

La pérdida de peso en la liofilización a presión atmosférica se registró durante 2 horas, en intervalos de 30 minutos, durante los 5 días de duración del proceso. En la tabla 10 se muestran los resultados para los cuatro eventos correspondientes, así como la fracción final en base seca de agua en el alimento. En los pimientos, los valores de la pérdida de peso son similares en la congelación lenta y rápida, lo que, aparentemente, indica que la velocidad de congelación no tiene tanta influencia en la pérdida de peso durante la liofilización a presión atmosférica.

Tabla 10. Registro de peso durante la liofilización a presión atmosférica

Tiempo	Pérdida de peso (g)			
	Congelación Rápida		Congelación Lenta	
	1x1 cm	2x2 cm	1x1 cm	2x2 cm
0	0.7190	2.4790	0.6450	2.4993
24 hrs	0.4697	1.7930	0.3397	1.7857
24.5 hrs	0.4530	1.7703	0.3100	1.7553
25 hrs	0.4347	1.7443	0.2997	1.7243
25.5 hrs	0.4243	1.7210	0.2903	1.6973
26 hrs	0.4033	1.6793	0.2630	1.6440
48 hrs	0.1367	1.0190	0.1233	0.9053
48.5 hrs	0.1337	1.0037	0.1190	0.8877
49 hrs	0.1300	0.9923	0.1153	0.8753
49.5 hrs	0.1253	0.9683	0.1093	0.8503
50 hrs	0.1193	0.9260	0.1033	0.8043
120 hrs	0.0703	0.2490	0.0667	0.2597
X_{agua}	0.2067	0.2324	0.2469	0.2573

En la figura 14, se pueden ver mesetas formadas en los pimientos de 1 cm² y de 4 cm² debidas a la diferencia de días, pero en las mediciones que se hicieron con media hora de diferencia el comportamiento es muy parecido al de una línea recta, siendo la pérdida de peso mínima, que era lo que se deseaba para el cálculo posterior de velocidad de sublimación. El tiempo 1 corresponde al dato de 0 horas y el 11 al peso registrado a las 120 horas.

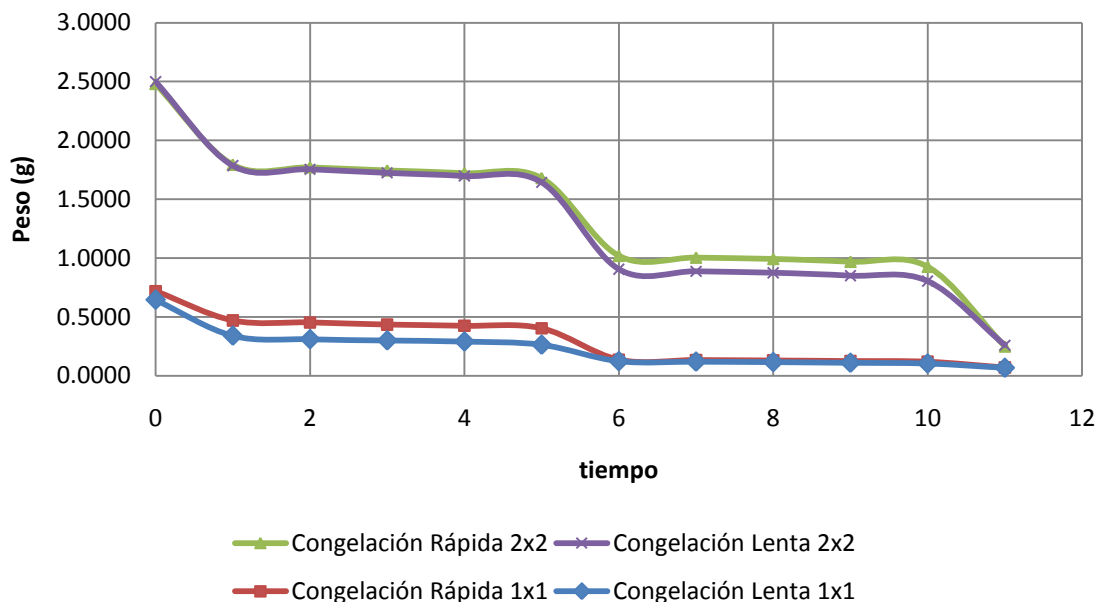


Figura 14 .Pérdida de peso en la liofilización a presión atmosférica

3.2.2 Pérdida de peso en la liofilización a vacío

En este caso sólo se poseen el peso inicial, el peso a las 24 horas de proceso y el peso final, debido a las dificultades ya explicadas para parar el equipo y realizar las mediciones. En la tabla se observa que el contenido de humedad de los pimientos de 1 cm² congelados a velocidad rápida es el más bajo, debido a que los pimientos pequeños perdieron más humedad pues la dimensión del material favorece la transferencia de materia.

Tabla 11. Registro de peso durante la liofilización a vacío

Tiempo	Pérdida de peso (g)			
	Congelación Rápida		Congelación Lenta	
	1x1 cm	2x2 cm	1x1 cm	2x2 cm
0	0.5831	2.4706	0.6201	2.3542
24 hrs	0.0676	1.0804	0.1348	1.0859
48 hrs	0.0525	0.2383	0.0615	0.2399
X_{agua}	0.1451	0.2013	0.2237	0.2445

La figura 15 muestra que los valores de pérdida de peso entre la congelación lenta y rápida de cada área utilizada son similares.

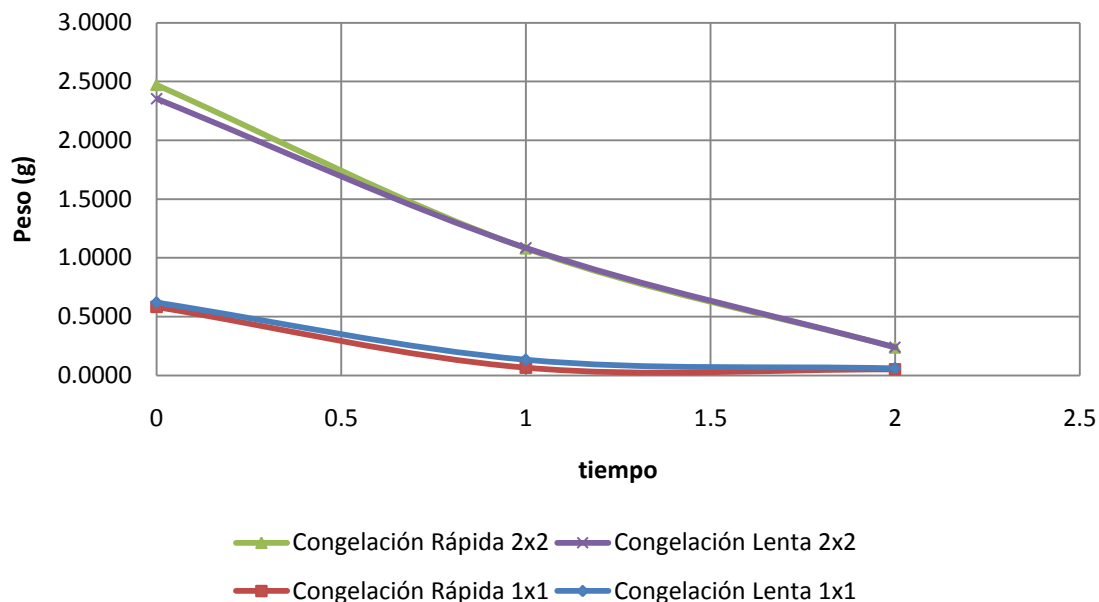


Figura 15. Pérdida de peso en la liofilización a vacío

3.3 Velocidad de sublimación

Se calculó con los datos de pérdida de peso, considerando el agua congelada presente en cada medición. El agua perdida es la diferencia en la cantidad de agua congelada entre una medición y otra. La secuencia de cálculo completa se encuentra en el apéndice B.

Tabla 12. Velocidad de sublimación de pimientos liofilizados a presión atmosférica

tiempo (h)	Velocidad de sublimación (kg/s)			
	Congelación Rápida		Congelación Lenta	
	1 cm ²	4 cm ²	1 cm ²	4 cm ²
24	2.39E-09	6.61E-09	2.94E-09	6.86E-09
24.5	1.08E-07	3.07E-07	1.27E-07	3.16E-07
25	7.78E-10	1.53E-09	8.94E-09	3.06E-10
25.5	3.69E-09	1.22E-09	4.72E-10	1.86E-09
48	1.11E-10	1.94E-10	1.94E-10	2.78E-10
48.5	8.33E-09	1.22E-08	1.06E-08	1.65E-08
49	3.06E-10	1.86E-09	3.06E-10	2.47E-09
49.5	4.72E-10	5.86E-09	1.08E-09	5.86E-09
50	6.11E-10	8.47E-09	0	9.72E-09
120	1.39E-10		1.11E-10	

Se puede observar que los valores obtenidos en la congelación lenta son mayores para los eventos experimentales con los pimientos de 1 cm^2 , lo que concuerda con los resultados de pérdida de peso que también son mayores, al haber menos masa de agua congelada presente en el pimiento, significa que se está sublimado más rápido. El valor de velocidad de sublimación igual a 0 significa que al ser una pendiente, el valor es constante por lo que a las 50 horas de avanzada la liofilización atmosférica de pimientos de 1 cm^2 congelados a velocidad lenta, se toma como velocidad de sublimación los $1.08\text{E-}09 \text{ kg/s}$ del dato anterior. En lo referente a los pimientos de 4 cm^2 , es igualmente la congelación lenta la que presenta valores mayores de velocidad de congelación, pues se ha demostrado que el tamaño de cristal grande que se obtiene en la congelación lenta, favorece la migración de vapor de agua hacia el exterior del alimento (Brennan, 1980).

Tabla 13. *Velocidad de sublimación de pimientos liofilizados a vacío*

tiempo (h)	Velocidad de sublimación (kg/s)			
	Congelación Rápida		Congelación Lenta	
	1 cm^2	4 cm^2	1 cm^2	4 cm^2
24	5.31E-09	1.43E-08	4.97E-09	1.29E-07
48	5.14E-09	5.64E-09	4.22E-09	2.09 E-07

En el proceso de liofilización a vacío se observa el caso contrario para ambas áreas de pimientos, las velocidades de sublimación de liofilización con congelación rápida son mayores, lo que significa que la migración de vapor en condiciones de vacío se favorece en alimentos con tamaño de cristal pequeño y homogéneo.

Dada la diferencia en los tiempos de medición de la pérdida de peso entre la liofilización a presión atmosférica y a vacío, sólo se tienen 2 valores de liofilización a vacío para contrastar con la liofilización a presión atmosférica. Se decidió no comparar los valores tomados cada media hora pero se calcularon los valores de velocidad de sublimación en la liofilización a presión atmosférica a las 48 horas, considerando un comportamiento lineal como el que se presenta bajo condiciones de vacío, para poder realizar una comparación entre ambos procesos. Los resultados presentados de acuerdo al diseño ortogonal L8, se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 14. *Comparación de las velocidades de sublimación de pimientos*

Velocidad de congelación	Área	Liofilización	Velocidad de Sublimación	
			kg/s	
			0-24 horas	24-48 horas
Lenta	1 cm ²	Atmosférica	2.94E-09	2.67E-09
Lenta	1 cm ²	Vacío	4.97E-09	4.22E-09
Lenta	4 cm ²	Atmosférica	6.86E-09	6.36E-09
Lenta	4 cm ²	Vacío	1.30E-08	4.33E-09
Rápida	1 cm ²	Atmosférica	2.39E-09	2.19E-09
Rápida	1 cm ²	Vacío	5.31E-09	5.14E-09
Rápida	4 cm ²	Atmosférica	6.61E-09	6.19E-09
Rápida	4 cm ²	Vacío	1.43E-08	5.64E-09

Primeramente se observa que en general, los valores son de 0 a 24 horas son mayores, lo que se explica que en la primera etapa de deshidratación es cuando se elimina la mayor cantidad de agua existente en el alimento (Potter, 1973).

En cuanto a los pimientos liofilizados congelados a velocidad lenta de 1 cm² son menores los valores para liofilización a presión atmosférica que los de liofilización a vacío en el transcurso de las 24 a las 48 hrs. Para los pimientos de 4 cm² las velocidades de sublimación son mayores en la liofilización a presión atmosférica, en la congelación lenta y en la rápida, lo que significa que en condiciones de vacío el tamaño limita la transferencia de vapor de agua hacia el medio y en condiciones atmosféricas una mayor área proporciona más superficie en contacto con el aire frío y más superficie desde la cual se puede escapar la humedad (Potter, 1973), teniendo mayor pérdida de agua congelada.

3.4 Coeficiente de rehidratación (R)

Se considera una medida para evaluar el daño inducido en los alimentos durante su deshidratación (Krokida, 2003). Para calcularlo se utilizó la ecuación [3]. El agua ganada durante la rehidratación se obtiene de una diferencia entre el peso del pimiento antes y después de rehidratarse. Los resultados se muestran en la siguiente figura:

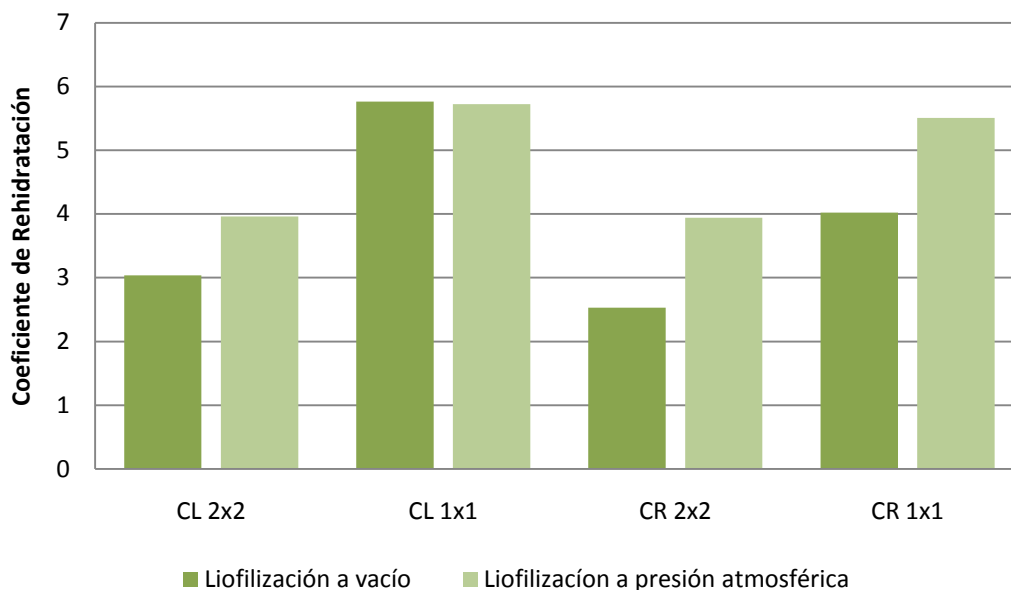


Figura 16. Coeficiente de rehidratación de pimientos liofilizados

Los pimientos liofilizados a presión atmosférica tuvieron los coeficientes de rehidratación mayores, lo que significa que hay mayor daño en la estructura celular del alimento lo que creó mayores espacios dónde el agua se retuvo (Vega-Gálvez, 2008), los pimientos liofilizados a vacío presentan menor daño en su estructura celular teniendo radios de rehidratación más bajos, pues se absorbe menos agua cuando se liofiliza a menores temperaturas, los valores de ambas liofilizaciones son concordantes con los datos encontrados en la literatura (Vega-Gálvez, 2009). Los pimientos de menor tamaño absorbieron más agua que los pimientos grandes, lo que significa que hay más daño en la estructura celular al ser también los que tienen menores velocidades de sublimación.

Los datos completos de los pesos utilizados para el cálculo de cada una de las 3 repeticiones, así como las medias, los coeficientes de variación y las desviaciones estándar se muestran en las tablas 15 y 16. Los pimientos liofilizados en condiciones de vacío tienen mayores coeficientes de variación, lo que indica que el daño ocasionado durante la liofilización fue distinto en cada muestra utilizada y no fue un daño celular homogéneo. Los productos obtenidos con ambos tipos de liofilización conservan su aroma característico después de la rehidratación, pero no el color, que se mantiene opaco cuando ya se le añadió agua.

Tabla 15. *Datos de coeficiente de rehidratación para liofilización a presión atmosférica y a vacío*

Liofilización a presión atmosférica									
Congelación Lenta									
4 cm²					1cm²				
m_s	m_{reh}	m_a	R		m_s	m_{reh}	m_a	R	
1	1.14	6.14	5	4.3860	0.426	2.782	2.356	5.5305	
2	1.101	5.393	4.292	3.8983	0.477	3.181	2.704	5.6688	
3	1.188	5.454	4.266	3.5909	0.485	3.382	2.897	5.9732	
			Promedio	3.9584				Promedio	5.7242
			S	0.4009				S	0.2265
			C.V.	10.1284				C.V.	3.9565
Congelación Rápida									
4 cm²					1cm²				
m_s	m_{reh}	m_a	R		m_s	m_{reh}	m_a	R	
1	0.854	4.344	3.49	4.0867	0.477	3.26	2.783	5.8344	
2	0.922	4.219	3.297	3.5759	0.492	3.517	3.025	6.1484	
3	0.809	4.172	3.363	4.1570	0.483	2.671	2.188	4.5300	
			Promedio	3.9399				Promedio	5.5043
			S	0.3171				S	0.8582
			C.V.	8.0493				C.V.	15.5915
Liofilización a vacío									
Congelación Lenta									
4 cm²					1cm²				
m_s	m_{reh}	m_a	R		m_s	m_{reh}	m_a	R	
1	0.425	2.086	1.661	3.9082	0.158	1.183	1.025	6.4873	
2	0.668	2.083	1.415	2.1183	0.155	1.136	0.981	6.3290	
3	0.427	1.743	1.316	3.0820	0.16	0.876	0.716	4.4750	
			Promedio	3.0362				Promedio	5.7638
			S	0.8959				S	1.1189
			C.V.	29.5066				C.V.	19.4131
Congelación Rápida									
4 cm²					1cm²				
m_s	m_{reh}	m_a	R		m_s	m_{reh}	m_a	R	
1	0.607	2.642	2.035	3.3526	0.161	0.737	0.576	3.5776	
2	0.55	1.876	1.326	2.4109	0.165	0.894	0.729	4.4182	
3	0.61	1.727	1.117	1.8311	0.167	0.845	0.678	4.0599	
			Promedio	2.5315				Promedio	4.0186
			S	0.7678				S	0.4218
			C.V.	30.3311				C.V.	10.4961

3.5 Densidad

En las mediciones de densidad (g/mL), no se consideró el área de los pimientos ya que es una variable intensiva. Se consideró la densidad del producto fresco, liofilizado y rehidratado. Los resultados se observan en la siguiente figura:

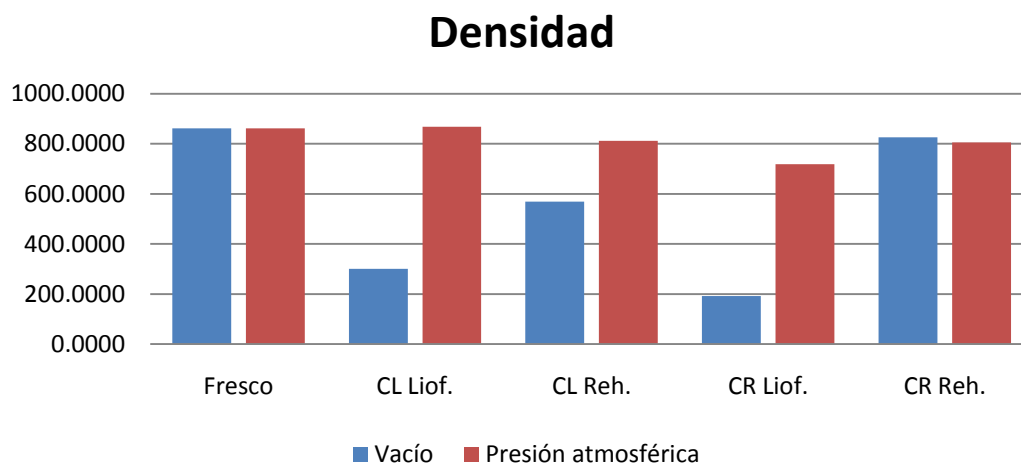


Figura 17. Densidad de pimientos liofilizados

Se observa que los pimientos liofilizados a presión atmosférica mantienen una densidad cercana a la del pimiento fresco, en cambio los pimientos liofilizados a vacío son menos densos lo que indica que la densidad está en función de la velocidad de sublimación, cuando los pimientos son más densos es porque se perdió agua lentamente y está más dañada su estructura interna. Se muestra también que los pimientos liofilizados a vacío con congelación rápida son menos densos que los liofilizados y rehidratados posteriormente, ya que los primeros ocupan más volumen y la densidad es inversamente proporcional al volumen.

Los pesos de los pimientos utilizados para estas pruebas, así como el volumen de aceite vegetal que desplazaron se muestran en la tabla 16. La desviación estándar y los coeficientes de variación son pequeños, lo que significa que los datos son homogéneos pues las muestras tomadas para las mediciones de densidad poseen características de masa y volumen similares y la media puede representar a todos los pimientos liofilizados.

Tabla 16. Datos de densidad para liofilización a presión atmosférica y a vacío

Liofilización a presión atmosférica						
Congelación Lenta						
	Liofilizado			Rehidratado		
	Masa (kg)	Volumen (m³)	ρ (kg/m³)	Masa (kg)	Volumen(m³)	ρ(kg/m³)
1	0.000888	0.000001	888	0.002782	0.0000035	794.8571
2	0.000856	0.000001	856	0.003181	0.000004	795.2500
3	0.00086	0.000001	860	0.003382	0.000004	845.5000
		Promedio	868		Promedio	811.8690
		S	17.4356		S	29.1259
		C.V.	2.0087		C.V.	3.5875
Congelación Rápida						
	Liofilizado			Rehidratado		
	Masa (kg)	Volumen (m³)	ρ (kg/m³)	Masa (kg)	Volumen(m³)	ρ(kg/m³)
1	0.000709	0.000001	709	0.004344	0.0000055	789.8182
2	0.00072	0.000001	720	0.003517	0.0000045	781.5556
3	0.000725	0.000001	725	0.004219	0.000005	843.8000
		Promedio	718		Promedio	805.0579
		S	8.1854		S	33.8050
		C.V.	1.1400		C.V.	4.1991
Liofilización a vacío						
Congelación Lenta						
	Liofilizado			Rehidratado		
	Masa (kg)	Volumen (m³)	ρ (kg/m³)	Masa (kg)	Volumen(m³)	ρ (kg/m³)
1	0.000819	0.000003	273	0.001183	0.000002	591.5
2	0.00088	0.0000025	352	0.002086	0.000004	521.5
3	0.000833	0.000003	277.6667	0.002083	0.0000035	595.1429
		Promedio	300.8889		Promedio	569.3810
		S	44.3250		S	41.5061
		C.V.	14.7313		C.V.	7.2897
Congelación Rápida						
	Liofilizado			Rehidratado		
	Masa (kg)	Volumen (m³)	ρ (kg/m³)	Masa (kg)	Volumen(m³)	ρ (kg/m³)
1	0.000585	0.000003	195	0.000737	0.000001	737
2	0.000581	0.000003	193.6667	0.000894	0.000001	894
3	0.000561	0.000003	187.000	0.000845	0.000001	845
		Promedio	191.8889		Promedio	825.3333
		S	4.2861		S	80.3264
		C.V.	2.2336		C.V.	9.7326

3.6 Color

Se realizó la medición de color de manera no paramétrica, por lo que los resultados sólo se basan en la observación y en comparaciones entre éstos. Se tomaron fotografías a los pimientos después del escaldado, después de la liofilización a presión atmosférica y después de la liofilización a vacío para observar los cambios que estos procesos ejercen sobre el color del producto. El pimiento es característico por su color verde intenso, una característica que se desea conservar al momento de la deshidratación y de la rehidratación.

La figura 18 muestra las variaciones de color después de las operaciones realizadas en los pimientos. El inciso a corresponde al pimiento después del escaldado, el inciso b al pimiento liofilizado a presión atmosférica y el inciso c al pimiento liofilizado a vacío. Se observa que el pimiento escaldado conserva e incluso realza su color verde brillante e intenso, propio del pimiento crudo; el pimiento liofilizado a presión atmosférica cambia su color a un verde muy oscuro casi negro, lo que no es atractivo a la vista y por último el pimiento liofilizado a vacío baja la intensidad del color verde.

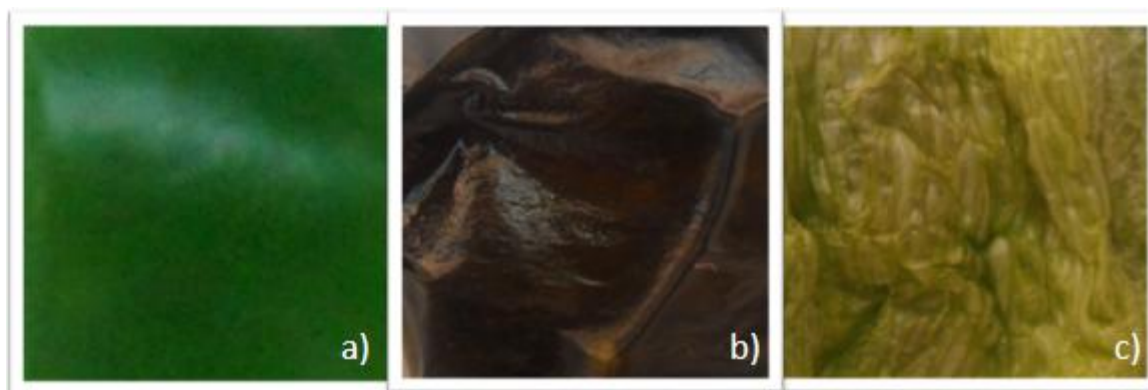


Figura 18. Variación de color en los pimientos sometidos a diferentes procesos

En la figura 19 además del color se puede observar la forma y la textura que adoptan los pimientos después de los diferentes tipos de liofilización. En el inciso a se observa que el pimiento liofilizado a presión atmosférica se pierde la forma cuadrada que tenía inicialmente el pimiento, resultando una forma irregular de bordes indefinidos; no se observa una textura porosa, se nota que se perdió la estructura del fruto y sólo quedan las fibras propias de la pulpa y son delgadas en comparación a los pimientos del inciso b, que corresponde a los pimientos liofilizados a vacío, que conservan sus 4 lados bien definidos

aunque se observa un encogimiento en las líneas naturales del fruto, a diferencia del otro proceso de liofilización, cuando se opera a vacío si se obtienen la estructura porosa característica que se aprecia en la figura como un alimento esponjoso.

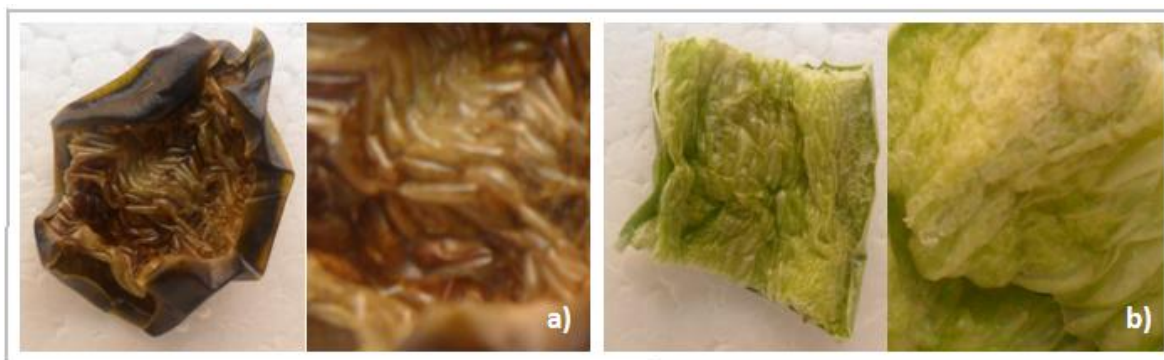


Figura 19. Forma y textura de los pimientos sometidos a liofilización

Finalmente en la figura 20 se observan los pimientos una vez que han sido rehidratados. El pimiento izquierdo corresponde a la liofilización a vacío el cual pierde su apariencia porosa y esponjosa y se asemeja a un pimiento fresco y crudo. El pimiento derecho es el correspondiente a la liofilización a presión atmosférica, que si bien ya no posee el color verde oscuro de antes de la rehidratación, no recupera el color claro y brillante de un pimiento sin liofilizar.



Figura 20. Pimientos rehidratados

Los resultados obtenidos en el software MINITAB 14 muestran gráficos de la interacción de las variables independientes y su influencia sobre las variables de respuesta con un error del 5%, ya sea combinadas o por separado, además de que permite visualizar las diferencias entre las medias de los datos obtenidos.

3.7 Diseño ortogonal L8

Utilizando el *software* MINITAB 14 se obtuvieron gráficos que muestran la interacción de las variables independientes y su influencia sobre las variables de respuesta, además de que se pueden visualizar las diferencias entre las medias de los datos obtenidos.

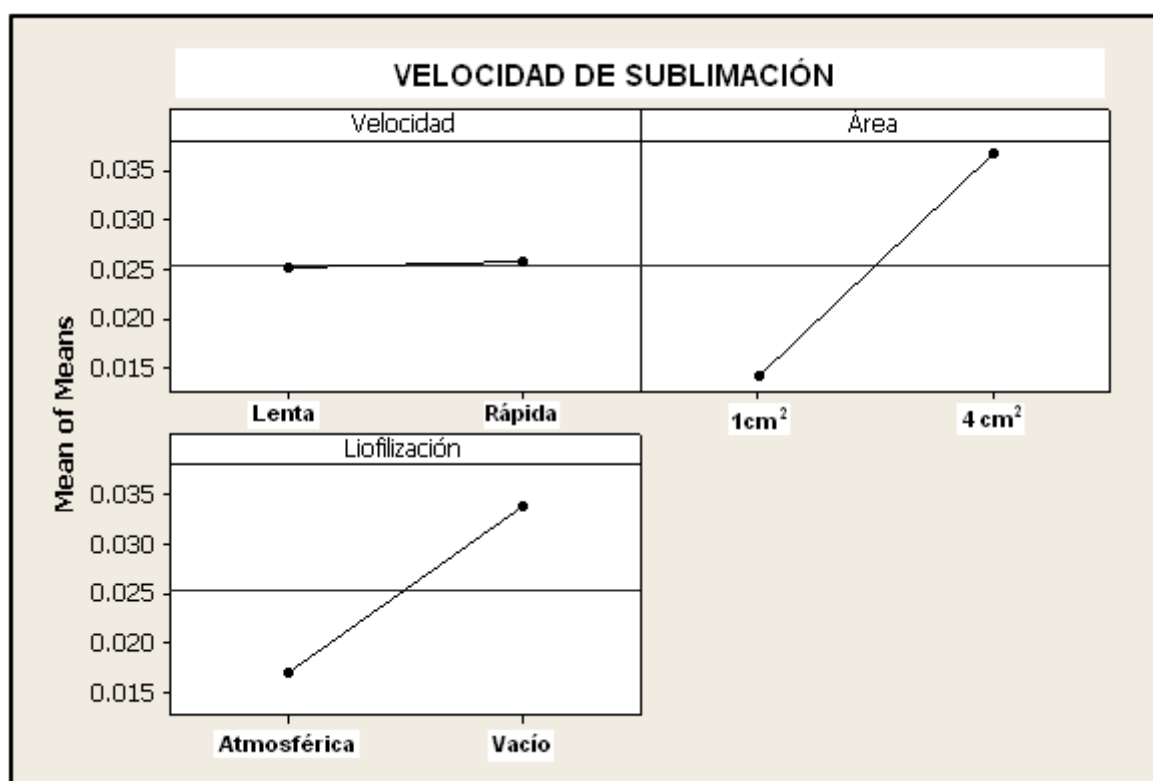


Figura 21. Efecto de las variables sobre la velocidad de sublimación

La figura es referente a la influencia de la velocidad de congelación, área del producto y el tipo de liofilización en la velocidad de sublimación. Se observa que trabajar con congelación lenta o rápida no tiene un efecto en la velocidad de sublimación, ya que las medias no varían de manera considerable, aunque se obtienen mayores velocidades de sublimación si se congela a velocidad rápida. Utilizando velocidades de congelación rápida

se obtienen mayores velocidades de sublimación y en consecuencia menores tiempos de operación, lo cual es conveniente pues se reducen los altos consumos de energía para la liofilización a vacío. Refiriéndose al área del pimiento liofilizado, mayores áreas significan mayores velocidades de sublimación, ya que hay mayor superficie en contacto con el medio en el que se está liofilizando y hay menor resistencia a la transferencia de materia por lo que la migración de vapor de agua se favorece, por lo que en este caso no es conveniente la subdivisión del material en tamaños menores pues esto sólo hace más lento el proceso, ya sea a presión atmosférica o a vacío. La liofilización de pimientos en condiciones de vacío permite obtener velocidades de sublimación mayores, lo que significa que hay una mejor transferencia de calor pues se favorece el gradiente de presiones de vapor que impulsa la salida del agua congelada del producto además de que se garantiza que se mantienen las condiciones de operación por debajo del punto triple de agua y se elimina agua congelada sólo por sublimación. Sin embargo, la pérdida de agua se da con mayor velocidad en las primeras 24 horas del proceso, sin importar la presión que se utilice.

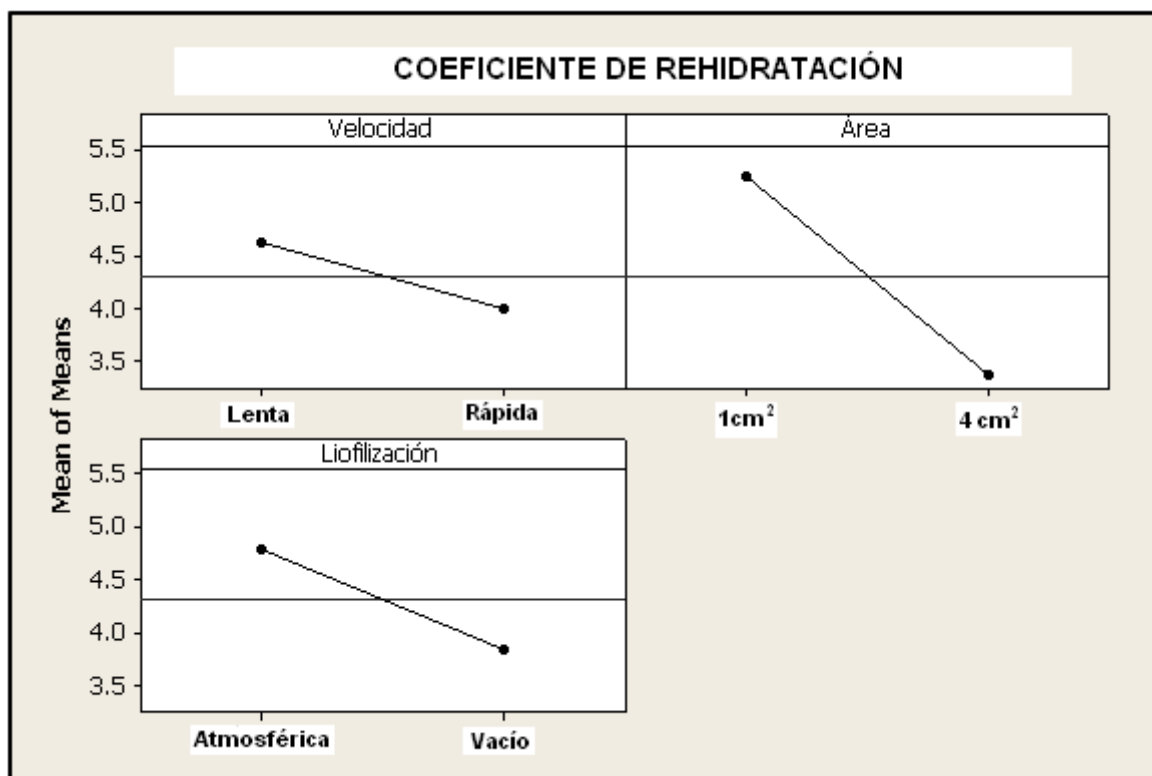


Figura 22. Efecto de las variables sobre el coeficiente de rehidratación

En el caso del efecto que éstas variables tienen sobre el radio de rehidratación, que se muestra en la figura 22, los valores más altos son los contrarios, ya que ésta es una medida de un efecto negativo e indeseable en el producto: el daño causado por la liofilización. Así se tienen coeficientes de rehidratación mayores cuando se trabaja con velocidad de congelación lenta pues el tamaño grande de los cristales formados durante ésta congelación afecta los tejidos celulares del alimento y no son favorable para productos pequeños pues absorben mayor cantidad de agua, debido a que el daño en la estructura celular resulta en modificaciones en las propiedades osmóticas de la célula así como bajos coeficientes de difusión de agua a través de la superficie durante la rehidratación (Vega-Gálvez, 2009). En relación con el agua absorbida durante la rehidratación, los pimientos de menor tamaño absorben más agua, lo que indica que al igual que en el caso de velocidad de sublimación, no es conveniente la división del alimento en piezas tan pequeñas (1 cm^2) pues lejos de favorecer la transferencia de masa, afectan la estructura interna del producto provocando que absorban más agua. Por último en la liofilización a presión atmosférica se someten a los pimientos a que pierdan agua durante mayor tiempo lo que genera más daño en su estructura y provoca mayores coeficientes de rehidratación que en la liofilización a vacío. Los productos resultantes de la liofilización a vacío tienen una apariencia porosa y esponjosa, además de que conservan su color y tienen bajos coeficientes de rehidratación, lo que indica que el daño celular inducido en el alimento es mínimo.

CONCLUSIONES

- La liofilización es aplicada a productos de alto valor agregado, lo que justifica el alto costo de la inversión inicial, además de que se necesita operar por menos tiempo el equipo hasta que se complete la operación, el proceso en condiciones de presión atmosférica tal vez requiera menos inversión al principio, pero el consumo de energía se prolonga por lo menos el doble de tiempo que el del liofilizador a vacío.
- La liofilización a presión atmosférica es una alternativa viable a la liofilización a vacío únicamente si no se dispone del equipo específico, ya que se obtienen productos de menor calidad, con mayor daño celular y con velocidades de sublimación menores.
- Aun cuando la liofilización a presión atmosférica es un proceso más lento que la liofilización a vacío, pues presenta mayores tiempos de operación y menores velocidades de sublimación, se tiene como principal ventaja que requiere equipo muy sencillo, ya que se puede realizar en un congelador con circulación de aire y adaptarle los elementos propios que retiren la humedad del aire y que lo hagan recircular dentro de la cámara una vez que esté seco.
- La principal desventaja de la liofilización a presión atmosférica es el tiempo de operación que se puede extender hasta 120 horas y el producto de baja calidad que se obtiene comparado con el obtenido con la liofilización a vacío.
- Con la liofilización a vacío se obtiene un producto poroso esponjoso que una vez que se rehidrata obtiene características organolépticas muy similares al alimento fresco, además de que se obtienen mayores velocidades de sublimación y menores tiempos totales de operación.
- El área del producto a liofilizar es la variable independiente que más influencia tiene sobre la velocidad de sublimación y el coeficiente de rehidratación, siendo que con un menor tamaño se obtiene un efecto negativo sobre las variables de respuesta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguado, J. (2003). Ingeniería de la industria alimentaria. México. Síntesis.
- Alvarado, J., (1979). Ensayos de almacén y estudio de un mecanismo de secado a temperaturas bajas en patatas (*Solanum tuberosum*). Tesis de maestría. Universidad de San Carlos. Guatemala.
- Alves-Filho, O. (2004). Dehydration of green peas under atmospheric freeze drying conditions. Proceedings of the 14th International Drying Symposium. Sao Paulo, Brasil, Agosto 22-25. 1521-1528.
- Barbosa-Cánovas, G. (2005). Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos. España. Ediciones Mundi Prensa.
- Belén, D. (2005). Evaluación fisicoquímica de pulpa de coroba (*Jessenia polycarpa karst*) almacenada en condiciones de congelación. Ciencia y tecnología alimentaria, 5, 25-29.
- Byron, R. B., Stewart, W. E., Lightfood, E. N. (1993). Fenómenos de transporte. México. Reverté.
- Brennan, J. (1980). Las operaciones de la ingeniería de los alimentos. España. Acribia.
- Boeh-Ocansey, O. (1988). Freeze drying in a fluidized-bed atmospheric dryer and in a vacuum dryer: Evaluation of external transfer coefficients. Journal of Food Engineering, 7, 127-146.
- Castro, S., Saraiva, J., Lopes-da-Silva, J., Delgadillo, I., Vann Loey, A., Smout, C., Hendrickx, M. (2007). Effect of thermal blanching and of high pressure treatments on sweet green and red bell pepper fruits (*Capsicum annuum* L). Food Chemistry, 107, 1436-1449.
- Consumidor de España. (2009). Generalidades de los pimientos morrones. Recuperado el 29 de noviembre de 2009 de <http://verduras.consumer.es/documentos/hortalizas/pimiento/intro.php>.

- Di Matteo, P., Donsì, G., Ferrari, G. (2002). The role of heat and mass transfer phenomena in atmospheric freeze-drying of foods in a fluidized bed. *Journal of Food Engineering*, 59, 267-275.
- Eikievik, T. M., Strommen, I., Alves-Filho, O., Hemmingsen, A. K. T. (2005). Effect of operating conditions on atmospheric freeze dried cod fish. 3rd Inter-American Drying Conference, Agosto 21-23, XIII-3.
- Fellows, P. (1994). *Tecnología del procesado de los alimentos: principios y prácticas*. España. Acribia.
- Geankoplis, C. (2006). *Procesos de transporte y principios de procesos de separación (incluye operaciones unitarias)*. México. Compañía Editorial Continental.
- Gómez, H., Parra, J., de Santos, J., René, F. (2003). Modelo computacional para la liofilización de alimentos de geometría finita. [En línea]. www.e-gnosis.udg.mx. ISSN: 1665-5745.
- Hammami, C., René, F. (1997). Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32, 133-154.
- Inforjardín. (2009). Composición química de frutos y vegetales. Recuperado el 29 de noviembre de 2009 de <http://fichas.infojardin.com/hortalizas-verduras/pimientos-ajipimiento-morron-pimientos-morrones.htm>.
- Krokida, M., Marinos-Kouris, D. (2003). Rehydration kinetics of dehydrated products. *Journal of Food Engineering*, 57, 1-7.
- Ozuna, M. L. (2001). *La liofilización como método de conservación de alimetos*. Tesis de licenciatura en Química de Alimentos. UNAM. México.
- Perry, R. (1982). *Biblioteca del ingeniero químico*. México. Mc Graw Hill.
- Potter, N. (1973). *La ciencia de los alimentos*. México. Edutex S. A.
- Ramírez, J., (2008). Liofilización: desarrollo histórico. [En línea]. www.scribd.com/doc/21681670/2007-ortiz-cafe.
- Ramírez, J., (2006). Liofilización: estado del arte. [En línea]. www.ingenieriaquimica.net/recursos/descarga.php?id=192
- Ramírez, J., Cañizares, J., Acevedo, D. (2009). Estudio de la deshidratación de papa mediante liofilización atmosférica. Escuela de Ingeniería Química, Universidad Central de Ecuador (inédito).

- Reyes, A., Bustos, R., Vásquez, M., Scheuermann, E. (2009). Optimization of “murtilla” berry drying in an atmospheric freeze dryer. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile (inédito).
- Souci, S., Fachmann, W., Kraut, H. (2000). Food composition and nutrition tables. Alemania, CR Press.
- Vega-Gálvez, A., Di Scala, K., Rodríguez, K., Lemus, R., Miranda, M., López, J., Pérez-Won, M. (2009). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian). *Food Chemistry*, 117, 647-653.
- Vega-Gálvez, A., Lemus, R., Bilbao-Sáinz, C., Fito, P., Andrés, A. (2008). Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper (var. Lamuyo). *Journal of Food Engineering*, 85(1), 42–50.
- Wolff, E., Gilbert, H. (1988). Développements technologiques nouveaux en lyophilisation. *Journal of Food Engineering*, 8, 91-108.
- Zhai, S., Taylor, R., Sanches, R., Slater, H. (2003). Measurement of lyophilisation primary drying rates by freeze-drying microscopy. *Chemical Engineering Science*, 58, 2313-2323.

APÉNDICE A

DATOS DE PÉRDIDA DE PESO

Liofilización a presión atmosférica

Congelación rápida		Pimientos 1cm ²					
Hora	Tiempo	R1	R2	R3	Promedio	S	C.V.
0	0	0.7320	0.6970	0.7280	0.7190	0.0192	2.6644
24 hrs	1	0.4080	0.4090	0.5920	0.4697	0.1059	22.5575
24.5 hrs	2	0.3850	0.3970	0.5770	0.4530	0.1076	23.7427
25 hrs	3	0.3680	0.3840	0.5520	0.4347	0.1019	23.4497
25.5 hrs	4	0.3590	0.3800	0.5340	0.4243	0.0956	22.5183
26 hrs	5	0.3490	0.3630	0.4980	0.4033	0.0823	20.4005
48 hrs	6	0.1180	0.1350	0.1570	0.1367	0.0196	14.3073
48.5 hrs	7	0.1160	0.1320	0.1530	0.1337	0.0186	13.8825
49 hrs	8	0.1120	0.1280	0.1500	0.1300	0.0191	14.6760
49.5 hrs	9	0.1100	0.1260	0.1400	0.1253	0.0150	11.9769
50 hrs	10	0.1050	0.1210	0.1320	0.1193	0.0136	11.3773
120 hrs	11	0.0630	0.0700	0.0780	0.0703	0.0075	10.6714
	X_{agua}	0.1053	0.2333	0.2813	0.2067	0.0910	44.0225

Congelación rápida		Pimientos 4 cm ²					
Hora	Tiempo	R1	R2	R3	Promedio	S	C.V.
0	0	2.6010	2.5500	2.2860	2.4790	0.1691	6.8204
24 hrs	1	2.0920	1.7050	1.5820	1.7930	0.2661	14.8435
24.5 hrs	2	2.0630	1.6850	1.5630	1.7703	0.2607	14.7257
25 hrs	3	2.0360	1.6600	1.5370	1.7443	0.2600	14.9037
25.5 hrs	4	2.0060	1.6320	1.5250	1.7210	0.2525	14.6745
26 hrs	5	1.9740	1.6110	1.4530	1.6793	0.2671	15.9073
48 hrs	6	1.2070	0.9280	0.9220	1.0190	0.1628	15.9804
48.5 hrs	7	1.1870	0.9170	0.9070	1.0037	0.1589	15.8270
49 hrs	8	1.1740	0.9080	0.8950	0.9923	0.1575	15.8679
49.5 hrs	9	1.1480	0.8870	0.8700	0.9683	0.1558	16.0924
50 hrs	10	1.0990	0.8490	0.8300	0.9260	0.1501	16.2120
120 hrs	11	0.2700	0.2390	0.2380	0.2490	0.0182	7.3066
	X_{agua}	0.2582	0.1785	0.2604	0.2324	0.0467	20.0991

Congelación lenta Pimientos 1cm ²							
Hora	Tiempo	R1	R2	R3	Promedio	S	C.V.
0	0	0.6150	0.6320	0.6880	0.6450	0.0382	5.9220
24 hrs	1	0.2660	0.4510	0.3020	0.3397	0.0981	28.8763
24.5 hrs	2	0.2200	0.4210	0.2890	0.3100	0.1021	32.9459
25 hrs	3	0.2130	0.4100	0.2760	0.2997	0.1006	33.5739
25.5 hrs	4	0.2050	0.4000	0.2660	0.2903	0.0998	34.3575
26 hrs	5	0.1950	0.3400	0.2540	0.2630	0.0729	27.7254
48 hrs	6	0.1240	0.0760	0.1700	0.1233	0.0470	38.1110
48.5 hrs	7	0.1210	0.0740	0.1620	0.1190	0.0440	37.0034
49 hrs	8	0.1180	0.0710	0.1570	0.1153	0.0431	37.3370
49.5 hrs	9	0.1120	0.0650	0.1510	0.1093	0.0431	39.3859
50 hrs	10	0.1050	0.0590	0.1460	0.1033	0.0435	42.1199
120 hrs	11	0.0660	0.0570	0.0770	0.0667	0.0100	15.0250
	X_{agua}	0.2825	0.1462	0.3120	0.2469	0.0884	35.8104

Congelación lenta Pimientos 4 cm ²							
Hora	Tiempo	R1	R2	R3	Promedio	S	C.V.
0	0	2.9060	2.2580	2.3340	2.4993	0.3542	14.1729
24 hrs	1	2.1810	1.6870	1.4890	1.7857	0.3564	19.9586
24.5 hrs	2	2.1620	1.6360	1.4680	1.7553	0.3621	20.6264
25 hrs	3	2.1310	1.6010	1.4410	1.7243	0.3612	20.9446
25.5 hrs	4	2.1010	1.5730	1.4180	1.6973	0.3581	21.0962
26 hrs	5	2.0610	1.5480	1.3230	1.6440	0.3782	23.0079
48 hrs	6	1.2450	0.7900	0.6810	0.9053	0.2992	33.0449
48.5 hrs	7	1.2230	0.7740	0.6660	0.8877	0.2954	33.2766
49 hrs	8	1.2070	0.7640	0.6550	0.8753	0.2924	33.3994
49.5 hrs	9	1.1760	0.7430	0.6320	0.8503	0.2874	33.8037
50 hrs	10	1.1170	0.7000	0.5960	0.8043	0.2757	34.2800
120 hrs	11	0.2740	0.2730	0.2320	0.2597	0.0240	9.2292
	X_{agua}	0.1834	0.3631	0.2254	0.2573	0.0940	36.5537

Liofilización a vacío

Congelación rápida Pimientos 1cm ²						
Hora	Tiempo	R1	R2	Promedio	S	C.V.
0	0	0.6019	0.5642	0.5831	0.0267	4.5722
24 hrs	1	0.0582	0.0769	0.0676	0.0132	19.5750
48 hrs	2	0.0531	0.0519	0.0525	0.0008	1.6162
	X _{agua}	0.1272	0.1629	0.1451	0.0253	17.4271

Congelación rápida Pimientos 4 cm ²						
Hora	Tiempo	R1	R2	Promedio	S	C.V.
0	0	2.5249	2.4162	2.4706	0.0769	3.1111
24 hrs	1	1.2916	0.8692	1.0804	0.2987	27.6455
48 hrs	2	0.2456	0.2309	0.2383	0.0104	4.3628
	X _{agua}	0.2084	0.1943	0.2013	0.0100	4.9690

Congelación lenta Pimientos 1cm ²						
Hora	Tiempo	R1	R2	Promedio	S	C.V.
0	0 (fresco)	0.6344	0.6057	0.6201	0.0203	3.2730
24 hrs	1	0.1515	0.118	0.1348	0.0237	17.5793
48 hrs	2	0.0616	0.0614	0.0615	0.0001	0.2300
	X _{agua}	0.2070	0.2404	0.2237	0.0236	10.5602

Congelación lenta Pimientos 4 cm ²						
Hora	Tiempo	R1	R2	Promedio	S	C.V.
0	0 (fresco)	2.2733	2.4351	2.3542	0.1144	4.8598
24 hrs	1	1.1344	1.0373	1.0858	0.0686	6.3231
48 hrs	2	0.2384	0.2414	0.2399	0.0021	0.8842
	X _{agua}	0.2657	0.2232	0.2445	0.0300	12.286

APÉNDICE B

SECUENCIA DE CÁLCULO PARA OBTENER LA VELOCIDAD DE SUBLIMACIÓN

Considerando que la velocidad de sublimación es el cambio de concentración del agua congelada en el alimento con respecto al tiempo de operación:

— — —

Para conocer las concentraciones se utilizaría lo siguiente:

Dónde C_p es el contenido de agua congelada en los pimientos.

Para conocer el contenido de agua que se congela se utilizó el siguiente procedimiento (Barbosa-Cánovas, 2005):

a) Se determina la fracción de agua congelable X_a

— — —

Calor latente de congelación = 6,003 J/mol
= 8.314 mol K/J
= Temperatura de cero grados = 273.15 K
= Temperatura del punto inicial de congelación en Kelvin = $-0.86^{\circ}\text{C} = 272.29\text{ K}$

————— ————— —————

b) Se determina el peso molecular aparente W_e que se despeja de la siguiente ecuación

$$\frac{\text{---}}{\text{---} \text{---}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Agua} &= 92.3 \\ \% \text{ Sólidos} &= 7.7 \\ &= 18.0153 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{---}}{\text{---} \text{---}}$$

$$\frac{\text{---}}{\text{---}}$$

c) Se determina la fracción de agua congelada X_a ,

--- --- ---

c.1) Para liofilización atmosférica

Temperatura final de congelación = $-11^\circ\text{C} = 262.15 \text{ K}$

c.2) Para liofilización a vacío

Temperatura final de congelación = $-28^{\circ}\text{C} = 245.15\text{ K}$ para liofilización a vacío

d) Se determina el porcentaje de agua no congelada (M_u), despejándolo de la siguiente ecuación:

d.1) Para liofilización atmosférica

d.2) Para liofilización a vacío

e) Finalmente el porcentaje de agua congelada $\%H_2O_{congelada}$:

e.1) Para liofilización atmosférica

e.2) Para liofilización a vacío

Del 92.3% de agua total contenida en los pimientos, se congeló el 83.9510% en los pimientos liofilizados a presión atmosférica y el 89.5190% en los pimientos liofilizados bajo condiciones de vacío, por lo tanto el 91.4969% de agua presente en el alimento es congelable.

Una vez obtenidos estos datos, se multiplicó la fracción de agua congelada por cada peso registrado para obtener el agua congelada. El agua congelada perdida es una diferencia entre la medición 2 y 1 de cada registro de pérdida de peso. Se tomó como ejemplo el primer y segundo registro de pérdida de peso de pimientos de 1cm² liofilizado a presión atmosférica.

Peso registrado	g H₂O	g H₂O cong.	H₂O perdida
0.7190	$(0.7190)(0.923) = 0.6636$	$(0.7190)(0.83951) = 0.5984$	$(0.5984) - (0.3909) = 0.2075$
0.4697	$(0.4697)(0.923) = 0.4335$	$(0.4697)(0.83951) = 0.3909$	

Las siguientes tablas muestran los datos, se utilizó el promedio de las 3 repeticiones de los eventos experimentales.

Liofilización a presión atmosférica

Congelación Rápida Pimientos 1cm²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H₂O	g H₂O cong	H₂O perdida
0	0	0.7190	0.6636	0.5984	0.2075
24	1	0.4697	0.4335	0.3909	0.0139
24.5	2	0.4530	0.4181	0.3770	0.0153
25	3	0.4347	0.4012	0.3617	0.0086
25.5	4	0.4243	0.3917	0.3531	0.0175
26	5	0.4033	0.3723	0.3357	0.2219
48	6	0.1367	0.1261	0.1137	0.0025
48.5	7	0.1337	0.1234	0.1112	0.0031
49	8	0.1300	0.1200	0.1082	0.0039
49.5	9	0.1253	0.1157	0.1043	0.0050
50	10	0.1193	0.1101	0.0993	0.0408
120	11	0.0703	0.0649	0.0585	

	X_{agua}	0.2067			
Congelación Rápida Pimientos 4 cm²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H₂O	g H₂O cong	H₂O perdida
0	0	2.4790	2.2881	2.0630	0.5709
24	1	1.7930	1.6549	1.4921	0.0189
24.5	2	1.7703	1.6340	1.4733	0.0216
25	3	1.7443	1.6100	1.4516	0.0194
25.5	4	1.7210	1.5885	1.4322	0.0347
26	5	1.6793	1.5500	1.3976	0.5495
48	6	1.0190	0.9405	0.8480	0.0128
48.5	7	1.0037	0.9264	0.8353	0.0094
49	8	0.9923	0.9159	0.8258	0.0200
49.5	9	0.9683	0.8938	0.8059	0.0352
50	10	0.9260	0.8547	0.7706	0.5634
120	11	0.2490	0.2298	0.2072	
	X_{agua}	0.2324			

Congelación Lenta Pimientos 1 cm²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H₂O	g H₂O cong	H₂O perdida
0	0	0.6450	0.5953	0.5368	0.2541
24	1	0.3397	0.3135	0.2827	0.0247
24.5	2	0.3100	0.2861	0.2580	0.0086
25	3	0.2997	0.2766	0.2494	0.0078
25.5	4	0.2903	0.2680	0.2416	0.0227
26	5	0.2630	0.2427	0.2189	0.1162
48	6	0.1233	0.1138	0.1026	0.0036
48.5	7	0.1190	0.1098	0.0990	0.0031
49	8	0.1153	0.1065	0.0960	0.0050
49.5	9	0.1093	0.1009	0.0910	0.0050
50	10	0.1033	0.0954	0.0860	0.0305
120	11	0.0667	0.0615	0.0555	
	X_{agua}	0.2469			

Congelación Lenta Pimientos 4 cm ²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H ₂ O	g H ₂ O cong	H ₂ O perdida
0	0	2.4993	2.3069	2.0800	0.5939
24	1	1.7857	1.6482	1.4860	0.0252
24.5	2	1.7553	1.6202	1.4608	0.0258
25	3	1.7243	1.5916	1.4350	0.0225
25.5	4	1.6973	1.5666	1.4125	0.0444
26	5	1.6440	1.5174	1.3681	0.6147
48	6	0.9053	0.8356	0.7534	0.0147
48.5	7	0.8877	0.8193	0.7387	0.0103
49	8	0.8753	0.8079	0.7285	0.0208
49.5	9	0.8503	0.7849	0.7077	0.0383
50	10	0.8043	0.7424	0.6694	0.4533
120	11	0.2597	0.2397	0.2161	
	X _{agua}	0.2573			

Liofilización a vacío

Congelación Rápida Pimientos 1 cm ²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H ₂ O	g H ₂ O cong	H ₂ O perdida
0	0	0.58305	0.5382	0.5174	0.4575
24 hrs	1	0.06755	0.0623	0.0599	0.0134
48 hrs	2	0.0525	0.0485	0.0466	
	X _{agua}	0.1451			

Congelación Rápida Pimientos 4 cm ²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H ₂ O	g H ₂ O cong	H ₂ O perdida
0	0	2.47055	2.2803	2.1924	1.2336
24 hrs	1	1.0804	0.9972	0.9587	0.7473
48 hrs	2	0.23825	0.2199	0.2114	
	X _{agua}	0.2013			

Congelación lenta Pimientos 1 cm ²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H ₂ O	g H ₂ O cong	H ₂ O perdida
0	0	0.62005	0.5723	0.5502	0.4307
24 hrs	1	0.13475	0.1244	0.1196	0.0650
48 hrs	2	0.0615	0.0568	0.0546	
	X _{agua}	0.2237			

Congelación lenta Pimientos 4 cm²					
Hora	Tiempo	Promedio	g H₂O	g H₂O cong	H₂O perdida
0	0	2.3542	2.1729	2.0891	1.1255
24 hrs	1	1.08585	1.0022	0.9636	0.7507
48 hrs	2	0.2399	0.2214	0.2129	
	X_{agua}	0.2445			

Con estos datos se calculó la velocidad de sublimación (g/h), las concentraciones 1 y 2 son los datos de agua congelada perdida en cada medición.

Ejemplo:

tiempo (h)	H₂O perdida (g)	Vel. sublimación (g/h)
0	0	$(0.2075-0)/(24-0) = 0.0086$
24	0.2075	$(0.0139-0.2075)/(24.5-24) = 0.3873$
24.5	0.0139	