

## ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL CICLO DE LIOFILIZACIÓN DE PRODUCTOS ORGÁNICOS NATURALES

Javier Armijo C., Cesario Condorhuaman C., Benigno Hilario R.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### RESUMEN

En el presente trabajo se determinan los perfiles de temperaturas de ciclo de liofilización de productos orgánicos naturales, tales como lúcuma y ajos. El equipo usado es un Liofilizador RIFICOR modelo L-E300-CRT que cuenta con una cámara de secado, un estante rectangular, un condensador y una bomba de vacío. La temperatura de congelamiento es de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en el condensador  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  la presión de vacío es de 20 micrones de Hg.

**Palabras clave:** Liofilización, secado, congelamiento, orgánicos naturales, lúcuma, ajos.

### ABSTRACT

In this paper we determine the profiles of temperature cycle of freeze drying of natural organic products, such as lucuma and garlic. The equipment used is a Freeze Dryer RIFICOR model LI-E300-CRT. This has a drying chamber, rectangular shelf, condenser and vacuum pump. The freezing temperature is  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  and the temperature of the condenser is  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the vacuum pressure is 20 microns Hg.

**Keywords:** Liophilization, drying, freezing, natural organic, lucuma, garlic.

### I. INTRODUCCIÓN

El secado es una operación unitaria que consiste en la eliminación de pequeñas cantidades de agua de algún material sólido de origen biológico o inorgánico, mediante el empleo de energía térmica. El secado suele ser la etapa final de los procesos, antes del empaque, y permite que muchos materiales sean más adecuados para su posterior manejo.

El secado o deshidratación de materiales biológicos, en especial los alimentos, se usa como técnica de preservación. Los microorganismos que provocan la descomposición de los alimentos no pueden crecer y multiplicarse en ausencia de agua. Además, muchas de las enzimas que causan los cambios químicos en alimentos y otros materiales biológicos no pueden funcionar sin agua.

Los microorganismos dejan de ser activos cuando el contenido de agua se reduce por debajo del 10% en peso. Generalmente, es necesario reducir el contenido de humedad por debajo del 5% en peso de los alimentos para preservar su sabor y valor nutritivo. Los alimentos secos pueden almacenarse durante periodos bastante largos.

El secado convencional consiste en colocar el producto a secar en una corriente de aire seco y caliente (alrededor de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y a presión atmosférica. El agua es convertida en vapor en los poros del sólido y por efectos de difusión migran hacia la corriente de aire caliente. En materiales de origen orgánico o biológico la elevada temperatura y la presencia del agua líquida conducen, frecuentemente, a un deterioro de sus propiedades naturales.

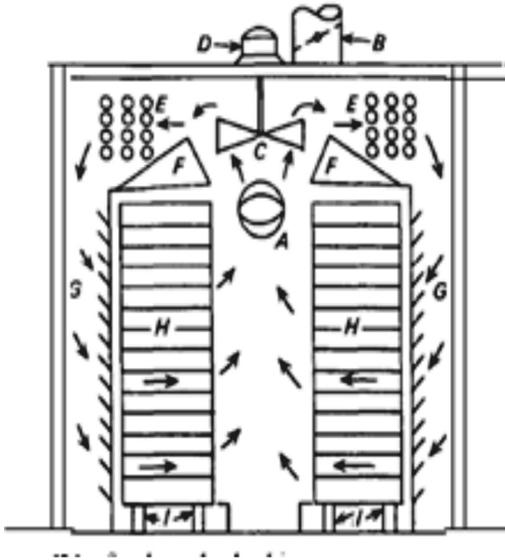


Figura N.º 1. Secador de bandejas con aire caliente y a presión atmosférica.

La Figura N.º 1 muestra un secador de bandejas colocadas en el interior de una cabina hermética. El material a secar se coloca sobre las bandejas H. El aire que ingresa por A es aspirado por el ventilador C y enviado al precalentador E. El aire caliente es forzado a circular sobre las bandejas, y finalmente expulsado a través del conducto B. Una circulación homogénea del aire sobre el producto garantiza un secado uniforme del mismo. La operación está controlada por la temperatura, la humedad relativa y el flujo másico superficial del aire; asimismo, por la humedad inicial y final del producto a secar.

Cuando se tratan alimentos orgánicos, debe tenerse cuidado en secar sin cocinar el producto, la temperatura debe ser tal que no afecte su sabor, textura y color.

Si la temperatura es muy baja al inicio, los microorganismos pueden sobrevivir y aún crecer antes de que el producto sea secado adecuadamente. Si la temperatura es alta y la humedad del aire es baja, el producto puede endurecerse sobre su superficie, haciendo más difícil el secado debido a que el agua no puede escapar fácilmente.

Por otro lado, la sublimación del hielo directamente al estado vapor, sin pasar por el estado líquido, es conocido desde hace siglos. Este principio fue usado para remover el agua de productos biológicos a inicios del siglo diecinueve. Este proceso es conocido como liofilización o secado por congelamiento.

En este trabajo describimos el ciclo de liofilización de algunos productos orgánicos naturales.

## II. CICLO DE LIOFILIZACIÓN

La liofilización es un operación de secado por sublimación en ausencia de aire. En esta operación, la sustancia que va a secarse se congela, luego el agua se elimina como vapor por sublimación del material congelado en una cámara al vacío. Los vapores sublimados se extraen con bombas de vacío mecánicas o eyectores de chorro de vapor.

Por regla general, la liofilización da lugar a productos alimenticios de más alta calidad que con cualquier método de secado. El factor principal es la rigidez estructural que se preserva en la sustancia congelada cuando se verifica la sublimación. Esto evita el colapso de la estructura porosa después del secado. Al añadir agua posteriormente, el producto re-hidratado retiene la mayor parte de su estructura original. La liofilización de materiales biológicos y alimenticios también tiene la ventaja de conservar su sabor o aroma. Las temperaturas bajas que se emplean reducen al mínimo las reacciones de degradación que casi siempre ocurren en los procesos comunes de secado. Al eliminarse el agua de los productos, se impide tanto la acción bacteriana como el enzimático, y se evita la oxidación mediante un envasado adecuado. Los productos pueden conservarse indefinidamente sin necesidad de cadena de frío y sin el agregado de preservantes. Como la deshidratación se produce en el estado congelado, la estructura celular del producto no se altera, permitiendo una per-

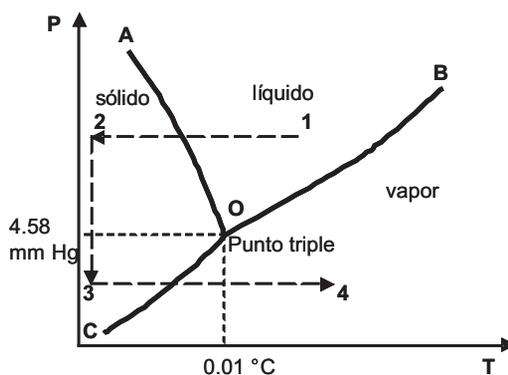
fecta reconstitución del mismo al incorporarle agua. También, por ese motivo, los aromas y sabores quedan retenidos en el producto liofilizado, resultando la liofilización el mejor sistema de preservación de productos biológicos sin cadena de frío ni aditivos.

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.

No existe una real invención de la liofilización<sup>[1]</sup>. Este aparece evolucionando en el tiempo desde un instrumento de laboratorio referido como "bomba química" por Benedict y Manning (1905). El café liofilizado fue producido en 1938 por la compañía Nestlé dando inicio al desarrollo de productos alimenticios en polvo.

Existe abundante literatura sobre el tema de la liofilización, que se remontan al siglo pasado, donde se detallan los principios, prácticas y construcción de equipos a pequeña y a gran escala, tales como los trabajos de Greaves (1946)<sup>[2]</sup>, Flosdorf (1949)<sup>[3]</sup>, Harris (1954)<sup>[4]</sup>, Greaves (1956)<sup>[5]</sup> y Record-Taylor (1953, 1958)<sup>[6, 7]</sup>. Algunos trabajos más recientes están dedicados al estudio cinético y al modelamiento del ciclo de liofilización<sup>[8,9,10,11,12]</sup>.

El principio básico de la sublimación se explica mediante el diagrama de fases del agua, como se muestra en la Figura N.º 2. El diagrama de fases es una representación de la presión de vapor frente a la temperatura. Las líneas OA, OB y OC se denominan líneas de fusión, vaporización y de sublimación, respectivamente. El punto triple se refiere a la condición donde las tres fases, sólido-líquido-vapor, coexisten en equilibrio. Por encima de la presión del punto triple, 4.58 mm de Hg, el agua solidificada puede convertirse en vapor, pero previamente debe pasar por el estado líquido. En cambio, por debajo de dicha presión, el paso al estado vapor es directo desde la fase sólida. Para sublimar el agua desde las condiciones iniciales 1, primero debemos congelarlo hasta



**Figura N.º 2.** Diagrama de fases para el agua pura que explica la sublimación del hielo.

temperaturas por debajo del punto triple 2, a presión normal (760 mm Hg). Luego, la presión es reducida por debajo de la presión del punto triple 3. Finalmente, el agua congelada es calentada a baja presión para sublimar el sólido y pasar al estado vapor 4.

El proceso de liofilización consiste de tres etapas: congelamiento, secado primario y secado secundario.

*Congelamiento.* En esta etapa, el producto es enfriado hasta que todo el agua se convierta al estado sólido. El método de congelamiento y la temperatura final afectan la capacidad para lograr el secado del producto. El rápido enfriamiento produce pequeños cristales de hielo que generan poros muy pequeños en el producto haciendo muy difícil el secado. Por otro lado, el lento enfriamiento produce grandes cristales y, por consiguiente, grandes poros facilitando el secado.

El congelamiento de un producto se logra mediante dos mecanismos, dependiendo de la constitución del producto. El primero, considera al agua como el componente principal, denominado solvente, y otros componentes disueltos en pequeñas cantidades, denominados solutos, quienes conforman una solución acuosa, cuya temperatura de congelamiento no es la misma que la del agua pura.

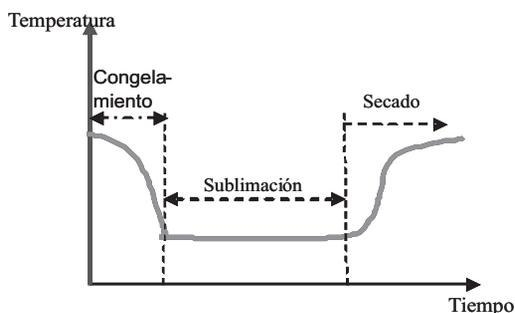
La temperatura a la cual toda la solución acuosa se congela se denomina temperatura eutéctica. A medida que se reduce la

temperatura, el hielo se separa de la solución acuosa haciendo que esta aumente su concentración de solutos y requiriendo temperaturas menores de congelamiento. Solo cuando todos los solutos estén congelados, la solución acuosa habrá alcanzado la temperatura eutéctica.

En el segundo mecanismo, el producto es una suspensión que durante la disminución de la temperatura incrementa su viscosidad formando un sólido vítreo. Este tipo de producto es muy difícil de secar por liofilización.

**Secado primario.** Después de congelado el producto, deben establecerse las condiciones de presión y temperatura que puedan sublimar el agua o solvente. En esta etapa, requerimos evacuar el ambiente donde se encuentra el producto mediante una bomba de vacío. La presión final debe estar por debajo del punto triple del agua para asegurar la vaporización del hielo sin pasar por el estado líquido. Asimismo, requerimos inyectar energía en forma de calor para sublimar el hielo.

Para mantener una velocidad de sublimación del hielo, necesitamos un condensador de vapores o colector de vapores que trabaje a una temperatura menor que la temperatura del producto. La velocidad de sublimación depende de la diferencia de presión de vapor del producto congelado comparado a la presión de vapor del hielo en el colector. Las moléculas migran de una zona de alta presión hacia una zona de baja presión, y de esa manera se desarrolla la vaporización del hielo. Es conveniente que la temperatura a



**Figura N.º 3.** Perfil de temperaturas del ciclo de liofilización.

la cual debe secarse el producto sea un balance entre la temperatura que mantenga la integridad del producto y la temperatura que maximiza la presión de vapor del producto.

**Secado secundario.** En esta etapa se termina por secar el producto mediante la desorción de la humedad residual del sólido mediante el aumento de la temperatura del producto, pero manteniendo las condiciones de presión igual que en la etapa del secado primario y la temperatura baja en el condensador.

Debe tenerse en cuenta la sensibilidad del producto a la temperatura, cuando esta se calienta.

La Figura N.º 3 muestra el perfil ideal de temperaturas frente al tiempo durante el desarrollo del ciclo de liofilización.

### III. METODOLOGÍA

#### 3.1. Equipo

Liofilizador RIFICOR modelo L-I-E300-CRT que cuenta con una cámara de secado, un estante rectangular, un condensador y una bomba de vacío.

La temperatura de congelamiento que puede alcanzarse es de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la máxima temperatura de calentamiento es de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El condensador puede alcanzar  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el vacío es del orden de 20 micrones de Hg.



**Figura N.º 4.** Liofilizador RIFICOR adquirido para la Facultad de Química e Ingeniería Química.

Sensores de temperatura ubicado en el estante y otro para el producto.

### 3.2. Procedimiento

- a) Verificación de funcionamiento óptimo del liofilizador después de paradas largas, según el manual de operación del fabricante.
- b) Preparación de muestras. Se tomarán muestras de productos orgánicos de alrededor de 300 gramos, que deberán reducirse a trozos de alrededor de 1 a 2 cm y que se colocan sobre una bandeja.
- c) La liofilización consta de las siguientes etapas:
  - Congelamiento,
  - Sublimación (secado primario) y
  - Secado.

En cada etapa se tomaran lecturas de temperatura y presión.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se presenta el perfil de temperaturas obtenido para muestras lúcuma y ajos. Las Figuras N.º 5 y 6 muestran el perfil en cada caso, respectivamente.

La Figura N.º 5 muestra el perfil de temperaturas para la bandeja, el producto lúcuma y el condensador. De 1 a 2 ocurre el congelamiento a presión constante de 760 mm Hg. Nótese que la temperatura de la bandeja es

menor que el de la lúcuma. A partir de 2 se reduce la presión y a la vez se aumenta la temperatura de la bandeja, y por consiguiente de la lúcuma. Ahora, la temperatura de la bandeja es mayor que de la lúcuma. En 3, la presión es de 0,025 mm Hg.

A partir de 3, se redujo la velocidad de calentamiento, lo que se observa de forma más contundente en el cambio de pendiente del perfil de temperatura de la lúcuma. En 4, la presión es de 0.017 mm Hg, y la temperatura tiende a establecerse en 15 °C. La temperatura del condensador es siempre menor que la de la bandeja y la lúcuma después del punto 2, cuando se inicia la sublimación. Esto es así para garantizar una gradiente de presión que produzca la migración de vapores desde la cámara, donde se encuentra el producto, hacia el condensador. El tiempo total del proceso fue de 12 horas.

En el caso del ajos, los perfiles de temperatura tienen el mismo comportamiento que el mostrado por la lúcuma. Entre 1 y 2, la bandeja y los ajos son enfriados a presión constante de 760 mm Hg. La temperatura de la bandeja es menor que la de los ajos. En 3, la presión cae hasta 1,164 mm Hg; a partir de 3, se inicia la sublimación. La temperatura se incrementa progresivamente de acuerdo a la velocidad de calentamiento programada. No se hizo cambios en la velocidad de calentamiento, y por eso los perfiles de temperatura de la bandeja y del ajos muestran una pendiente similar. A partir de 3, la temperatura de la bandeja es mayor que la temperatura de los ajos. En 4, la presión es de 0.028

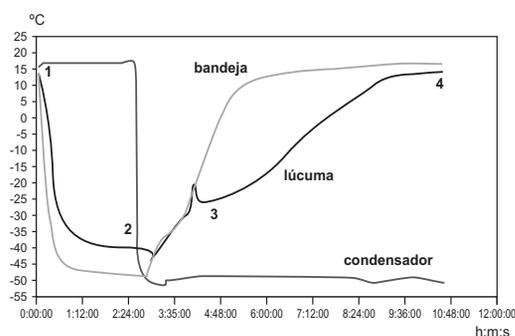


Figura N.º 5. Perfil de temperatura en el ciclo de liofilización de lúcuma.

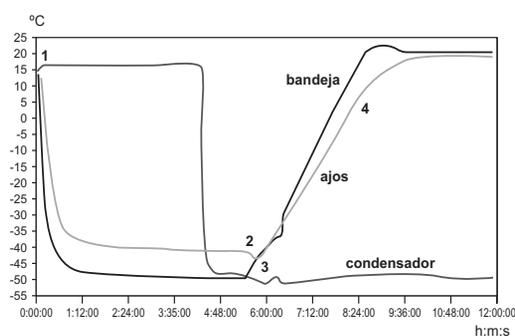


Figura N.º 6. Perfil de temperatura en el ciclo de liofilización de ajos.

mm Hg. La temperatura, de bandeja y del producto, tiende a establecerse a 20 °C. El proceso duró alrededor de 12 horas.

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El proceso de liofilización demanda un tiempo bastante prolongado para secar el producto, lo cual conlleva a un mayor consumo de energía. Para optimizar el proceso, requerimos someter el producto a diferentes pruebas, variando la velocidad de calentamiento y la temperatura final de secado, y confrontados ambos con las características del material secado mediante un análisis microscópico del mismo.

Asimismo, es necesario contar con un equipo que permita almacenar el producto en condiciones libre de humedad por cuanto el producto seco tiende a absorber la humedad del medio ambiente.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jennings Thomas. "Lyophilization - Introduction and Basic Principle"; CRC Pres LLC, Boca Ratón, FL.
- [2] Greaves RIN (1946). Spec. Rep. Ser. med. Res. Coun. Lond., 258.

- [3] Flosdorf EW (1949). "Freeze-drying". New York: Reinhold Publ Corp.
- [4] Harris RJC (1954). "Biological Applications of Freezing and Drying", New York: Academic Press Inc.
- [5] Greaves RIN (1956). Lab Practice; 5: 53.
- [6] Record BR and Taylor R (1953). J gen Microbiol; 9: 475.1953.
- [7] Record BR & Taylor R (1958). Microbiological Research Establishment, Porton, nr. Salisbury.
- [8] Menshutina N, AE Korneeva, S Goncharova and H Leuenberger. Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004), São Paulo, Brazil, 22-25 August 2004. Vol. A, pp. 680-686.
- [9] Hitoshi Kumagai, Kozo Nakamura and Toshimasa Yano (1991). Agric Biol Chem; 55(3): 737-742.
- [10] Cheng J, Yang RZ and Chen QH (2002). Drying Technology; 20: 553.
- [11] Farid M and Butcher S (2003). 21: 231.
- [12] Krokida MK, Karathanos VI, Moroliu ZB and Marinos-Kouris D (2003). J Food Engineering; 59: 391.