



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA**

**TESINA**

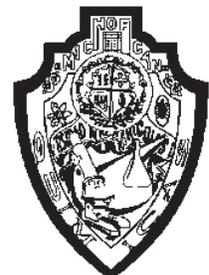
**LIOFILIZACIÓN Y PRODUCTOS POTENCIALES EN  
MÉXICO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

**QUE PRESENTA  
MARTA LUCIA GONZÁLEZ MARTÍNEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JOSÉ OCTAVIO RODILES LÓPEZ**

**MORELIA MICHOACÁN JUNIO DEL 2011**



**ESCUELA DE  
QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA**

## **AGRADECIMIENTO**

Quiero agradecer a todas las personas que me han hecho posible la realización de esta tesina:

A mi Madre Trinidad Martínez por la paciencia y apoyo que al lado de mi Padre Baltazar González obtuve. Por el empuje constante de ambos para realizar una de mis metas la cual constituye la herencia mas valiosa que pueda recibir.

Quiero agradecer a el Doctor José Octavio Rodiles por haber sembrado en mí, la inquietud por la investigación, apoyándome en este proyecto y brindándome de manera incondicional, un apoyo humano y científico, necesarios para la realización de esta tesina.

A todos mis profesores de carrera que con sencillez y dedicación transmitieron sus conocimientos y profesionalismo.

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar una investigación bibliográfica sobre el proceso de liofilización en el área de los alimentos y que sirva como herramienta para futuras investigaciones experimentales en la Conservación de los Alimentos por esta tecnología.

## **OBJETIVOS**

- Definir la operación de secado por liofilización, su utilidad y su ámbito de aplicación.
- Analizar la probabilidad de liofilizar productos mexicanos para aumentar su vida de anaquel y darles un valor agregado. Específicamente el aguacate y la papaya.
- Recopilar datos sustentables y actuales que permitan el mejoramiento de dicha tecnología.

## HIPOTESIS

Se han estudiado diferentes tecnologías para la conservación de los alimentos; la demanda del consumidor moderno es tener productos más duradero, con propiedades organolépticas lo más parecido al producto natural y sobretodo que mantenga sus propiedades nutricionales originales. La liofilización es una magnífica herramienta tecnológica para satisfacer dichas necesidades.

La liofilización permite conservar al máximo las propiedades sensoriales y nutricionales de los alimentos que son procesados por esta tecnología.

La liofilización, aunque ya es una tecnología antigua, no ha sido explotada lo suficiente para posicionar productos de manera directa en el mercado. Existen pocas investigaciones en México sobre esta técnica y los beneficios que está conlleva.

Al hablar de productos liofilizados se piensa en productos costosos; sin embargo, poco a poco se van mejorando las diferentes etapas del proceso reduciendo los tiempos de proceso y con ello los costos de los mismos.

Los puntos anteriores justifican los estudios que se puedan hacer sobre esta tecnología y su aplicación en productos mexicanos.

México tiene una enorme variedad de frutos tropicales y subtropicales a los cuales se les han aplicado métodos de conservación basados en la deshidratación, tales como el secado solar, aire caliente, microondas, atomización, deshidratación osmótica, entre otras. Sin embargo, estas han sido inadecuados debido a la enorme degradación que se les causan por el calor, y que originan cambios sensoriales y nutricionales. Así mismo, la rehidratación del producto obtenido no es satisfactoria.

Para tener un buen alimento deshidratado es necesario estudiar los fenómenos de transferencia de materia y energía, así como los cambios producidos en su textura y estructura; además de la migración de solutos y la pérdida de compuestos volátiles, en especial de los nutrientes que se reducen de forma irreversible y tienen impacto en la calidad del producto.

Aunque en México no hay muchos estudios sea logrado introducir productos liofilizados como el café, y algunas frutas en cereales y yogures, se espera que en poco tiempo la industria alimenticia mexicana lance a los mercados una mayor variedad de frutas y hortalizas con esta tecnología y así dar a conocer la diversidad alimenticia mexicana.

## HYPHOTESIS

We have studied different technologies for food preservation. The modern consumer demand is to have more durable products with the most similar organoleptic properties to the natural product and above all keep their original nutritional properties.

Lyophilization is a wonderful technological tool to meet this need. Although lyophilization is an ancient process, it has not been sufficiently exploited in order to introduce the products directly to the market. Little research exists in Mexico about this technique and its accompanying benefits. Speaking of lyophilized products, we think of expensive products. However, little by little, the different stages of the process are being improved; thereby reducing process time and costs.

The above points justify the Studies that can be made concerning this technology and its application to Mexican products. Mexico has a huge variety of tropical and subtropical fruits to which they have implemented preservation methods based on dehydration, such as solar drying, hot air, microwave, spray drying, osmotic deshydration, among others. However, these have been inadequate due to the huge degradation that is caused by heat, and the resulting nutritional and sensory changes.

Likewise, the rehydration of the product is unsatisfactory. To have a good dehydrated food it is necessary to study the phenomena of matter and energy transfer and changes in texture and structure, as well as the migration of solutes and the loss of volatile compounds, especially those nutrients which are degraded irreversibly and have an impact on the quality of the product.

While in Mexico there are not many studies to be able to introduce freeze-dried products such as coffee, cereal and some fruit and yogurt, is expected to soon launch the Mexican food industry to market a greater variety of fruits and vegetables with this technology and so awareness of the diversity Mexican food.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

Agradecimiento	2
Objetivo General	3
Objetivos	3
Hipotesis	4
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>2 MÉTODOS DE CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS</b>	<b>12</b>
<b>2.1 TECNOLOGÍAS TRADICIONALES</b>	<b>13</b>
2.1.1 BAJAS TEMPERATURAS	13
A. Refrigeración y Congelación	13
2.1.2 ALTAS TEMPERATURAS	14
A. Pasteurización	14
B. Esterilización	15
2.1.3 DESHIDRATACIÓN	16
A. Secadores Por Convección De Aire	17
B. Secadores De Tambor	17
C. Secador Al Vacío	18
D. Liofilización	18
2.1.4 MÉTODOS QUÍMICOS	19
2.1.5 FERMENTACIÓN	19
<b>2.2 TECNOLOGÍAS EMERGENTES</b>	<b>19</b>
2.2.1 ALTAS PRESIONES	19
2.2.2 PULSOS DE CAMPO ELÉCTRICO	20
2.2.3 RADIACIONES IÓNICAS	20
2.2.4 MICROONDAS	20
2.2.5 LUZ ULTRA VIOLETA (UV)	21
2.2.6 ULTRASONIDO	21
2.2.7 DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA	21
<b>3 LIOFILIZACIÓN</b>	<b>22</b>
<b>3.1 HUMEDAD Y ACTIVIDAD DE AGUA</b>	<b>22</b>
<b>3.2 RELACIÓN HUMEDAD Y ACTIVIDAD DE AGUA</b>	<b>24</b>
3.2.1 MODELO MATEMÁTICO DE LA HISTÉRESIS	26
<b>3.3 PUNTO TRIPLE DEL AGUA</b>	<b>27</b>
<b>3.4 REQUERIMIENTO DEL ALIMENTO</b>	<b>29</b>
<b>3.5 PREPARACIÓN DEL ALIMENTO</b>	<b>32</b>
<b>3.6 ETAPAS DE LA LIOFILIZACIÓN</b>	<b>32</b>
3.6.1 CONGELACIÓN	33
A. Efectos De Los Solutos En La Formación De Hielo	35
B. Transición Vítrea	36
C. Diagramas De Estado	37

D.	Formación De La Estructura (Hielo)	40
E.	Importancia De La Vitrificación	40
3.6.2	SUBLIMACIÓN	42
A.	Secado Por Sublimación Del Solvente Congelado	44
B.	Desorción	46
C.	Remoción De Agua En El Secado Secundario	46
D.	Almacenamiento	48
<b>4</b>	<b>TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>REHIDRATACIÓN</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>FACTORES QUE INFLUYEN EN LA REHIDRATACIÓN</b>	<b>54</b>
5.1.1	CONDICIONES DE REHIDRATACIÓN	54
5.1.2	FACTORES QUE AFECTAN LA REHIDRATACIÓN	55
<b>6</b>	<b>EQUIPO</b>	<b>55</b>
<b>6.1</b>	<b>CÁMARA DE VACÍO</b>	<b>56</b>
<b>6.2</b>	<b>CONDENSADOR</b>	<b>57</b>
<b>6.3</b>	<b>SISTEMA DE VACÍO</b>	<b>57</b>
6.3.1	EYECTORES DE VAPOR EN MÚLTIPLES ETAPAS	57
6.3.2	BOMBAS MECÁNICAS	57
<b>6.4</b>	<b>FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO</b>	<b>58</b>
<b>6.5</b>	<b>TIPOS DE EQUIPOS</b>	<b>59</b>
6.5.1	ESCALA LABORATORIO	60
6.5.2	ESCALA PLANTA PILOTO	60
6.5.3	ESCALA INDUSTRIAL	62
A.	Liofilizadores De Bandeja	62
<b>7</b>	<b>PRODUCTOS MEXICANOS</b>	<b>64</b>
<b>7.1</b>	<b>CALIDAD EN EL SECADO</b>	<b>65</b>
7.1.1	CALIDAD FÍSICA	66
7.1.2	CALIDAD QUÍMICA	66
7.1.3	CALIDAD MICROBIANOS	67
7.1.4	CALIDAD NUTRICIONAL	67
<b>7.2</b>	<b>AGUACATE</b>	<b>67</b>
7.2.1	GENERALIDADES	68
7.2.2	ANÁLISIS PROXIMAL	69
7.2.3	SALUD	70
7.2.4	PRODUCCIÓN	70
7.2.5	CONSERVACIÓN DEL AGUACATE	71
A.	Aguacate Liofilizado	72
	Efecto De La Madurez	73
	Efecto Del Tiempo De Congelación	73

Efecto De La Temperatura De La Placa De Calentamiento	73
<b>7.3 GUACAMOLE</b>	<b>74</b>
<b>7.4 PAPAYA</b>	<b>75</b>
7.4.1 GENERALIDADES	76
Carica Papaya L.	77
7.4.2 ANÁLISIS PROXIMAL	77
7.4.3 SALUD	79
7.4.4 PRODUCCIÓN	79
7.4.5 CONSERVACIÓN DE LA PAPAYA	80
<b><u>8 CONCLUSIÓN</u></b>	<b><u>81</u></b>
<b><u>9 BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>82</u></b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIG 1: ESTABILIDAD DE LOS ALIMENTOS EN FUNCIÓN A LA ACTIVIDAD DE AGUA .....	24
FIG 2: ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN .....	25
FIG 3: DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA. PUNTO TRIPLE .....	28
FIG 4: PASOS DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN .....	33
FIG 5: FORMACIÓN DE HIELO EN SOLUCIONES. ....	36
FIG 6: DIAGRAMA DE ESTADO DE LA SACAROSA.....	39
FIG 7: EFECTO DE LA VITRIFICACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE CONGELACIÓN DEL PRODUCTO .....	41
FIG 8: TIEMPO DE SECADO .....	42
FIG 9: DIAGRAMA DSC .....	45
FIG 10: EFECTO DE LA HUMEDAD RESIDUAL SOBRE LA TEMPERATURA DE TRANCICIÓN VÍTREA .....	46
FIG 11: TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA .....	50
FIG 12: FLUJO DE CALOR Y MASA DURANTE LA LIOFILIZACIÓN UNIDIMENSIONAL .....	51
FIG 13: TRANSFERENCIA DE MATERIA DURANTE LA REHIDRATACIÓN .....	53
FIG 14: SISTEMA BÁSICO DE UN LIOFILIZADOR .....	58
FIG 15: LIOFILIZADOR DE BANCADA SÉRIE LV200. TERRONI.....	60
FIG 16: SÉRIE LH. TERRONY.....	61
FIG 17: LIOFILIZADOR SÉRIE LH. TERRONY.....	61
FIG 18: SÉRIE LI. TERRONY.....	62
FIG 19: LA SERIE LG.....	62
FIG 20: LA CÁMARA, ESTANTES, CONTROL DE VACÍO.....	64
FIG 21: PRODUCTOS LIOFILIZADOS.....	65
FIG 22: AGUACATE HASS.....	68
FIG 23: PAPAYA MEXICANA.....	77
FIG 24: PLANTACIÓN DE PAPAYA.....	79

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1:</b> TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN DE VIDRIO .....	38
<b>TABLA 2:</b> ANÁLISIS PROXIMAL EN FRUTOS DE AGUACATE. ....	69
<b>TABLA 3:</b> PARÁMETROS MÍNIMOS DE CALIDAD AGUACATES .....	71
<b>TABLA 4:</b> BROMATOLÓGICO DE LA PAPAYA. 100 G .....	78

# 1 INTRODUCCIÓN

La liofilización es un método de conservación de alimentos basado en la disminución de la actividad agua ( $a_w$ ) por sublimación para prolongar la vida de anaquel y mantener las propiedades organolépticas, componentes volátiles y/o termo-sensibles. Además, reduce el peso y el volumen, lo cual facilita el transporte y el almacenamiento. Este método es muy utilizado en la conservación de productos agrícolas aunque no es su única aplicación; esta técnica también se utiliza para preservar células, virus, enzimas, vacunas, levaduras, así como carnes, pescados y alimentos en general. <sup>(Bartolomeu, 2002)</sup>

Los productos liofilizados no se ven alterados en su composición química, y además el encogimiento es mínimo, el sabor y el aroma no se pierden y son fáciles de rehidratar. <sup>(Ramírez, 2006)</sup>

“Básicamente consiste en congelar un alimento y después sublimarlo”

Las temperaturas bajas que se emplean reducen al mínimo las reacciones de degradación que casi siempre ocurren en los procesos de secado común. Los incas desarrollaron un proceso de liofilización rudimentario para la fabricación del cuño (papa liofilizada) y charqui (carne de llama), 200 años a.c. El producto era congelado por las bajas temperaturas de la montaña durante la noche, aprovechando las nieves andinas, y descongeladas en el día para extraer el agua por la baja presión atmosférica de las altitudes. El proceso se repetía hasta obtener un producto estable de baja humedad y almacenados sobre las montañas de Machu Picchu. Posteriormente la técnica fue desarrollada por los vikingos para la conservación del pescado arenque, aprovechando las bajas temperaturas en el invierno, pero como las montañas son más bajas y los rayos del sol son oblicuos, el producto tenía una menor calidad. A principios del siglo XIX se utiliza para conservación de tejidos animales y vegetales por Pasteur y otros. <sup>(Ramírez, 2006)</sup>

Los trabajos de liofilización realizados antes de 1905 no incluían el uso de vacío mecánico, fueron Benedict y Mannig (1905) quienes la introdujeron en el proceso de liofilización. En 1943 Alexander Fleming le atribuyó formalmente el nombre de liofilización, que proviene de los términos “luen” o “solvente” y “phileo” o “amigo” en griego. <sup>(Bartolomeu, 2002)</sup>

En 1958 se amplió al sector alimenticio; pero por ser una técnica costosa se enfocó a pocos alimentos, como leche, sopas, huevos, levaduras, zumos de frutas y café que tienen un alto poder económico en el mercado. Oscar Cuper (1965), aplicó la liofilización a hortalizas, carne e infusiones entre otros. J. Alvarado (1979), aplicó los principios de liofilización atmosférica a diferentes variedades de papa. <sup>(Ramírez, 2006)</sup>

En trabajos recientes, Marques en el 2006 informó que la liofilización de piña, guayaba, papaya y mango conservan su color, sabor y gusto. En el 2008, Jangam encontró que el polvo de zapote liofilizado tiene un color más brillante que la materia prima, y que su capacidad de rehidratación es mayor que el secado por bombas de vacío y/o secado por aire caliente. <sup>(Mugula et al, 1994)</sup>

La liofilización es una modalidad de secado que consiste en la eliminación del agua por sublimación de la misma. La sublimación es el proceso por el cual el agua congelada del alimento pasa directamente al estado de vapor sin pasar por el estado líquido. Se debe de trabajar a una presión y temperatura por debajo del punto triple.  $T < 0,0099^{\circ}\text{C}$  y  $P < 4.58 \text{ mmHg}$  (610,5 Pa). Si estas condiciones se aporta el calor latente de sublimación, 2.84 MJ/kg el hielo se transforma directamente en vapor. (Ramírez 2006)

El proceso de liofilización consta de tres partes:

1.- *Congelación*.- Se separa el agua de los componentes hidratados del producto por la formación de cristales de hielo o mezclas eutécticas.

2.- *Sublimación*.- Se elimina el agua congelada del seno del producto trabajando a presión y temperatura por debajo del punto triple y aportando el calor latente de sublimación. Esta etapa tiene lugar en el liofilizador.

3.- *Evaporación*. Se termina por evaporar toda aquella agua que todavía adsorbida en el interior del producto. Es decir una vez sublimado todo el hielo, todavía queda cierta agua retenida en el alimento (agua enlazada) y para ello se aumenta la temperatura del liofilizador manteniendo el vacío lo cual favorece su evaporación. (Mugula et al, 1994)

## 2 MÉTODOS DE CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS

Existen diversas tecnologías para evitar el deterioro de los alimentos. El deterioro de los alimentos se define como cualquier cambio en las propiedades organolépticas, nutritivas o de inocuidad en un producto alimenticio, que lo hace inadecuado para el consumidor. Sus características físicas, químicas y condiciones de almacenamiento determinan el grado de susceptibilidad al ataque de microorganismos. (Rodiles, 2009)

Los alimentos se clasifican en 3 categorías:

- Alimentos muy perecederos: Carnes, pescados, aves, huevos, frutas y hortalizas.
- Alimentos perecederos: Patatas, manzanas, frutos secos.
- Alimentos no perecederos: Harina, azúcar, arroz y frijoles secos.

Existe una gran variedad de tecnologías para la conservación de alimentos y actualmente se clasifican en dos grupos.

Tecnologías Tradicionales:

- Bajas Temperaturas: Refrigeración, Congelación
- Altas Temperaturas: Cocción, Escaldado, Pasteurización, Esterilización
- Deshidratación: Secado, Evaporación, Liofilización,
- Irradiación
- Fermentación
- Deshidratación Osmótica
- Métodos Químicos: Aditivos, Salación, Ahumado

Tecnologías Emergentes:

- Altas Presiones
- Pulsos de Campos Eléctricos
- Microondas
- Radiaciones Iónicas
- Ultrasonido
- Bacteriocinas

Las Tecnologías Emergentes se caracterizan por mantener una muy alta calidad nutricional y sensorial de los alimentos, pero su control microbiano no es tan eficiente como en las tecnologías tradicionales. Así mismo, hoy en día parte medular de la conservación de los alimentos se refiere al envasado de los mismos. <sup>(Rodiles, 2010)</sup>

## 2.1 TECNOLOGÍAS TRADICIONALES

Las tecnologías tradicionales son aquellas que desde hace ya mucho tiempo se han mantenido hasta nuestros días aunque algunos son muy agresivos para la estructura del alimento tienen una enorme efectividad en el control de los microorganismos. <sup>(Rodiles 2009)</sup>

### 2.1.1 BAJAS TEMPERATURAS

Todos los seres vivos necesitan del agua para poder vivir y esta primicia también abarca a los microorganismos. La condición es que el agua se encuentra en estado líquido.

La energía puede ser transmitida de tres maneras: Convección, Conducción o Radiación.

*Convección:* Se caracteriza por necesitar de un fluido para su transmisión (agua, aire, aceite, etc.). Cuando se calienta un líquido, la parte inferior del mismo que está en contacto con la fuente de calor tiene una densidad menor que la zona fría por lo que tiende a subir. Esto genera finalmente una serie de corrientes ascendentes y descendientes, llamadas convección. Este fenómeno continua hasta la temperatura del líquido es igual en todas sus partes a la temperatura de la fuente de calor.

*Conducción:* Se caracteriza por el contacto directo entre dos cuerpos de diferente temperatura. La transferencia de calor se da a nivel de movimiento molecular. Cada cuerpo presenta una conducción característica. Este factor influye directamente en la selección del envase que contendrá un alimento. Aluminio > Latón > Estaño > Acero > Vidrio > Parafina > Plástico.

*Radiación:* Esta es la transferencia de energía en forma de ondas electromagnéticas a través del vacío. La luz solar calienta por radiación. <sup>(Kurt, 2006)</sup>

## A. REFRIGERACIÓN Y CONGELACIÓN

Estos son sistemas de conservación de alimentos que se basan en el uso de bajas temperaturas con respecto a la temperatura ambiental. Las temperaturas de Refrigeración están entre 0°C y 10°C con una óptima de 4°C. La refrigeración retarda las reacciones químicas y enzimáticas de los alimentos, pero no las detiene. <sup>(Bing y Wen 2002)</sup>

Las temperaturas de congelación siempre son menores a 0°C y con un óptimo de -18°C. La congelación detiene todo crecimiento microbiano, pero este proceso puede dañar la estructura molecular de un alimento. Es una forma de conservación que se basa en la solidificación del agua contenida en un alimento y proceso depende directamente de la cantidad de agua que tenga el alimento, la temperatura y el proceso. <sup>(Rodiles, 2008)</sup>

Principales métodos de congelación

- *Túneles*. Se basan en circular aire frío.
- *Sistemas de Compresión*. El alimento está en contacto directo con una superficie fría que genera dicha temperatura por cambios de presión en un líquido refrigerante.
- *Inmersión en Líquidos*. Consiste en sumergir un alimento en un fluido acuoso a baja temperatura. Los medios de inmersión pueden ser monofásicos (líquidos) o difásicos (mezclas de hielo y agua).
- *Métodos Criogénicos*: Los alimentos son roseados con CO<sub>2</sub> o Nitrógeno líquido. Este método permite alcanzar temperaturas de hasta -200°C.

La congelación se basa en la formación de cristales. Los cristales de una congelación rápida son pequeños y de forma redondeada. Los cristales de congelación lenta son grandes y con formas de agujas que destruyen fibras y paredes celulares y con ello el alimento pierde gran parte de sus propiedades organolépticas y se presentan resacos y fibrosos. <sup>(Madrid et al, 2006)</sup>

## 2.1.2 ALTAS TEMPERATURAS

Existe una gran variedad de tecnologías de conservación de alimentos que implica este sistema y que consisten básicamente en la aplicación de altas temperaturas a los alimentos para la destrucción de microorganismos y la inactivación de enzimas. Se habla de temperaturas mayores de 60°C. La destrucción de los microbios se basa en una relación temperatura-tiempo. Al aumentar la temperatura se requieren menores tiempos de proceso. Sin embargo existe una restricción de altas temperaturas, ya que estas pueden dañar las biomoléculas de un alimento y con ello generar cambios organolépticos y nutritivos. Hay que señalar, que las tecnologías que usan altas temperaturas son diferentes a las tecnologías de deshidratación. Un alimento deshidratado disminuye de peso con respecto al alimento no tratado. <sup>(Farias et al, 2000)</sup>

### A. PASTEURIZACIÓN

Esta tecnología consiste en la aplicación de calor a un alimento en estado líquido para aumentar su vida de anaquel por muerte térmica de ciertos microorganismos patógenos, y paralelamente la inactivación de ciertas enzimas que dañan a los alimentos. <sup>(Farias et al, 2000)</sup>

Cabe señalarse que no todos los alimentos son susceptibles a ser tratados térmicamente.

En la actualidad existen tres principales tipos de pasteurización

1. Pasteurización LTLT (Low Temperature Large Time)
2. Pasteurización HTST (High Temperature Short Time)
3. Pasteurización UHT (Ultra High Temperature).

Los procesos 2 y 3 se realizan en equipos especiales llamados "Intercambiadores de Calor". Un producto pasteurizado tipo LTLT o HTST debe conservarse a una temperatura menor a 4 °C, ya que no están totalmente exentos de microorganismos. Los productos UHT no aplican a este criterio.

El proceso LTLT consiste en colocar el alimento líquido a tratar en un recipiente y calentarlo a 63°C durante un intervalo de 30 minutos y seguido inmediatamente de un enfriamiento de 4 °C para evitar la proliferación de microorganismos. Esta relación temperatura y tiempo es muy importante. Por ejemplo el microorganismo *Coxiella burnetti*, generador de fiebre Q, sobrevive a una temperatura de 62°C por 30 minutos pero muere cuando el tratamiento térmico aumenta a 63°C en el mismo tiempo de proceso. El LTLT es un procedimiento en lotes y con una vida de anaquel de unos días de refrigeración. La gran ventaja es que es muy económico. (López & Olano, 1998)

El principio científico de los tratamientos HTST y UHT con respecto al LTLT es que al aumentar la temperatura se puede disminuir el tiempo de proceso.

El proceso HTST consiste en calentar el alimento a 72°C por 15 segundos. Este es muy común en el tratamiento de la leche, los jugos de frutas y las cervezas. Este es un proceso continuo y con una vida de anaquel de varias semanas en refrigeración.

Un Proceso UHT consiste en exponer el alimento entre 2 y 3 segundos a una temperatura entre 135 y 140°C. La razón de que el proceso sea en corto tiempo reduce la pérdida de nutrientes en el alimento. La vida de anaquel está entre 6 y 12 meses sin necesidad de refrigeración. En los HTST y UHT primero se pasteuriza y después se envasa.

El tratamiento de calor se lleva a cabo utilizando intercambiadores de calor que pueden ser de placas o de tubos. La selección de éstos está en función de la viscosidad del producto a tratar. A altas viscosidades se prefieren los equipos tipo tubular. (Osorio 2008)

## **B. ESTERILIZACIÓN**

Este es un tratamiento térmico severo que destruye a todos los microorganismos y a las esporas de los mismos. Existe también una relación tiempo-temperatura. Se habla de una base de 121°C por 15 minutos. Se puede bajar la temperatura y aumentar el tiempo, o viceversa.

La ventaja de este tratamiento es que proporciona una mayor vida útil al alimento. Estos pueden durar años a temperatura ambiente; no obstante, la esterilización tiene muchas desventajas, ya que produce cambios de textura, color, aroma, sabor y pérdida de calidad nutricional del producto. Este es un proceso muy usado en productos envasados en hojalata. (Odrizola & Bello, 2009)

### **2.1.3 DESHIDRATACIÓN**

Se define como el proceso en el que se elimina el agua de un alimento, normalmente a valores menores al 5 % de humedad final. Una gran cantidad de frutas y vegetales pueden ser deshidratados y existen una gran variedad de tecnologías para realizar este proceso.

El proceso general de secado se da en dos etapas:

1. Aplicación de calor.
2. Remoción de la humedad.

Un punto importante es que la deshidratación debe hacerse lo más rápido posible para evitar daños en las propiedades organolépticas y nutritivas del alimento. Las vitaminas son muy sensibles a la temperatura.

Algunos puntos a considerar son:

- Sistema de Calor. La transmisión de calor puede ser con convección, conducción o radiación. Esto implica que existan una gran variedad de equipos industriales.
- Área de Superficie. Es preferible subdividir el alimento en piezas pequeñas o capas delgadas para acelerar la transmisión de calor y reducir el tiempo de secado; es más fácil transferir calor a un cuerpo pequeño que a uno grande.
- Temperatura. Entre mayor es la temperatura más rápido se eliminará el agua. Sin embargo, también crece la posibilidad de daño a las propiedades nutritivas y sensoriales del alimento.
- Presión. El agua a presión atmosférica hierve 100°C. Al bajar la presión, el agua hierve a una temperaturas menores. Estas son conocidas como presiones de vacío. Es importante notar que al utilizar una temperatura menor, el daño del alimento será menor. Se aplica esta tecnología para aquellos productos que son muy sensibles al calor.
- Tiempo. Es muy importante determinar el tiempo óptimo de secado, el cual depende directamente de la temperatura y presión del sistema.
- Tipo de alimento. Cada alimento tiene un comportamiento propio de secado. Las condiciones de temperatura, presión y tiempo nunca son las mismas. Se pueden tener dos alimentos con el mismo contenido de humedad inicial, pero como sus componentes químicos son muy diferente el comportamiento de secado también será diferente.

Otro factor del secado es la pérdida de compuestos volátiles, que generan el sabor y el olor.

Un buen secado es aquel que se realiza rápidamente, sin daño nutritivo y a bajo costo. Existen muchas tecnologías de secado y la selección de una de ellas depende del tipo de alimento, estado sólido o líquido de la materia prima, calidad del secado, área de mercado y capital de inversión. <sup>(Barbosa et al, 2000)</sup>

Los principales secadores industriales son:

## **A. SECADORES POR CONVECCIÓN DE AIRE**

El elemento es secado por flujos de aire caliente, y se usa para alimentos sólidos o líquidos. Los factores a controlar son el volumen, temperatura y velocidad del aire, así como el tiempo en que el alimento es sometido a este proceso. El aire puede ser calentado directamente con una flama o indirectamente por productos que son calentados con vapor o electricidad.

Los principales secadores por convención de aire son:

*Estufa:* El aire es calentado directamente en la parte inferior de un tubo y asciende a la parte superior donde se encuentra el alimento a secar.

*Gabinete y Bandejas.* Tiene un gabinete donde se colocan varias charolas. El aire entra por un extremo y sale por el otro. El aire es calentado por métodos indirectos y con filtros. Existen diferentes tamaños y costos además es un proceso en lotes.

*Túnel y Banda Sin Fin.* Es similar al anterior pero para escalas mayores. El alimento es transportado por una banda sin fin o en carritos y es un proceso continuo. El aire puede ir en la dirección de la banda o en sentido contrario y esto depende el tipo de secado deseado.

*Lecho Fluidizado.* En este secador el aire entra por la parte inferior y pasa por una capa porosa que contiene el alimento. El aire entra con tal fuerza que mantiene el alimento suspendido y en constante movimiento y facilita el intercambio térmico. Es un proceso continuo.

*Secado por aspersión.* Es exclusivo para alimentos líquidos. El alimento pasa a través de un aspersor que genera gotitas diminutas, por lo general de 10 a 500  $\mu\text{m}$  de diámetro, que son secadas en cuestión de segundos al entrar en contacto con un flujo de aire caliente en una cámara o tolva de secado. La aspersión o atomización permite crear una superficie de intercambio muy grande entre el aire y el fluido pulverizado, propiciando intercambios de calor y de masa muy rápidos, lo cual se traduce en tiempos de residencia muy cortos (entre 5 y 100 s). Esto lo hace especialmente aplicable al secado de materiales sensibles al calor <sup>(Rodiles 2009)</sup>

Entre los problemas tecnológicos que se presentan para el secado de jugos de frutas por atomización, están la alta higroscopicidad y naturaleza termoplástica de los polvos; lo cual da lugar a problemas como adhesión a las paredes del secador, difícil manejo, apelmazamiento debido a que contienen azúcares que los hace extremadamente difíciles de secar <sup>(Rodiles 2009)</sup>

## **B. SECADORES DE TAMBOR**

Se emplean para alimentos líquidos o en estado de puré o pasta. El calentamiento es por conducción y radiación. El alimento se coloca en capas delgadas sobre la superficie de un tambor rotatorio que es calentado en su parte interior con vapor de agua. El alimento seco es removido del tambor por una cuchilla. La calidad del producto terminado es menor que los secados por convección, pero son más económicos. <sup>(Barbosa et al, 2000)</sup>

## **C. SECADOR AL VACÍO**

Se puede aplicar vacío a un sistema de secado y con ello tener la ventaja de utilizar temperaturas menores. Esto es útil para aquellos alimentos sensibles al calor; por ejemplo, el agua hierve a 100°C a 1 atm de presión (760 mmHg), pero a una presión de vacío de 50 mmHg hierve a 38°C. La desventaja es que aumentan considerablemente los costos. <sup>(Rodiles, 2009)</sup>

Debido a que el secado al vacío por lo general se realiza a temperaturas menores de 75°C, es un sistema adecuado para materiales sensitivos al calor y a la oxidación, como es el caso de frutas y vegetales. Las muestras se colocan sobre el plato calefactor, el cual suministra el ca-

lor requerido para la evaporación del agua. La remoción del agua de los alimentos se hace a baja presión. El tiempo de secado depende directamente del espesor del material y de la temperatura de secado. <sup>(Barbosa et al., 2000)</sup>

## **D. LIOFILIZACIÓN**

Es un sistema de deshidratación en frío y en condiciones de vacío. El alimento es primero totalmente congelado para posteriormente pasar a una cámara de vacío. Al momento de hacer el vacío se produce el proceso natural de sublimación, en donde el hielo pasa del estado gaseoso sin pasar por el estado líquido. El alimento queda finalmente seco. <sup>(Kaplan & Ludwing, 2005)</sup>

La liofilización a diferencia de secado al vacío y el secado con aire caliente, necesita una menor presión y una menor temperatura de operación, lo que hace que el producto liofilizado tenga mejores características que los productos de las otras técnicas. Por otro lado, según King y Clark (1968), la liofilización de alimentos ha tenido una aplicación limitada porque las tasas de secado obtenidas son lentas y el equipo requerido es costoso. Las bajas velocidades de secado se deben a que hay una limitación de fuerzas motrices para la transferencia de masa y calor ya que la resistencia es alta. Para George y Datta (2002), la fuerza motriz de la presión de vapor es baja comparada con los procesos convencionales, lo que torna el tiempo de secado más largo resultando en un costo relativamente alto. <sup>(Rueda 2008)</sup>

La más importante característica a resaltar de esta operación es la excelente calidad de sus productos, debido principalmente a la gran cantidad de agua removida, la baja degradación térmica, la retención de materiales volátiles responsables del aroma y del sabor, y a la estructura rígida del material secado; la rigidez de la estructura del material que le da el congelamiento es importante para prevenir colapsos de la matriz sólida después del secado; esta rigidez da origen a otra característica importante de la liofilización, la cual es, la fácil rehidratación y reconstrucción original de los productos secos, debido al grado bajo de rompimiento celular y estructural. <sup>(Boss, 2004)</sup>

Otro beneficio de la liofilización, es la reducción de volumen y del peso de sus productos, facilitando el almacenamiento y el transporte de los mismos. Para Koroishi (2005), las reducciones volumétricas varían en un factor 3-16 siendo este valor estudiado para carnes, frutas y vegetales, así como el peso final de un material deshidratado por este método, generalmente se encuentra entre el 10 al 15% del peso inicial. <sup>(Rueda 2008)</sup>

### **2.1.4 MÉTODOS QUÍMICOS**

Estos incluyen todos los aditivos químicos conocidos como conservadores. Existe una amplia gama de éstos, y su uso depende del tipo de alimento y microorganismo a eliminar.

También se incluye el salado y el ahumado.

El salado es un método que permite la deshidratación parcial de los alimentos e inhibe la proliferación de algunas bacterias. Se realiza con cristales de sal o salmuera, que son soluciones concentradas de sal. Se usa, sobre todo, con productos crudos curados.

El ahumado consiste en usar una madera en combustión; donde el humo incide directamente sobre el alimento para eliminar los microbios. Este además, aporta sabores muy especiales y se usa tradicionalmente en carnes y pescados. (Rodríguez, 2008)

## 2.1.5 FERMENTACIÓN

La Fermentación es un sistema biológico de conservación. Se utiliza una serie de microorganismos seleccionados específicamente para producir una fermentación y que de manera simultánea evitan el desarrollo de otros microorganismos. Este proceso también desarrolla nuevas texturas y sabores. Es un proceso anaerobio y se realiza con levaduras o bacterias.

Un microorganismo específico se nutre de un sustrato determinado y genera una serie de sustancias de desecho que son los productos de la fermentación. Las fermentaciones con un pH menor a 4.5 evitan el desarrollo de *Clostridium botulinum*.

Las fermentaciones industriales manejan una serie de factores físicos que guían y controlan el proceso siendo los principales la temperatura, el pH, la presencia o ausencia de oxígeno, y la concentración de azúcar. Un alimento fermentado puede ser adicionado con conservadores químicos para aumentar su vida de anaquel. (Rodríguez, 2008)

## 2.2 TECNOLOGÍAS EMERGENTES

Las tecnologías emergentes buscan la sustitución de los tratamientos térmicos tradicionales, como la pasteurización, o evitar el uso de aditivos químicos. Además se pretende lograr una estabilización eficaz del alimento en términos microbiológicos, asegurar una elevada calidad sensorial y nutricional en el producto final. (Cano, 2001)

### 2.2.1 ALTAS PRESIONES

Se basa en el uso de altas presiones en el orden de 200 a 800 MPa y con tiempos de residencia de algunos segundos hasta varios minutos.

En esta tecnología el alimento es presurizado dentro de un contenedor especial utilizado normalmente agua como medio para transmitir la presión. Este proceso tiene muy buen control sobre las formas vegetativas de los microorganismos y combinada con temperaturas moderadas, 55°C, puede inactivar esporas microbianas.

Es un sistema muy versátil, ya que puede manejar diferentes presiones y tiempos y se puede combinar con diferentes temperaturas; tiene alto potencial para generar nuevos productos debido a la creación de nuevas texturas y propiedades funcionales por su gran variedad de operación. Es la única tecnología emergente que garantiza la eliminación de esporas bacterianas e inhibición de enzimas. Así mismo, el avance en el diseño de estos equipos está permitiendo a esta tecnología competir desde un punto de vista económico con las tecnologías tradicionales que usan temperaturas. La calidad nutricional y sensorial de los productos esterilizados por altas presiones es superior a los productos esterilizados por tratamientos térmicos. (Rodiles, 2010)

## 2.2.2 PULSOS DE CAMPO ELÉCTRICO

Esta tecnología se basa en la aplicación de pulsos eléctricos de alto voltaje a un alimento que está situado entre dos electrodos en un tiempo de microsegundos. Las pulsaciones más usadas están en rango de 20 a 80 KV/cm.

El fundamento de la eliminación microbiológica es la electroporación de la membrana celular; el cual consiste en el rompimiento de la membrana celular de manera irreversible, ocasionando con ello la lisis celular. El grado de eliminación microbiana depende de la fuerza del campo eléctrico y del tiempo de tratamiento; así como la temperatura, pH, conductividad eléctrica y fuerza iónica del alimento. También es dependiente del tipo de microorganismo, concentración y estado de desarrollo del mismo. (Gutiérrez & Barbosa 2003)

## 2.2.3 RADIACIONES IÓNICAS

Se llama radiación ionizante a cualquier radiación electromagnética o partícula capaz de producir iones, de manera directa o indirecta, a su paso a través de la materia. Las radiaciones pueden considerarse como energía que recorre el espacio en forma corpuscular o electromagnética. Las radiaciones ionizantes de importancia biológicas incluyen partículas alfa, beta, rayos gamma y x. Los rayos X y gamma son radiaciones electromagnéticas, y se les llama ionizantes por que sus fotones de energía pueden desplazar a un electrón de la órbita de un átomo que hace la absorción. Este efecto ionizante puede causar cambios bioquímicas en las moléculas de los organismos vivos. (Samaniego 1973)

## 2.2.4 MICROONDAS

Se basa en el uso de ondas electromagnéticas de ciertas frecuencias que generan calor dentro del alimento. En contraste con los procesos térmicos convencionales donde el calor es aplicado desde afuera del alimento hacia el interior del mismo, las microondas generan el calor desde el interior del alimento y de manera homogénea. Estas hacen vibrar a las moléculas de agua presentes en los alimentos y provocan que este sea calentado en todas sus partes de manera simultánea; esto ocasiona que el calentamiento sea mucho más rápido que los procesos de pasterización tradicionales y por tanto las moléculas sensibles al calor como vitaminas, sabores y aromas son retenidas satisfactoriamente. La mayoría de los estudios sugieren que la muerte de los microorganismos sea similar al proceso térmico normal, es decir, por desnaturalización de proteínas, enzimas y ácidos nucleicos; sin embargo la principal desventaja es un alto costo de operación con respecto a tratamientos térmicos convencionales. (Sagar & Suresh, 2010)

## 2.2.5 LUZ ULTRA VIOLETA (UV)

Esta tecnología tiene efectos bactericidas en el intervalo de 200 a 280 nm. La muerte celular se da por daño directo a la molécula DNA mediante la generación de dímeros de pirimidina. La luz UV une de manera covalente las bases tiamina y citosina de cadenas opuestas de DNA evitando con ello se realice el proceso natural de duplicación del DNA y generando con

ello la muerte celular. Se ha observado que la presión, temperatura y pH del sistema tiene poco efecto sobre los rayos UV contra los microorganismos. Sin embargo, la composición del alimento, el contenido de sólidos, el grosor y el color del mismo son factores decisivos en la acción de esta tecnología. Las aplicaciones actuales incluyen la desinfección del agua usada en plantas industriales y la desinfección de la superficie de ciertos alimentos, también se usa en alimentos empacados para reducir la carga microbiana en la pared externa del empaque. (Rodiles 2010)

## 2.2.6 ULTRASONIDO

Esta tecnología se basa en la transmisión de ondas mecánicas a través de materiales líquidos o sólidos con frecuencias arriba de los 18MHz. El uso de transductores especiales transforman la energía eléctrica en energía mecánica que se expresa finalmente como ondas sónicas. Las ondas sonoras al viajar por sistemas líquidos crean periodos de expansión y contracción que generan burbujas que al romperse provocan temperaturas de hasta 5000 °C y presiones de 100 MPa; proceso conocido como cavitación. (Leighton, 1998)

La magnitud de este proceso está en función de la frecuencia y amplitud de onda, la viscosidad del medio y la temperatura del sistema. La acción anti-microbiana se fundamenta en el proceso de cavitación.

Las células se rompen por un incremento en su temperatura y presión interna, además de la formación de radicales libres con acción antimicrobiana. Las condiciones de esta tecnología no son lo suficientemente fuertes para la destrucción total de los microorganismos, por lo que se usa en combinación con otros sistemas de conservación, tales como calor, presión o compuestos antimicrobianos. (Gutiérrez & Barbosa, 2003)

## 2.2.7 DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA

La concentración por disminución de agua de los alimentos mediante la inmersión de los mismos en una solución hipertónica se conoce como deshidratación osmótica. El agua del alimento sale hacia la solución hipertónica, y simultáneamente ingresa parte de los solutos de dicha solución. La membrana celular de las células del alimento funciona como una membrana semipermeable y el paso de los componentes en el sistema se da por una diferencia de presión osmótica. (Colomer & Ibarz 1994)

Los objetivos que se persiguen con esta técnica son: la eliminación de agua desde el producto hacia la solución hipertónica, junto con otras sustancias naturales (azúcares, vitaminas, pigmentos, etc.), y la difusión de solutos hacia el interior del alimento.

La deshidratación osmótica está ganando popularidad como proceso tecnológico por sus bajos costos de energía, ya que usa temperaturas de operación entre 20-70 °C, lo cual evita el daño de productos termolábiles. (Rastogi et al, 2002).

### 3 LIOFILIZACIÓN

En este proceso el agua del producto se congela y se concentra el solvente, para luego ser retirado por sublimación a presión reducida, y hasta alcanzar valores de 5% de humedad o menos, disminuyendo las pérdidas de los componentes volátiles o termo sensibles. La liofilización termina con la etapa de almacenamiento del producto en forma controlada (libre de oxígeno y de vapor de agua), logrando así que los productos tengan una larga vida de anaquel y retengan sus propiedades organolépticas, físicas, químicas, y biológicas.

La liofilización da como resultado productos de mayor calidad que en cualquier otro método de secado. El factor principal es la rigidez estructural que se mantiene en las sustancias congeladas cuando se verifica la sublimación, lo cual evita el colapso de la estructura porosa después del secado. Al añadir agua, posteriormente, el producto rehidratado retiene la mayor parte de su estructura original. Las temperaturas bajas que se emplean en este proceso reducen al mínimo las reacciones de degradación que casi siempre ocurren en los procesos comunes de secado. (Ayala et al, 2010)

#### 3.1 HUMEDAD Y ACTIVIDAD DE AGUA

La conservación de los alimentos mediante el secado se basa en el hecho de que los microorganismos y las enzimas necesitan agua para poder ser activos. En la preservación de los alimentos por este método, se busca reducir el contenido de humedad.

El contenido de humedad de un alimento se puede expresar con la siguiente ecuación.

##### **Ecuación 1: Humedad**

$$\%H = \frac{\text{masa de agua}}{\text{masa de alimento}} \times 100$$

La humedad es un factor muy importante para controlar la velocidad de deterioro. La humedad final del producto debe tener un valor tal que éste sea estable durante un tiempo prolongado. Sin embargo, no es suficiente para predecir la estabilidad. Algunos alimentos son inestables con un bajo contenido de humedad, como el aceite de maní, que se deteriora cuando el contenido de humedad supera 0.6%; mientras que otros alimentos son estables aún con un contenido de humedad alto, como el almidón de papa, que es estable con un contenido de humedad del 20%. Lo que interesa realmente es la disponibilidad del agua para que se produzcan reacciones químicas o enzimáticas, o en el desarrollo de microorganismos. (Bello, 2000)

Ésta última es llamada Actividad de Agua ( $a_w$ ), también conocida como presión de vapor relativa.

La actividad del agua ( $a_w$ ) se mide de 0 a 1. El agua pura tiene un valor de 1. La mayoría de los microorganismos son incapaces de prosperar en ambientes con baja actividad de agua, de modo que simplemente mueren o entran en estado latente. (Rodiles 2009)

El agua en los alimentos ejerce una presión de vapor, que depende de:

- La cantidad de agua presente
- La temperatura
- La concentración de solutos disueltos en el agua
- El estado del agua dentro del alimento (agua libre y agua ligada)

El agua contenida en los tejidos de animales y vegetales no se encuentra distribuida uniformemente debido a complejos hidratados que se establecen con proteínas, carbohidratos, lípidos y otros constituyentes. Es así como en algunos alimentos se crean zonas microscópicas que no permiten la presencia del agua, distribuyéndose ésta heterogéneamente; por lo tanto, el agua de un producto no tiene las mismas condiciones en todos los puntos. <sup>(Ceballos, 2008)</sup>

El agua libre es la única disponible para el crecimiento de los microorganismos y para intervenir en las reacciones enzimáticas o químicas; y es la principal responsable de la  $a_w$ . Por otro lado, el agua ligada está unida a la superficie sólida del alimento y no puede actuar en reacciones químicas. Esta es llamada agua no disponible o inmóvil. La relación de concentraciones entre el agua libre y el agua ligada varía dependiendo del producto y de la cantidad de agua que contenga; en los productos deshidratados esta relación es muy baja. <sup>(Ceballos, 2008)</sup>

La actividad del agua se define como la relación entre la presión de vapor de agua en el alimento y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

### **Ecuación 2. Actividad de Agua**

$$a_w = \frac{P_{al}}{P_0}$$

Donde:

$a_w$  = Actividad de agua

$P_{al}$  = presión de vapor de agua del alimento

$P_o$  = presión de vapor del agua pura

En la Figura 1 se muestra la relación de la actividad de agua sobre reacciones químicas, enzimáticas y microbiológicas. En general, levaduras y bacterias cesan su desarrollo a actividades de agua menores a 0.9, mientras que los hongos a 0.8.

La actividad enzimática cesa totalmente cuando la actividad de agua es menor a 0.6, mientras que la Reacción de Maillard cesa totalmente cuando la actividad de agua es menor a 0.5. El caso de la oxidación de lípidos presenta un comportamiento diferente. Baja a niveles entre 0.1 y 0.5; pero aumenta a valores menores a 0.1 y mayores de 0.5.

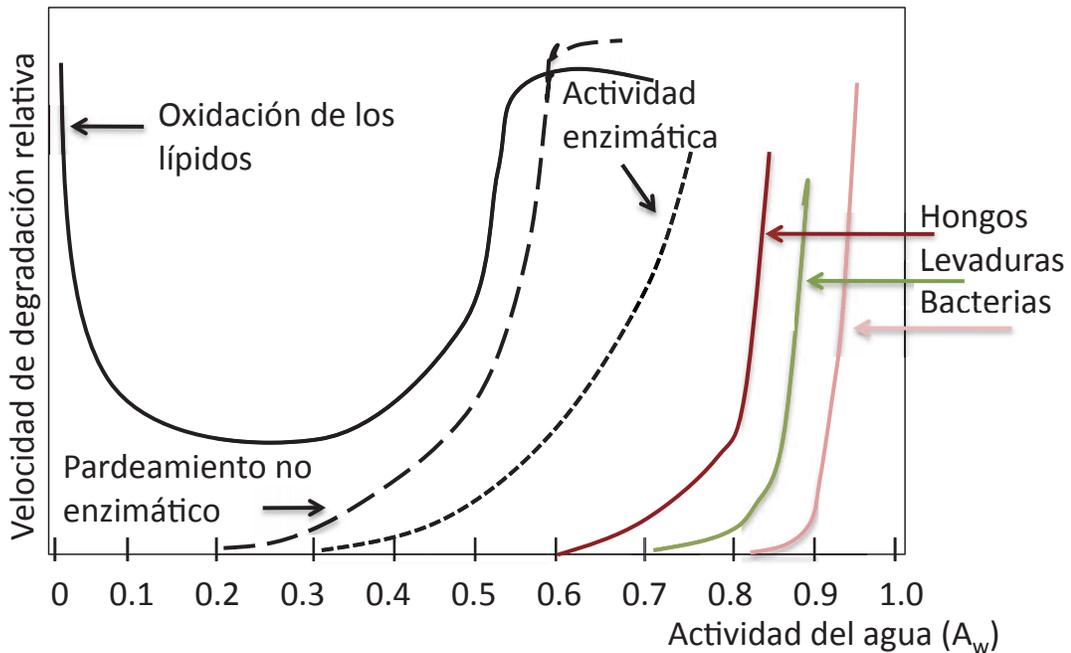


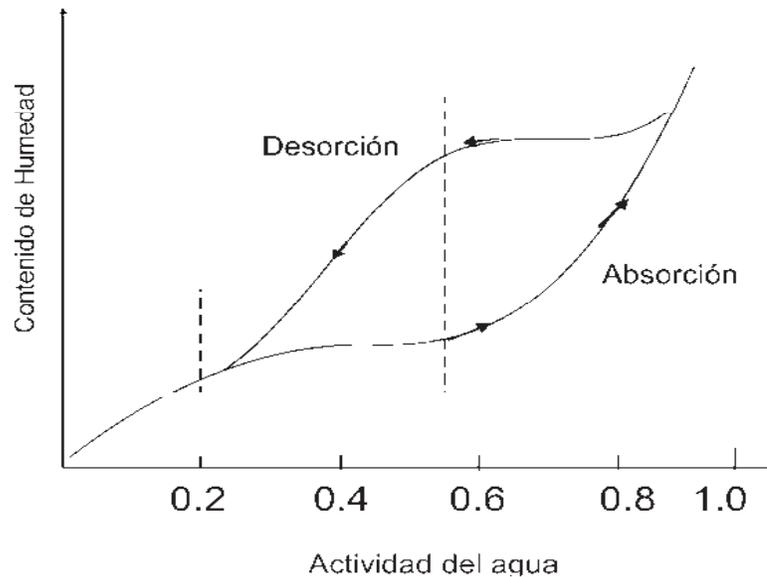
FIGURA 1. ESTABILIDAD DE LOS ALIMENTOS EN FUNCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA ( $A_w$ ).

### 3.2 RELACIÓN HUMEDAD Y ACTIVIDAD DE AGUA

El conocimiento de las características de adsorción de agua en base a la humedad y la actividad del agua es de interés en numerosas aplicaciones en la ciencia y tecnología de los alimentos; así por ejemplo, para hacer predicciones de la vida útil de un alimento, la aceptabilidad de productos que se deterioran por ganancia de humedad; los riesgos de deterioro en relación con la oxidación de los lípidos; el oscurecimiento no enzimático; las reacciones enzimáticas; el desarrollo de microorganismos, etc. Por otra parte, en alimentos deshidratados que tienen que absorber agua para ser consumidos, la velocidad de rehidratación es una propiedad importante que esta en función de la humedad y de la actividad de agua. <sup>(Ceballos, 2008)</sup>

La relación funcional entre la actividad del agua y el contenido de humedad en el equilibrio a una temperatura dada se representan mediante las isotermas de adsorción del producto. También representan la higroscopicidad del producto o sea la capacidad de absorber agua a unas condiciones determinadas de humedad relativa y temperatura. Las isotermas cambian con la temperatura, y generalmente, para una misma actividad de agua al aumentar la temperatura, disminuye el contenido de agua del producto y por lo tanto la higroscopicidad del producto disminuye. <sup>(Ceballos et al, 2009).</sup>

La actividad del agua es una propiedad intrínseca y se relaciona de manera no lineal con el contenido de humedad mediante la curva o isoterma de adsorción y desorción. <sup>(Martínez 1998)</sup>



**FIG 2: ISOTERMA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.**

En la Figura 2 se aprecia que para un contenido de humedad constante la actividad de agua es menor durante la desorción que en la adsorción; o bien, a una  $a_w$  determinada, la humedad es mayor en el secado que en la hidratación. Se observa también que estos procesos son opuestos y no reversibles por un camino común; fenómeno que recibe el nombre genérico de histéresis. Cada alimento tiene una forma distinta de histéresis. (Martínez 1998)

Para entender mejor esto, consideremos un alimento a una temperatura determinada en una cámara herméticamente cerrada; al cabo de algún tiempo, su presión de vapor correspondiente provocará la transferencia de moléculas de agua y la cámara adquirirá una humedad relativa constante que estará en equilibrio con el contenido de agua del alimento; es decir, no hay movimiento de humedad en ningún sentido; esta en equilibrio. Dicha humedad estará en función del grado de interacción de los solutos con el agua y se refleja en la facilidad de esta para escapar del alimento. Se generan un par de valores, de humedad relativa *vs* contenido de agua, a una temperatura determinada; si esto se repite con diferentes contenidos de humedad, y los resultados se grafican, se obtendría la isoterma de desorción (deshidratación del sólido). (Ocampo 2004)

Por lo contrario, si ahora se parte de un producto seco y somete a atmósferas de humedad relativa elevada, se observara una transferencia de masa del gas al sólido hasta llegar a un equilibrio; al repetir este experimento con diferentes humedades, se tendrán nuevamente pares de valores que al graficarse crean la isoterma de adsorción (hidratación del sólido).

Ambas curvas se representan en la figura 2. (García, et al, 2007).

### 3.2.1 MODELO MATEMÁTICO DE LA HISTÉRESIS

Se han realizado muchas investigaciones para representar las isothermas desorción por medio de expresiones matemáticas. Se reportan más de 30 expresiones para determinar las isothermas, las cuales se clasifican de acuerdo al número de parámetros teóricos y empíricos. La expresión más conocida es el modelo de BET. Esta expresión se basa en la cinética, la matemática estadística y consideraciones termodinámicas. Posteriormente aparece el modelo de GAB de 3 parámetros y que corresponde a una extensión del modelo de dos parámetros de BET, y es considerado como uno de los modelos que más se ajustan a los datos experimentales con alimentos en un amplio rango de valores de  $a_w$  (Oregón, 2009)

GAB = Guggenheim–Anderson–Boer

Se ha aceptado que la máxima estabilidad de un producto deshidratado se consigue cuando su humedad residual es la equivalente al valor de monocapa obtenido a partir del modelo de BET. Sin embargo esto no se cumple necesariamente para los productos con alto contenido de azúcar; por el contrario, en estos productos es aconsejable alcanzar la máxima deshidratación posible para proporcionar una buena estabilidad. (Hossain et al, 2001; Rojas, 2007)

La capa molecular BET (Brunawer–Emmett-Teller) se define como la cantidad de disolvente (agua) por gramo de sólido que puede cubrir una molécula del producto, la cual está fuertemente unida al sólido. Su fugacidad es baja, y por lo tanto su presión de vapor es reducida, generando una actividad acuosa baja. Este concepto es importante ya que se puede relacionar con diferentes aspectos físicos y químicos que deterioran a los alimentos. Adicionalmente, mediante el cálculo de la monocapa de BET se puede determinar la cantidad de agua límite para especificar los sitios polares en sistemas de alimentos deshidratados. (Timmermann et al, 2001)

La capa mono-molecular BET se ha establecido mediante la siguiente ecuación:

#### **Ecuación 3. Monocapa BET**

$$\ln X_m = b + aT,$$

Donde:

$X_m$  = Contenido de agua de la capa BET en gramos por 100 gramos de sólido seco.

T = Temperatura

**a** y **b** = Constantes.

Como consecuencia de la similitud entre las fuerzas responsables de la adsorción física y las fuerzas de licuefacción (fuerzas de Van Der Waals), la adsorción en las superficies tanto planas como convexas, no se limita a una monocapa sino que continua hasta que la superficie queda cubierta con una capa multi-molecular de líquido. La isoterma BET, se obtiene igualando las velocidades de condensación y evaporación en las diversas capas, supone que la energía característica de adsorción del vapor corresponde a la primera capa, en tanto que la energía de licuefacción del vapor sirva para las capas siguientes. La ecuación de BET es aplicable en el intervalo  $0.05 < a_w < 0.35-0.4$ , el intervalo de mayor interés en el área de los alimen-

tos abarca desde  $a_w$  0.1 hasta 0.9, lo que representa una limitación importante en la aplicación de la isoterma de BET. (Hossain, 2001, Rojas 2007)

Anderson corrige el modelo BET multiplicando la actividad de agua por una constante  $k < 1$ , la cual interpreta como el hecho de que la energía de adsorción de la segunda capa es menor que la de licuefacción en las capas siguientes. Para derivar una expresión que tome en cuenta lo anterior, se postula que la energía de adsorción de la segunda a la novena capa difiere de la energía de licuefacción en las capas siguientes.

La isoterma BET considera solamente la diferencia de energía entre las moléculas en la monocapa y las de las capas siguientes a las que le asigna un comportamiento líquido, en tanto que la isoterma de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB) postula que las moléculas de agua (adsorbato) tienen entre sí el mismo estado en las capas segunda a la novena, el cual es diferente al de las moléculas de agua en el estado líquido, con ello se introduce una segunda etapa de sorción de moléculas, para la que se requiere la constante  $k$  que mide la diferencia de potencial químico estándar entre la moléculas en la segunda etapa y las moléculas de líquido en el estado líquido puro. (Timmermann et al, 2001)

**Ecuación 4. Monocapa GAB** (Giraldo et al, 2009)

$$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)[1 + (C - 1) K a_w]}$$

Donde:

- $X_{eq}$  = Contenido de agua (g de H<sub>2</sub>O/g bs)
- $H_m$  = Calor total de adsorción de la monocapa sobre los primeros sitios de adsorción
- $C$  = Constante de GAB
- $K$  = Constante de GAB
- $a_w$  = Actividad de agua
- $X_m$  = Contenido de agua en la monocapa

En general, el estudio de los procesos de adsorción en el campo de los alimentos sirve para diversos propósitos, particularmente la isoterma GAB tiene entre otras, las siguientes aplicaciones: aporta información valiosa sobre la vida de anaquel, mediante la determinación del contenido de humedad seguro, es decir, el que garantiza la estabilidad del producto en condiciones dudosas. Constituye una parte esencial del control del proceso de secado, proporcionando información útil para el diseño del equipo de secado y para el estudio de la cinética del proceso; entre otros. (Ceballos et al, 2009)

### 3.3 PUNTO TRIPLE DEL AGUA

La liofilización se lleva a cabo en diversas etapas. Primero el paso del solvente del estado líquido al estado sólido, y posteriormente del estado sólido al estado gaseoso.

El principio de la liofilización se basa en el comportamiento de fase del agua pura. Es bien sabido que a presión atmosférica, el estado físico del agua depende de la temperatura y puede existir en forma de hielo, agua líquida o vapor de agua. Una reducción en los valores de presión ocasionan una disminución en la temperatura de ebullición, hasta llegar a la presión del punto triple, cuyo valor es de 4.58 mmHg (610.5 Pa). En el punto triple, las tres fases están en equilibrio. La temperatura del punto triple es 0.0099 °C; por debajo de la cual el agua puede existir sólo en forma de vapor de hielo o agua. Figura 3, la sublimación del hielo de agua se produce por debajo del punto triple, Esto se puede lograr mediante la reducción de la temperatura y a presión baja. (Roos, 1997).

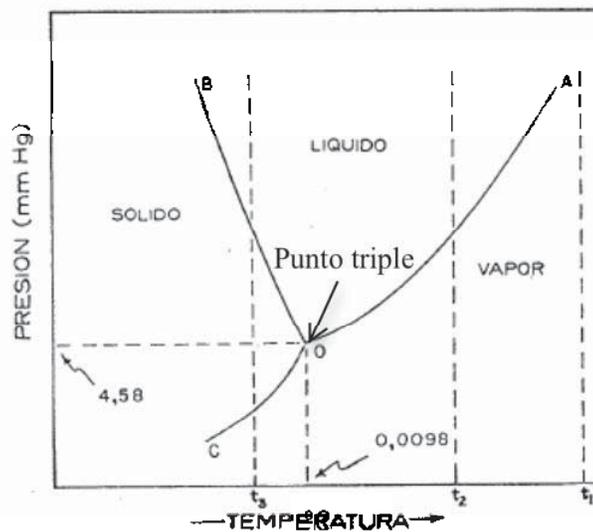


FIGURA 3: DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA. PUNTO TRIPLE.

En la Figura 3, las líneas  $CO$  y  $OA$  representan las curvas de presión de vapor del hielo y el agua líquida respectivamente. La línea  $BO$  muestra el efecto que un aumento de la presión tiene sobre el punto de congelación.

La pendiente de esa línea indica que un aumento de la presión disminuye el punto de congelación. Esto es lo contrario de lo que ocurre con la mayoría de los demás líquidos, y se debe al hecho de que el agua; a diferencia de otros líquidos; se expande al congelarse. En la región  $COB$ , el hielo es la única fase estable; en  $BOA$  y  $COA$ , las únicas fases estables son el agua líquida y el vapor de agua, respectivamente. En el punto de intersección  $O$ , la temperatura es de 0.0099 °C, y tanto el hielo como el agua tienen la misma presión de vapor: 4.58 mmHg. Así mismo, el valor de  $O$  corresponde al punto triple del agua.

Normalmente, la liofilización se realiza en vacío en un intento de mejorar la transferencia de masa de la humedad del material secado. A menudo, la limitación es la velocidad de transferencia de calor. La transferencia externa de calor suele ser limitada por la temperatura de la

superficie del material - si es demasiado alto, la fusión local puede ocurrir o puede haber cambio de calor-. Como el material se seca deja una capa porosa y aísla el material seco. Este convierte en la resistencia que limita la transferencia de calor interno <sup>(Parra et al, 2007)</sup>

Investigación de la Universidad de California en Berkeley en los años 1960 y 1970 mostraron que la presencia de gases como el helio o nitrógeno en los poros de la capa seca podría mejorar la transferencia de calor en algunos materiales. La leve baja de gas aumentó la conductividad térmica aparente de la capa porosa, en comparación con la observada cuando los poros se vacían por completo. La energía de sublimación es un poco mayor que el calor de vaporización del agua y se puede suministrar a la superficie por radiación o conducción. En las bajas presiones habituales, la transferencia de calor por convección no es muy eficaz porque esencialmente no hay atmósfera. <sup>(Ramirez, 2006)</sup>

El vapor de agua debe ser retirado con una bomba de vacío o de expulsión o por condensación del vapor de hielo. La temperatura del refrigerador deberá encontrarse por debajo de la temperatura del hielo en el material de secado. Los gases no condensables (aire residual) se eliminan por la bomba de vacío o eyector.

En la liofilización, el proceso de separación del líquido se produce durante la congelación, no durante la sublimación.

Los perfiles de temperatura y humedad en el interior del alimento durante la liofilización dependen de las velocidades de transferencia de masa y calor. El calor se transfiere a través del frente de sublimación o línea frontera entre las fases congelada y seca del producto. Dependiendo de la fuente de calor la transferencia podrá ser a través de la capa congelada, la capa seca o ambas. El calor transferido desde la fase gaseosa por conducción, convección o radiación, llegan a la superficie seca y se transfiere por conducción hasta la capa congelada. En algunos casos, el calor también pasa a través del material congelado para llegar al plano de sublimación. El tiempo total de secado debe ser lo suficientemente largo para que el contenido de humedad sea inferior al 5% en peso y evitar así la degradación del producto final durante su almacenamiento. <sup>(Rojas 2007)</sup>

### **3.4 REQUERIMIENTO DEL ALIMENTO**

Como ya hemos mencionado la liofilización tiene grandes beneficios; sin embargo sólo se aplica a ciertos alimentos debido a su alto costo debido a la velocidad lenta de secado y a la necesidad de usar vacío. El conocimiento de la formulación o composición del producto es importante para determinar si es un buen producto para liofilizar.

La naturaleza, tiempo y gasto del proceso de liofilización son directamente dependientes de la naturaleza química y física del producto, su impacto sobre el proceso de secado y sobre la naturaleza del producto final. La disminución del costo de liofilización es un paso inmediato que se logra mediante una reducción de la temperatura en la operación. <sup>(Ramírez 2003)</sup>

Un producto liofilizado reproducible debe comenzar con una formulación reproducible o una composición conocida, con el fin de analizar sus límites de concentración y propiedades

tales como calor, conductividad, índice de refracción, turbidez, etc., que al liofilizar podrían cambiar. También es muy importante el agua contenida en el producto a liofilizar, por la formación de los cristales de hielo durante la congelación, el súper-enfriamiento, el grado de cristalización y la conductividad del hielo. En lo referente al cambio de fase se debe determinar que tan homogéneo o heterogéneo son sus componentes y cuáles son las variables de estado intensivas. Otro concepto que deben manejarse adicionalmente son el análisis térmico, análisis térmico diferencial (ATD) y Análisis electro térmico. (Acosta, 2009)

Además en lo relacionado al proceso es importante definir:

- El tipo de congelación empleado.
- La tecnología de vacío aplicada.
- Las características del equipo, así como sus limitaciones, y
- Las características estructurales y otras propiedades del producto a obtener.

Los alimentos presentan un punto crioscópico menor que el del agua pura, puesto que las soluciones se concentran a medida que se va congelando el solvente, y la temperatura de congelación va disminuyendo constantemente hasta verdaderamente congelarse. Los alimentos congelados forman eutécticos que consisten en cristales de hielo y componentes del alimento, mezclas de eutécticos y zonas vítreas amorfas propiciadas por la presencia de azúcares, alcoholes, ácidos y las altas concentraciones de otros sólidos al inicio del proceso. Es necesario llegar al punto eutéctico para asegurar que la estructura formada sea sólida, sin intersticios donde se deposite líquido concentrado, y así se dé la eliminación de agua sólo por sublimación y no por una combinación con evaporación.

El agua congelada y no congelada repercute en el alimento seco, ya que durante la sublimación, la presencia de pequeñas cantidades de fase acuosa, debido a un congelamiento incompleto, puede producir espuma, formar placas, desnaturalizar las proteínas, trasponer sustancias solubles, y romper las paredes celulares del producto; lo cual afectaría al producto final al momento de ser rehidratado. (Orrego, 2003).

Se ha observado que la presencia de cuerpos semi-viscosos formados durante la congelación, tiene efectos negativos para el secado, mayor dificultad para remover el agua residual, además de que se obtiene un producto muy higroscópico y con una pobre capacidad para rehidratar. (Bing & Wen 2002; Sundaramurthi & Suryanarayanan, 2010)

Un proceso de liofilización llevado adecuadamente debe controlar todos los factores que intervienen en el proceso, como son la velocidad de congelación, la temperatura de enfriamiento necesaria para alcanzar la congelación completa, el vacío dentro de la cámara para llevar a cabo la etapa de sublimación y la temperatura de las placas calefactoras. La mayoría de los reportes indican que el control de la velocidad de congelación es una de las variantes responsables de la calidad del producto, ya que la presencia de cristales grandes o pequeños influye gradualmente en la calidad de la partícula producida. (Ceballos 2008)

Se deben tener en cuenta algunas consideraciones tecnológicas asociadas con la producción y calidad de productos liofilizados, tanto relacionados con el secado como con el almacenamiento. (Acosta 2009)

1. La composición y concentración de los extractos solubles. Por consideraciones económicas, la concentración de los extractos se debe incrementar del 30 % al 50 % antes de la liofilización. Sin embargo debe hacerse sin que el producto sufra deterioro de su calidad, especialmente en aroma y sabor.
2. Los puntos de fusión dependen de la composición del material a secar. La relación entre las temperaturas eutécticas y el secado de jugo de frutas es muy importante para la calidad. El punto de fusión eutéctico definirá un límite superior para el hielo frente a las temperaturas que darán un producto aceptable. Las soluciones azucaradas similares en composición a la mayoría de los extractos de jugos de frutas, no forman eutécticos a condiciones normales de congelación. Sin embargo la región de congelaciones altas, forman estructuras altamente viscosas y amorfas las cuales tendrán una temperatura crítica cambiante debido a la disminución de la viscosidad de la solución, lo que permite la acción gravitatoria o fuerzas superficiales para dar un flujo viscoso. Son las temperaturas de colapso las que definen realmente el límite para el frente de hielo.
3. La formación de una capa superficial, en la mayoría de los casos cuando se está en la región de líquidos concentrados, se debe generalmente a la concentración de los carbohidratos. Esta etapa se constituye en una barrera para el secado la cual para condiciones de calentamiento constantes, genera una elevación de temperatura del frente de hielo, hasta que el producto alcanza la temperatura de colapso.
4. El factor principal que afecta el color de los productos es la velocidad de congelación. Por lo tanto, velocidades lentas generan productos oscuros y las rápidas productos claros.
5. El sabor es una cualidad muy importante para el consumidor. Se ha mostrado que la máxima retención de compuestos volátiles responsables del sabor se logran con extractos concentrados (25-30%), y controlando las condiciones de la etapa de congelación. Para cada producto que debe optimizar la velocidad de congelación. Además influyen en el sabor, el espesor de la capa de producto, ya que esta influye en el tiempo de secado.
6. Los carbohidratos y el ácido ascórbico especialmente, son susceptibles de decoloración con el calor, por lo que se debe tener especialmente cuidado durante la etapa de desecación ya que es cuando el producto alcanza la mayor temperatura.
7. Durante el almacenamiento, las principales dificultades se deben, en primer lugar a la higroscopicidad de los materiales secos, lo que lleva a la disolución de partículas de polvo en la superficie, formando estructuras sólidas que modifican la densidad, se presentan pérdidas de sabor y se reduce la solubilidad. En segundo lugar, existe el deterioro por cambios químicos entre los cuales se encuentran el oscurecimiento enzimático y la oxidación de aceites responsables del sabor.

El alimento que se liofilizará debe ser formulado de modo que obtenga las siguientes características:

1. Invariable con respecto a su actividad biológica, al ser rehidratada
2. Disolución rápida al ser reconstituida.
3. Suficientemente fuerte (compacto) para prevenir el agrietamiento y la pulverización.
4. Color uniforme.
5. Forma y tamaño homogéneo. (Acosta, 2009)

### 3.5 PREPARACIÓN DEL ALIMENTO

Los alimentos deben ser convenientemente preparados antes del proceso: lavados, pelados, acondicionados, cortados, y blanqueados o sulfatados cuando sea necesario.

Para aumentar la permeabilidad se hacen agujeros en la piel de algunos alimentos como arándanos y guisantes. A la carne se le saca la grasa, ya que interfiere con el proceso de sublimación, y cuando se la corta, se lo hace perpendicular a la fibra, para facilitar la transferencia de calor y el escape del vapor de agua durante el secado. Los líquidos deberían concentrarse previamente para disminuir el contenido de agua, y de esta manera acelerar el proceso de liofilizado. (Ayala et al, 2010)

La sublimación es un cambio de estado endotérmico que involucra alrededor de 2800 KJ por Kg de hielo sublimado y es una operación muy costosa. Existe el interés de que la cantidad de agua a eliminarse sea mínima y por lo tanto es conveniente efectuar una pre-concentración. (Parra et al, 2007) La técnica de concentración debe ser suave con el fin de que el producto que se introduzca en el liofilizador sea de calidad satisfactoria. En caso de tratarse de un producto sólido, puede disminuir el tiempo de secado dividiendo su volumen (cortado, raspado, triturado, etc) con el fin de aumentar la superficie de transferencia. (Mayer et al, 2006)

### 3.6 ETAPAS DE LA LIOFILIZACIÓN

La liofilización consta de cuatro etapas principalmente:

- Congelación.- Esta etapa también incluye el acondicionamiento de la materia prima en algunos casos. Es una operación previa y obligatoria. El tiempo de duración depende de varios factores como la masa a procesar, cantidad de agua, concentración y naturaleza propia del producto. En general podemos decir que una congelación adecuada es la base para que el producto liofilizado presente óptimas condiciones de aspectos, conservación de sus propiedades originales y una rápida rehidratación.
- Secado por Sublimación.- El hielo o el solvente congelado pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido. Generalmente se realiza a baja presión. En esta etapa la que la mayor parte del agua libre pasa a vapor. Los parámetros temperatura, presión y tiempo pueden ser modificados independientemente, pero están íntimamente relacionados.
- Secado Secundario.- Su misión es eliminar las últimas trazas de vapor de agua mediante evaporación directa. Se lleva a cabo a una temperatura inferior a la de desnaturalización del producto y se logra una humedad final de hasta valores inferiores al 1 %.

- Almacenamiento.- El producto liofilizado es almacenado bajo condiciones especiales. No debe haber humedad porque provocaría la rehidratación del producto terminado. (Ramírez,2006)

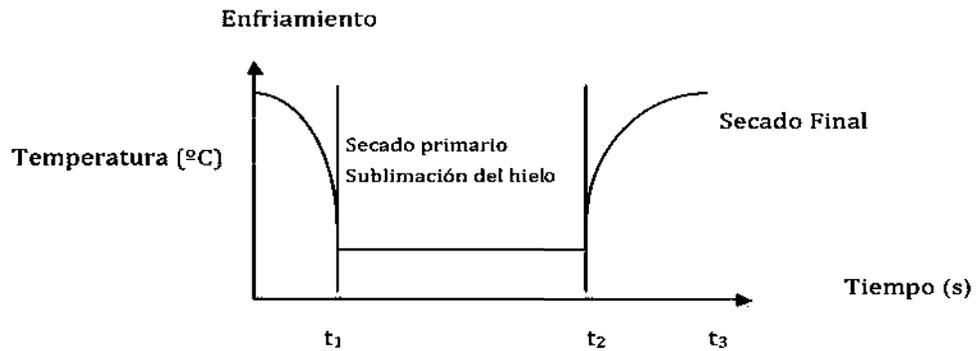


FIG 4: PASOS DEL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN (ORREGO, 2003)

### 3.6.1 CONGELACIÓN

En la liofilización, la congelación de los productos es la etapa principal, pues interfieren directamente en las apariencias y en las cualidades de los productos finales; para ello se debe de congelar un producto de tal manera que garantice pocas alteraciones en el proceso posterior a la sublimación. No hay una regla general para la fase de congelamiento de todos los productos que pueden ser liofilizados por lo cual es necesario determinar experimentalmente cada producto. (Ramírez 2006)

“El congelamiento es de real importancia por que define la estructura cristalina del producto que va a hacer procesado, que es un factor determinante para la fase de secado y de rehidratación.”

Se debe conocer con precisión:

✓ *Punto Eutéctico.*

El alimento a procesar debe estar totalmente congelado y no existir agua líquida.

Cuando se congela un alimento en forma lenta hay zonas en que hay presencia de agua líquida. Esta agua contiene una alta concentración de solutos y puede generar que se aceleren ciertas reacciones químicas de oxidación e hidrólisis. Las proteínas pierden su estructura molecular cuando hay un congelamiento lento o hay cambios drásticos de temperatura dentro del cuarto de congelación. Los alimentos pierden su solubilidad y su valor nutritivo. También existen problemas a nivel de lípidos. Al congelar un alimento se pueden transformar los aceites en grasas y estos pueden llegar a contraerse y generar fracturas en el alimento. (Rodiles, 2009)

✓ *Velocidad de Enfriamiento.*

Si un producto es rápidamente enfriado podrán ocurrir formaciones de cristales irregulares que imposibilitarán un secado uniforme. Esto comúnmente ocurre cuando se congela el alimento dentro de las mismas cámaras de secado del liofilizador. Se sugiere equipos especiales para congelar directamente el alimento. (São, 2010)

Congelamientos lentos llevarán que el agua contenida en el producto forme grandes cristales de hielo con formación de estructuras relativamente abiertas después del secado (sublimación). Grandes cristales (puntiagudos), también, pueden romper las membranas celulares de los productos. (Franks & Murase, 1992)

Congelamientos rápidos producirán cristales pequeños que aglomerados dificultarán el pasaje y la retirada del vapor de agua, sublimándose durante el secado.

El tamaño de los cristales formados durante la solidificación definirá el aspecto y muchas propiedades del producto final. Productos solidificados rápidamente, siempre presentarán formaciones de pequeños cristales de hielo y por eso siempre tendrán, cuando sequen, una coloración más clara si se los compara al material seco realizado a partir de un congelamiento más lento. (São 2010)

✓ *Temperatura Mínima de Fusión Incipiente.*

Es necesario conocer la cantidad, concentración y naturaleza del producto. El contenido de humedad de un producto es un factor determinante en el punto de congelación; sin embargo, el contenido de otros componentes puede resultar determinante en la depresión de la temperatura de congelación. Los modelos de predicción de la depresión del punto de congelación pueden servir para determinar el punto de congelación óptimo de alimentos. (Machado et al., 2008)

En general se puede decir que una congelación adecuada es la base para que el producto liofilizado presente óptimas condiciones de aspecto, conservación de sus propiedades y rápida rehidratación. Se realiza a temperaturas inferiores a la de solidificación total, o sea, el producto debe estar congelado a temperaturas entre 10 y 15 °C por debajo de la temperatura eutéctica. (Franks & Murase, 1992)

El cambio de agua a hielo implica un aumento en el volumen de cerca de un 9%, lo cual hay que tener en cuenta al momento de colocar el producto en las bandejas del liofilizador. (Rodiles, 2009)

La técnica más adecuada para cada producto deberá ser individualmente ensayada tomando en cuenta, entre otros factores, el perfil de la temperatura, el recipiente que lo contiene, la conductividad térmica del recipiente y del producto y el ambiente super frío (congelador). También la concentración y la viscosidad del producto influenciarán contundentemente en todo el proceso. (São, 2010)

## A. EFECTOS DE LOS SOLUTOS EN LA FORMACIÓN DE HIELO

Los solutos en el agua reducen la presión de vapor, que en soluciones diluidas se produce de acuerdo a la ley de Raoult. Ley que establece que la presión de vapor de agua en una solución,  $p$ , es igual al producto de la presión de vapor del agua pura,  $P_o$ , a la misma temperatura multiplicado por su fracción molar,  $X_w$ , es decir, <sup>(Ramírez 2006; Roos 1997)</sup>

### Ecuación 5. Ley de Raoult.

$$p = P_o X_w.$$

Donde :

$p$  = Presión de vapor del agua en una solución

$P_o$  = Presión de vapor del agua pura

$X_w$  = Fracción molar

El requisito para la formación de hielo es que la presión de vapor de agua sea mayor que la presión de vapor de hielo,  $P_i$ , a la misma temperatura. La temperatura de fusión en equilibrio es la temperatura donde  $p = P_i$ . Por lo tanto, la temperatura de fusión de equilibrio de agua en la solución es más baja que la del hielo puro. Sin embargo, la formación de hielo como resultado de las soluciones concentradas trae consigo una disminución dinámica de la temperatura de fusión del hielo con la formación de hielo; aumento debido a la disminución de la presión de vapor de agua no congelada.

Los diferentes efectos de los solutos en la formación de hielo y la temperatura de fusión se muestran esquemáticamente en la Figura 5. También es importante tener en cuenta que la formación de hielo encima de la temperatura eutéctica puede considerarse como la formación de equilibrio de hielo mientras que la formación de hielo de no equilibrio se produce a temperaturas por debajo de temperatura de fusión,  $T_m$ , en la formación de hielo se convierte en cinética restringida <sup>(Roos, 1997)</sup>

El la figura 5A se muestra la formación del hielo, en una solución eutéctica se produce en el equilibrio de acuerdo a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) representada por la curva hasta que el agua y el soluto cristaliza a la temperatura eutéctica ( $T_e$ ).

En la figura 5 B; la formación de hielo en los materiales biológicos se produce a menudo de acuerdo a la curva de  $T_m$  en el equilibrio, pero a medida que los solutos no cristalizan se produce la formación de hielo máxima entre la temperatura de inicio de la fusión del hielo, es decir, en la fase de soluto máximo de congelación concentrado,  $T_m'$ , y la temperatura de transición vítrea a una concentración máxima de solutos  $T_g'$ . La curva que indica la  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea en varias concentraciones de soluto, y la concentración de solutos para la máxima concentración de solutos por congelación de la matriz está dada por  $C_g'$ . La formación de hielo fuera de equilibrio es controlada por la viscosidad al congelar el concen-

trado de la matriz no congelada, y  $T_g$ , ocurre en menos del máximo de las soluciones concentradas congeladas a temperaturas por debajo de  $T_g'$ .

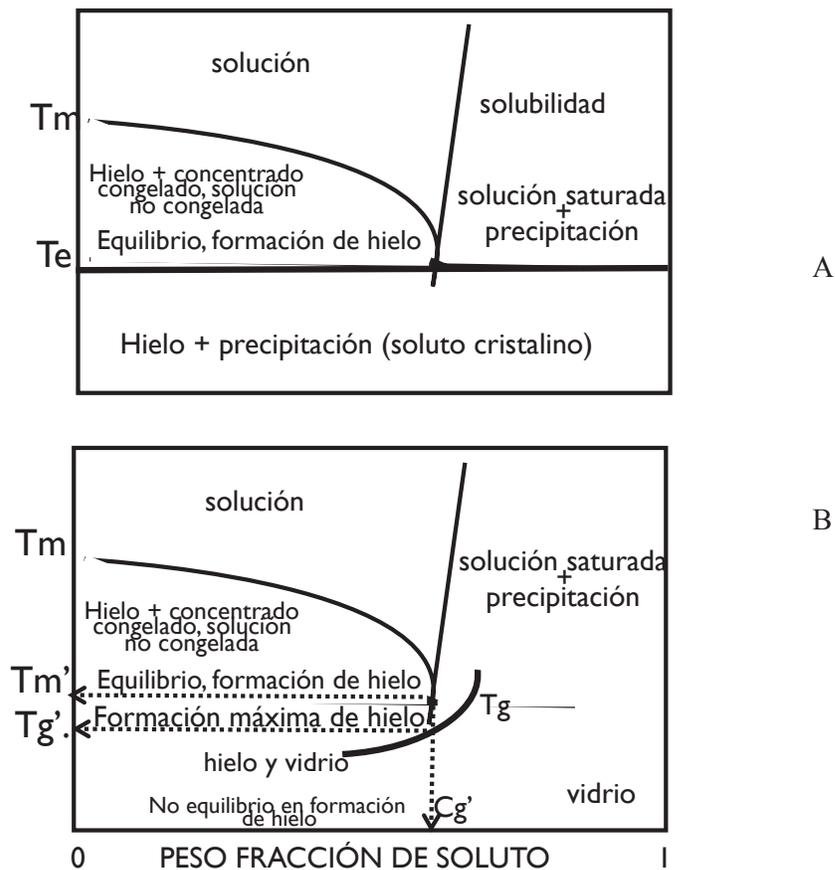


FIGURA 5. FORMACIÓN DE HIELO EN SOLUCIONES. (ROOS 1997)

## B. TRANSICIÓN VÍTREA

Líquidos sub-enfriados pueden existir como sólidos, vidrios o en un estado líquido viscoso. La transición entre los estados líquido cristalino y superfrío se produce en un rango de temperatura de transición vítrea. Las propiedades de las muestras de transición pueden ser detectadas por los cambios en una serie de propiedades térmicas, mecánicas y dieléctricas. La transición es a menudo determinada por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que detecta un cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) que se produce en el rango de temperatura de transición vítrea. En los sistemas de agua-soluto la transición se produce en un rango de temperatura situado entre las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros. La temperatura de transición vítrea es a menudo como la temperatura de inicio o el punto medio del rango de la temperatura de transición vítrea. (Carpenter et al, 2009)

La temperatura de transición vítrea de agua pura en diversos estudios se ha encontrado que se producen entre  $-144$  y  $-134^\circ\text{C}$ , pero los valores encontrados de ( $\Delta C_p$ ) sobre la transición han variado de  $0,1$  a  $1,94$  J. Sin embargo, los valores de uso frecuente como  $T_g$  y  $\Delta C_p$  para el agua han sido  $-135^\circ\text{C}$  y  $1.94$  J respectivamente.

La mayoría del liofilizado se compone de materiales sólidos amorfos en los que el agua actúa como plastificante. A una baja humedad la Tg estable para productos liofilizados debe de estar por encima de la temperatura de almacenamiento, como los productos no soportan su propio peso colapsan debido al flujo de líquido cuando esté su almacena por encima de Tg.

El efecto plastificante del agua se observa desde una disminución dramática de Tg con el incremento en el contenido de agua del producto. La depresión de Tg por debajo de la temperatura de almacenamiento, como consecuencia de la plastificación de agua, puede provocar rigidez, endurecimiento, colapso, cristalización de azúcares amorfos, pérdida de compuestos encapsulados, y otros defectos de calidad. <sup>(Roos, 1997)</sup>

### C. DIAGRAMAS DE ESTADO

Los Diagramas de Estado se utilizan para caracterizar el estado físico de los materiales amorfos biológicos en función de la temperatura y contenido de agua. Se utilizan para mostrar el resultado de la Tg, en función del contenido de agua y que a menudo contienen información de los límites de solubilidad y los efectos de congelación y la concentración de las temperaturas de transición. <sup>(Carpenter et al, 2009)</sup>

El Diagrama de Estado puede estar basado en medidas experimentales de la Tg, la solubilidad y la temperatura de equilibrio de fusión a diferentes contenidos de agua. El contenido de agua del material puede ser ajustado por adición de agua. Sin embargo, las temperaturas de transición son extremadamente sensibles al agua y una distribución homogénea de un contenido de agua se conoce con exactitud requerida. La determinación de las transiciones de estado de congelación requiere un contenido de agua superior al 20% w/w, que es a menudo el contenido máximo de agua no congelada de solutos concentrados por la congelación. La curva de transición vítrea se puede predecir mediante el modelo Gordon-Taylor o Couceiro-Karasz ecuaciones que pueden ser instalados en los datos experimentales de Tg.

Las ecuaciones que definen la Tg de la mezcla de sólidos y el agua en términos de componentes de Tg ( $Tg_1$  y  $Tg_2$  para los sólidos y el agua, respectivamente), las fracciones de peso ( $W_1$  y  $W_2$  para sólidos y agua, respectivamente), y una constante  $k$ , en la ecuación de Gordon-Taylor. (Ecuación 6) o el cambio en la capacidad de calor,  $\Delta Cp_1$  y  $\Delta Cp_2$ , sobre las transiciones vítreas de sólidos y agua, respectivamente, en la ecuación Couceiro- Karasz. (Ecuación 7). El uso de la ecuación de Gordon-Taylor es a menudo la más conveniente, como la determinación de  $\Delta Cp_1$  puede ser difícil y las diferencias existentes entre los valores reportados de  $\Delta Cp_2$ . <sup>(Roos 1997)</sup>

#### Ecuación 6. Gordon-Taylor

$$Tg = \frac{W_1 Tg_1 + KW_2 Tg_2}{W_1 + KW_2}$$

#### Ecuación 7. Couceiro- Karasz

$$\ln T_g = \frac{W_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + W_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}$$

Donde:

$T_g$  = transición vítrea;  $T_{g1}$  = transición vítrea del sólido;  $T_{g2}$  = transición vítrea del agua;  $W_1$  = peso del sólido;  $W_2$  = peso del agua;  $K$  = constante de Gordon-Taylor;  $\Delta C_{p1}$  = capacidad calorífica del sólido;  $\Delta C_{p2}$  = capacidad calorífica del agua

Los Diagramas de Estado se han reportado para varios azúcares, polisacáridos, proteínas de cereales y mezclas de proteínas y azúcares. En la tabla 1 se muestra la  $T_g$ , para distintos azúcares y alcoholes de azúcar. La máxima concentración por congelación se produce entre  $T_g'$  y  $T_m$  que están en la temperatura de transición vítrea de los solutos concentrada al máximo de congelación y con la concentración de solutos de  $C_g'$  y el inicio de la fusión del hielo en la máxima concentración de la matriz del solutos por congelación, respectivamente. La constante  $k$ , es la utilizada en la ecuación de Gordon-Taylor para obtener  $C_g'$ .

**Tabla 1.** Temperaturas de transición de vidrio

COMPONENTES	$T_g/^\circ\text{C}^a$	$T'_g/^\circ\text{C}^a$	$T'_m/^\circ\text{C}^a$	$k$	$C_g'(\%w/w)$
Pentosas					
Arabiga	-2	-66	-53	3.55	79.3
Ribosa	-20	-67	-53	3.02	81.4
Xilosa	6	-65	-53	3.78	78.9
Hexosas					
Fructosa	5	-57	-46	3.76	82.5
Galactosa	30	-56	-45	4.49	80.5
Glucosa	31	-57	-46	4.52	80.0
Manosa	25	-58	-45	4.34	80.1
Oligosacáridos					
Lactosa	101	-41	-30	6.56	81.3
Maltosa	87	-42	-32	6.15	81.6
Sacarosa	62	-46	-34	5.42	81.7
Fafinosa	70	-36	-28	5.66	84.1
Alcoholes					
Manitol	39	-47	-37	4.75	82.9
Sorbitol	-9	-63	-49	3.35	81.7
Xilitol	-29	-72	-57	2.76	80.2

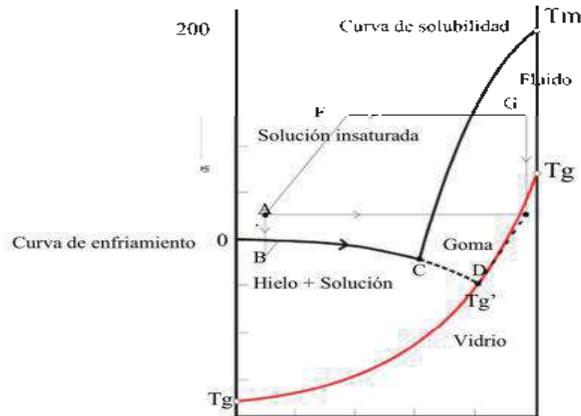


FIG 6 DIAGRAMA DE ESTADO DE LA SACAROSA.

La figura 6 muestra que cuando se enfría una solución caracterizada por el punto A hasta el punto B, se produce un pequeño sub-enfriamiento necesario para la aparición de núcleos de cristalización de hielo. Cuando esto sucede, la temperatura de la solución aumenta hasta alcanzar la de equilibrio, caracterizada por la curva de enfriamiento. A lo largo de este trayecto, se va separando hielo puro mientras la solución se va concentrando en sacarosa hasta llegar al punto C, denominado eutéctico, que es la menor temperatura a la cual puede existir solución de sacarosa en equilibrio con hielo. Desde el punto de vista termodinámico, por debajo de la temperatura correspondiente al punto C debería existir solamente equilibrio entre hielo y sacarosa sólidos. (Franks & Murase, 1992)

Pero la solución saturada de sacarosa no cristaliza sino que va aumentando su viscosidad a medida que el hielo va cristalizando en pequeños cristales distribuidos en la masa de la solución súper saturada, que a veces puede consistir solamente en el 5 % de la masa de la solución original. Llegado al punto D, se produce una transición vítrea, y la viscosidad de la solución se incrementa en varios órdenes de magnitud en un pequeño intervalo de temperatura. La transición vítrea no es una transición de fase, como las transiciones termodinámicas. Operacionalmente se la puede definir en términos de viscosidades, como la temperatura a la cual la viscosidad llega a  $10^{13}$  Pa.s

En el diagrama, la línea que une las T<sub>g</sub> extremas indica el perfil de transición vítrea entre el agua (133 K) y la sacarosa (343 K), uniendo soluciones iso-viscosas. La extrapolación de la

curva de enfriamiento y la línea de transición vítrea se intersectan en el punto D (241 K; 82 % de sacarosa). La temperatura que corresponde a este punto se denomina  $T_g'$ .  $T_m$  es la temperatura de fusión del sólido puro. El estado físico de la mezcla cambia desde un líquido a un “jarabe” y luego a una “goma” visco elástica y deformable, para finalmente dar lugar a sólido amorfo y frágil (“vidrio”). El flujo viscoso dentro de este “vidrio” es prácticamente nulo, confiriéndole al sólido propiedades características y muy interesantes desde el punto de vista de la conservación de alimentos, ya que al no haber flujo de materia, no existe la posibilidad de que ocurran reacciones químicas. <sup>(Roos, 1997)</sup>

#### **D. FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA (HIELO)**

En la formación de hielo las temperaturas de congelación se producen de acuerdo con el equilibrio de la curva de la temperatura de fusión hasta que la temperatura de congelación es lo suficientemente baja para permitir la formación máxima de hielo. Como se muestra en el diagrama de estado para la sacarosa (Fig.6), la formación de hielo máximo se produce en el rango de temperatura de  $T_g'$  a  $T_m'$ . La separación de agua como hielo y el aumento de la concentración de solutos de la fase no congelada, arroja resultados con un aumento de la viscosidad. A temperaturas por debajo de  $T_m'$ , pero por encima de  $T_g'$ , la viscosidad de la fase no congelada aumenta de manera significativa y la formación de hielo es extremadamente lento, a medida que aumenta la viscosidad por encima de 10 Pa.s. A temperaturas por debajo de  $T_g'$  la viscosidad de la fase no congelada alcanza el valor típico de  $10^{12}$  Pa.s de los materiales vítreos y deja la formación de hielo. <sup>(Roos, 1997)</sup>

La formación de hielo en función del tiempo se observa a menudo en DSC de soluciones de rápido enfriamiento. Una reacción exotérmica se produce debido a la formación de hielo durante el recalentamiento. La reacción no exotérmica aparece después de un adecuado tratamiento térmico y la formación de hielo máximo a  $T_g' < T < T_m'$ . <sup>(Carpenter et al, 2009)</sup>

Debe tenerse en cuenta que los monosacáridos tienen bajos valores de  $T_m$  y son extremadamente difíciles de liofilizar. El  $T_g'$  y  $T_m$  aumentan con el aumento de peso molecular; los polisacáridos presentan aproximadamente la misma temperatura, ligeramente inferior a la temperatura de fusión del hielo puro.

La temperatura del material durante la sublimación es fundamental para un proceso de liofilización exitoso. Las temperaturas por debajo de  $T_g'$  permite la remoción de hielo dentro de los solutos sólidos, vítreos y prácticamente no hay cambios en volumen. A temperaturas superiores a la de  $T_m'$ , el contenido de agua no congelada se traduce en agua plastificada por los solutos concentrados no congelados. Por lo tanto, la congelación de la matriz de solutos concentrados se transforma en estado líquido. El plastificado de la matriz de soluto puede fluir por encima de  $T_m'$ . La mayoría de los materiales es probable el colapso en la liofilización durante la deshidratación. <sup>(Franks & Murase, 1992)</sup>

## E. IMPORTANCIA DE LA VITRIFICACIÓN

La teoría de la transición vítrea es uno de los conceptos propuestos para explicar el proceso de contracción y colapso durante el secado y otros procesos relacionados.

En la liofilización los sólidos no congelados pueden soportar su propio peso cuando la temperatura de sublimación del hielo se mantiene por debajo de  $T_m$  y sin formación de espuma. Este contrapeso se debe a la generación de la presión interna, la variación en el mecanismo de transporte de humedad y la presión circundante. Otro factor podría ser la fuerza de la matriz sólida, es decir, la formación de hielo, cementación y refuerzo de la matriz. Después de quitar el hielo y el agua no congelada del estado vítreo de los sólidos en la parte de deshidratación del material puede ser mantenida cuando la  $T_g$  del material es superior a la temperatura del material.

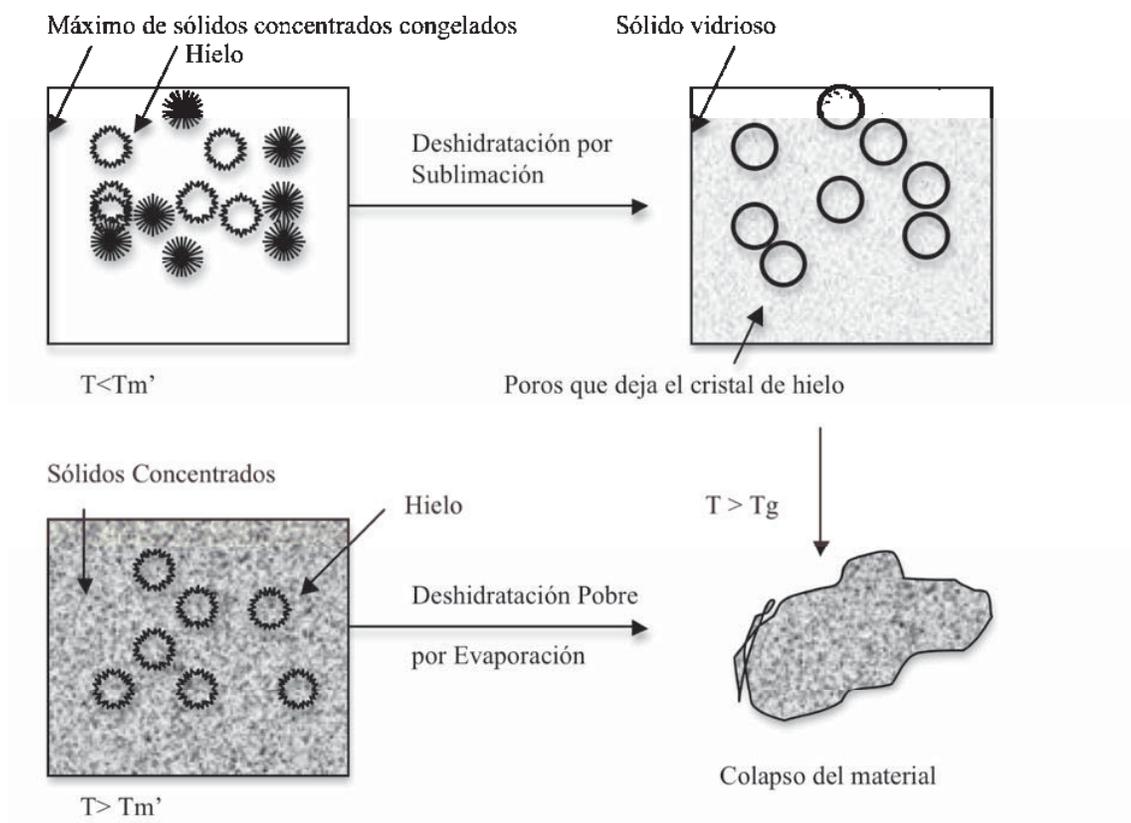


FIG 7: EFECTOS DE LA VITRIFICACIÓN SOBRE LA ESTRUCTURA DE CONGELACIÓN DE PRODUCTO SECO.

En La figura 7 se muestra el efecto de la vitrificación, cuando la temperatura de sublimación es inferior a la temperatura de inicio de la fusión del hielo, después de la formación de hielo máximo ( $T_m'$ ) permite la eliminación de hielo sin colapso. Si se congela a temperaturas por encima de  $T_m'$  durante el secado por liofilización causa plastificación de los solutos concentrados congelados y no puede soportar su propio peso y colapsa. Materiales con éxito al liofilizado puede colapsar cuando se almacena a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del material,  $T_g$ , o como resultado de la absorción de agua que pueden deprimir o reducir la  $T_g$  por debajo de temperatura ambiente y plastificar.

Por lo tanto; el colapso de los sólidos deshidratados se produce si el material se almacena por encima de su  $T_g$ . Los materiales deshidratados también pueden colapsar debido a la absorción de agua de la atmósfera circundante, lo que resulta en plastificación de agua y una posible disminución de la  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente. La  $T_g$  material de baja y alta higroscopicidad son las principales causas del colapso durante la deshidratación o el colapso que ocurre después de la liofilización.

Sin embargo, cabe señalar que los procesos de colapso son dependientes del tiempo.

De acuerdo con este concepto, no es el colapso insignificante en un material cuando se es procesada por debajo de la transición vítrea. Cuanto mayor sea la temperatura de proceso por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), mayor es el colapso estructural. Los métodos de congelación y secado con aire caliente pueden ser comparado sobre la base de esta teoría. En el secado por congelación, ya que la temperatura está por debajo de  $T_g$ , el material se encuentra en el estado vítreo. Por lo tanto la contracción es insignificante. Como resultado, el producto final es muy poroso. En el secado por aire caliente, por el contrario, ya que la temperatura de secado es superior a  $T_g'$  o  $T_g$ , el material está en el estado parecido a la goma y se produce la contracción sustancial. Por lo tanto alimento producido a partir de secado por aire caliente es denso y arrugado <sup>(Franks & Murase, 1992)</sup>

Algunas veces el producto enfriado presenta un aspecto engañoso indicando que la solidificación está completa, pero cuando es sometido al vacío, espuman. La formación de una pequeña burbuja en la superficie del alimento congelado indica que el producto no se encuentra completamente solidificado - indica que en el interior del alimento o producto, aparentemente congelada, todavía existe líquido. La solución sería aumentar el tiempo en el congelador. La formación de burbujas (espuma) significa que hubo demora en el traslado del producto desde el congelador hasta la cámara de secado. Es decir que el producto adquirió temperatura en las superficies expuestas durante el traslado desde el congelador hasta la cámara de secado del liofilizador, indica también que hubo demora en el accionamiento del vacío o que la sustancia tiene punto eutéctico bajo. <sup>(São, 2010)</sup>

### 3.6.2 SUBLIMACIÓN

El hielo se puede eliminar por sublimación al vacío dejando un soluto amorfo en la forma de un vidrio altamente poroso. El proceso de secado por liofilización inicia con la fase 1, etapa conductiva o de deshidratación primaria.

El tiempo del secado (sublimación) depende de varios factores: grosor del producto congelado, conductividad térmica, composición, etc. y su finalización es determinada experimentalmente por la apariencia o aspecto del producto y por el tiempo de procesamiento. (Orrego, 2003).

La variable más importante del proceso es la presión: su incremento aumenta la transferencia de calor a expensas de una mayor resistencia a la transferencia de masa. Otra condición importante es la temperatura de las placas calefactoras que afecta la velocidad de la transferencia de calor de la superficie del material congelado. La temperatura del condensador es otra variable a controlar porque afecta la fuerza impulsora de la presión de vapor de agua para la transferencia de masa. (Marulanda, 2002)

Generalmente, la liofilización más efectiva ocurre cuando la muestra está a la temperatura más caliente que pueda tolerar y todavía permanecer congelada, y la temperatura del colector y el vacío del sistema son mantenidos a los valores más bajos conseguibles. Una vez terminado el secado primario, y todo el hielo se ha sublimado, todavía hay humedad ligada en el producto. (Madrigal et al, 2006)

Hay limitaciones importantes entre las temperaturas de la superficie y de la interfaz del material. Los parámetros de operación mencionados deben garantizar que ninguna de estas dos temperaturas supere los valores críticos del material a secar durante el período de liofilización. (Marulanda, 2002)

Durante esta etapa el producto se calienta y aumenta rápidamente la sublimación hasta alcanzar el punto máximo. La velocidad de extracción de agua es alta, debido a que la resistencia de temperatura al transporte de calor desde la placa calefactora al material y al flujo másico de vapor sublimado al condensador es pequeña. Se remueve entre el 70 y el 90% del agua y dura aproximadamente el 10% del tiempo de liofilización. El material original está construido por un núcleo central de material congelado. A medida que el hielo se sublima, el plano de sublimación, que se inicia en la superficie exterior, penetra al interior dejando atrás una corteza porosa de material ya seco. (Orrego, 2003).

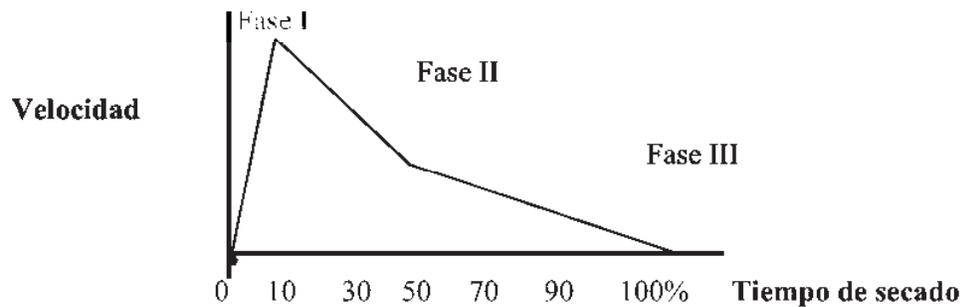


FIG 8. TIEMPOS DE SECADO.

En el tiempo de secado la Fase I es la Etapa Conductiva, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. El tiempo es corto y se elimina del 75 al 90% de agua. Esta es una transferencia de calor por conducción. En la Fase II o Primera Etapa Difusiva, hay un descenso importante en la velocidad de sublimación debido a la formación de una capa porosa de material seco que opone resistencia al flujo de calor y vapor a medida que procede el secado. En la Fase III, segunda etapa difusiva, la velocidad continúa descendiendo hasta aproximarse a 0, debido a que el calor necesario para eliminar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación. Puesto que la difusión de los aromas disminuye cuando la humedad es pequeña es posible en esta etapa aumentar la temperatura de la calefacción y del producto hasta valores de 50°C, dependiendo del producto. <sup>(Orrego 2003)</sup>

La sublimación ocurre cuando se suministra la energía correspondiente al calor latente medido a la presión de vacío en la cámara de secado. Cuando comienza el calentamiento empieza a formarse un frente de sublimación o inter-fase entre la capa seca y la capa congelada de la muestra el cual avanza progresivamente. El mecanismo preponderante es la transferencia de calor por conducción. La transferencia de masa ocurre por la migración de vapores a través de la capa seca de la muestra bajo la acción de una diferencia de presión; esta transferencia es alta cuando la diferencia de presión es grande. Por consiguiente, las transferencias de calor y de masa se verifican simultáneamente. El vapor de agua generado en la inter-fase de sublimación se elimina a través de los poros. <sup>(Orrego, 2003. Marulanda, 2002)</sup>

En este proceso hay absorción de calor y hay que evitar que la mezcla supere la temperatura eutéctica, a fin de que durante todo el proceso permanezca en estado sólido. Preservando de este modo todos los productos termolábiles que recuperarán su estado primitivo al hidratarse. <sup>(Parra et al, 2007)</sup>

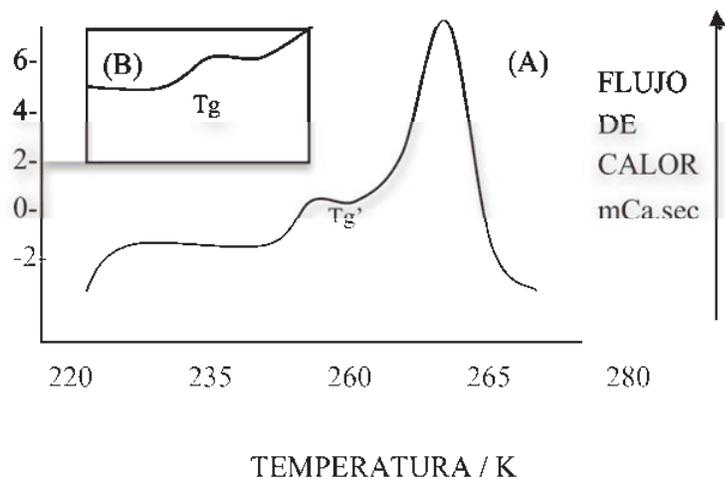
Durante esta fase o primera etapa difusiva representa un descenso importante de la velocidad de sublimación debido a una capa porosa de material seco que opone resistencia creciente al flujo de calor y al vapor. Mientras aumenta el espesor de la capa seca crece la resistencia. Durante esta etapa, se reduce la difusión desde la inter-fase de sublimación hacia la superficie

del producto. La mayor parte del agua libre o solvente pasa a vapor. Los parámetros temperatura, presión y tiempo pueden ser modificados independientemente pero están íntimamente relacionados, no es posible modificar, sin que se afecten los otros, por lo que en todo momento deben ser considerados conjuntamente y analizados sus efectos. <sup>(Ceballos 2008)</sup>

## **A. SECADO POR SUBLIMACIÓN DEL SOLVENTE CONGELADO**

La humedad remanente que no se congeló a  $T_g'$  se puede eliminar de la solución sólida por difusión y desorción dejando un vidrio anhidro que es estable mecánicamente hasta su  $T_g$ . En la práctica, el secado no se completa totalmente, quedando hasta un 5% de humedad remanente. Aún pequeños niveles de humedad, pueden hacer bajar la  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente, y el producto no será estable durante su almacenamiento, dando lugar a un colapso de su estructura luego de un tiempo.

La determinación de  $T_g$  en un material se realiza mediante calorimetría diferencial de barrido DSC, que consiste en analizar el flujo calórico a través de dos muestras, una de la sustancia a estudiar y otra una muestra inerte. <sup>(Carpenter et al 2009)</sup> En un vidrio los procesos de transmisión de calor se dificultan porque las moléculas no tienen posibilidad de movimiento. Cuando se llega a la temperatura  $T_g$ , donde se produce la transición vítrea, la viscosidad baja abruptamente y la transmisión de calor se facilita. La Figura 9 muestra un gráfico de DSC de una solución de Ficoll al 20%, previamente congelada (A). Se indican dos zonas térmicas  $T_g'$  a 255 K y la endotérmica producida por la fusión del hielo dentro de la solución concentrada congelada. Después de la sublimación del hielo, seguido por un secado para eliminar la humedad residual, se obtiene una gráfica como la (B). La transición vítrea se observa ahora en las cercanías de 370 K, una indicación del poder plastificante del agua.



**FIG 9 DIAGRAMA DSC CORRESPONDE AL CALENTAMIENTO DE (A) UNA SOLUCIÓN AL 20% DE FICOLL Y (B) EL MISMO PRODUCTO DESPUÉS DE SECADO. LA TRANSICIÓN VÍTREA SE INDICA POR LA DESCONTINUIDAD EN LA CAPACIDAD CALORÍFICA.**

Volviendo a la Figura 6, Diagrama de estado de la Sacarosa, se puede observar que la conversión de una solución diluida A a un vidrio estable E se puede llevar a cabo por varios métodos:

- Por liofilización (camino ABCDE)
- Por secado isotérmico (camino AE)
- Por calentamiento y evaporación del agua con posterior enfriamiento (camino AFGE).

En cualquiera de los caminos (b) y (c) se atraviesa la línea de equilibrio de solubilidad, y existe la posibilidad que la sacarosa cristalice. De hecho, el camino (c) se utiliza para la obtención de azúcar a partir de la evaporación del agua de una solución de sacarosa, separando, antes de enfriar, los cristales de azúcar de la solución viscosa en equilibrio. Lógicamente, el único método que dará lugar a un producto no deformado será la liofilización. Para realizarla, la temperatura del producto deberá mantenerse por debajo de Tg' hasta que todo el hielo se haya sublimado. Esto lleva a la necesidad de tratar de utilizar estabilizadores que permitan obtener Tg' de los productos lo más altas posibles, para aumentar la velocidad del proceso de sublimación del hielo y disminuir el riesgo de colapso del producto. Los di y trisacáridos presentan una Tg' del orden de -20 a -30 °C. La naturaleza de los solutos tiene gran importancia en la humedad residual de equilibrio que puede tener un producto para ser estable durante su almacenamiento.

La Figura 10 indica el efecto depresor del agua sobre la Tg de varias sustancias de distinto peso molecular y estructuras. La región rayada representa el rango de temperaturas de almacenamiento. Como puede observarse, aquellas sustancias cuya curva pase por debajo de ésta, no serán estables y colapsarán. <sup>(Roos, 1998)</sup>

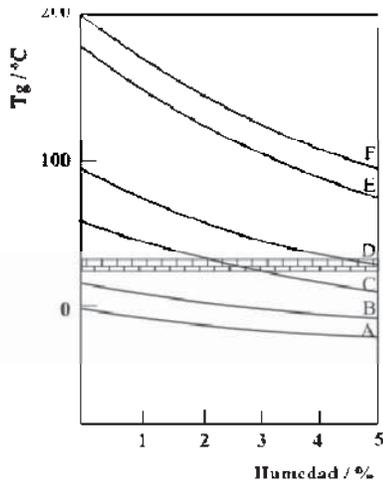


FIG. 10: EL EFECTO DE LA HUMEDAD RESIDUAL SOBRE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA DE A: SORBITOL; B: FRUCTOSA; D: MALTOSA; E: MALTOHEXOSA Y F: LIGNINA

Existen métodos que permiten la observación directa de las temperaturas de colapso  $T_c$  de los productos como microscopios especiales capaces de simular las condiciones de liofilización. Variando la temperatura se puede observar directamente la fusión del producto y permite determinar las condiciones de funcionamiento del equipo liofilizador para evitar esta condición.

## B. DESORCIÓN

Durante el secado secundario, la fase final de la liofilización, el agua que estaba ligada fuertemente a los sólidos de la muestra, llamada agua sorbida, es convertida a vapor. Este proceso se llama desorción. La desorción es un proceso lento porque el agua sorbida tiene una presión más baja que el líquido a la misma temperatura. <sup>(Madrigal et al, 2006)</sup>

La velocidad de desorción de un gas desde una superficie puede ser expresada como:

Desorción o desecado secundario: el objetivo es eliminar las últimas trazas de vapor de agua, evaporando el agua no congelada ligada del producto. Se lleva a cabo a una temperatura inferior a la de desnaturalización del producto y se logra una humedad final hasta valores inferiores al 1%.

Una vez que se haya producido la sublimación del hielo, la temperatura del producto seco aumenta y comienza la desorción del agua todavía unida al producto. Para prevenir un sobrecalentamiento de su superficie, la temperatura de los platos calefactores se disminuye para

llegar al final del proceso a unos 50 °C, y la temperatura interna a unos 30 °C. Después que se completa el secado, se rompe el vacío y se permite la entrada de aire, o mejor aún, de nitrógeno seco. El producto se seca rápidamente y se transfiere rápidamente a una habitación con baja humedad, donde se lo empaca dentro de un recipiente impermeable y se le sella. Luego de la descarga del producto, se procede a la fusión del hielo condensado en el condensador, por circulación de agua caliente dentro de éste, o rociándolo con agua caliente.

### **C. REMOCIÓN DE AGUA EN EL SECADO SECUNDARIO**

La tercera fase o segunda etapa difusiva, corresponde al período durante el cual se elimina la humedad desde el interior del producto seco; ya que la velocidad de sublimación es cada vez menor, hasta aproximarse a cero.

La fase difusiva corresponde a la evaporación a vacío; una vez que desaparece todo el hielo, el agua que queda en el producto queda como agua ligada, la cual se elimina mediante la misma presión de vacío que durante la sublimación, pero la temperatura del producto se eleva. Esto se debe a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación. El tiempo de desorción es aproximadamente proporcional al cuadrado del espesor del producto. En la transferencia de calor y masa se combinan la acción de la temperatura y los gradientes de presión como fuerzas impulsoras, que deben vencer las resistencias generadas por el espesor de la muestra y sus características físicas. Mientras sea más delgado el espesor, menor es la resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra. (Ramirez, 2006)

Puesto que la difusión de los aromas de la muestra disminuye sensiblemente cuando la humedad es pequeña es posible incrementar la temperatura de calefacción y del producto sin que éste se deteriore. (Orrego, 2003)

La máxima temperatura generada se fija con criterios de calidad del producto. Idealmente la temperatura de la superficie crece rápidamente hasta el nivel máximo permitido y se mantiene en este nivel por el intercambio de calor por radiación desde la placa. La temperatura de la capa de hielo está determinada por interacciones entre la temperatura de la superficie, la presión de la cámara, y propiedades de la capa seca como son la conductividad térmica y la permeabilidad. Idealmente debería estar por debajo del punto de fusión eutéctico, el cual en algunos casos es de 27°C o más por debajo del punto de fusión del hielo. (Ceballos, 2008)

La liofilización termina cuando la presión del vapor entre la muestra y el colector se iguala. Si se extrae el producto del sistema demasiado pronto antes de que esté completamente seco, se puede degradar rápidamente y sufrir la pérdida de las características estructurales y biológicas (Madrigal et al, 2006)

## D. ALMACENAMIENTO

Un alimento envasado es aquel alimento contenido en un recipiente con cerradura hermética y que ha sido sometido a ciertos tratamientos especiales que aseguran su calidad sanitaria por un determinado tiempo.

La vida de anaquel de un producto envasado depende del proceso de conservación utilizado y las características físicas del envase.

El envasado es considerado un punto crítico en la vida de anaquel de producto y es considerado como parte integral de la conservación de los alimentos. Hoy en día existe toda una tecnología de envasado. Una correcta conservación de alimentos y su correspondiente envasado debe garantizar la calidad microbiológica, física y química de los productos alimenticios.

Hoy en día, existe una gran variedad de envases, variando en forma, tamaño, color, material de fabricación, etc.

La decisión de compra por el consumidor moderno está altamente influenciada por las características externas del envase.

### *Características generales:*

- Ausencia de toxicidad. No debe generar reacciones químicas con el alimento.
- Garantizar la inocuidad del alimento procesado.
- Evitar la pérdida o asimilación de humedad.
- Evitar la entrada de aire (oxígeno).
- Regular el tránsito de gases.
- Protección contra luz solar en caso necesario, y protección contra luz ultra violeta.
- Resistencia a impactos.
- Facilidad de apertura.
- Facilidad de impresión.
- Bajo costo.

Los productos liofilizados y adecuadamente empacados pueden ser guardados por largos periodos de tiempo, ya que en buena medida retienen las propiedades físicas, químicas, biológicas y organolépticas de sus estados frescos. La liofilización, reduce la pérdida de calidad debidas al deterioro por reacciones químicas, causado por degradación enzimática y no enzimática. Sin embargo, la oxidación de lípidos, inducida por los bajos niveles de humedad a los que lleva el producto durante el secado, es un problema a considerar para los productos liofilizados. Las reacciones de oxidación de lípidos se controlan, empacando los productos liofilizados en recipientes impermeables al oxígeno. La degradación no enzimática es evitada por la rápida transición de alto a bajo contenido de humedad. El uso de rangos bajos de temperatura también evita la desnaturalización de proteínas en los productos liofilizados. (Orrego, 2003)

## 4 TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA

Durante el proceso de liofilización suceden dos procesos:

- Transferencia de vapor de agua desde el frente de hielo a través de la capa seca hasta la zona calefactora por difusión.
- Transmisión del calor desde la zona calefactora a la superficie del hielo a través de la capa seca o liofilizada por conducción.

Por lo tanto hay una transferencia simultánea de calor y de masa.

La curva de velocidad de sublimación, indica solo la transferencia de masa. Como en todo proceso de secado, coexisten los fenómenos de transferencia de masa y calor, la curva de transferencia de calor en función del tiempo se obtiene multiplicando la cantidad de agua sublimada por su correspondiente calor de sublimación o desorción. <sup>(Orrego 2003)</sup>

En la transferencia de calor y masa se combinan la acción de la temperatura y los gradientes de presión como fuerza impulsora, que deben vencer las resistencias puestas por el espesor de la muestra y sus características físicas. El espesor es importante: mientras éste es más delgado, hay menos resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra. Sin embargo, una capa muy delgada implica mayores costos de Producción. <sup>(Giraldo et al, 2009)</sup>

La transferencia de calor se hace a través de conducción, convección gaseosa y radiación o una combinación de mecanismos; siendo la radiación la más importante cuando se opera a muy baja presión.

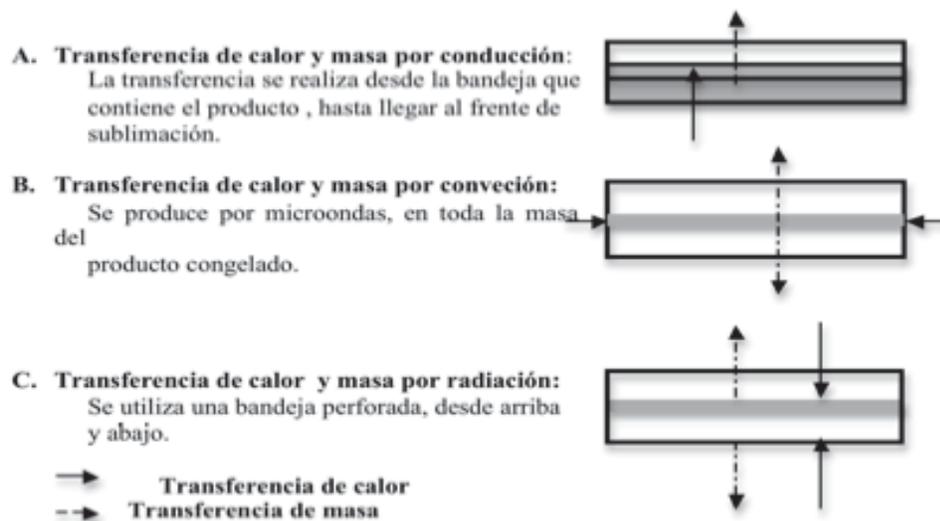


FIG 11: TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA.

producto en liofilización. Los liofilizadores modernos utilizan el calor radiante (c), la transferencia de calor por conducción (a), tiene como inconveniente que el camino a recorrer por el vapor se duplica, la generación de calor por microondas (b) puede producir puntos calientes dentro del producto congelado, y dar lugar a fusiones parciales, que degradan la apariencia y características deseables del producto.

Los equipos liofilizadores modernos utilizan el calor radiante (c), la transferencia de calor por conducción (a); pero tienen como inconveniente que el camino a recorrer por el vapor se duplica, la generación de calor por microondas (b) puede producir puntos calientes dentro del producto congelado, y dar lugar a fusiones parciales, que degradan la apariencia y características deseables del producto.

Se han desarrollado diversos modelos para describir en estado estable y en estado transitorio el proceso de liofilización para geometrías simples. En general estos modelos hacen las siguientes suposiciones:

1. El flujo de calor y masa son unidimensionales y normales a la inter-fase ( $z = Z$ ) y a la superficie ( $z = 0$ ).
2. La sublimación ocurre en la inter-fase paralela, a distancia  $Z$  de la superficie de la muestra.
3. El espesor de la inter-fase es infinitesimal.
4. A través de la capa seca fluye solamente el gas sublimado que es vapor de agua.
5. En la inter-fase de sublimación, el vapor de agua está en equilibrio con el hielo.
6. El medio poroso y el gas encerrado en él están en equilibrio térmico.
7. La región congelada es homogénea, de propiedades físicas uniformes y contiene una insignificante proporción de gases disueltos.
8. El recipiente que contiene la muestra ofrece una mínima resistencia a la transferencia de calor y masa.

- cia de calor.
9. Las resistencias de transferencia de masa y calor externas a la muestra son insignificantes.
  10. El volumen inicial y final de la muestra son idénticos.

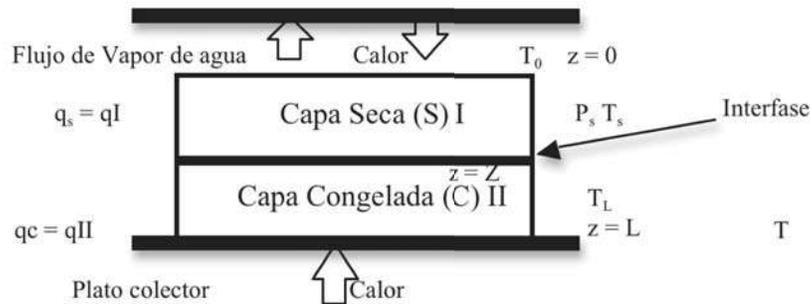


FIG 12: FLUJO DE CALOR Y MASA DURANTE LA LIOFILIZACIÓN UNIDIMENSIONAL.

Las capas exteriores están secas y el frente de hielo en el centro se reduce con el tiempo; la sublimación del agua ocurre en la superficie del hielo, y el vapor de agua debe difundirse por los poros de las capas secas hacia la atmósfera de la cámara. En este modelo no se tiene en cuenta el flujo de calor conductivo que pasa a través de la capa congelada.

Las capas exteriores están secas y el frente de hielo en el centro se reduce con el tiempo; la sublimación del agua ocurre en la superficie del hielo, y el vapor de agua debe difundirse por los poros de las capas secas hacia la atmósfera de la cámara. En este modelo no se tiene en cuenta el flujo de calor conductivo que pasa a través de la capa congelada.

El flujo de vapor de agua que sale del frente de sublimación es desde la transferencia de masa a través de la capa seca o entre la superficie y el ambiente de la cámara. (Orrego, 2003)

### Ecuación 8. Sublimación

$$G(t) = -(1/A) dM/dt$$

Donde:

G = Flujo de vapor de agua.

M = Masa de la muestra.

A = Área de sublimación.

Si se llama  $P_c$  a la densidad de la capa congelada (densidad inicial),  $P_s$  a la densidad de la capa seca (densidad final),  $L$  a el espesor de la placa (si se calienta por ambos lados  $L$  es el semiespesor), y  $Z$  a la distancia entre el borde de la placa y el frente de sublimación, tenemos:

$$M(t) = AZP_s + A(L-Z)P_c$$

$$dM/dt = A(P_s - P_c) dZ/dt$$

**Ecuación 9. Sublimación**

$$G(t) = (P_c - P_s) dZ/dt$$

Considerando ahora la transferencia de masa a través de la capa seca.  $K_p$  es la permeabilidad del vapor de agua en la zona seca,  $P_s$  la presión del vapor de agua en la superficie de sublimación,  $P_o$  la presión de vapor del agua en la superficie exterior de la muestra  $k_g$  el coeficiente externo de transferencia de masa y  $P_A$  la presión en el ambiente de la cámara.

**Ecuación 10. Sublimación**

$$G(t) = [K_p/Z](P_s - P_o) = K_s(P_o - P_A)$$

$$\text{Con } K_p = KM_w/RT$$

Donde:

$M_w$  = Peso molecular del agua

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura media de la capa seca

Igualando las ecuaciones 7 y 8, e integrando se tiene el tiempo de liofilización.

**Ecuación 11. Sublimación**

$$T = (P_c P_s)L^2 / 2K_p (P_s - P_o)$$

En general la conductividad térmica y la permeabilidad varían en sentido inverso. En un producto compacto del tipo de una pasta, la conductividad térmica es elevada, pero la estructura del producto hará que la difusión del vapor sea difícil. Por lo contrario, en el caso de un producto poroso o granular, la permeabilidad a la difusión de vapor será excelente, pero la conductividad térmica será muy baja. (Machado & Vélez, 2008)

Si por el contrario se trata de un producto permeable pero térmicamente aislante, la capa seca ejerce el papel de plantilla térmica de modo que el gradiente de temperatura será elevado, con el consiguiente riesgo de quebradura del producto o superficie. (Machado & Vélez, 2008)

Se debe también tener en cuenta que la permeabilidad a la difusión de vapor aumenta con la porosidad, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de sublimación. Esta es la razón por la cual la lenta velocidad de congelación del producto provoca rápida velocidad de secado, ya que los cristales formados son voluminosos y se transforman en poros después de la sublimación. Si el producto de partida es líquido, los cristales formados durante la congelación son más pequeños cuando mayor es el extracto seco inicial. Por lo tanto, la velocidad de liofilización disminuye cuando aumenta el extracto seco inicial del producto. (Machado & Vélez, 2008)

## 5 REHIDRATACIÓN

Los productos liofilizados pueden ser reconstituidos a su forma y estructura original por la adición de líquidos. <sup>(Orrego, 2003)</sup>

Los alimentos deshidratados, deben en la medida de lo posible, rehidratarse lo más rápido posible y mostrar las mismas características estructurales y químicas del alimento fresco, como también sus propiedades nutricionales y sensoriales.

En cuanto a la transferencia de materia ocurrida durante la rehidratación, Figura 13, se puede mencionar que el agua (o solución hidratante) es absorbida más rápidamente al inicio del proceso y luego disminuye gradualmente hasta que el contenido de humedad alcanza un equilibrio, es decir, que todos los espacios inter o intracelulares queden saturados con agua o con solución hidratante. De esta manera la absorción de agua por parte de los tejidos del alimento deshidratado aumenta sucesivamente el volumen del mismo, junto con una salida de los sólidos desde el interior de estos tejidos. <sup>(Marin et al, 2006)</sup>

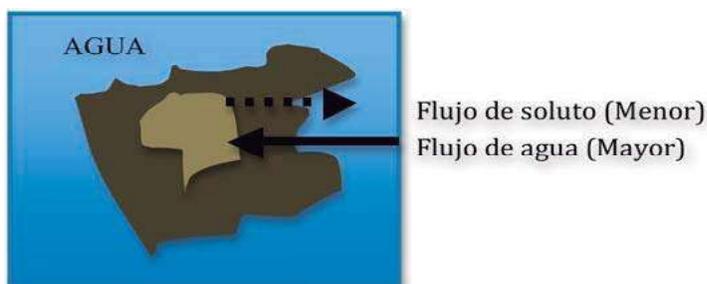


FIG13: TRANSFERENCIA DE MATERIA DURANTE LA REHIDRATACIÓN.

Es común utilizar índices numéricos para observar este efecto; entre estos indicadores destacan la capacidad de rehidratación mostrada en la ecuación 9 y la capacidad de retención de agua en la ecuación 10; que tienen que ver con la estructura, el tejido y la capacidad de mantener el agua absorbida por el alimento. Estos índices pueden disminuir o aumentar, ya sea por una desnaturalización y/o agregación de proteínas bajo el efecto calor, concentración de sales, desorción de agua, destrucción de pectinas y membranas celulares. <sup>(Marin et al, 2006)</sup>

### Ecuación 9. Rehidratación

$$CR = \frac{\text{contenido de agua absorbida}}{\text{masa de la muestra deshidratada}}$$

### Ecuación 10. Retención de agua

$$CRA = \frac{\text{capacidad de retención de agua}}{\text{materia seca de la muestra deshidratada}}$$

## 5.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA REHIDRATACIÓN

Existen varios factores que influyen en los mecanismos de transferencia de materia ocurridos durante el fenómeno de rehidratación de los alimentos deshidratados.

Los principales son: <sup>(Marin et al, 2006)</sup>

- **Pre-tratamiento:** Todo tratamiento previo al secado tiene cierta influencia sobre el producto deshidratado en el proceso posterior de rehidratación. Estos pre-tratamientos incluyen tratamientos químicos con compuestos inorgánicos (dióxido de azufre, cloruro de calcio, metabisulfito de potasio, cloruro de sodio, bicarbonato de sodio); orgánicos (sacarosa, glicerol, dextranos, almidón); o no químicos (osmosis, escaldado, congelado, altas presiones).
- **Método de Secado:** Los diferentes tipos o sistemas de secado son la principal causa que pudiese afectar la rehidratación del producto deshidratado. También se pueden hacer combinaciones de los sistemas de secado, por ejemplo aire caliente con microondas, irradiación previa o al mismo tiempo; igualmente se debe considerar el tipo de secado que menor daño provoque a la estructura del producto, y sobre sus propiedades sensoriales y nutricionales. Por ejemplo, la combinación de deshidratación osmótica y aire caliente mantiene de mejor manera el color superficial del pimiento que el secado solo por aire caliente. Alimentos con alto contenido de almidón (papas) secados con microondas retienen dos veces más vitamina C que por secado por convección.
- **Temperatura y Velocidad de Secado:** Se ha observado que altas temperatura de secado implican un menor tiempo de rehidratación, pero los índices de calidad del producto final presentan cambios muy variables con respecto al producto fresco, como son la textura y el color, dejando ver que la temperatura de secado es uno de los principales factores que influyen sobre la calidad del producto rehidratado. El aumento de la velocidad de secado provoca un menor tiempo de secado, pero también presenta la misma tendencia que la temperatura de secado, un mayor daño celular. <sup>(Alves et al, 2004)</sup>
- **Almacenamiento:** Durante el almacenamiento se va perdiendo calidad de los productos deshidratados (color, aroma, textura), además aparecen reacciones de oscurecimiento no enzimático. Estos daños se hacen más severos a medida que se aumenta la temperatura de almacenaje, ya que a mayor temperatura mayores son los cambios composicionales y estructurales de los polisacáridos de la pared celular y menor la capacidad de absorción de agua, reflejándose esto último en la rehidratación.

### 5.1.1 CONDICIONES DE REHIDRATACIÓN

*Líquido de rehidratación.* Los alimentos deshidratados generalmente se rehidratan con agua, pero en algunos procesos se utilizan medios de rehidratación tales como leche, yogur, disoluciones azucaradas o salinas, entre otros, siempre con el fin de mejorar las características finales del producto rehidratado, como son la textura, retención de color y aroma, aumento de la viscosidad, disminución de la actividad de agua ( $a_w$ ), reducción de tiempos de proceso, entre otros. La velocidad de rehidratación es mayor en un medio como el agua, en cambio es

menor por ejemplo en soluciones azucaradas, leche o yogurt, debido a la elevada viscosidad que presentan éstas, sin embargo, estas últimas pueden transportar sólidos de importancia nutritiva al producto como vitaminas, proteínas, minerales, entre otros. <sup>(Acosta 2009)</sup>

*La temperatura de la solución de rehidratación.* Un alimento deshidratado a una temperatura constante, y luego rehidratado a diferentes temperaturas en un medio rehidratante, aumenta su contenido de humedad de equilibrio cuanto mayor sea la temperatura de rehidratación, debido al gradiente de calor entre el interior del alimento y el líquido de inmersión, además la alta presión que se ejerce sobre los gases que pudiesen estar atrapados entre los espacios intercelulares, permite que se mueven por difusión o capilaridad, tomando ese lugar el líquido rehidratante. <sup>(Alves et al, 2004)</sup>

*Agitación durante la rehidratación.* La generación de turbulencia en el medio de rehidratación logra una mayor homogenización, aumentado la entropía del sistema y la facilidad del intercambio de materia (agua y solutos), siempre teniendo en cuenta la velocidad de agitación. <sup>(Acosta 2009)</sup>

*Características del producto.* Antes de aplicar rehidratación a alimentos deshidratados, se deben conocer las características del alimento en su estado fresco y deshidratado, ya que las propiedades físico-químicas, mecánicas (micro estructurales), sensoriales y nutricionales, cambian considerablemente de un producto fresco a deshidratado, de tal manera que estos factores determinan el comportamiento de los alimentos en el proceso de rehidratación. <sup>(Vega, 2003)</sup>

### **5.1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA REHIDRATACIÓN**

Estos varios factores que afectan la rehidratación, tales como la porosidad, los capilares y cavidades en la superficie, temperatura, burbujas de aire, estado amorfo-cristalina, sólidos solubles, y el pH de la solución rehidratante.

La porosidad, capilares y cavidades cerca de la superficie mejoran el proceso de rehidratación; mientras que la presencia de burbujas de aire atrapadas son un gran obstáculo para la invasión del fluido. Cuando las cavidades se ocuparon con aire, el agua penetra en el material a través de su fase sólida. En general, la temperatura aumenta considerablemente la solución de rehidratación en las primeras etapas. Hay una resistencia de las estructuras cristalinas que causa el desarrollo de inflamación en el material, mientras que las regiones amorfas hidratan rápidamente. La presencia de aniones en el agua afecta el aumento de volumen durante la absorción de agua <sup>(Acosta 2009)</sup>

La textura de los productos secos es influida por su contenido de humedad, composición, pH, y la madurez del producto. Los cambios químicos asociados con los cambios de textura en frutas y verduras son la cristalización de la celulosa, la degradación de la pectina, y gelatinización del almidón, lo cual afecta el proceso de rehidratación.

## 6 EQUIPO

El secado de alimentos por liofilización tiene dos características principales: La ausencia de aire y la temperatura baja previene el deterioro debido a la oxidación química del producto.

Los productos que se descomponen o que padecen cambios en su estructura, texturas, apariencia o sabor como consecuencia de las altas temperaturas en el secado convencional, pueden ser secados bajo vacío y bajas temperaturas y con ello un mínimo daño en el alimento. (Orrego, 2003)

La mayoría de las empresas usan la calefacción radiante de placas de metal hueco (estantes) climatizada con agua caliente. El no tener contacto directo con la superficie de calentamiento proporciona un calentamiento más uniforme del producto, en comparación con las bandejas de contacto directo en placas.

Las bandeja casi siempre tienen irregularidades, lo que hace uniforme el contacto directo: así, la temperatura del cristal de exposición debe limitarse a evitar la fusión o que se quemé; muchos liofilizadores de lotes utilizan carritos para insertar y retirar las bandejas del producto desde el gabinete. Esto reduce al mínimo la manipulación del producto y el trabajo de limpieza de equipos. Según este modelo, el producto está colocado dentro de bandejas perforadas, que permiten que el calor se transmita al producto y el vapor formado salga libremente. La temperatura de los platos calefactores es alta (alrededor de 120 °C). A medida que se va produciendo la sublimación del hielo desde ambos lados de la bandeja, la superficie de separación entre producto seco y producto congelado se mueve hacia el centro del producto, dejando canales libres de hielo, a través de los cuales circula el vapor de agua formado en el frente de sublimación, causando una caída de presión entre el interior y exterior de la parte seca del producto. El calor transmitido por radiación desde el plato calefactor, es absorbido por el producto seco y se transmite a través de él hasta el producto congelado.

A medida que la liofilización progresa, las capas secas del producto van aumentando de espesor, incrementándose las resistencias a la transferencia de calor y a la circulación de vapor, reduciéndose por lo tanto la velocidad de sublimación del hielo. Este proceso debe conducirse a una temperatura inferior a  $T_g'$ .

Los liofilizadores consisten básicamente con:

- Cámara de vacío
- Condensador
- Sistema de vacío
- Eyector de vapor
- Bomba mecánica

### 6.1 CÁMARA DE VACÍO

La cámara de vacío proporciona un entorno limpio y a veces estéril para el proceso; proporciona las temperaturas y presiones necesarias para congelar y secar el producto.

Cuenta con una puerta con visor que se puede cerrar herméticamente. Esta permite ver al producto durante el proceso de liofilizado; cuenta con soportes para acomodar las bandejas con el producto; sistemas de calefacción e instrumentos para medir la presión total del sistema. Las unidades automatizadas permiten controlar y variar las condiciones del proceso, además de estar dotadas de sistemas de adquisición y procesamiento de datos. <sup>(Orrego, 2003)</sup>

## **6.2 CONDENSADOR**

La principal función de un condensador es eliminar los vapores condensables antes de que entre en los sistemas de vacío. El condensador puede estar dentro o fuera de la cámara de liofilización. En este segundo caso la conexión entre la cámara y el condensador debe tener un diámetro suficiente como para que no se introduzca una resistencia al flujo de vapor y se produzca una caída de presión. Estas unidades pueden equiparse con condensadores en paralelo, o con conexión individual a la cámara de liofilización, que permite la utilización de un condensador mientras el otro se está descongelando. <sup>(Orrego, 2003)</sup>

## **6.3 SISTEMA DE VACÍO**

Como el mecanismo limitante es la difusión del vapor a través de la masa del producto, para disminuir los riesgos de fusión del hielo y acelerar el secado, es conveniente hacer vacío en el liofilizador.

Se hace vacío desde una de las salidas del refrigerante, el que está conectado a un recipiente cerrado que contiene bórax o tetraborato de sodio, para reducir al máximo posible el contacto del vapor de agua con la bomba de vacío. <sup>(Machado et al, 2008)</sup>

Su función es proporcionar las presiones necesarias para las fases de secado primario y secundario. Los dos rasgos principales de un sistema de vacío que requieren consideración son la tubería de comunicación con el condensador y la naturaleza de la bomba de vacío. Esta puede ser por eyectores de vapor en múltiples etapas o por bombas mecánicas.

### **6.3.1 EYECTORES DE VAPOR EN MÚLTIPLES ETAPAS**

Para lograr las presiones que se utilizan en la liofilización se requieren 4 ó 5 eyectores en serie, con dos condensadores intermedios. Como fluido el motor utilizan vapor saturado de 7 – 12 bar, y se necesitan unos 30 kg vapor/h para evacuar 1 kg/h de vapor de agua de la cámara de liofilización, usando 3.000 lt/h de agua de refrigeración.

### **6.3.2 BOMBAS MECÁNICAS**

Hay bombas de paletas rotatorias con eje excéntrico en baño de aceite, generalmente de dos etapas. En el caso de utilizarse este tipo de bombas, se debe intercalar entre ésta y la cámara de liofilización, un condensador que permita la condensación del vapor de agua, transformándolo en hielo, ya que las bombas mecánicas tienen una capacidad de aspiración limitada, y el vapor de agua daña el aceite.

Las bombas de l6bulo o de gancho no necesitan aceite, ya que no hay rozamiento entre las partes m6viles. Tienen una capacidad de aspiraci6n mucho mayor pero el grado de vaci6 alcanzado es menor que con las bombas de paletas.

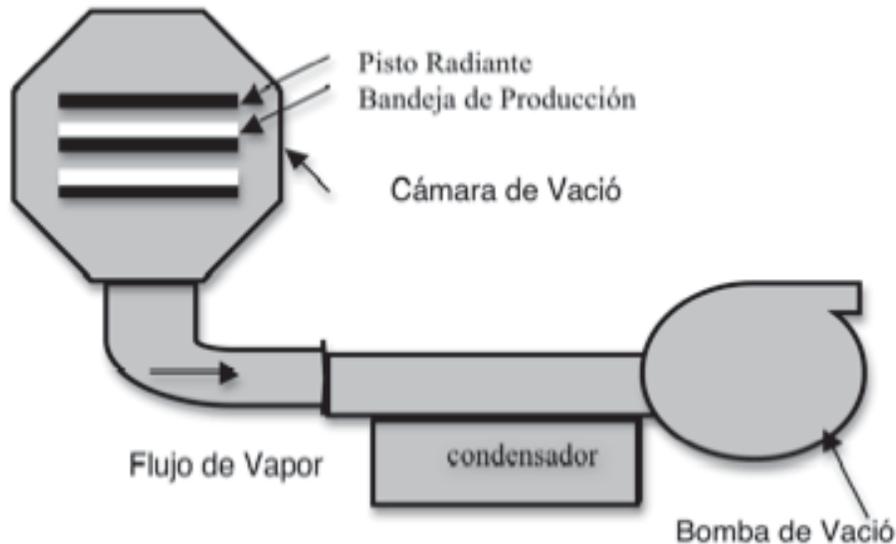


FIG14: SISTEMA B6SICO DE UN LIOFILIZADOR

## 6.4 FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO

Existen tres variables importantes para el dise1o en el proceso de liofilizaci6n:

- El nivel de vaci6 en el interior
- El flujo de energ6a radiante aplicado al producto
- La temperatura del condensador

Como ya se menciona, la variable mas importante del proceso es la presi6n puesto que su incremento aumenta la transferencia de calor a expensas de una mayor resistencia a la transferencia de masa. Hay limitaciones importantes en las temperaturas de la superficie y de la interfase del material. Los par6metros de operaci6n mencionados deben garantizar que ninguna de estas dos temperaturas supere los valores cr6ticos del material a secar durante el per6odo de liofilizaci6n. (Gulevich et al 2004)

En los sistemas de liofilizaci6n el material congelado es colocado en bandejas. Se produce el vaci6 dentro de la c6mara y es recogido en la superficie refrigerada llamada trampa de hielo o condensador.

A partir del diagrama de fases Figura 3, se observa que para sublimar el agua es necesario realizar el proceso a unas condiciones de presi6n y temperatura por debajo del punto triple del agua. Para el caso de los alimentos l6quidos congelados se exige adem6s que la temperatura del producto congelado no sobrepase la temperatura eut6ctica de la soluci6n, pues de otro

modo el producto se fundiría y arruinaría. Durante el proceso de liofilización, la temperatura del material es supervisado por los termopares. Fijadas estas condiciones iniciales, para extraer el agua del sistema, se suministra el calor latente de sublimación del hielo por algún medio (conducción, radiación o microondas), creando un gradiente de presión de vapor de agua bajo cuyo impulso se extrae el agua del sistema. Siendo la radiación la más importante cuando hay vacío en la cámara. El calor por radiación se transfiere desde la placa calefactora superior, cuando la hay; el de convección desde la placa inferior, a través de una película de aire muy delgada que se forma entre el recipiente de la muestra y la placa, o desde el fondo de la bandeja y la pared de los recipiente; y el de conducción, a través de la capa seca del material hasta la interfase sólida. Si el proceso de secado se hace a bajas presiones, se hace más eficientemente el proceso difusivo. <sup>(Madrigal et al 2006)</sup>

Para los liofilizadores por contacto directo, en los que el alimento sobre las placas calefactoras, el proceso de secado es mucho más lento debido a que el calor se transmite por conducción y por una sola cara del alimento, además que este contacto es desigual generando una resistencia adicional a la transferencia de calor. <sup>(Mayer 2006)</sup>

Para la condensación del vapor, se emplean serpentines refrigerados, los cuales tienen generalmente un sistema automático de descongelación para evitar que se disminuya su capacidad de condensación por la acumulación de hielo en su superficie. El mayor gasto energético del sistema se emplea en la refrigeración del condensador, razón por la cual el rendimiento de un liofilizador depende principalmente de la eficiencia del condensador. Los vapores no condensables se eliminan con bombas de vacío. La eficacia del liofilizador se define entonces como la razón entre la temperatura de sublimación y la temperatura del refrigerante en el condensador. <sup>(Mayer 2006)</sup>

En cuanto a procesos de congelación, se ha celebrado por muchos autores que la integridad estructural del tejido vegetal congelado es mejor conservados utilizando las altas tasas de congelación. Sin embargo, las tasas de ultra congelación puede causar daños irreversibles en los tejidos debido a la congelación de grietas. Recientemente, se ha puesto de manifiesto que la presión alta tiene un potencial en el ámbito de la congelación de los alimentos debido a la congelación de alta presión de desplazamiento (HPSF) permite lograr una nucleación uniforme y rápida, lo que resulta en una matriz homogénea de numerosos pequeños cristales de hielo. La aplicación de HPSF ha permitido reducir al mínimo los cambios micro-estructurales en las zanahorias, el queso de soya, berenjenas, mango y durazno. <sup>(Marques & Freire, 2009)</sup>

## 6.5 TIPOS DE EQUIPOS

Los equipos se pueden dividir entre escala laboratorio, piloto e industrial. En el mercado se encuentran muchos fabricantes en este proyecto mencionaremos algunos.

### 6.5.1 ESCALA LABORATORIO

Estos son muy pequeños, generalmente su capacidad no supera los 2 kg de producto congelado, y se usan generalmente para la liofilización de pequeñas cantidades de productos farmacéuticos contenidos en frascos de vidrio, como se ve en la Figura 15



FIGURA 15. LIOFILIZADOR DE BANCADA SÉRIE LV200. TERRONI (INTERNET 4)

### 6.5.2 ESCALA PLANTA PILOTO

Estos son equipos compactos y los equipos de refrigeración, calefacción y vacío están contenidos dentro del mismo equipo. Manejan entre 2 y 20 kg de producto congelado por cada ciclo.

Éstos consisten en una cámara cilíndrica de 0.4 m de diámetro por 0.6 m de largo, colocada horizontalmente sobre un gabinete que se puede mover sobre ruedas. Generalmente en la puerta se incorpora un visor. Los sistemas de calentamiento y enfriamiento se encuentran dentro de la cámara. El sistema calefactor consiste en un banco de 5 calefactores radiantes calentados eléctricamente, de 0.55 m de largo y 0.25 m de ancho. Los calefactores se posicionan en la parte central de la cámara. Tiene 4 bandejas metálicas para contener el producto y separadas de los calefactores a unos 0.06 m.

El sistema de condensación consiste en un tubo de 9 m de largo y 18 mm de diámetro, que se coloca en zigzag a lo largo de la cámara, y con la superficie más cercana a la cámara a una distancia de 12 mm de la pared interior. Con el fin de reducir el intercambio de calor entre los calefactores y el condensador, se coloca un escudo térmico de tal manera que el vapor de agua pueda pasar libremente. En el gabinete, debajo de la cámara, están la bomba de vacío y el compresor para refrigeración. La bomba de vacío tiene un desplazamiento de 8.5 m<sup>3</sup>/h y se llega a una presión final de 25 Pa. El compresor de refrigeración tiene capacidad suficiente para reducir la temperatura del condensador hasta - 40 °C a plena carga. La temperatura de

los calefactores se controlan electrónicamente, y la presión se mide usualmente mediante un manómetro. Ver Figuras 16, 17, 18 <sup>(Internet 4)</sup>



FIG 16: SÉRIE LH. TERRONY

Equipamiento de recipientes montados en la periferia de la cámara de secado, con el sistema de refrigeración y bomba de vacío, instalado dentro del gabinete. Opcionalmente permiten los productos a ser congelados dentro de la cámara de secado.



FIG 17: LIOFILIZADOR SÉRIE LH. TERRONY



FIG 18 A: SÉRIE LI. TERRONY

Equipos para el procesamiento de materiales a granel en contenedores o alícuotas - cámara de secado por completo en acero inoxidable con pulido espejo de la salud y todas las conexiones de vacío, refrigeración, electricidad, aislamiento, y las válvulas necesarias. El sistema de refrigeración y bombas de alto vacío se montan en el chasis instalado.



FIG 18 B: LYOBETA (INTERNET 3)

### 6.5.3 ESCALA INDUSTRIAL

Los más usados son los discontinuos de bandejas, que pueden operar en paralelo para hacer continua la operación. Existen también, para grandes producciones, liofilizadores de túnel y liofilizadores spray.

## A. LIOFILIZADORES DE BANDEJA

Pueden ser de dos tipos, dependiendo del tipo de condensador utilizado. En uno, los platos condensadores están a lo largo de la cámara, y en el otro, el condensador está en una cámara separada, unida a la primera mediante un tubo de gran diámetro.

La mayoría son de 1 – 2 toneladas de capacidad y tienen bandejas de aluminio tratadas con un revestimiento que se combina químicamente con el aluminio. Las medidas son de 1,2 por 0,9 metros. Las bandejas se sostienen en guías soportadas sobre los calefactores, a una distancia de 35 mm. El conjunto bandeja – calefactor es móvil, con acoples a través de los cuales se bombea glicol a los calefactores. La temperatura de los calefactores sube hasta 120 °C al comienzo y cae hasta unos 40 °C, durante las primeras 5 horas de un total de 8 h que dura el proceso. El condensador opera a – 40°C, y la presión del sistema es menor a 27 Pa. <sup>(Internet 4)</sup>

Estos liofilizadores se automatizan para el congelamiento del producto, llenado de las bandejas, carga, descarga, y lavado de las mismas.

Es deseable que la operación se realice con varias cámaras, de manera de poder producir simultáneamente varios productos y permitir la utilización de un sistema central de calefacción, refrigeración y de vacío. Esto incrementa la flexibilidad de operación de la planta y reduce costos, ya que se eliminan tiempos muertos.



FIG 19: LA SERIE LG

Liofilizador diseñado para el procesamiento industrial de alimentos, en el que se transfieren desde la unidad de congelación (congelación o frío) en el equipo a través de carros (tren suspendido).

Las plataformas son de aluminio Figura 18 anodizado con anti-oxidación, el material que tiene una alta eficiencia en la radiación de calor. **Sistema de enfriamiento:** Compresor de tornillo con la temperatura de trabajo entre -30 ° y -45 ° C. Bomba de freón o amoníaco (discreción del cliente) para regular el flujo en las primeras etapas y productos intermedios en el proceso de sublimación.



FIG 20: LA CÁMARA, ESTANTES, CONTROL DE VACÍO.

Puede ser cilíndrica o cuadrada, donde se colocan los bastidores cuyos bordes son redondeados para facilitar la limpieza, como el estándar GMP. Está diseñado para aplicaciones de alto vacío y alta presión durante la esterilización de vapor. Figura 20, Cada estante tiene bordes redondeados planteadas para asegurar la posición correcta de los productos en las bandejas y proporcionar estabilidad de ampollas y viales. El sistema de congelación y calentamiento de los estantes se ve afectada por la circulación forzada de fluido térmico a través de la separación interna entre ellos. El fluido térmico es el aceite de silicona para aplicaciones en baja y alta temperatura. El liofilizado permiten la esterilización son adecuados para los productos que necesitan este tipo de atención, ya que pueden prevenir el riesgo de contaminación. La cámara de liofilización y el condensador de hielo se han diseñado para la esterilización por vapor limpio, o incluso más a 134 ° C y 0.2 Mp. <sup>(Internet 4)</sup>

## 7 PRODUCTOS MEXICANOS

México posee una enorme variedad en frutos y hortalizas tropicales y subtropicales, las cuales tienen diferentes atractivos que son apreciados por el mercado internacional donde adquieren un valor económico alto comparado con los precios de comercialización nacional.

En los últimos años ha crecido el interés por el consumo de productos que además de un buen sabor presente un beneficio para la salud, que sean naturales y que sean fáciles de utilizar.

Las frutas son ricas en antioxidantes que ayudan a reducir la incidencia de enfermedades degenerativas tales como la aceleración del envejecimiento, cáncer, artritis, arteriosclerosis, enfermedades del corazón, inflamación, disfunción cerebral, etc. Los antioxidantes más abundantes en las frutas son los polifenoles y las vitaminas C, A, B y E.

La mayoría de las frutas y hortalizas son muy susceptibles a reacciones químicas, enzimáticas y/o microbiológicas debido al alto contenido de agua.

La producción nacional aumenta considerablemente durante la temporada lo que hace bajar el costo interno, haciendo menos competitivo el sector; además de agregar los gastos de transportación a los centros de acopio, el trato pos cosecha y los problemas por reglamentos

sanitarios, que producen grandes pérdidas económicas para el país. Por otro lado, la exportación de frutas frescas tiene un alto costo de transporte debido al alto contenido de agua.

Entre los productos más demandados para exportación son el tomate, chile pimiento, fresa, pepino, calabacita, cebolla, sandía, aguacate, zarzamora, melón, papaya, entre otros. México ocupa el primer lugar en exportación de papaya a nivel mundial, con ventas anuales superiores a los 78 millones de dólares en el 2009; en cuanto al aguacate México produce aproximadamente 1,170,518 toneladas anuales. <sup>(SAGARPA 2010)</sup>

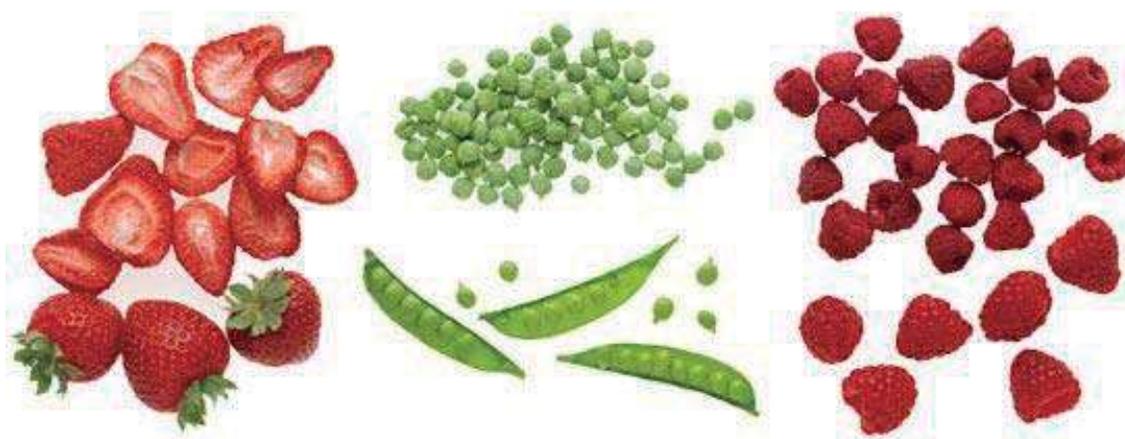


FIG 21: PRODUCTOS LIOFILIZADOS

A lo largo del tiempo se han empleado diferentes técnicas de secado para reducir el contenido de agua en diferentes productos y así lograr prolongar su vida útil, las técnicas de deshidratación son muy variadas, y las propiedades de calidad de los productos deshidratados dependen fundamentalmente de los métodos de secado utilizados. Los polvos de frutas obtenidos por liofilización, aspersion y vacío, presentan muy buenas características de calidad, pero los productos obtenidos muestran diferencias entre ellos.

De acuerdo con el Programa de Seguridad Alimentaria (PEA), la pérdida de alimentos es en promedio 61%, que van de la plantación hasta el consumidor, la pérdida del 20% en la siembra y la cosecha, el 8% en el transporte, el 15% en el procesamiento industrial, el 1% comercialización y 17% en las cadenas de consumo y un restaurante. Por ejemplo, el aguacate requiere como máximo de 10 días, a partir de la fecha de la cosecha, para alcanzar su plena madurez cuando se mantienen en temperatura ambiente debe ser utilizado en ese período de tiempo para evitar residuos. <sup>(Ochoa 2009)</sup>

## 7.1 CALIDAD EN EL SECADO

Hay varios cambios que tienen lugar en los parámetros de calidad durante el secado y almacenamiento. La magnitud de los cambios dependen de la diligencia en la preparación del material antes de la deshidratación y el proceso utilizado.

Los principales parámetros de calidad relacionados con los alimentos secos son el aspecto del color, visual, la forma del producto, el sabor, la carga microbiana, la retención de nutrientes, la densidad de porosidad a granel, la textura, propiedades de rehidratación, la actividad de agua, libre de plagas, insectos y otros contaminantes, conservantes y la libertad de manchas y malos olores <sup>(Osorio, 2008)</sup>

Estos parámetros de calidad pueden ser integrados en 4 grupos principales: Física, Química, microbiana y nutricional.

En los productos cárnicos los cambios, como la agregación y desnaturalización de las proteínas y la pérdida de la capacidad de retención de agua conduce a endurecimiento del tejido muscular. <sup>(Sagar & Suresh, 2010)</sup>

El método de secado y las condiciones del proceso también influye en la textura de los productos secos. Hay estudios de calidad en manzana, plátano, papa y zanahoria con diferentes métodos de secado, tales como convección, microondas, liofilización y osmosis. Se encontró que los materiales secos por medio de convección o microondas causan un dorado extenso en frutas y verduras; mientras que la liofilización parecía conservar los cambios de color, dando como resultado un producto con características de color mejorada. <sup>(Osorio, 2008)</sup>

### 7.1.1 CALIDAD FISICA

Los cambios físicos, tales como la estructura, firmeza, colapso, formación de poros, grietas, rehidratación, apelmazamiento y viscosidad pueden influir en la calidad de los productos finales. El aire caliente de secado por lo general destruye la estructura celular y por lo tanto requiere más tiempo para la deshidratación. <sup>(Osorio, 2008)</sup>

Por otro lado, el estado sólido del agua durante la liofilización protege la estructura principal y la forma de los productos y manteniendo las células casi intactas, y disminuyendo la velocidad de secado.

### 7.1.2 CALIDAD QUÍMICA

La oxidación lipídica, la pérdida de color y cambio de sabor en los alimentos puede producirse durante el secado y almacenamiento. Estas reacciones se pueden clasificar como enzimáticas y no enzimáticas. El oscurecimiento enzimático de los alimentos es indeseable porque se desarrolla color no deseado. La aplicación de calor, el dióxido de azufre o los sulfitos y ácidos pueden ayudar a controlar este problema. Ácidos como el cítrico, málico, fosfórico y ácido ascórbico también se emplean para bajar el pH reduciendo así la tasa de oscurecimiento enzimático. <sup>(Salamanca et al, 2009)</sup>

La principal desventaja del uso de estos tratamientos para los productos alimenticios es su efecto adverso en la estabilidad de la vitamina B o tiamina.

Hay tres tipos principales de reacción no enzimática: La reacción de Maillard, caramelización y la oxidación del ácido ascórbico. Los factores que pueden influir en el pardeamiento no enzimático son la actividad de agua, temperatura, pH y la composición química de los alimentos. (Osorio, 2008)

Los alimentos grasos son propensos a desarrollar rancidez en alimentos con bajo contenido de humedad. La oxidación lipídica es responsable de la rancidez, el desarrollo de olores desagradables, y la pérdida de vitaminas liposolubles y pigmentos en muchos alimentos, especialmente en los alimentos deshidratados. Los factores que influyen en la velocidad de oxidación incluyen contenido de humedad, el tipo de sustrato (ácido graso), la extensión de la reacción, el contenido de oxígeno, la temperatura, la presencia de metales o los antioxidantes naturales, la actividad enzimática, la luz ultravioleta, el contenido de proteína y el contenido de aminoácidos libres. El contenido de humedad desempeña un papel importante en la tasa de oxidación. (Salamanca et al, 2009)

### **7.1.3 CALIDAD MICROBIOLÓGICA**

Los productos secos se consideran seguros en lo que respecta a las amenazas microbianas. Por lo general, no se produce un crecimiento microbiano por debajo de una  $a_w$  de 0.62 (Rodiles 2009)

La reducción de la actividad de agua inhibe el crecimiento microbiano, pero no da como resultado un producto estéril. El calor del proceso de secado reduce el recuento microbiano total, pero la supervivencia de ciertos microorganismos puede dar lugar a problemas en el producto rehidratado. El tipo de microflora presentes en los productos desecados depende de las características de los productos, tales como el pH, la composición, tratamientos previos, los tipos de microflora endógeno y contaminados y el método de secado. Los productos secos deben almacenarse en condiciones adecuadas para protegerse de la infección por el polvo, insectos y roedores (Osorio, 2008)

### **7.1.4 CALIDAD NUTRICIONAL**

Las frutas, vegetales y sus productos en la forma seca son una buena fuente de energía, minerales y vitaminas. Sin embargo, durante el proceso de deshidratación, hay cambios en la calidad nutricional. Las vitaminas como A, C y tiamina son sensibles al calor y sensible a la degradación oxidativa. El escaldado e inmersión en soluciones de sulfitos reducen la pérdida de vitaminas durante el secado. La retención de la vitamina C en productos liofilizados es significativamente más alto que el de los productos de horno y secados al sol. (Ortega, 2003)

Dentro de los principales productos de exportación en México están el aguacate y la papaya productos elegidos para este proyecto por su alza en la demanda de consumo en México y otros países.

## 7.2 AGUACATE

El aguacate es una fruta cuya pulpa se altera con facilidad en cuanto es expuesta al oxígeno del aire. Sin embargo, si se elimina una fracción importante del agua que contiene, es posible que su estabilidad mejore; esto se puede conseguir, por deshidratación. (Gandolfo 2008)

La importancia del aguacate en el mercado internacional ha crecido sostenidamente, dejando de ser una fruta exótica para incorporarse en la dieta de muchos países. Esta tendencia se ha reforzado por la importancia mundial creciente en el consumo de productos naturales. El aguacate tiene un gran mercado para su consumo en fresco, además de su utilización en la industria del aceite, cosméticos, jabones, shampoo y de sus procesados, tales como guacamole, congelados y pasta. (Hernández, 2010)

El alto valor nutritivo del aguacate, así como sus propiedades dietéticas lo convierten en uno de los frutos más atractivo para los consumidores en todo el mundo, lo que incide en una sobre demanda mundial y en un incremento de la superficie destinada a su cultivo. (Ochoa, 2009)

### 7.2.1 GENERALIDADES

El aguacate (*Persea americana*) de la familia Lauráceas es originario de México y Centro América, y luego se difundió hasta las Antillas. Se estima que actualmente existen más de 400 variedades, sin embargo, por razones de productividad y otras del mercado que van desde su vida de anaquel hasta su contenido graso, la explotación comercial se limita a un número muy reducido de estas. (Forero et al, 2007)

Los nombres de “aguacatero” o “aguacate” con los cuales se designan el árbol y el fruto del aguacate en muchos países iberoamericanos derivan del náhuatl *auacaquauitl* y *acuacatl*, respectivamente (Montoya & Ceballos, 2009)

El árbol, con tronco con sección circular, llega a medir hasta 20 m, su copa de ramas ascendentes es cónica y densa. Las hojas son de forma ovalada, lanceolada o elíptica, de dimensiones entre 5 a 30 cm de largo y 4 cm de ancho, lisa y cerosas, de color verde brillante. Los frutos son bayas piriformes de unos 12 x 9 a 15 x 10 cm, con el exocarpio verde oscuro con numerosas escamas morenas, mesocarpio muy carnoso y oleoso, de color amarillo claro al interior y verde hacia el exterior conteniendo una semilla ovoide de 5 a 6 centímetros de largo. La porción amarilla del mesocarpio debe su color a los pigmentos  $\beta$ -caroteno, criptoxantina, luteína crisantemaxantina e isoluteína. El aguacate es un fruto climatérico, que durante su estadio de maduración manifiesta una respiración acelerada después de haber alcanzado su estado sazón; no madura en el árbol (como otras frutas climatéricas), alcanzando su madurez a los 13 días en promedio después de haber sido cortadas. (Gandolfo 2008)

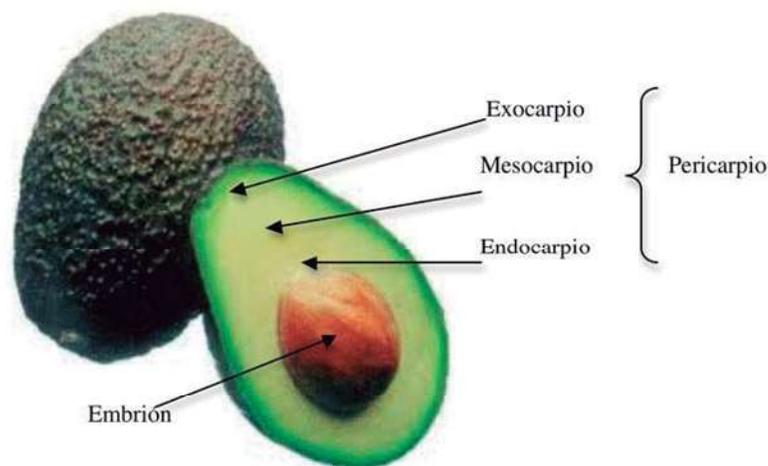


FIG 22 AGUACATE HASS

## 7.2.2 ANÁLISIS PROXIMAL

La porción comestible del aguacate está constituida principalmente por grasas, proteínas, carbohidratos y minerales, en concentraciones que varían dependiendo de la raza, variedad, localización y del estado fisiológico del fruto. <sup>(Ortega, 2003)</sup>

La importancia alimenticia del aguacate se debe a que posee alto contenido de proteínas y un alto contenido de lípidos, en donde los ácidos grasos predominantes son el oleico, linoleico y palmítico. La relación de ácidos grasos insaturados a saturados es alta (entre 6 y 8) por lo que comparado con otros frutos es de fácil digestión y rápida asimilación <sup>(Hernández, 2010)</sup>.

En su valor nutritivo se considera su alto contenido en vitaminas tales como la tiamina, riboflavina, niacina, piridoxina y ácido pantoténico así como la presencia de minerales de interés nutricional como el fósforo, hierro y potasio. <sup>(Ortega, 2003)</sup>

El 95% de la producción del país se consume como fruto fresco o en forma de guacamole (mezcla de aguacate, chile, tomate, ajo y sal). Este fruto también se utiliza en la preparación de pastas para la elaboración de helados, preparación de purés congelados y en la extracción de sustancias activas de la pulpa y de la semilla útiles para la industria farmacéutica y de cosméticos, (cremas, jabones, filtros solares y lociones). En México se le ha dado mayor importancia a las variedades *Hass* y *Fuerte* <sup>(FIRA,1977)</sup>

**Tabla 2.** Análisis Proximal en Frutos de Aguacate.

Porcentajes %	Colín V-33	Fuerte	Hass
Humedad	68.80	63.80	67.40
Carbohidratos	5.20	4.00	5.42
Fibra cruda	8.70	8.10	7.2
Proteínas	3.04	2.10	2.85
Grasas	12.20	19.30	15.10
Cenizas	2.06	2.70	2.03

Pulpa	78.70	78.30	79.20
-------	-------	-------	-------

*Aguacate Fuerte*. Esta variedad que se cosecha desde finales del otoño hasta finales de la primavera, tiene forma de pera, semilla mediana, fácil de pelar y sabor suave, con piel suave y delgada, de pulpa cremosa, verde pálido. La piel se mantiene verde y la fruta cede a suave presión cuando esta madura. (Ortega, 2003)

*Aguacate Hass*. Esta variedad que esta disponible todo el año, se distingue porque su piel se vuelve de verde al verde purpurino cuando madura, el Hass es la variedad líder de los aguacates de California y tiene una excelente vida de conservación en los anaqueles, la fruta tiene una forma oval, semilla de pequeña a mediana, fácil de pelar y gran sabor cremoso, con un tamaño de 5 a 12 onzas de piel gruesa pero plagable, la piel se oscurece a medida que se madura y la fruta cede a una suave presión cuando está madura. Es originario de México (Ortega, 2003)

### 7.2.3 SALUD

Sus estudios han demostrado que el aguacate es una fuente excelente de Vitamina E ya que contiene 1340 mg, que junto con el glutatión (27.7 mg/ 100 g) funciona como antioxidantes disminuyendo la formación de radicales libres. También ha encontrado que el aguacate es un fruto con alto contenido en Luteína (284 µg), la cual es un carotenoide que ayuda a proteger los daños del ojo tales como el desarrollo de cataratas. Contiene ácidos grasos moninsaturados los cuales ayudan a disminuir el colesterol total, LDL y triglicéridos en la sangre. (Comejo, 2010)

### 7.2.4 PRODUCCIÓN

En México el aguacate es uno de los principales cultivos perennes, ocupando el octavo lugar en cuanto al volumen de producción. Esta fruta tiene más de 400 variedades, sin embargo, la variedad *Hass* es la más consumida en el ámbito mundial y es la que más se produce en nuestro país y también en todo el mundo. En México se producen aproximadamente 1,170,518 toneladas anuales, aportando el 34% de volumen total del mercado internacional. (SAGARPA. 2010)

**Michoacán** es el principal productor a nivel nacional, en 2008 participó con el 87.8%, lo que equivale a un total de 985.8 miles de toneladas. Ésta registró un decremento del -2.0% respecto a la producción de 2007, por el contrario respecto a 2002, la producción mostró un incremento del 24.4%, gracias a este crecimiento México se ha colocado como uno de los principales productores a nivel mundial. Cabe resaltar que en el 2007, Michoacán alcanzó una producción récord de 1,006.1 miles de toneladas. En promedio en este estado se produjeron entre el 2002- 2008 906.8 miles de toneladas, con una Tasa Media Anual de Crecimiento TMAC del 3.7%. (Financiera Rural 2009)

**Nayarit** con el 2.4% de la producción nacional en 2008 y con un volumen de 26.7 miles de toneladas, ocupó el segundo lugar. Este estado mostró una TMAC del 8.5% entre los años 2000 y 2008, y una producción promedio de 19.9 miles de toneladas. <sup>(Financiera Rural 2009)</sup>

**Morelos** entre 2002 y 2008 produjo en promedio 25.4 miles de toneladas por año, y para el cierre de 2008, la producción se ubicó en 25.3 miles de toneladas. Este estado aportó sólo el 2.2% de la producción nacional; en el periodo 2002-2008, Morelos presentó una TMAC del 6.7%. <sup>(Financiera Rural 2009)</sup>

Los frutos de aguacate se cosechan en un estado firme cuando han alcanzado un contenido de materia seca suficiente para que puedan madurar de manera normal. <sup>(Ochoa 2009)</sup>

**Tabla 3:** Parámetros Mínimos de Calidad Aguacates <sup>(Rojas 2007)</sup>

<b>Variedad</b>	<b>Pulpa%</b>	<b>Aceite %</b>	<b>Materia Seca %</b>
Hass	55.7	25.5	39.5
Fuerte	70.6	10	21.1

Frutos cosechados con niveles de materia seca por debajo del mínimo recomendado, maduran de manera irregular y no desarrollan completamente sus atributos de calidad; por otra parte, frutos cosechados con niveles de materia seca altos, experimentan una rápida maduración y reducen su vida de anaquel. <sup>(Ochoa 2009)</sup>

## 7.2.5 CONSERVACIÓN DEL AGUACATE

El cultivo del aguacate es altamente redituable; sin embargo, su producción, almacenamiento y conservación presentan problemas de diversa índole que son, en cierta forma, el resultado del desconocimiento de la tecnología adecuada en su caso o bien consecuencia de la escasez de investigaciones que apoyen su industrialización. <sup>(Gandolfo, 2008)</sup>

En el mundo se han desarrollado técnicas para la conservación del aguacate o productos elaborados a partir de la fruta, a continuación se describen los diferentes métodos de conservación que se han aplicado al aguacate:

El aguacate, como muchas frutas tropicales y subtropicales presentan daño por frío a temperaturas críticas, lo cual se caracteriza por un cambio de color café grisáceo en el mesocarpio, picaduras en la superficie, oscurecimiento del fruto y desarrollo de olores y sabores desagradables. Existen variedades que pueden almacenarse a 4.4°C, en tanto que otros no pueden ser almacenados a menos de 12.8 °C. Las variedades *Fuerte* y *Hass* no muestran signos de deterioro en calidad cuando se almacenan por 3 días a 4.4°C, pero sufren daños a 2°C. <sup>(Nagalin-</sup>

gam, 1993).

En el método de atmósferas controladas se sustituye el aire libre del envase por un gas; el nitrógeno ha resultado ser eficiente sobre todo si después se almacena el producto a temperaturas de congelación. También se han usado las atmósferas controladas, cuyas condiciones son de 2% de oxígeno y 10% de dióxido de carbono <sup>(Nagalingam, 1993)</sup>.

Delgado-Rosas y Valle-Vega (1985) evaluaron el intercambio de atmósferas como método de preservación del aguacate y exponiéndolo a atmósferas de SO<sub>2</sub> y sustituyéndola posteriormente por nitrógeno. Combinando este método con escaldado a 80°C por dos minutos, encontraron que la variedad *Hass* es más susceptible a los cambios térmicos que la variedad *Fuerte*. Los mismos autores concluyen que si después de escaldar el aguacate se le somete a atmósferas de SO<sub>2</sub> se evita que se perjudiquen el sabor y olor. <sup>(Cornejo, 2010)</sup>

La inhibición del oscurecimiento enzimático causado por la polifenoloxidasas puede ser evitado por varias técnicas combinadas: Adición de EDTA y atmósfera rica en N<sub>2</sub>. Sin embargo el ácido etileno-diamino-tetracético, EDTA, afecta el color inicial de la pulpa, pero es el más efectivo controlando el oscurecimiento <sup>(Montoya & Ceballos, 2009)</sup>

Una de las tecnologías más promisorias para la conservación del guacamole es el uso de altas presiones tal como lo demostraron (Lopez et al., 1998; Palou et al., 2000), quienes determinaron que aplicando ciclos de 15 min a 689 MPa, se reduce hasta en un 85% la actividad de la polifenoloxidasas, sin causar daño en las características sensoriales del producto. <sup>(Forero & al 2007)</sup>

La deshidratación del aguacate es la mejor manera para resolver los problemas de vida de anaquel y transporte. El procesamiento del aguacate presenta algunos problemas como pardeamiento enzimático, y generación de olores y sabores extraños como resultado de la aplicación de tratamientos térmicos, factores que limitan la conservación del aguacate mediante la aplicación de métodos tradicionales. La liofilización es, sin duda, la mejor opción para secar este sensible y delicado alimento, permitiendo que el aguacate conserve sus características sensoriales y nutricionales. Puesto que algunas técnicas como el secado con aire caliente colapsa el tejido y oscurece el producto degradando así sus características organolépticas. <sup>(Bello, 2000)</sup>

## A. AGUACATE LIOFILIZADO

Si o si Alimentos S.A. de C.V. Empresa mexicana por medio de la liofilización alcanzado el objetivo de obtener un polvo de aguacate natural, aumentando la vida útil, evitando la oxidación de grasas y la degradación de compuestos característicos que confieren al aguacate su olor, color, sabor además de no añadir ningún aditivo o conservante; el cual ya es comercializado en nuestro país. <sup>(INTERNET 2)</sup>

Una característica de cualquier alimento liofilizado es su fácil rehidratación. La rapidez y facilidad con que puede desarrollarse esta operación marca la calidad del producto liofilizado <sup>(Bello, 2000)</sup>

Varios autores proponen que la rehidratación se puede considerar como una medida del daño en el alimento ocurrido durante la deshidratación, considerándose como un proceso complejo que ayuda a restaurar las propiedades del alimento fresco, anteriormente deshidratado con o sin pretratamiento al secado. Los alimentos deshidratados deben en lo posible rehidratarse lo más rápido posible y mostrar las mismas características estructurales y químicas del alimento fresco, como también sus propiedades nutricionales y sensoriales.

La velocidad de rehidratación usualmente disminuye con el tiempo de inmersión y su valor de inicial es muy importante para caracterizar los productos que son sujetos a periodos cortos de inmersión. La capacidad de rehidratación se refiere a la capacidad máxima de agua que el producto es capaz de tomar en la inmersión. (Arriola et al, 2006)

En el fenómeno de la rehidratación existen tres procesos simultáneos: a) la absorción de agua dentro del material deshidratado, b) la lixiviación de solutos y c) el hinchamiento del material, donde el cambio de volumen del producto deshidratado es proporcional a las cantidad de agua absorbida, aumentado o recuperando su tamaño y volumen inicial.

Al igual que para el secado, la eficiencia de la rehidratación depende, en gran parte, del tipo de producto y sus características (tamaño, geometría, composición del alimento, contenido de humedad, porosidad), así como de factores relativos al medio de inmersión: temperatura, agitación y composición.

## **EFEECTO DE LA MADUREZ**

La madurez del fruto afecta significativamente a la capacidad de rehidratación del producto liofilizado. Cuando está muy maduro, el producto tiende a ser más higroscópico; esto se debe a que las frutas, al madurar sufren el reblandecimiento de su pulpa, factor que las hace más sensibles a la congelación, que provoca mayores daños estructurales y poros más grandes por falta de firmeza. Los poros más grandes presentan menor resistencia a la adsorción de agua que los poros pequeños, permitiendo una rehidratación más rápida y completa. (Arriola et al. 2006)

## **EFEECTO DEL TIEMPO DE CONGELACIÓN**

A tiempos de congelación menor a 10 horas, las cinéticas de rehidratación son muy similares e independientes de la temperatura del medio de inmersión, mientras que para tiempos mayores, si se observa una diferencia importante. Esto se debe a que cuando el producto es congelado por mucho tiempo, los poros son grandes, lo que causa que se debilite la estructura (Ruiz, 2004)

Asimismo, cuando la estructura del aguacate liofilizado es débil, se presenta desprendimiento de pequeños porciones debido al exceso de agua presente durante la rehidratación. El desmoronamiento del fruto seco durante la rehidratación, se presenta al poco tiempo después de poner el fruto en contacto con el agua y, es mas evidente, cuando la temperatura del medio es mayor. (Arriola et al, 2006)

## EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA PLACA DE CALENTAMIENTO

El aguacate tiende a rehidratarse más, cuando ha sido liofilizado a menores temperaturas de la placa. Este comportamiento también fue reportado por Conde (2003) en Chile poblano liofilizado. Existe la creencia, no comprobada totalmente, que a menores temperaturas de liofilizado, se ocasionan menores daños en el fruto y por ende mayor velocidad de rehidratación. (Arriola et al, 2006)

La liofilización ha logrado un producto aceptable, posible de ser utilizado como base para otros productos, el polvo puede empacarse en simples bolsas de polietileno o de aluminio laminado con polietileno, y posteriormente rehidratarlo para lograr la consistencia deseada (Arriola et al., 2006).

## 7.3 GUACAMOLE

El aguacate es un fruto muy apreciado debido a su alto poder nutritivo; sin embargo, no se comercializa ampliamente en forma procesada por presentar un rápido oscurecimiento enzimático. Las dificultades que se presentan al tratar de elaborar productos de aguacate son las siguientes:

- Oscurecimiento enzimático de fenoles
- Oxidación de lípidos
- Crecimiento microbiano
- Desarrollo de sabor y aroma desagradable durante los tratamientos térmicos
- Oscurecimiento debido a la reacción Maillard y
- Oxidación del ácido ascórbico. (Montoya & Ceballos, 2009)

El guacamole es parte de la gastronomía mexicana, se caracteriza por ser una pasta untada preparada de aguacate maduro. La pulpa es mezclada con jugo de limón, cilantro, cebolla, chile serrano, sal y pimienta al gusto, para lo cual tiene que ser consumida inmediatamente después de su preparación debido a los problemas de oscurecimiento. Esta es una de las razones principales para buscar las mejores alternativas de procesamiento de este singular producto. Desde mediados de 1960 ha ido creciendo el mercado de aguacate en forma de guacamole congelado, la estabilidad de este producto se debe al aumento de la acidez al reducir el pH hasta 4.5 con la adición de jugo de limón. (Forero, et al 2007)

El principal problema es el pardeamiento enzimático en los frutos de aguacate es causado por las enzimas polifenoloxidas y peroxidasa principalmente. La enzima polifenoloxidasa (PPO o PFO), es una proteína cúprica que cataliza la oxidación de compuestos fenólicos a quinonas, éstas prosiguen su oxidación con el oxígeno del aire sobre el tejido hasta formar compuestos oscuros de tipo melanoide, por polimerización. La peroxidasa es una enzima capaz de oxidar los substratos fenólicos a quinonas, pudiéndose encontrar en paltas con síntomas severos de pardeamiento de pulpa una mayor actividad enzimática. (Salamanca et al, 2009; Montoya & Ceballos, 2009)

Esta enzima, en ausencia de ácido ascórbico, tiene la capacidad de cambiar los compuestos fenólicos presentes en las células, como el ácido clorogénico, el catecol leucoantocianinas, entre otros. La interrupción de las paredes celulares hace que estos compuestos con las enzimas que catalizan la oxidación de compuestos tales como quinona hasta la transformación de la intensa melaninas marrones, mientras que no tengan un efecto tóxico, tiene la capacidad de cambiar el producto de apariencia, también induce cambios en aroma y sabor.

El alto contenido de materia grasa presente en la fruta se vuelve susceptible al fenómeno de rancidez oxidativa e hidrolítica; el primer tipo producida en presencia de ácidos grasos insaturados como los ácidos oleico, linoleico y linolénico. Los productos que se forman por la presencia de oxígeno en el medio son inestables e inducen la formación de olor y sabor desagradables, y por lo tanto se alteran las características organolépticas. La rancidez hidrolítica, corresponde a la hidrólisis de los triglicéridos a través de la acción directa de algunos microorganismos, principalmente hongos, vía enzimas. (Wagner, 2008)

Se han realizado investigaciones sobre la inhibición de la enzima polifenoloxidasas, especialmente para el puré de aguacate en la cinética de inhibición. Se reporta que las reacciones de oscurecimiento catalizadas por esta enzima afectan la preservación del color en la pulpa de aguacate, por lo que se propone la tecnología de métodos combinados como un procedimiento potencial para la preservación del puré como el uso de EDTA añadido como agente antioxidante. (Montoya & Ceballos, 2009)

Los antioxidantes más utilizados para mantener las condiciones de color son principalmente: el bisulfito de sodio, el ácido ascórbico, ácido isoascórbico y ácido cítrico, algunas pulpas que se comercializan en la actualidad, presentan un elevado nivel de aditivos estabilizantes como son: gomas, alginatos, polifosfatos y otros que reducen el desarrollo microbiano, como son el sorbato y benzoato de sodio o potasio (Gómez et al, 2003).

En conjunto, estos aditivos pueden alcanzar niveles superiores a 20%, lo que reduce el porcentaje de aguacate en la mezcla, bajando la calidad del producto final. El uso de aditivos en las pulpas deberá reducirse paulatinamente, ya que la tendencia de los consumidores es consumir cada vez más productos sin aditivos o con un nivel bajo de ellos, una buena pulpa no debe contener menos de un 98 o 99% de aguacate. (Schwartz et al, 2003)

La utilización de altas presiones en guacamole dan como resultado una disminución residual de la actividad enzimática del 15% con respecto al fresco, después de haber aplicado 4 ciclos de 689MPa en 5 min. (Schwartz et al, 2003)

La conservación por frío ha dado buenos resultados al aplicarse al aguacate en forma de puré, las temperaturas de congelación alrededor de  $-18^{\circ}\text{C}$  retardan la actividad enzimática así como el desarrollo de microorganismos. Se ha observado que en muchos casos no ha resultado muy conveniente utilizar temperaturas tan bajas ya que cuando se lleva el proceso de descongelación se desestabiliza la emulsión cambiando la textura del producto. (Comejo 2010)

En México hay fábricas que exportan guacamole congelado. El aguacate utilizado en el proceso, por lo general es la variedad Hass y la pulpa se mezcla con vegetales deshidratados,

tales como cebolla, tomate, pimiento, ajo, azúcar, sal, alginato de sodio, goma xantana y algunos conservantes como el ácido ascórbico y el ácido cítrico. Después de la preparación, el producto se almacena en bolsas de polietileno y se somete al proceso de congelación.

Con el método de atmósferas controladas se sustituye el aire libre del envase por nitrógeno, el cual resulta eficiente, sobre todo si después se almacena el producto a temperaturas de congelación. Stephens (1957); reporta que aplicando este procedimiento, el aguacate en forma de guacamole se conservó por siete meses en frascos o en latas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Cornejo, 2010)

## 7.4 PAPAYA

La tendencia al incremento en el consumo de alimentos procesados con mínimas diferencias respecto de los naturales, hace necesario la evaluación a procesos de conservación que permitan al alimento conservar sus características naturales.

Así mismo, los consumidores modernos de alimentos toman conciencia de una alimentación variada, equilibrada y sobre todo sana. Dentro de ésta, el consumo de frutas es muy importante, ya que aportan hidratos de carbono, fibra, minerales, vitaminas y otros compuestos antioxidantes que previenen de enfermedades crónicas e infecciosas; sin embargo los cambios sociales que estamos sufriendo están provocando que el consumo de fruta fresca sea sustituido por productos preparados y envasados, mucho más estables y fáciles de consumir. En este sentido el mercado de la fruta debe adaptarse a estos cambios y ofrecer productos preparados estables y listos para su consumo directo. (Ceballos, 2005)

Las frutas tropicales y subtropicales, consideradas exóticas, son de gran interés comercial. En los últimos años se ha incrementado el número de frutas tropicales en los mercados de Europa y América del Norte. En la medida que la familiaridad con los nuevos aromas y sabores se incrementa, la demanda de estas frutas aumentará en el futuro tanto para consumo fresco, como procesado. Son consideradas frutas tropicales de consumo fresco las piñas, melones, aguacates, sandías, guayabas, mangos, zarzas y papayas. Cada vez estas frutas se conocen más en Europa y las demandas aumentan por ser un producto no tradicional, gustativo y de buena calidad. (Arias & Toledo, 2000)

Una forma de aumentar la estabilidad de las frutas es reducir la cantidad y disponibilidad del agua presente en ellas, ya que esta es un componente mayoritario que controla muchos de los cambios físicoquímicos y bioquímicos que tienen lugar en las mismas. En frutas como la papaya esto se puede lograr por medio de liofilización.

## 7.4.1 GENERALIDADES

La familia Caricacea solamente incluye cuatro géneros, tres de los cuales son de la América tropical (*Carica*, *Jacaratia* y *Jarilla*) y uno del África ecuatorial (*Cylicomorpha*).

Originaria de las planicies de la región centroamericana, la producción de papaya *Carica papaya* se ha extendido a la mayor parte de los países tropicales y subtropicales del mundo; además, representa hoy en día uno de los productos con mayor demanda en los mercados mundiales, ya sea para el consumo de mesa, o bien, en la actividad industrial. (Valencia & Araujo 2002)

El cultivo de papaya es nativo del sur de México y de Centroamérica, y se ha adaptado muy bien en diversas zonas tropicales y subtropicales de nuestro planeta. Los frutos son de forma ovalada y/o aplanada y tiene una piel suave y delgada con una coloración que va del amarillo a un rojo -anaranjado, su pulpa es de una coloración amarilla hasta un rojo salmón, que es firme y dulce en las variedades que normalmente se comercializan. La variedad Maradol ha destacado en los últimos años por su sabor y valores nutricionales muy atractivos para el consumidor, sus excelentes cualidades de comercialización y por la rentabilidad que ofrece al productor. (Ceballos, 2005)

### CARICA PAPAYA L.

Esta es una planta herbácea arborescente de rápido crecimiento, cuyo tallo es recto y cilíndrico que puede alcanzar en la madurez alturas de 10 m, generalmente es un tallo único; sin embargo, ramifica cuando se elimina el punto apical o cuando las plantas llegan a la vejez. El tronco está compuesto de un tejido más carnoso que leñoso, las hojas son alternas y aglomeradas en el ápice del tronco y ramas, de pecíolo largo, lisas, más o menos palmeadas, con venas medias robustas; por arriba la hoja es de color verde oscuro o verde-amarillo, brillante, marcada por nervaduras de color blanco amarillento y las venas reticuladas.

El fruto de la papaya es una baya proveniente de un ovario súpero, de pericarpio carnoso y succulento, cuyo color puede variar desde el amarillo hasta rojo. Esta cavidad contiene las semillas que pueden ser muy numerosas o prácticamente no existir. Los frutos pueden ser de diferentes formas y tamaños, desde casi esféricos o redondeados, cilíndricos o alargados y con pesos que oscilan entre los 200 g y 8000 g (Arias & Toledo, 2000)

Los frutos maduran entre 4 y 6 meses dependiendo del clima y del cultivo. Durante el desarrollo, la relación pulpa:piel se incrementa en 1.5-2.5 meses, luego avanza de forma constante hasta la maduración y declina al final de este período. El estado de madurez esta caracterizado por el cambio de color de la piel. Durante este período ocurren cambios importantes, el contenido de agua varia de 87 a 97% y los hidratos de carbono aumentan de 2 a 12%. El contenido de materia seca se incrementa cerca del 7% 15 días después de la antesis o floración de la planta hasta 13% en la cosecha. También ocurre una disminución constante de alcoholes, sólidos insolubles, almidón y muchos minerales, pero se incrementan los azúcares totales. Los

ácidos no volátiles y los ácidos orgánicos, como el ácido cítrico y al ácido málico, disminuyen en contenido hasta un mínimo a final del período de madurez. (Ceballos 2005)



FIG 23: PAPAYA MEXICANA

## 7.4.2 ANÁLISIS PROXIMAL

El gusto por la papaya esta relacionado con el color de la pulpa, sabor, succulencia y aroma característico. El fruto de la papaya tiene un importante valor alimenticio.

La composición típica de la papaya se muestra en la Tabla 4. 100g de pulpa contiene entre 2000 a 3000 unidades de vitamina A y 33 a 55 mg de vitamina C, y cantidades variables de vitamina B (Arias & Toledo, 2000)

El contenido de azúcares en la papaya varía considerablemente, dependiendo de la variedad y de las condiciones de cultivo. La composición de azúcares en papaya madura es de 48.3% de sacarosa, 29.8% de glucosa y 21.9% de fructosa. El pH de la pulpa de papaya se encuentra entre 5.5 y 5.9. Contiene unos 106 compuestos volátiles. En general, el color de la pulpa de la papaya se debe a la presencia de carotenoides; el color de la papaya roja, a diferencia de la amarilla, se debe al contenido de licopenos que no están presentes en esta última. Por el contrario, el color de la papaya amarilla se debe mayoritariamente al contenido en criptoxantinas. Entre los terpenoides carotenoides característicos de la papaya se encuentran la violaxantina y la caricaxantina. La papaya contiene muchas enzimas, las cuales tienen gran importancia en la calidad y estabilidad de los productos procesados de papaya. Estas enzimas incluyen a la papaína, invertasa, estearasa, poligalacturonasa, miorinasa y la ácido fosfatasa. (Arias & Toledo, 2000)

**Tabla 4.** Bromatológico de la Papaya.

	Papaya Colombia	Papaya Bolivia	Papaya México
Humedad	90.00	85.86	88.80
Carbohidratos	8.90	12.82	9.90
Proteínas	0.50	0.48	0.60
Grasas	0.10	0.10	0.10

Cenizas	0.50	0.74	0.60
Potasio, mg			257
Calcio, mg	25	24	24
Fósforo, mg	12	21	5
Hierro, mg	0.4	0.60	0.10
Vit. A, mg	700	86	21
Vit. B, mg	595		
Tiamina, mg	0.03	0.03	0.03
Riboflavina, mg	0.02	0.04	0.03
Niacina, mg	0.30	0.30	0.30
Vit. C, mg	75	56	62

### 7.4.3 SALUD

Tradicionalmente se le ha reconocido por sus propiedades que contribuyen a lograr una buena digestión. Además de lo anterior, se sabe que es estimulante de los jugos producidos por el páncreas y ayuda al control de los parásitos, cicatrizante, laxante y si es consumida en grandes cantidades puede llegar a ser anticonceptivo. La papaya está constituida por azúcar, resinas, ácidos orgánicos, aceites y vitamina C, esta última neutraliza las toxinas que destruyen las células ayudado a la reparación de tejidos, además de fortalecer el sistema inmunológico.

Otra sustancia que contribuye a reparar el organismo combatiendo al efecto de los contaminantes, son los  $\beta$ -carotenos presentes, que son los encargados de la coloración anaranjada. Su componente más conocido es la papaína que es la enzima responsable de las propiedades digestivas de la papaya, ya que se encarga de degradar proteínas, pectinas, azúcares y grasas. Esta propiedad le hace ser un alimento muy apreciado por las personas que padecen problemas gástricos e intestinales. Dado lo anterior la papaína se usa en terapias digestivas, cuando los problemas intestinales y pancreáticos son insuficientes. <sup>(Mugula et al, 1994)</sup>

### 7.4.4 PRODUCCIÓN

Es uno de los seis frutales más cultivados en las zonas costeras de México y Centro América. Debido a que es una planta de fácil cultivo rápido crecimiento, producción temprana de fruto por lo tanto la recuperación de inversión rápida.

Durante el 2008, México produjo 652,933 toneladas de papaya fresca (*Carica papaya* L.), manteniéndose como primer exportador y segundo productor a nivel mundial. De éste volumen, la gran mayoría se consume domésticamente; sin embargo, existe una creciente demanda internacional. <sup>(INTERNET 1)</sup> Durante 2009 se exportaron 136 mil toneladas del fruto y durante los primeros cuatro meses del 2010 se incrementaron exportaciones un 11% <sup>(SAGARPA,2010)</sup>

Por el incremento en la demanda, tanto en el consumo nacional como en el internacional, el cultivo de Papaya se vislumbra con altas expectativas y una excelente rentabilidad para el productor en México debido a que en general se puede cultivar todo el año.

Además se debe considerar que si bien es un cultivo que requiere una inversión alta, su gran rentabilidad es muy atractiva para el empresario agrícola de nuestro país.

Los precios de la fruta varían muy poco en el año, pero es muy notorio que en la temporada de frío los precios caen drásticamente. Al parecer, esto se debe principalmente a que durante la temporada de frío, no hay gran demanda de papaya por su contenido bajo de calorías y por ser una fruta muy fresca. Por otra parte, el precio medio rural máximo de la fruta se presenta en los meses de octubre y noviembre esta entre \$ 7.50 y \$6.20 el kilogramo en el 2009. El caso de la papaya es muy curioso e interesante, ya que el precio mínimo se presenta cuando hay producción escasa, y el precio máximo cuando hay producción alta.

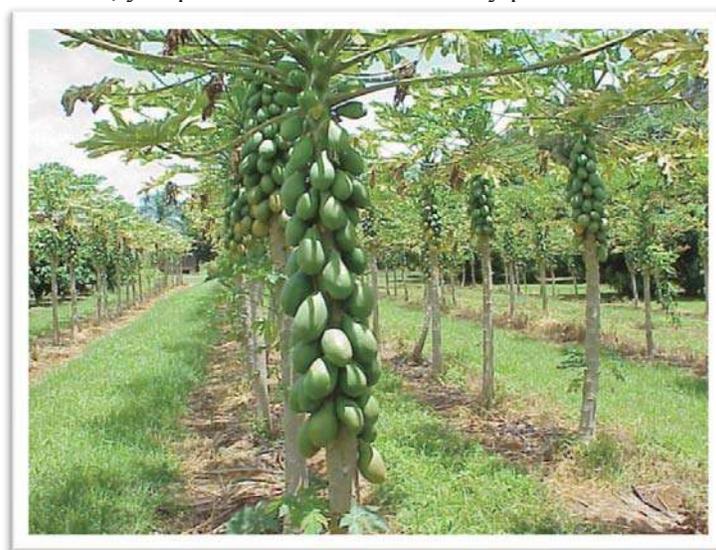


FIG 24: PLANTACIÓN DE PAPAYA

#### 7.4.5 CONSERVACIÓN DE LA PAPAYA

La papaya debe almacenarse refrigerada para alargar su vida de comercialización, transporte y consumo. Las frutas almacenadas al medio ambiente maduran y se deterioran rápidamente. Antes de ingresar al almacén refrigerado la fruta debe enfriarse para eliminar el calor que trae del campo. (Arias & Toledo, 2000)

La papaya es susceptible al daño por enfriamiento por lo cual no debe almacenarse a menos de 7°C por períodos breves. La fruta puede conservarse de 1-3 semanas a 7° - 13°C y 85-90% de humedad relativa dependiendo del grado de maduración. La fruta 100 % madura es más resistente al frío que la parcialmente madura. La temperatura para maduración organoléptica es de 21-27°C.

La papaya presenta una mayor pérdida de vitamina C cuando ha sido deshidratada a 40 y 80 °C, lo cual se debe principalmente al prolongado tiempo de secado cuando se usa una tem-

peratura de 40°C (60 minutos), y obviamente al daño causado en su estructura cuando la temperatura es excesiva (80°C), por ser esta vitamina muy termosensible.

Una propiedad estructural muy importante en frutas y verduras, frescas y procesadas, es la firmeza, la que puede ser analizada en productos rehidratados.

Papaya secado por aspersión es una buena forma de conservar pero es necesario la utilización de aditivos como la goma arábica. <sup>(Valencia et al, 2002)</sup>

## 8 CONCLUSIÓN

La liofilización es una tecnología de deshidratación de productos previamente congelados basado en el proceso de sublimación. Debido a la ausencia de agua y a las bajas temperaturas requeridas para este proceso, la mayoría de las reacciones de deterioro físicas, químicas y microbiológicas son prevenidas, obteniendo así un producto final de excelente calidad.

La liofilización industrial se realiza en tres etapas: Primero se debe congelar el alimento hasta su punto eutéctico; segundo, el alimento es introducido en una cámara de liofilización, donde se aplica vacío y se realiza el proceso natural de sublimación. La última etapa consiste en calentar el alimento a bajas temperaturas y terminar el secado del mismo.

Los parámetros de proceso son muy variados y dependen de cada tipo de alimento. El conocimiento de los mismos nos permitirá obtener un producto de alta calidad.

Éste proceso es recomendado para productos sensibles al calor como frutas y hortalizas; o bien, en productos con un alto valor agregado como el café y los camarones.

El desempeño de un proceso de liofilización es fuertemente dependiente de la elección adecuada de las condiciones operacionales; y, por eso, existe la necesidad de realizar un análisis de sus parámetros de procesamiento.

México es un país con una extensa variedad de productos tropicales y subtropicales, y entre ellos se encuentran la papaya y el aguacate; los cuales son productos con una alta demanda para exportación. La papaya por su alta actividad de agua se degrada rápidamente; y por otro lado, el aguacate, aunque es más duradero, no se comercializa de manera procesada por su rápido oscurecimiento vía enzimática. Estas cualidades nos llevan a utilizar tecnologías de conservación de alimentos que puedan ajustarse a este tipo de productos, y la liofilización es una muy buena opción.

El proceso de liofilización tiene éxito en este tipo de alimentos porque la actividad de agua disminuye por el uso de bajas temperaturas (congelación), y el uso de temperatura bajas de secado por las condiciones de vacío en que se trabaja.

Un punto importante en el proceso de liofilización es la congelación, pues de ésta depende gran parte la satisfactoria rehidratación del producto. Un mal proceso de congelación puede formar cristales que rompen la estructura molecular del producto. Hay que tener en cuenta la importancia de la temperatura de fusión  $T_m$ , por ejemplo; la plastificación del material se produce cuando la temperatura de fusión esta por encima de la adecuada; lo cual se traduce a la presencia de espuma, colapso, mala rehidratación y pérdida de la calidad.

Por otro lado, la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , vital para el proceso pues es la diferencia entre la formación de un material cristalizado, viscoso o con formación de espuma, factor que determina el éxito del proceso y su almacenamiento. No se ha definido una regla que determine a que temperatura debe de congelarse un alimento para evitar la viscosidad o colapso del mismo; para ello es necesario hacerlo experimentalmente sin embargo se cuenta con una herramienta práctica llamada Diagramas de Estado que nos permite predecir la formación del hielo en equilibrio y fuera del equilibrio, la temperatura de transición vítrea en función de la concentración, para la elección del precongelamiento, secado y almacenamiento.

La sublimación es la etapa más larga del proceso y por lo tanto la parte más costosa de esta tecnología; teniendo en cuenta que entre menor sea la cantidad de solución a eliminar, menor será el tiempo de sublimación; por lo tanto es conveniente realizar una preconcentración. Otro aspecto para disminuir los tiempos de sublimación es el volumen del producto. Disminuir de tamaño el producto aumenta la superficie de transferencia de calor y masa.

Los productos liofilizados correctamente pueden ser almacenados a temperatura ambiente por largos periodos de tiempo, y con ello hay un ahorro en el uso de tecnologías de refrigeración y/o congelación de producto terminado. Así mismo, es muy útil para aquellos productos que son muy sensibles al calor, como el aguacate.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

1. Acosta Hernández W. D. 2009 Evaluación del proceso de rehidratación del liofilizado de aguacate criollo (persea americana Mill variedad Drimifolya) mediante análisis de imágenes. Tesis para grado Maestría.
2. Alves-Filho. García-Pascual. Trygve M. Eikevik and Ingvald Strommen. 2004 Deshydration of green peas under atmospheric freeze-drying conditions DYING Vo. C pp 1521 - 1528
3. Arias Velázquez C. J. Toledo Hevia J. 2000 Manual de manejo poscosecha de frutas (papaya, piña, plátano, cítrico) FAO [disponible en línea][consultado] 18 Febrero 2011 <http://www.fao.org/inpho/content/documents/vlibrary/ac304s/ac304s00.htm#toc>
4. Arriola Guevara E. García Herrera T. Guatemala Morales G. M. Nungaray Arellano J. González Reynoso O. Ruíz Gómez J.C. 2006 Comportamiento del aguacate hass liofi-

- lizado durante la operación de rehidratación Guadalajara. AMIDIQ Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 5 pp 51-56.
5. Ayala A.A. Serna C.A. Mosquera V..E . 2010 Liofilización de la pitahaya amarilla (*Selenicereus megalanthus*) 2010 VITAE Vo 17 No 2 pp. 121-127
  6. Barbosa-Cánovas, Vega G. V. M. H. Ibarz R. 2000 Deshidratación de alimentos Acribia, Zaragoza España pp. 80-130, 203-230.
  7. Bartolomeu Ayrosa A.M.I. 2002. Liofilización ciencia o arte? Engenharia. Vol 1. pp 40-45
  8. Bello G. J. 2000. Ciencia Bromatológica, Principios generales de los alimentos, 1ª edición, Diaz de Santos S.A., España. Pp 54-60, 177-203, 249-257, 441-447.
  9. Bing, L., & Da-Wen, S. (2002). Novel methods for rapid freezing and thawing of foods - a review. *Journal of Food Engineering*, 54(3), 175-182.
  10. Boss, E. A. 2004 Modelagem e otimização do processo de liofilização: aplicação para leite desnatado e café solúvel, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Tesis.
  11. Carpenter j. Katayama D. Liu L. Chonkaew W. Menard K. 2009 Measurement of Tg in lyophilized protein and protein excipiente mixtures by dynamic mechanical análisis. *Journal of termal Analysis and Colorimetry* Vol 9 N° 3 pp 881-884
  12. Cano M. 2001. Procesado y conservación de alimentos vegetales. Revista Horticultura.
  13. Ceballos Chan E. G. 2005 Estudios de la papaya procesada por deshidratación osmótica Valencia, Universidad Politécnica. Tesis para doctorado.
  14. Ceballos P. A. M. Giraldo G. G. I. Orrego A. C. E. 2009 Evaluación de varios modelos de isoterma de adsorción de agua de polvo de frutas deshidratadas. *Vector* Vol 4 pp 107-116
  15. Ceballos Peñaloza A. M. 2008 Estudios Comparativo de tres Sistemas de Secado por la Producción de Polvos Deshidratados de Frutas. Manizales Colombia Tesis para Maestría
  16. Colomer, Y., Ibarz, A. 1994. Tecnologías osmóticas: Aplicación en los procesos de deshidratación de frutas. *Alimentación Equipos y Tecnología* Oct. Pp 73-78.
  17. Cornejo Mendoza V. 2010 Deshidratación de rebanadas de aguacate variedad Hass por método OSMO-VAC (omótico vacío) y evaluación de la calidad del producto. Tesis para Maestría.
  18. Farias R. & Colaboradores. 2000. Eficiencia de la pasteurización de la leche de cabra en una miniplanta procesadora de queso. *Revista científica, FCV-LUZ* Vol. X N° 2 pp119-123
  19. Financiera Rural. 2009. Dirección General Adjunta de Planeación Estratégica y Análisis Sectorial “Monografía Aguacate” [Disponible en línea] <http://www.financierarural.gob.mx/informacionsectorrural/Documents/Monografias/Microsoft%20Word%20-%20MONOGRAFIA%20AGUACATE-octubre.pdf>

20. Forero F. García J. Cárdenas H. J. 2007 Situación y avances de la poscosecha y procesamiento del aguacate (*Persea americana* Mill) Revista Colombiana de ciencias Hortícolas Vol 1 No 2 pp 189-200
21. Franks F. Murase N. 1992 Nucleation and crystallization in aqueous Systems Turing drying: Theory and practice. Pure & Appl. Chem vol 64 No 11 pp 1667-1672.
22. Gandolfo Wiederhold S.P. 2008 Factores Ecofisiológicos Relacionados con el Crecimiento Vegetativo, Floración y Desarrollo del Fruto del Aguacate. Tesis para doctorado.
23. García S.V. et al. 2007 Isotherma de absorción y cinética de secado de ciertas hortalizas y aromáticas cultivadas en misiones. RIA vol 36 N° 1 pp 115- 129.
24. Giraldo G.G. Ceballos P. Oregon A.2009 Evaluación de varios modelos de isothermas de adsorción de agua de un polvos de fruta deshidratada Vector Vo 4 pp 107-116.
25. Gómez H. Parra R. Santos A. Frédéric R. 2003 Modelo computarizado para la liofilización de alimentos de geometría fina. E-Gnosis Vol 1. [disponible en línea] <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/730/73000111.pdf>
26. Gulevich V.I. Brazhniko S.M. & Volynets A.Z. 2004 Freeze drying of cryogranules of salts of derrite-forming componen ton a finned surface. Chemical and Petroleum engineering vol.40 pp 9-14
27. Gutiérrez-LópezG. & Barbosa-Cánovas. 2003. Chaper 14. An update on some key alternative food processing technologies: microwave, pulsed electric field, high hydrostatic pressure irradiación and ultrasound. Food Science and Food Biotechnology. CRC Press. USA. pp 279-312
28. Hernández Rosas William. 2010. Estudio económico del aguacate Mexicano de exportación. Tesis profesional.
29. Hossain, M.D., Bala, B.K., Hossain, M.A. y Mondol, M.R.A. (2001). Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. Journal of Food Engineering N° 48, pp 103-107.
30. Kaplan H. A. Ludwig K. A. 2005 Comportamiento de distintos métodos de secado 69th IFLA General Conference and Council SATELLITE MEETING Washington DC. USA
31. Kurt C. R. 2006. Cap 15 Transferencia de Calor. Termodinamica 6ta Edicion PEARSON
32. Leighton T. 1998. The principles of cavitación. Ultrasound in food processing. Edit Blackie Academic. NY. USA. Pp 151-182.
33. López F. R. & Olano A. 1998. Effects of high pressures combined with modeate temperatures on the rennet coagulation properties of milk. International Dairy Journal. Vol 8 pp 623-627.
34. Machado Velasco K. M. Vélez Ruiz J.F. 2008 Estudio de propiedades físicas de alimentos mexicanos durante la congelación y el almacenamiento congelado. AMIDIQ Revista Mexicana de Ingeniería Química vol. 7 número 001 pp. 41 - 54

35. Madrid et al 2002. Refrigeración, congelación y envasado de alimentos. Pp 10-40
36. Madrigal X.A. Salcedo L.I. Ponce J.M. Segovia J.G. 2006 Comportamiento de la humedad en la Liofilización del Aguacate Hass Universidad de Guanajuato 2do Foro academico nacional de ingenieria y arquitectura Morelia Mich
37. Marín B. E. Lemus M. Roberto. Flores V. M. Vega G. A. 2006 La rehidratación de alimentos deshidratados. Revista Chilena de Nutrición Vol 33 No 3 pp. 527-538.
38. Marques, L. G. y Freire, J. T. 2009. Analysis of freeze-drying of tropical fruits. Drying Technology. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos Vo3 No 2 pp. 39-50.
39. Martínez, N. 1998. Termodinámica y cinética de sistemas de alimento. España. Entorno Universidad politécnica de Valencia. pp. 46.
40. Marulanda L. J. M. 2002 Determinación del perfil de calentamiento y evaluación sensorial en la elaboración de pulpa liofilizada de mango variedad Tommy Atkins. Tesis Profesional
41. Mayer L. E. Bertoluzzo S. M. Bertoluzzo M. G. 2006 Conservación de alimentos diseño y construcción de un liofilizador. INVENIO Vol. 9 N° 017 pp. 147 – 157
42. Montoya B. S. Ceballos. A.M. 2009. Niveles de polifenoles totales en la pulpa, cáscara y semilla de tres variedades de aguacate. Simposio Poscosecha e Industrialización del aguacate. III congreso latinoamericano de aguacate.
43. Mugala J.K. Kessy F.L. & Lyimo M.H.1994 Production and storage stability of non-alcoholic pawpaw beverage powder. Plant food for Human Nutrition No46 pp 167-173.
44. Ocampo Aquiles.2004 Modelo cinético del secado de la pulpa de mango. Revista EIA. No 5 pp 119-128.
45. Ochoa Ascencio S. 2009 Calidad y manejo pos cosecha del manejo del aguacate III congreso latinoamericano del aguacate sede Colombia.
46. Odriozola Serrano & Martín Bello o. 2009 Obtención de zumos y frutos cortados con alto potencial de antioxidantes mediante tratamientos no térmicos. Tesis Doctoral Universidad de Lleida.
47. Orrego Alzate Carlos Eduardo. 2003 Procesamiento de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Manizales. Pp 225- 250
48. Orrego A. Ceballos P. A.M. Giraldo G.2009 Evaluación de varios modelos de isotermas de adsorción de agua de un polvo de frutas deshidratada. Vector. Vol 4 pp. 107 – 116.
49. Ortega T. M., 2003, Valor Nutrimental de la Pulpa Fresca de Aguacate Hass, Proceedings V World Avocado Congress (Actas V Congreso Mundial del Aguacate), pp. 741-748
50. Osorio Mora O. 2008 Influencia de tratamiento térmico en la calidad y estabilidad del puré de fresa (fragaria x ananassa, cv Camarosa) Valencia España Tesis para doctorado.

51. Parra R. J. Gómez H. E. González R. O. De Santos A. J. 2007 La importancia de medir la temperatura de sublimación para estimar parámetros efectivos de transporte en el proceso de liofilización. E-Gnosis Vol. 5 Art 5 [disponible en línea] <http://redalyc.uaemex.mx/pdf/730/73000505.pdf>
52. Ramírez Nava J.S. 2006 Liofilización de alimentos. Recitela Vo 6 N°2 Universidad del Valle Cali Colombia pp 5-20
53. Ramírez J.S. Cañizares J. 2003. Deshidratación de la papa mediante liofilización atmosférica. Universidad Central del Ecuador. Ingeniería química.
54. Rodiles L.J.O. 2008 Refrigeración y congelación. TecnoAgro No 47 pp 20-23.
55. Rodiles L.J.O. 2009 Secado y evaporación. TecnoAgro No 48 pp19-22
56. Rodiles L.J.O. 2010 Tecnologías emergentes. TecnoAgro No 52 pp 35-37
57. Rodríguez M. Z. R. 2008. Métodos químicos para la conservación de los alimentos. 3ra Ed. EUNED Costa Rica pp 71-73 .
58. Rojas Argandoña H. 2007 Estudio de la cinética de transferencia de materia durante el secado convectivo del pimiento rojo variedad húngaro (*Capsicum annuum*): Evaluación de la influencia de la temperatura sobre la calidad del producto terminado. Tesis Ingeniería en Alimentos .
59. Roos Y. H. 1997 Frozen state transitions in relation to freeze drying. Journal of Thermal Analysis Vol 48. Pp 535-544.
60. Rueda M. G.A. 2008. Estudio del proceso de liofilización: Aplicación al jugo de piña. Tesis Ingeniería Química.
61. Ruiz G. J.C..2004 Comportamiento De Las Cinéticas De Liofilización De Aguacate Hass Y Su Impacto En La Estabilidad Y Calidad Sensorial Del Producto. Universidad de Guadalajara, México. Tesis de Maestría.
62. Salamanca G.G. Martínez G.P, Osorio M.P.2009 Efecto de la temperatura y condiciones de entorno en la estabilidad cromática en puré de aguacate. (persea americana var. Choquette) III congreso. Colombia latinoamericano del aguacate. Poscosecha e Industrialización
63. Samaniego V. A.1973 Efecto de la radiación gamma en levaduras, pupas y adultos de *Hypsipyla grandella* (Zeller) Tesis Magistral costa Rica.
64. Sagar V. R. Suresh Kumar. P. 2010 Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables J. Food Sci Technol Vo 47 No1 pp15-26
65. São Carlos. Manual basico de liofilización. Liofilizadores TERRONI Brazil [Disponible en línea] <http://www.terrioni.com.br>
66. Schwartz M. Sepúlveda M. Olaeta J.A. Undurraga P. 2003 Estabilidad del aguacate osmodeshidratado durante el almacenamiento. Proceedings V World Avocado Congress pp. 755-760.
67. Sundaramurthi P. Suryanarayanan R. 2010 Influence of crystallizing and non-crystallizing on Trehalose crystallización cosolutes Turing freeze-drying. Pharm res N°27 pp 2384-2393

68. Timmermann E.O. Chirife J. Iglesias H.A. 2001 Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? Journal of Food Engineering N° 48 pp 19-31
69. Valencia C. Guevera P. Araujo V. 2002 Obtención de polvo de papaya (carica Pubescens) por atomización. Ingenieria UC, Vol 9 N°1
70. Vega A. A. Lemus A. R. 2006 Modelado de la cinética de Secado de la Papaya Chilena (vasconcellea pubescens) Tecnol Vo27 No3 pp.23-31
71. Vega A. 2003 Estudio de la deshidratación y rehidratación del pimiento rojo (Capsicum Annuum L.) var. Lamuyo. (Tesis Doctoral) Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia (UPV).
72. Wagner Simon J. 2008 Evaluación microbiológica y sensorial del aguacate conservado por frio. Tesis de Maestria Facultad de ciencias Agronomicas UNESP San Paulo Brasil
73. Internet 1 [consultado] 26 febrero 2011 <http://www.propapaya.org/>
74. Internet 2 [consultado] 26 febrero 2011 <http://www.faqs.org/patents/app/20080286385>
75. Internet 3 [www.telstar-lifesciences.com](http://www.telstar-lifesciences.com)
76. Internet 4 [www.terroni.com.br](http://www.terroni.com.br)
77. FIRA [consultado] 26 febrero 2011 <http://www.fira.gob.mx/Files/IndiceMov.jsp>
78. SAGARPA[consultado] 26 febrero 2011 <http://www.sagarpa.gob.mx>