

Modelado de la Cinética de Conservación de Zanahoria (Daucus Carota) por Osmodehidrocongelación

Patricia Della Rocca¹, Luis Roche^{1,2}, Juan Languasco¹, Rodolfo Mascheroni²

¹ Grupo IDETQA, Departamento de Ingeniería Química, Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva, Facultad Regional Buenos Aires, Universidad Tecnológica Nacional, Medrano 951, (C1179 AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, patriciadellarocca@hotmail.com

² CIDCA, Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos, (CONICET La Plata -UNLP) y Modial, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Plata, Calle 47 y 116, (B1900 AJJ) La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina

Resumen - La zanahoria es un producto de alto valor nutricional debido al aporte de carotenoides que poseen propiedades antioxidantes y son precursores de la vitamina A. Como todas las hortalizas se caracteriza por su elevado contenido de humedad siendo, por consiguiente, un producto altamente perecedero. La eliminación parcial del agua presenta la ventaja de disminuir el deterioro microbiano reduciendo simultáneamente los costos de envasado, almacenamiento y transporte. Por otra parte, el uso más eficiente de la energía promueve la aplicación de procesos de deshidratación y conservación de alimentos que requieran un consumo menor de energía tal como el pretratamiento de las hortalizas por deshidratación osmótica seguido de congelación que acorta los tiempos de duración de esta última etapa (osmodehidrocongelación).

La deshidratación osmótica es una técnica de deshidratación parcial de alimentos que consiste en la inmersión de los mismos en soluciones acuosas concentradas de solutos (soluciones hipertónicas) que tienen alta presión osmótica y baja actividad de agua. El empleo de la deshidratación osmótica en la industria alimenticia como pretratamiento mejora la calidad del producto en términos de color, flavour y textura con un mínimo requerimiento energético ya que se realiza a bajas temperaturas. Las condiciones de deshidratación osmótica fueron: 40% m/m concentración de sacarosa, 5% m/m concentración de sal, 40°C de temperatura, relación masa de solución a masa de zanahoria de 4, cubos de arista de 1 cm y 120-130 rpm de agitación.

Posteriormente se estudió la historia térmica del proceso de congelación de zanahorias pretratadas por DO en un rango de temperaturas de 18°C a - 30°C. Se utilizó un túnel de congelación a escala piloto con bandejas en su interior. Se registró la temperatura en función del tiempo colocándose en el centro de los cubos (centro térmico) una termocupla de Cu-Constantán. El coeficiente de transferencia de energía es de 23 W/(m²°C) y la temperatura alcanzada por el aire es de - 35°C.

El modelado de la deshidratación osmótica se llevó a cabo con un modelo fenomenológico, el de Crank, que consiste en la solución de la segunda Ley de Fick que describe el mecanismo difusional y un modelo empírico, el de Azuara, que no requiere valores de las variables en el equilibrio pero puede predecirlas, aunque presenta la desventaja de limitar el rango de validez al experimental. La difusividad efectiva del agua estimada en el proceso de deshidratación osmótica en las condiciones mencionadas anteriormente fue de 1, 57 10⁻⁹ m²/s.

En el proceso de congelación de las zanahorias pretratadas se aplicó el modelo de Salvadori-Mascheroni que permite predecir los tiempos de congelación de manera muy precisa. El error respecto del tiempo experimental fue inferior al 10%, tal como informan los autores que trabajaron con otros productos.

Palabras Claves: modelado de la deshidratación osmótica, modelado de la congelación, osmodehidrocongelación de zanahorias

Abstract: Carrot is a high nutritional value product due to the content of carotenoids, which are precursors of vitamin A and possess antioxidant properties. As the other orchard vegetables it is known for its high water content being consequently a highly perishable food. The partial elimination of water represents an advantage of diminishing

the microbial deterioration, simultaneously reducing packing, storing and transport costs. Moreover, a more efficient use of energy encourages the application of dehydration processes that require a lower energy intake such as pre-treatment of the vegetables with osmotic dehydration followed by freezing, which shortens the length of this last stage (osmodehydrofreezing).

Osmotic dehydration (OD) is a technique of partial food dehydration that consists of the immersion of food in solute concentrated solutions with high osmotic pressure and low water activity. The employment of osmotic dehydration in the food industry as a pre-treatment improves the product quality in terms of colour, flavour and texture with a minimum energetic requirement, as it is performed at low temperatures. The conditions of osmotic dehydration were: 40% m/m sucrose concentration, 5% m/m salt concentration, 40°C temperature, mass ratio solution to product of 4, cubes of 1 cm of edge and 120-130 rpm of stirring.

Later on, the thermal history of the process of freezing of carrots pre-treated with OD in a range of temperatures from 18°C to -30°C was studied. A pilot scale tray freezing tunnel was used. The temperature in function of time was registered by placing a Cu-Co thermocouple in the center of the cubes (thermal center). The energy transfer coefficient is 23 W/(m²°C) and the temperature reached by the air is -35°C.

The modeling of osmotic dehydration was carried out with the Crank phenomenological model that consists in the solution of the second Fick's law that describes the diffusional mechanism and an empirical model, Azuara's, which doesn't require values of the variables in the equilibrium but can predict them, although it presents the disadvantage of limiting the validity range to the experimental one. The estimated effective water diffusivity in the osmotic dehydration process in the previously mentioned conditions was 1,57 10⁻⁹ m²/s. The freezing times were estimated very satisfactorily by applying the equation of Salvadori-Mascheroni. The error regarding the experimental time was less than 10%, such as the authors which worked with other products inform.

Keywords: osmotic dehydration modelling, modelling of freezing, carrot osmodehydrofreezing

INTRODUCCIÓN

En el proceso de deshidratación osmótica se sumerge el alimento entero o en piezas en soluciones acuosas de alta concentración de solutos a un tiempo y temperatura determinado obteniéndose un producto de humedad intermedia. Por ello se debe recurrir a tratamientos complementarios como la congelación para extender más su vida útil durante su almacenamiento.

Las zanahorias osmodeshidratadas pueden emplearse en la elaboración de ensaladas, guisos, snacks, en preparación de sopas y jugos.

Las paredes celulares se comportan como membranas semipermeables que pueden retener ciertas sustancias y dejar pasar otras. En la deshidratación osmótica podemos considerar que dos flujos principales a contracorriente se generan: el flujo de agua desde el interior del alimento hacia la solución para intentar equilibrar el potencial químico del agua a ambos lados de la membrana y el flujo de solutos de la solución al alimento. En el modelado se puede suponer sólo estos dos flujos y considerar despreciable a los efectos de la transferencia de masa el flujo de solutos (azúcares, sales minerales, ácidos orgánicos y vitaminas) que son arrastrados desde el alimento a la solución por el agua aunque este egreso de solutos desde el alimento puede tener alguna importancia a nivel nutricional u organoléptico. La fuerza impulsora responsable del fenómeno osmótico que provoca la transferencia de agua viene dada por la diferencia de potencial químico de la misma en las células del tejido vegetal y en la disolución osmótica. El potencial químico está relacionado con la actividad de agua a través de la ecuación (1).

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \cdot \ln a_w \quad (1)$$

donde μ_w^0 es el potencial químico del estado de referencia, R la constante de los gases, T la temperatura y a_w

la actividad de agua.

La propiedad de semipermeabilidad de la membrana celular puede modificarse por efecto de la temperatura, la presión o la concentración del medio. De esta forma se afecta el ingreso y el egreso de los solutos hacia y desde el interior del alimento, respectivamente.

El proceso osmótico es afectado por las propiedades fisicoquímicas de los solutos empleados debido a que la eficiencia de la deshidratación depende del peso molecular, estado iónico y solubilidad del soluto en el agua (Rahman y Perera, 2007). En la selección del soluto también deberían considerarse los efectos del mismo sobre las características sensoriales del producto y el costo relativo en relación al valor final del producto. La velocidad de penetración de los agentes osmóticos es directamente proporcional a la concentración de éstos en la solución e inversamente proporcional al tamaño molecular del soluto empleado (Panagiotou et al., 1998). Entre los solutos más usados por su fácil disponibilidad y bajo costo se encuentran la sacarosa y el cloruro de sodio cuya mezcla presenta un efecto sinérgico. La eficacia de los solutos como agentes deshidratantes está en relación con su efecto depresor de la actividad de agua siendo más eficaces cuando presentan mayores interacciones con ella.

El agua es el componente que difunde mayoritariamente durante el proceso de deshidratación osmótica debido a que su pequeño tamaño molecular y la alta permeabilidad que presentan a ella las membranas celulares.

La velocidad de transferencia de masa varía durante el proceso de deshidratación osmótica. Al principio presenta un valor máximo y luego disminuye hasta anularse en el equilibrio donde la tasa neta de transporte de masa tiende a cero. Con el modelo de Crank se puede estimar el coeficiente de difusividad efectiva del agua y del soluto, pero las suposiciones que implica el modelo no son siempre fáciles de lograr en la práctica lo que genera importantes limitaciones del mismo (Parjoko et al., 1996). Las principales variables que afectan la transferencia de masa son: las propias de la hortaliza como su estructura, composición, tamaño, forma y grado de madurez; las relacionadas con la solución osmótica como la temperatura, la concentración de solutos, la naturaleza del agente osmótico, la relación masa de solución a masa de producto, el nivel de agitación y otras condiciones de operación tales como la presión de trabajo y el tiempo de deshidratación.

La no homogeneidad de las estructuras de los productos naturales genera resistencias complejas al proceso de transferencia de masa (Genina Soto, 2005). En la deshidratación osmótica se presentan varios fenómenos físicos simultáneos: ósmosis, difusión y capilaridad. La capilaridad adquiere importancia cuando en el sistema se producen cambios importantes de presión o temperatura que dan origen al mecanismo hidrodinámico (Fito, 1994; Fito y Pastor, 1994).

Cuando se combina una etapa inicial de deshidratación osmótica con una posterior congelación, al proceso total se lo denomina osmodehidrocongelación. Las ventajas principales que ofrece este procesamiento respecto de la congelación tradicional son:

1. Obtención de un producto de mejor calidad.
2. Elaboración de productos con características especiales al poder adicionar durante la deshidratación osmótica diversos componentes que puedan otorgar aromas, sabores o fortificar el producto.
3. Ahorro en los costos finales (energéticos, de transporte, de almacenamiento, de empaque, etc.).

Una deshidratación parcial previa como la deshidratación osmótica logra disminuir la cantidad de agua que se solidificará en el proceso de congelación. Esto conduce a un menor daño de la estructura y a la obtención de una mejor calidad final. Asimismo existe un importante ahorro de energía por menor carga térmica y una mayor facilidad en el manejo de los productos debido a un menor volumen, ahorro en el uso de embalajes, disminución del espacio requerido en almacenes y vehículos de transporte. (Garrote et al., 1989; Marani et al., 2007).

La congelación implica la eliminación del calor sensible del alimento para bajar la temperatura a la inicial de congelación y del calor latente asociado al cambio de fase del agua líquida a hielo. La determinación del

calor a extraer, carga calórica, es importante ya que de ello dependerá la potencia que deberá tener la instalación. Debido a la inmovilización del agua por efecto de la formación de cristales de hielo, el agua no se encuentra disponible para las reacciones de deterioro. La calidad de un alimento congelado no sólo depende del proceso de congelación sino también de la calidad del producto a congelar. La disminución de la temperatura por debajo de la temperatura de congelación provoca la aparición de núcleos para solidificarse. El número y la distribución de cristales formados dependen de la velocidad de congelación. Existen dos tipos de nucleación: la homogénea, cuando se orientan al azar las moléculas de agua para formar el cristal y la heterogénea cuando los núcleos se forman sobre partículas en suspensión o sobre la pared celular del alimento. Esta última es la más común en los alimentos y es la que se produce durante el subenfriamiento, punto *S* en la curva de la Fig. 1.

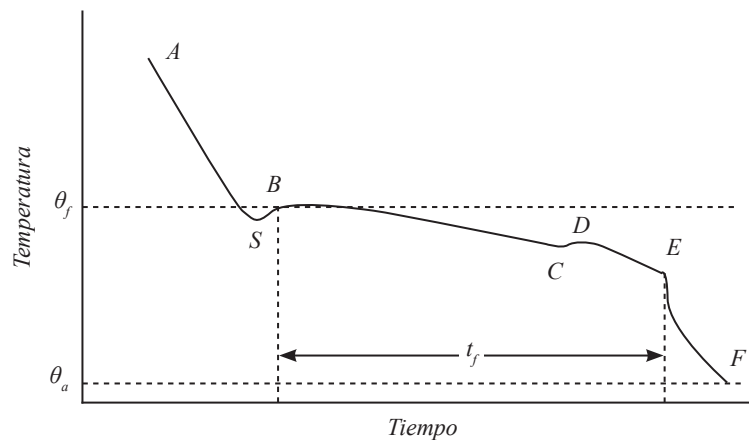


Figura 1- Evolución de la temperatura en el centro térmico con el tiempo durante el proceso de congelación

La velocidad de nucleación es fuertemente dependiente del subenfriamiento, que es la fuerza impulsora. A mayor subenfriamiento mayor será la velocidad de nucleación por unidad de volumen del sistema. En un alimento la interacción del agua con los solutos presentes produce la depresión del punto inicial de congelación. Además la cristalización del hielo ocasiona una progresiva concentración de la solución que permanece no congelada. Por consiguiente, a medida que más hielo se forma, aumenta la concentración en sólidos de la solución no congelada y se reduce, por lo tanto, su punto de congelación. La meseta de cambio de estado que se presenta en la típica curva de solidificación del agua se ve perturbada y aparece en su lugar una zona con el descenso progresivo del punto de congelación (en realidad se observa una pseudo meseta). En las curvas de congelación, en la que generalmente se estudia la evolución de la temperatura del centro térmico, punto que se congela más lentamente en función del tiempo, se distinguen las siguientes partes:

Primer tramo AS: el alimento se enfría por debajo de su punto de congelación, siempre inferior a 0°C, temperatura de congelación del agua. En el punto *S* el agua se halla a una temperatura inferior al punto de congelación y ésta todavía se encuentra en estado líquido. A este fenómeno se lo conoce con el nombre de subenfriamiento. El tiempo correspondiente a este tramo se denomina tiempo de pre-enfriamiento.

Segundo tramo SB: la temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar el punto de inicial de congelación, ya que al formarse los primeros cristales de hielo se libera el calor latente de congelación a una velocidad superior a la que se extrae el calor del alimento. El subenfriamiento se produce más extensivamente cerca de la superficie del sistema que se congela y a veces no se detecta si el enfriamiento es lento y el sensor de temperatura se ubica profundamente en el sistema.

Tercer tramo BE: en éste el calor latente se elimina y se forma el hielo. El incremento de la concentración de solutos en la fracción de agua no congelada provoca un descenso en el punto de congelación y la temperatura desciende ligeramente. En esta etapa se forma la mayor cantidad de hielo. El tiempo total t_f correspondiente a la pseudo-meseta de congelación depende de la velocidad a la que se extrae el calor. A velocidades más altas de congelación esta pseudo-meseta se reduce.

Cuarto tramo EF: la temperatura del alimento continúa descendiendo hasta alcanzar la temperatura del congelador. El tiempo involucrado en esta etapa es el denominado tiempo de atemperado.

La velocidad de congelación determina la distribución de los cristales en los tejidos. Cuando la congelación es lenta los primeros cristales que se forman son grandes y aparecen principalmente en el exterior de las células. Estos pueden provocar compresión mecánica aplastando las células. En la congelación rápida aparecen muchos pequeños cristales tanto en el interior como en el exterior de las células y el tejido es menos dañado. Es por ello que los tejidos congelados rápidamente liberan menos exudados que los congelados lentamente cuyos tejidos se desorganizan y degradan. El proceso de ultracongelación o supercongelación se aplica a aquellos productos que se congelan con un descenso de temperatura de 5°C por minuto aproximadamente en el centro del alimento, punto crítico, y se prolonga hasta alcanzar una temperatura en el mismo de -18°C .

DESARROLLO

La hortaliza utilizada fue zanahoria que se lavó, se peló y se cortó en cubos de 1 cm de arista.

La zanahoria pertenece a la familia de las Umbelíferas. Es una hortaliza de la temporada otoño e invierno. Sin embargo se puede disponer de ella fácilmente en cualquier momento del año. La zanahoria representa, después de la papa, el principal tubérculo cultivado en el mundo. Constituye una fuente importante de azúcares, vitaminas (B1, B2, B6 y B12) y β -caroteno (precursor de la vitamina A), con propiedades antioxidantes.

Los agentes deshidratantes utilizados para elaborar las soluciones acuosas en la que se sumergieron las zanahorias fueron:

- Sacarosa comercial, marca Ledesma.
- Cloruro de sodio, sal fina comercial, marca Dos Anclas.

Deshidratación osmótica

a) Descripción

El sistema (zanahoria y solución deshidratante) se colocó en un vaso de precipitado de 2 l y se agitó a 120-130 rpm en un agitador orbital con controlador de temperatura (marca Ferca) a una temperatura de 40°C y una campana acrílica que permite mantener una temperatura constante en el recinto en donde se halla el recipiente.

A intervalos de tiempo de 30 min para la primera medición y cada 60 min para las mediciones posteriores se extrajeron del vaso de precipitado los cubos de zanahoria que se hallaban inmersos en la solución deshidratante. Se los enjuagó con agua destilada para extraer la sacarosa adherida a su superficie y se los secó cuidadosamente con papel tissue. Posteriormente se pesaron luego de cada extracción. De esta manera se obtuvieron los datos experimentales para elaborar la curva de pérdida de peso en función del tiempo. Se realizaron las correcciones de peso correspondientes por la masa de muestra que se retiró para cada tiempo de medición. Las experiencias se llevaron a cabo por triplicado. El tiempo total de duración de las experiencias de deshidratación osmótica fue de 180 min.

b) Condiciones de operación

Las condiciones de operación empleadas en las experiencias de deshidratación osmótica fueron:

- Concentración de sacarosa: 40% m/m.
- Concentración de sal: 5% m/m,
- Temperatura: 40°C.
- Relación masa de solución a masa de producto: 4.
- Tamaño de cubos: 1 cm de arista.
- Nivel de agitación: 120-130 rpm.

c) Determinación de humedad de las zanahorias

El contenido de humedad se determinó a través de la pérdida de peso por desecación en estufa. Durante 2 h se las secó a 70°C y luego a 104°C por 72 h más. En un principio el secado se realizó a menor temperatura para evitar la pérdida abrupta de agua y la pérdida de material por proyección.

d) Ecuaciones utilizadas en la evaluación de la transferencia de masa

Las ecuaciones para la humedad (H), la pérdida de peso (PP), la pérdida de agua (PA) y la ganancia de sólidos (GS) se detallan a continuación:

$$H(\%) = 100 - ST(\%) \quad (2)$$

$$PP(\%) = \left(\frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$PA(\%) = \left[\left(1 - \frac{ST_0}{100} \right) - \left(1 - \frac{ST}{100} \right) \left(1 - \frac{PP}{100} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

$$GS(\%) = \left[\left(1 - \frac{PP(\%)}{100} \right) * \left(\frac{ST(\%)}{100} \right) - \left(\frac{ST(\%)}{100} \right) \right] \times 100 \quad (5)$$

donde ST son los sólidos totales, m es la masa de producto y los subíndices 0 y f se refieren a inicial y final, respectivamente.

La relación entre la pérdida de peso, la pérdida de agua y la ganancia de sólidos está dada por la siguiente ecuación:

$$PP(\%) = PA(\%) - GS(\%) \quad (6)$$

Modelado de la deshidratación osmótica

Se utilizaron los siguientes modelos para ajustar los datos experimentales:

1. Modelo de Azuara.

2. Modelo de Crank, que se basa en la segunda Ley de Fick de la difusión.

A partir del último modelo se determinaron los coeficientes de difusión efectiva del agua.

Se consideró como criterio de ajuste de los modelos a los datos experimentales el coeficiente de determinación R^2 .

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (V_{pre} - \bar{V})^2}{\sum_{i=1}^N (V_{exp} - \bar{V})^2} \quad (7)$$

siendo \bar{V} el promedio de todos los datos experimentales.

Subíndices

pre indica valor predicho por el modelo.

exp indica valor experimental.

Modelo de Azuara

Este modelo fue desarrollado por Azuara et al. (1992) y se basa en el balance de agua en el alimento. Consiste en una ecuación de dos parámetros que puede predecir la cinética de la deshidratación osmótica y la pérdida de agua en el equilibrio. La principal ventaja es que la pérdida de agua a tiempo infinito se puede estimar utilizando datos obtenidos durante un período relativamente corto de tiempo. Además su aplicación a los datos experimentales no requiere de las dimensiones, la forma, ni de la estructura del alimento. Sin embargo, como todo modelo empírico, su principal inconveniente es que su validez se limita a las condiciones experimentales para las que se obtuvieron los parámetros.

El balance de masa para el movimiento de agua dentro del alimento es:

$$PA = PA_{\infty} - FA \quad (8)$$

donde PA es la fracción de agua que sale del alimento a tiempo t , PA_{∞} es la fracción de agua perdida por el alimento al alcanzar el equilibrio (es decir para $t \rightarrow \infty$) y FA es la fracción de agua capaz de difundir hacia el exterior del alimento pero que todavía permanece en el alimento al tiempo t . En esta ecuación PA_{∞} tiene un valor constante para determinadas condiciones de temperatura y concentración inicial. Por otra parte PA y FA dependen de la velocidad de pérdida de agua y del tiempo. Sin embargo PA aumenta a medida que estas últimas variables se incrementan, mientras que la FA es una función decreciente de ellas. Esto motivó a Azuara et al. a postular una relación entre PA y FA de la forma

$$FA = PA/k \quad (9)$$

donde k es un parámetro que es función del tiempo y de la velocidad de pérdida de agua simultáneamente. Asimismo la velocidad de pérdida de agua es función del tiempo, de la temperatura y de la concentración inicial de solutos en la solución osmótica. Debido a que la mayoría de las experiencias de deshidratación osmótica se llevan a cabo a temperatura constante y para un dado valor inicial de concentración, se puede suponer que

la velocidad de pérdida de agua es solamente una función del tiempo bajo estas condiciones. Basado en estas suposiciones es posible proponer una función de k en términos del tiempo t y de la velocidad de pérdida de agua S_1 . Para tiempos breves la forma general de esta función será:

$$k = S_1 t \quad (10)$$

donde S_1 tiene unidades de (tiempo)⁻¹.

Sustituyendo las ecuaciones (9) y (10) en la ecuación (8) se obtiene la (11).

$$PA = PA_\infty \left[S_1 t / (1 + S_1 t) \right] \quad (11)$$

que es la ecuación fundamental del modelo de Azuara. La misma suele linealizarse y escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{t}{PA} = \frac{t}{PA_\infty} + \frac{1}{S PA_\infty} \quad (12)$$

Modelo de Crank

Consiste en un grupo de soluciones de la segunda Ley de Fick para diferentes geometrías, condiciones límites y condiciones iniciales desarrollado por Crank. Con este modelo se pueden estimar el coeficiente de difusión efectiva del agua (D_{efa}) y el del soluto (D_{efs}), resolviendo las ecuaciones de manera analítica o numérica. Sin embargo las suposiciones que se consideran no siempre son fáciles de lograr lo que implica grandes limitaciones.

Suposiciones del modelo:

1. El alimento es sólido, homogéneo y uniforme.
2. Se asume que la concentración de los solutos en la solución osmótica se mantiene constante. Esto se logra con una relación masa de solución a masa de alimento muy grande.
3. Por inmersión del alimento en la solución hipertónica se producen dos movimientos difusivos:
 - a) Difusión del agua del interior del alimento hacia la superficie y posteriormente hacia la solución.
 - b) Difusión de solutos desde la solución hipertónica bien agitada hacia el interior del sólido.
4. Existen soluciones analíticas para láminas planas, cilindros, cubos y esferas. Se emplean técnicas numéricas para resolver formas irregulares.
5. Los parámetros de equilibrio se determinan experimentalmente y, por lo general, no se alcanza el equilibrio a los tiempos que se consideran en las experiencias.
6. Se considera que no hay efecto de los solutos ganados ni de los solutos perdidos en el proceso de difusión del agua.
7. Se desprecia el encogimiento del alimento debido a la transferencia de masa.
8. Se considera que el único mecanismo para la transferencia de agua es la difusión molecular y, si bien éste es el principal, también existen otros.
9. Se desprecia la resistencia externa a la transferencia de masa lograda con la agitación de la solución

hipertónica. Esta suposición no se puede lograr a bajas temperaturas ni a una alta concentración de soluto en la solución.

Por consiguiente el uso del modelo de Crank (1975) se convierte en un procedimiento empírico que intenta ajustar los datos experimentales para determinadas condiciones de operación y el coeficiente de difusión efectiva del agua resulta un parámetro cinético fuertemente dependiente de las condiciones experimentales y del método matemático (Salvatori, 1999).

Determinación de coeficientes de difusión de agua

La segunda Ley de Fick para la difusión unidireccional en estado transitorio está dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{13}$$

donde C es la concentración, t el tiempo, D_{ef} el coeficiente de difusión efectivo o aparente y x la dimensión en la que se produce la difusión, distancia desde el centro de la placa.

Para las siguientes suposiciones y condiciones límites:

$$C = C_0 \quad a \quad t = 0 \quad -l < x < +l$$

donde l es el semiespesor de la placa y C_0 es la concentración inicial.

$$C = C_f \quad a \quad t > 0 \quad x = \pm l$$

donde C_f es la concentración en el seno del fluido.

La solución de la ecuación -promediada en el volumen- cuando se plantea en tres dimensiones para la difusión del agua en los cubos de zanahoria se detalla a continuación:

$$\frac{(H_t - H_e)}{(H_0 - H_e)} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^3 \cdot \exp \left[-D_{efa} t \cdot q_n^2 \left(\frac{3}{a^2} \right) \right] \tag{14}$$

$$C_n = \frac{2\alpha(1+\alpha)}{(1+\alpha+\alpha^2 q_n^2)} \tag{15}$$

$$\tan qn = -\alpha qn \tag{16}$$

siendo D_{efa} el coeficiente de difusión efectivo del agua.

Los subíndices 0 , t y e se refieren a las condiciones iniciales a cualquier tiempo t y al equilibrio respectivamente, a es la semiarista del cubo, q_n son las raíces positivas no nulas de la ecuación (16) y α es la relación entre el volumen de solución y el volumen del producto.

Número de Fourier para la transferencia de agua

$$F_{ow} = \frac{3D_{efa}t}{a^2} \tag{17}$$

En el caso de una geometría cúbica, cuando el número de Fourier para la transferencia de agua es mayor que 0,1, solamente el primer término de la serie en la ecuación (14) es significativo y los demás términos pueden despreciarse. entonces las ecuaciones se reducen a las siguientes expresiones cuando se aplica logaritmo natural a ambos miembros:

$$\ln \left[\frac{H_t - H_e}{H_0 - H_e} \right] = 3 \ln C_1 - D_{efa} q_1^2 \frac{3}{a^2} t \quad (18)$$

Si se grafican el primer miembro de esta ecuación versus el tiempo de deshidratación empleando los datos experimentales en ambos casos se obtiene aproximadamente una recta, cuya pendiente y ordenada al origen correspondiente a la ecuación anterior son las siguientes:

$$-D_{efa} q_1^2 \frac{3}{a^2} \quad (19)$$

Ordenada al origen: $3 \ln C_1$ (20).

El valor de D_{efa} puede determinarse a partir de la pendiente de la recta.

Congelación

En el proceso de congelación se utilizó un túnel de congelación a escala piloto con bandejas en su interior que permite alcanzar condiciones operativas similares a las de la industria. Se registró la temperatura en función del tiempo de las papas sometidas a los distintos tratamientos colocándose en el centro térmico (centro de los cubos) una termocupla de cobre-constantán. El coeficiente de transferencia calórico del equipo de congelación se halla en el rango de 20-23 W/(m²°C).

En todos los casos la congelación se llevó a cabo desde una temperatura ambiente de 20°C hasta una temperatura de congelación en el centro térmico de los cubos de zanahoria de -18°C y una temperatura del aire de -35°C.

Los cubos deshidratados tuvieron una contracción de volumen al perder agua y su arista disminuyó de un valor de 1cm a 0,7 cm. Por ello se consideró el semiespesor de la muestra fresca de 0,5 cm y el semiespesor de la muestra deshidratada de 0,35 cm para los cálculos de los tiempos de congelación.

Se congelaron las muestras de zanahoria fresca sin tratamiento previo y también las zanahorias deshidratadas osmóticamente en las condiciones citadas anteriormente en b).

Modelado de la congelación

La estimación de los tiempos de congelación se realizó aplicando la ecuación de Salvadori-Mascheroni. Los errores en la estimación de los tiempos de congelación se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$Error = \frac{Valor\ experimental - Valor\ calculado}{Valor\ calculado} \quad (21)$$

Estimación del tiempo de congelación

El conocimiento del tiempo de congelación es muy importante para el diseño del proceso de congelación ya que puede convertirse en el tiempo de residencia del producto en el equipo y además se relaciona con la velocidad de refrigeración. Los factores que determinan la velocidad de refrigeración son:

- Temperatura del medio refrigerante.
- Coeficiente efectivo de transferencia de calor.
- Forma y tamaño del producto.
- Propiedades físicas del sistema.
- Otros (temperaturas inicial y final, humedad relativa).

Generalmente se emplean dos métodos para la predicción de tiempos de congelación: los numéricos y los aproximados. Los métodos numéricos se basan en la siguiente ecuación diferencial en estado no estacionario para un sistema multidimensional y su solución:

$$\rho cp \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (22)$$

donde ρ es la densidad, cp el calor específico, k la conductividad térmica, t el tiempo y T la temperatura.

Se requiere información detallada de la variación de las propiedades térmicas: calor específico, densidad y conductividad térmica, en función de la temperatura y la posición. La solución de la precedente ecuación permite evaluar los perfiles de temperatura en el sistema durante la congelación a través del conocimiento de la historia térmica en cada punto del sistema y su dependencia con las condiciones operativas del proceso representadas por la temperatura inicial, temperatura del medio refrigerante, tamaño característico del alimento, coeficiente de transferencia calórico que involucra características del medio refrigerante, tipo de equipo de congelación, presencia de embalaje, etc. Todo ello conduce a establecer el tiempo de congelación del alimento (Zaritzky, 2002). En la resolución numérica de la ecuación diferencial se emplean elementos finitos, diferencias finitas o volúmenes de control. Las diferencias finitas son un método satisfactorio en geometrías regulares mientras que los elementos finitos son más eficientes cuando se trata de geometrías irregulares.

Las soluciones aproximadas basadas en suposiciones simplificadoras fueron aplicadas por varios investigadores: Plank, Pham, Neumann, Cleland y Earle y Salvadori- Mascheroni.

El tiempo de congelación es aproximadamente proporcional a la inversa de la diferencia entre la temperatura inicial (T_i) y la del refrigerante (T_a) (o sea a $1/(T_i - T_a)$). Siempre que se baje la temperatura del refrigerante disminuirá proporcionalmente el tiempo de proceso de congelación. Al haber variación continua de las propiedades térmicas en el rango de temperaturas de congelación no existe una solución analítica exacta del problema en la cual basarse para obtener el método aproximado. Generalmente se parte de soluciones exactas para problemas simplificados (propiedades constantes) o se hacen regresiones de datos teóricos y/o experimentales en un amplio rango de condiciones.

Salvadori y Mascheroni (1991) han desarrollado un método simple y muy preciso para el cálculo de los tiempos de congelación y descongelación de alimentos de formas regulares. El método cuenta con la ventaja de no requerir valores de propiedades térmicas del producto congelado ni del cálculo de la entalpía efectiva del cambio de fase. Para estimar el tiempo de congelación la fórmula de cálculo propuesta para una geometría de placa plana infinita es:

$$t_{c,pl} = \frac{L^2}{\alpha} (\alpha T_c + b) \left(\frac{1}{B_i} + c \right) (1 + T_i)^n (-T_a - 1)^{-m} \quad (23)$$

donde α es la difusividad térmica del producto sin congelar, L el semiespesor de la placa en m, T_i la temperatura inicial, T_a la temperatura del refrigerante y T_c la temperatura final a alcanzar en el centro térmico (generalmente -18°C) expresadas todas en $^\circ\text{C}$.

Las constantes, empíricas, dependen de la geometría. Para placa plana infinita $a=-1.272$; $b=65.489$; $c=0.184$; $n=0.096$ y $m=1.070$. Las condiciones de aplicación son: $2^\circ\text{C} \leq T_i \leq 25^\circ\text{C}$, $-45^\circ\text{C} \leq T_a \leq -25^\circ\text{C}$ y $1 \leq B_i \leq 50$. El Número de Biot, B_p , es un número adimensional que relaciona la resistencia interna del producto con la resistencia externa a la transferencia de energía y cuya expresión es:

$$Bi = h L/k \tag{24}$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor expresado en $\text{W}/(\text{m}^2\text{C})$ y k es la conductividad térmica del producto expresada en $\text{W}/(\text{mC})$.

La difusividad térmica está dada por la relación:

$$\alpha = k / \rho cp \tag{25}$$

siendo ρ y cp , la densidad en kg/m^3 y el calor específico del alimento en $\text{J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, respectivamente.

Para tener en cuenta la influencia de la forma de los alimentos multidimensionales en ambos tiempos de proceso se han utilizado distintos tipos de factores de forma. Cleland y Earle (1982) han desarrollado varias versiones de los mismos. La más ampliamente utilizada, debida a Cleland et al. (1987), es la siguiente:

$$t_{cf} = \frac{t_{cpl}}{E} \tag{26}$$

donde t_{cpl} es el tiempo de congelación de una placa plana y E es el factor de forma o número equivalente de dimensiones de transferencia de calor que relaciona el tiempo de congelación de una placa al tiempo de congelación de un objeto cualquiera de igual dimensión característica, ambos expuestos a las mismas condiciones.

Para una placa infinita $E=1$, para un cilindro infinito $E=2$ y para una esfera $E=3$, independientemente del valor del número de Biot. Para objetos de otras formas E se calcula según:

$$E = G_1 + G_2 E_1 + G_3 E_2 \tag{27}$$

donde E_1 y E_2 dependen de las relaciones de tamaño $\beta_1: L_2/L_1$ y $\beta_2: L_3/L_1$ (L_1, L_2 y L_3 son los lados o diámetros del contenedor o pieza individual ($L_1 < L_2 < L_3$)) y del número de Biot y los factores G_1, G_2 y G_3 son constantes que dependen de la geometría (Salvadori et al., 1996, Salvadori et al., 1997). Para el caso de un cubo se calcula el valor, que resulta $E=3$.

El tiempo total calculado con la ecuación de Salvadori y Mascheroni tiene en cuenta los tiempos empleados en cada etapa:

$$t_{total} = t_p + t_f + t_a \tag{28}$$

donde t_p es el tiempo de preenfriamiento correspondiente al tramo AB de la Fig. 1, t_f es el tiempo de congela-

ción donde se produce la mayor formación de hielo que corresponde al tramo BE de la figura citada y t_a es el tiempo de atemperado que sería el que transcurre entre el final de la etapa anterior y el tiempo final total del proceso que en la industria se considera generalmente cuando se alcanza una temperatura de -18°C en el centro del alimento, tramo EF de la mencionada figura.

Estimación de propiedades físicas y térmicas

Se utilizaron las correlaciones de Choi y Okos para estimar las propiedades de la zanahoria fresca y deshidratada. Las mismas se relacionan con su composición química y su temperatura.

El calor específico en $\text{J}/(\text{kgK})$ como una función de la temperatura en $^\circ\text{C}$ para los distintos componentes de un alimento se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$cp_p = 2008,2 + 1208,9 \cdot 10^{-3}T - 1312,9 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (29)$$

$$cp_g = 1984,2 + 1473,3 \cdot 10^{-3}T - 4800,8 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (30)$$

$$cp_c = 1548,8 + 1962,5 \cdot 10^{-3}T - 5939,9 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (31)$$

$$cp_f = 1845,9 + 1930,6 \cdot 10^{-3}T - 4650,9 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (32)$$

$$cp_{ce} = 1092,6 + 1889,6 \cdot 10^{-3}T - 3681,7 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (33)$$

$$cp_a = 4176,2 + 9,0862 \cdot 10^{-5}T - 5473,1 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (34)$$

Luego el calor específico del alimento se calcula teniendo en cuenta los aportes de cada uno de los componentes que lo integran haciendo uso de la fracción másica X .

$$cp_z = X_p cp_p + X_g cp_g + X_c cp_c + X_f cp_f + X_{ce} cp_{ce} + X_a cp_a \quad (35)$$

La densidad en kg/m^3 para cada componente se determina con:

$$\rho_a = 997,18 + 3,1439 \cdot 10^{-3}T - 3,7574 \cdot 10^{-3}T^2 \quad (36)$$

$$\rho_p = 1329,9 - 0,51814 T \quad (37)$$

$$\rho_g = 925,59 - 0,4157 T \quad (38)$$

$$\rho_c = 1599,1 - 0,31046 T \quad (39)$$

$$\rho_f = 1311,5 - 036589 T \quad (40)$$

$$\rho_{ce} = 2423,8 - 0,28063 T \quad (41)$$

$$\rho_z = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{\rho_i} \right)} \quad (42)$$

La conductividad térmica del alimento en W/(mK) se estima como la suma de los productos de las conductividades térmicas de cada componente y su respectiva fracción volumétrica X_{vi} . Las ecuaciones se detallan a continuación:

$$k_a = 0,57109 + 1,7625 \cdot 10^{-3} T - 6,7306 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (43)$$

$$k_p = 0,1788 + 1,1958 \cdot 10^{-3} T - 2,7178 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (44)$$

$$k_g = 0,1807 + 2,7604 \cdot 10^{-3} T - 1,7749 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (45)$$

$$k_c = 0,2014 + 1,3874 \cdot 10^{-3} T - 4,3312 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (46)$$

$$k_f = 0,18331 + 1,2497 \cdot 10^{-3} T - 3,1683 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (47)$$

$$k_{ce} = 0,3296 + 1,401 \cdot 10^{-3} T - 2,9069 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (48)$$

$$k_z = \sum k_i x_{vi} \quad (49)$$

$$x_{vi} = \frac{x_i \rho}{\rho_i} \quad (50)$$

Subíndices

z= zanahoria

p= proteínas

g=grasas

c=carbohidratos

f=fibras

ce=cenizas

a=agua

i= cada componente

vi= volumétrica

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figs. 2, 3 y 4 se grafican la pérdida de peso, la ganancia de sólidos y la pérdida de agua del producto hortícola en función del tiempo respectivamente. La pérdida de peso, la pérdida de agua y la ganancia de sólidos aumentan a medida que transcurre el tiempo de deshidratación osmótica, si bien la ganancia de sólidos lo hace bastante más lentamente que la pérdida de agua.

En las experiencias de deshidratación osmótica con cubos de zanahoria en solución deshidratante con 40% m/m de sacarosa y 5% m/m de sal al aplicar el modelo de Azuara a los datos experimentales se obtuvieron los parámetros cinéticos que se presentan en la Tabla 1. El ajuste al modelo se puede observar en la Fig. 5.

La pérdida de agua a tiempo infinito calculada con el modelo de Azuara fue del 54,64% bastante similar a la obtenida luego de 180 min de deshidratación osmótica, 50,4 % (Fig. 4), pero ésta es de menor magnitud ya que a este tiempo seguramente todavía no se ha alcanzado el equilibrio.

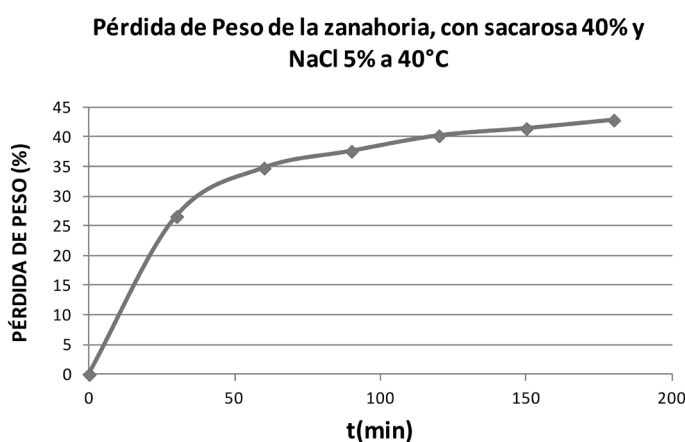


Figura 2 - Pérdida de peso de cubos de zanahoria en solución deshidratante con una concentración de sacarosa de 40% m/m y de cloruro de sodio de 5% m/m a una temperatura de 40°C

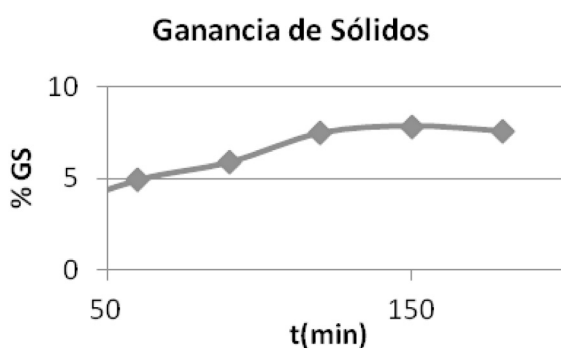


Figura 3 - Ganancia de sólidos de cubos de zanahoria en solución deshidratante con una concentración de sacarosa de 40% m/m y de cloruro de sodio de 5% m/m a una temperatura de 40°C

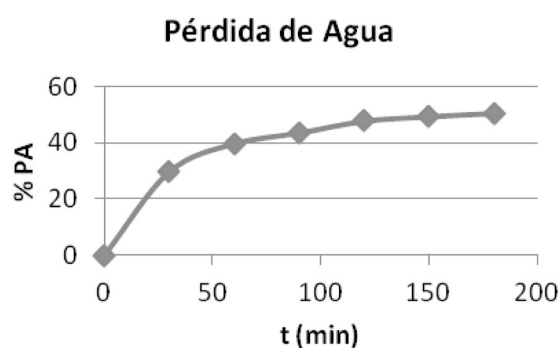


Figura 4 - Pérdida de agua de cubos de zanahoria en solución deshidratante con una concentración de sacarosa de 40% m/m y de cloruro de sodio de 5% m/m a una temperatura de 40°C

En la Fig. 6 se grafica la ecuación simplificada del modelo de Crank, ec. 18. El valor obtenido del coeficiente de difusión efectiva del agua es de $1,57 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Componente	Fresca (%)	Deshidratada osmóticamente (%)
Agua	88,29	53,00
Proteínas	0,93	3,60
Grasas	0,24	0,94
Cenizas	6,98	3,76
Fibras	2,60	10,18
Carbohidratos	6,98	27,34

Tabla 1 - Composición química de la zanahoria fresca y deshidratada osmóticamente

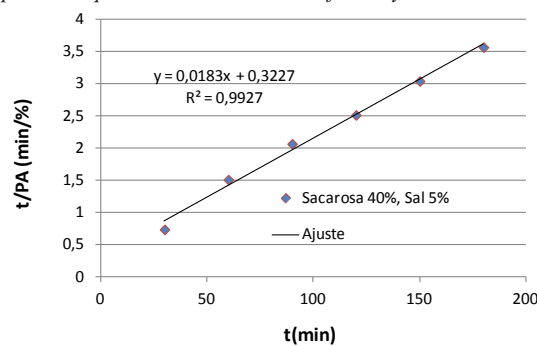


Figura 5 - Ajuste del modelo de Azuara a los datos experimentales en la deshidratación osmótica de cubos de zanahoria en solución acuosa de 40% m/m de sacarosa y 5% m/m de sal

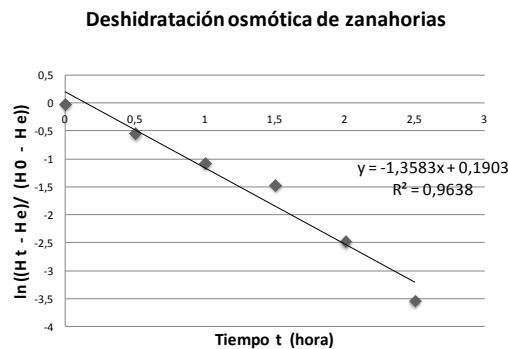


Figura 6 - Aplicación de la ecuación simplificada del modelo de Crank (ecuación 17) a los datos experimentales

En cuanto al ajuste de los modelos a los datos experimentales, el modelo de Azuara ajustó muy satisfactoriamente los datos, mejor que el modelo de Crank.

Tiempos de congelación

Para calcular las propiedades conductividad térmica, k , densidad, ρ y calor específico, cp , necesarias para obtener la difusividad térmica, α , requerida para calcular el tiempo de congelación se empleó la composición

química de la zanahoria fresca y deshidratada osmóticamente que se presenta en la Tabla 2.

	Zanahoria Fresca	Zanahoria Deshidratada Osmóticamente
k (J/(smK))	0,5730	0,4438
ρ (Kg/m ³)	1037,27	1148,44
C_p (J/(kgK))	3869,82	3150,96

Tabla 2 - Valores de propiedades físicas y térmicas calculadas con las correlaciones de Choi y Okos para la zanahoria fresca y deshidratada osmóticamente

Los valores de las propiedades termofísicas calculadas con las correlaciones de Choi y Okos para las zanahorias frescas y las tratadas por deshidratación osmótica se exhiben en la Tabla 3.

	Zanahoria Fresca (Choi y Okos)	Zanahoria Fresca (valor experimental)	Error (%)
k (J/(smK))	0,5730	0,6058	5,41
c_p (J/(kgK))	3869,82	3810,00	-1,57

Tabla 3 - Comparación de los valores de propiedades térmicas obtenidas con la correlación de Choi y Okos con los valores experimentales (Schmidt Hebbel et al., 1992)

Los valores de conductividad térmica, k y de calor específico, c_p , calculados con la correlación de Choi y Okos se comparan con los valores respectivos experimentales (Schmidt Hebbel et al., 1992) en la Tabla 4. Los errores relativos obtenidos son del 5,91% y -1,82% respectivamente.

	Tiempo experimental (min)	Tiempo calculado (min)	Error (%)
Fresca	12,85	13,58	5,41
DO 1h	7,50	8,37	10,35

Tabla 4 - Tiempos experimentales, calculados y porcentaje de error para las zanahorias frescas y las sometidas a deshidratación osmótica

En la Fig. 7 se presentan las curvas de temperatura en función del tiempo durante la congelación para las zanahorias frescas y sometidas a la deshidratación osmótica durante 1 hora en las experiencias detalladas en la

sección Desarrollo. A partir de las mismas se puede apreciar que la zanahoria fresca de mayor contenido de humedad, 88%, que las tratadas por deshidratación osmótica, 53%, tarda más tiempo en alcanzar la temperatura de -18°C en el centro térmico de los cubos.

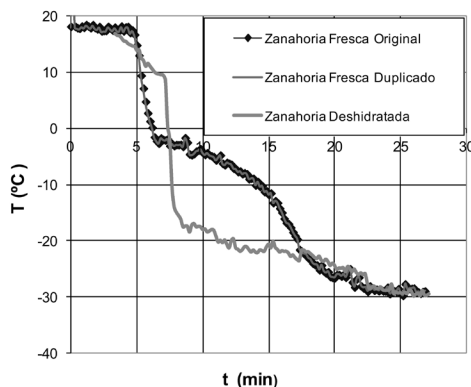


Figura 7 - Curvas de congelación (temperatura en función del tiempo) para las zanahorias frescas y pretratadas por deshidratación osmótica durante 1 h

Los tiempos experimentales para las muestras de zanahorias frescas y tratadas por DO se presentan en la Tabla 4.

La ecuación de Salvadori-Mascheroni predijo los tiempos de congelación de manera muy precisa. Los valores de tiempo calculados tienen un error del 5,41% y del 10,35% para las muestras frescas y las tratadas por deshidratación osmótica, respectivamente, respecto de los valores de tiempo experimentales.

CONCLUSIONES

Los modelos aplicados (Azura y Crank) para describir el fenómeno de deshidratación osmótica ajustaron los datos experimentales de manera bastante satisfactoria en las condiciones consideradas en las experiencias. Los valores de coeficiente de difusividad efectivos del agua resultaron del orden de los obtenidos en la literatura ($0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, Melquiades et al., 2009).

La zanahoria tratada por deshidratación osmótica antes de su congelación reduce su contenido en agua y, por ello, disminuye su tiempo de congelación y entonces se reduce la carga de congelación, requiriéndose equipos de menor potencia y logrando por consiguiente un ahorro energético.

Los tiempos de congelación se pueden calcular muy precisamente por la ecuación de Salvadori-Mascheroni que, cabe resaltar, presenta la ventaja de no necesitar valores de las propiedades térmicas del alimento congelado ni del cálculo de la entalpía efectiva del cambio de fase.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UTN, Facultad Regional Buenos Aires y al Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos, CIDCA, Universidad Nacional de La Plata.

REFERENCIAS

Rahman and Perera, "Osmotic dehydration: a pretreatment for fruit and vegetables to improve quality and process efficiency". *The Food Technologist*, 25: 144-147 (1996).

Panagiotou, Karathanos, Maroulis, "Mass transfer modelling of the osmotic dehydration of some fruits", *International Journal of Food Science and Technology*, 33, 267-284 (1998).

Parjoko, Rahman, Buckle, Perera, "Osmotic dehydration kinetics of pineapple hedges using palm sugar". *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 29, 452-459, (1996).

Genina Soto y Altamirano-Morales, "Deshidratación osmótica de prismas de camote, manzana y papa", *Inter-ciencia*, 30 (8), 485-487, (2005).

Fito, "Modelling of vacuum osmotic dehydration of food, *Journal of Food Engineering*", 22, 313-328, (1994).

Fito, Pastor, "Non diffusional mechanisms occurring during vacuum osmotic dehydration", *Journal of Food Engineering*, 21:513, (1994).

Garrote & Bertone, "Osmotic concentration at low temperature of frozen strawberry halves. Effect of glycerol, glucose and sucrose solutions on exudate loss during thawing", *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie* 22, 264-267, (1989).

Marani, Agnelli & Mascheroni, "Osmo-frozen fruits: mass transfer and quality evaluation". *Journal of Food Engineering*, 79, 1122-1130, (2007).

Azuara, Beristain, García, "Development of a mathematical model to predict kinetics of osmotic dehydration. *International Journal of Food Science and Technology* 29" (4), 239-242, (1992).

Crank, "The mathematics of diffusion", Second Edition, UK, Clarendon Press, (1975).

Salvatori, Andrés, Fito, "Osmotic dehydration progression in Apple tissue I: Spatial distribution of solutes and moisture content". *Journal of Food Engineering*, 42: 125-138, (1999).

Zaritzky, "Preservación III, Congelación de Alimentos, *Temas en Tecnología de Alimentos, Volumen 1*", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Alfaomega Grupo Editor, (2002).

Cleland, Cleland y Earle, "Prediction of freezing and thawing times for multidimensional shapes by simple methods. Part I: Regular shapes". *Int. J. Refrig.* 10, 156, (1987).

Salvadori, Mascheroni, De Michelis, "Freezing of strawberry pulp in large containers: experimental determination and prediction of freezing times", *Int. J. Refrig.*, Vol. 19 N°12, pp 87-94, (1996).

Salvadori, De Michelis, Mascheroni, "Prediction of freezing times for regular multi-dimensional foods using simple formulae", *Lebensm. Wiss.u.Technol.*, 30, pp 30-35, (1997).

Schmidt-Hebbel, Pennacchiotti, Masson, Mella, "Tabla de composición química de alimentos chilenos", *Biblioteca Digital de la Universidad de Chile*, (1992).

Melquíades, López, Rosas, "Estudio de la cinética de rehidratación de zanahoria (*Daucus Carota*) deshidratadas", *Información Tecnológica*, Vol. 20, N° 3, La Serena, (2009).