

## LIOFILIZACION

Ana Siccha M., Olga Lock de Ugaz\*

### INTRODUCCION

La liofilización o secado por congelación es un proceso donde el producto que se va secar se congela mediante exposición a aire muy frío, luego se coloca en una cámara de vacío, en donde la humedad se sublima y se elimina por bombeo mediante eyectores de vapor ó bombas mecánicas de vacío.

El secado por liofilización al igual que el secado por atomización [1] se emplea en aquellos productos sensibles al calor y a bajas temperaturas. Es uno de los métodos más apropiados para el secado de ciertos productos farmacéuticos, extractos acuosos de plantas medicinales, hierbas aromáticas, extractos de café, carne, verduras, especias, zumo de frutas y dietas completas.

### ETAPAS EN EL SECADO POR LIOFILIZACION

El proceso ocurre en tres etapas; congelación, sublimación, y desorción. En la sublimación el producto se sublima hasta un contenido en agua del 15% (sobre peso húmedo), para luego producirse la desorción (deshidratación evaporativa) donde el contenido se reduce hasta el 2% (sobre peso húmedo), [2][3].

---

\* Pontificia Universidad Católica del Perú. Departamento de Ciencias, Sección Química.

## 1. Congelación

Es una operación previa a la sublimación que registra la separación intersticial del agua libre del soluto realizándose la primera deshidratación.

Es conveniente aplicar temperaturas suficientemente bajas para que la red intersticial se congele produciendo una mezcla rígida llamada eutectica (punto eutectico) y eliminar todo riesgo de descongelamiento prematuro.

El agua mantiene una estrecha e importante relación en la congelación y en general en todo el proceso de liofilización, por lo que se tiene dos formas de unión:

*Agua ligada.* Las moléculas están fuertemente unidas, manteniendo un estado rígido y ordenado, es agua difícil de extraer y de congelar.

*Agua libre.* En este caso el agua es el solvente de la solución; durante el proceso de congelación cristaliza en forma de hielo puro que da lugar a la formación de unos canales por los que el vapor de agua puede escapar.

Se puede esperar que el agua libre congela entre  $-20$  y  $-40^{\circ}\text{C}$  y el agua ligada entre  $-45$  y  $-70^{\circ}\text{C}$ . La temperatura final de congelación de un producto se determina por medidas calorimétricas ó eléctricas, [4].

## 2. Sublimación

Si el agua está congelada y la presión de vapor del producto se mantiene por debajo de 4,58 torr, cuando se calienta el producto el hielo se sublima directamente a vapor sin llegar fundirse, Fig. 1, [5][6].

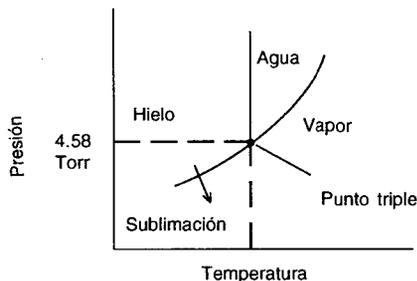


Fig. 1 Diagrama de fases del agua en el que se muestra el fenómeno de la sublimación del hielo.

Manteniendo la presión en el liofilizador por debajo de la presión de vapor en la superficie del hielo (mediante una bomba de vacío) y se condensa el vapor mediante un condensador de serpetin (a baja temperatura) se consigue que la liofilización prosiga hasta completarse.

A medida que la liofilización progresa, el frente de la sublimación se traslada al interior del producto y el calor latente para la sublimación se conduce hasta allí por conducción, o se genera en la masa del producto por el efecto de microondas. El calor puede transmitirse por tres mecanismos distintos, Fig. 2 [7,8,9].

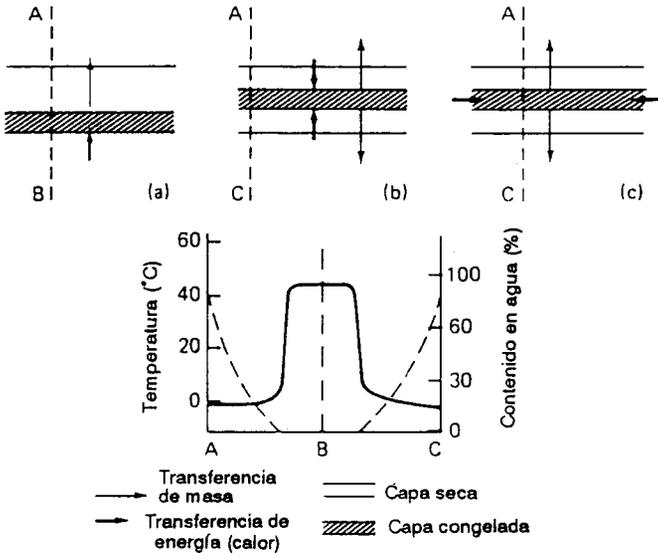


Fig. 2 Transferencia de calor y de vapor durante la liofilización: (a) Transferencia de calor a través de la capa congelada: (b) Transferencia de calor desde las superficies radiantes a través de la capa seca: (c) Calor generado por las microondas en el alimento. El gráfico muestra la evolución de la temperatura (—) y del contenido de agua a lo largo de la línea A → B → C en cada muestra.

### Tipos de Transferencia Calórica

- (a) Transferencia calórica a través de la capa del producto congelado. La velocidad de transferencia calórica depende del grosor y de la conductividad térmica de la capa de hielo, por lo que, a medida que la deshidratación

progresa, el grosor de la capa de hielo disminuye y en consecuencia, la velocidad de transferencia calórica aumenta. La temperatura en la superficie se controla cuidadosamente para evitar su descongelación.

- (b) Transferencia calórica a través de la capa de producto liofilizado. En este caso la velocidad de transferencia calórica al frente de sublimación depende del grosor y área del producto, de la conductividad térmica de la capa liofilizada y de la diferencia entre las temperaturas en la superficie del producto y en el frente de hielo. Si la presión se mantiene constante en el liofilizador, la temperatura del frente de hielo también se mantiene constante.

La capa de producto deshidratado posee un coeficiente de conductividad térmica muy bajo, por lo que su resistencia al flujo calórico es muy elevado. A medida que la deshidratación progresa, esta capa aumenta de grosor, por lo que la resistencia también aumenta. Sin embargo, en la liofilización, con objeto de evitar la desnaturalización proteica y otras transformaciones químicas, la temperatura superficial no se permite que supere los 40-65°C.

- (c) Calentamiento por microondas. En este sistema de calentamiento el calor se genera en el propio frente de hielo, por lo que la velocidad de transferencia calórica no depende de la conductividad térmica de hielo, ni de la capa de producto liofilizado, ni de su grosor. Sin embargo, el sistema de calentamiento por microondas se controla con mayor dificultad.

### *Transferencia de Masa*

Un gramo de hielo da lugar a 2m<sup>3</sup> de vapor a una presión de 67Pa, es por ello que se necesita eliminar varios centenares de m<sup>3</sup> de vapor/seg que deberán escapar por los poros del producto liofilizado; lo que controla la presión de vapor es:

- (1) Presión en el interior de la cámara de liofilización.
- (2) Temperatura del condensador de vapor (T<sup>n</sup> y P<sub>v</sub> deberán ser las más bajas posibles)
- (3) Temperatura de hielo del frente de sublimación (que deben ser lo más elevada, sin que provoque la descongelación).

En la practica son 13Pa y -35°C las condiciones más bajas utilizadas.

Durante la liofilización el contenido de agua cae desde su valor inicial en la zona congelada, a un valor inferior en la capa liofilizada que depende de la presión de vapor en el liofilizador, cuando el calor se transmite a través de la capa de alimento liofilizado, la relación existente entre la presión del liofilizador y la superficie del hielo viene dada:

$$P_i = P_s + \frac{Kd}{b\lambda_s} (\Theta_s - \Theta_i)$$

$P_i$  = Presión parcial de vapor de  $H_2O$  en la sublimación.

$P_s$  = Presión del  $H_2O$  en la superficie.

$Kd$  = Conductividad termica en la capa liofilizada

$b$  = Permeabilidad de la capa liofilizada  $Kgs^{-1}m^{-1}$

$\lambda_s$  = Calor latente de sublimación.

$\Theta_s$  = Temperatura de la superficie del alimento.

$\Theta_i$  = Temperatura del frente de sublimación.

### 3. Desorción

Se consigue manteniendo el liofilizador a baja presión y elevando la temperatura hasta un valor próximo al ambiente.

## PARAMETROS EN EL SECADO POR LIOFILIZACION

Propiedades físicas del producto.

- Conductividad térmica.
- Calor específico.
- Calor latente fusión.
- Propiedades de superficie, adsorción.
- Permeabilidad al flujo de vapores.

Influencia de las condiciones de operación

- Congelación previa: temperatura y velocidad de congelación.
- Sublimación: temperatura y velocidad de sublimación.
- Desorción: temperatura y tiempo de secado.

## TIPOS DE LIOFILIZADORES

Los liofilizadores consisten en una cámara a vacío, dotada de bandejas donde se coloca el producto a liofilizar, y de los calentadores para suministrar el calor latente de sublimación. Para la condensación se emplea serpentines refrigerantes dotado de un sistema automático de descongelación con el objeto de mantenerlos libres de hielo, para que su capacidad de condensación se mantenga, Fig. 3.

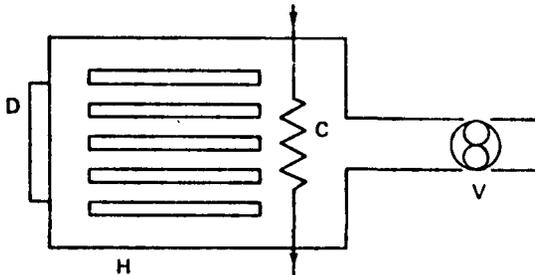


Fig. 3 Diagrama esquemática de un liofilizador: D, puerta, H, calefactores; C, condensador; V, bomba de vacío.

Los liofilizadores se clasifican por el método utilizado para el suministro calórico que son la conducción y la radiación, Fig. 4; de cada tipo existen versiones de funcionamiento discontinuo y continuo.

### Liofilizadores por contacto

En estas instalaciones, el producto es colocado en bandejas compartimentadas que descansan sobre placas calefactoras donde la liofilización es más lenta, ya que el calor se transmite por conducción tan sólo por una cara del producto, siendo el contacto desigual reduciendo la velocidad de transferencia calórica, así como una caída de presión en la masa del producto.

### Liofilizadores acelerados

En estas instalaciones, entre el producto y las placas calefactoras existe una malla metálica. Ello hace que la transferencia de calor sea más rápida que a través de placas continuas y que el vapor se elimine de la superficie del producto con mayor facilidad, lo que reduce el tiempo de liofilización.

## Liofilizadores por radiación

En estas instalaciones, el producto distribuido en bandejas en capas de poco grosor, se calienta por radiación. Este sistema de calentamiento es más uniforme que por conducción, ya que las irregularidades de la superficie del alimento influyen aquí menos sobre la velocidad de transferencia calórica.

## Liofilizadores de calentamiento dieléctrico y por microondas

La liofilización por microondas es un proceso difícil de controlar ya que el factor de pérdida del agua es más elevado que el del hielo y si en algún punto del alimento el hielo llegara a fundirse se provocaría una reacción de sobrecalentamiento en cadena.

Se asegura que los alimentos elaborados por este sistema se conserven durante cinco años. Este método se emplea para la elaboración de raciones militares en forma de barras (raciones de 0,3 Kg a base de barras de peperoni, estofado y zumo de naranja), que se reconstituyen con facilidad adquiriendo a veces incluso su forma y tamaño originales.

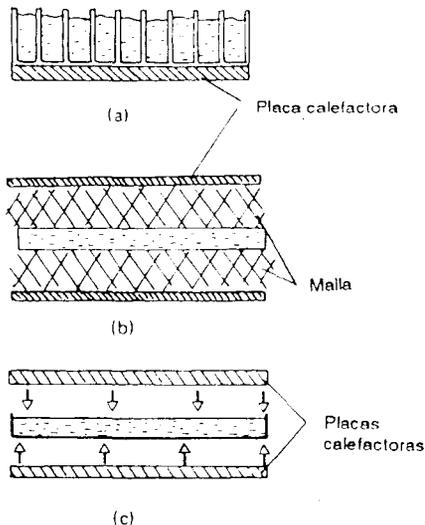


Fig. 4 Sistemas de liofilización: (a) Transmisión de calor por conducción a través de una bandeja compartimentada; (b) Malla de metal expandido para la liofilización acelerada; (c) Calentamiento de las bandejas por radiación.

## USO DE ADITIVOS

Los aditivos pueden contribuir a deshidratar y retener los compuestos volátiles y mantener el producto en forma de polvo después de ser deshidratados.

Los agentes de secado más adecuados para la deshidratación de jugos por liofilización y al vacío, son aquellos que tienen un efecto físico sobre la estructura, entre éstos están incluidas sustancias tales como gomas naturales, sacarosa, glucosa, dextrina y maltodextrina, [10, 11].

Los agentes coadyuvantes de secado en un proceso de deshidratación de jugos, realizan una técnica de microencapsulación de sólidos del jugo, encapsulando las partículas sólidas en celdas individuales continuas. De esta manera protegen el material encapsulado de los agentes que podrían causar su deterioro, tales como oxígeno, humedad, luz.

## EJEMPLOS DE APLICACION

Los alimentos liofilizados, correctamente envasados duran 12 meses sin modificar su valor nutritivo y características organolépticas. El aroma no se encuentra en los cristales de hielo por lo que en la sublimación no son extraídos por vapor de agua, quedando en el alimento liofilizado. El efecto de la liofilización sobre las proteínas, almidones y otros carbohidratos es mínimo. Tabla 1.

Tabla 1. Pérdidas vitamínicas durante la liofilización,[6].

Alimento	Pérdidas (%)						
	Vitamina C	Vitamina A	Tiamina	Riboflavina	Ácido fólico	Niacina	Acido pantoténico
Judías (verdes)	26-60	0-24	-	0	-	10	-
Guisantes	8-30	5	0	-	-	0	10
Zumo de naranja	3	3-5	-	-	-	-	-
Carne de vacuno	-	-	2	0	+	0	13
Cerdo	-	-	<10	0	-	0	56

En la tabla 2 se muestra las variables técnicas de la liofilización en jugos [10].

Tabla 2. Variables técnicas de liofilización en jugos,[10].

Variables Monzini y col.	Determinado por Moy y col.	Determinado por
Presión en la cámara (mm Hg)	Aprox 0.15	0.05 - 0.10
Temperatura de la fuente de calor (°C) (conducción)	90 (irradiación)	50 - 54
Temperatura del condensador (°C)	-52	-52
Temperatura en la superficie del producto (°C)	35	37
Concentración del producto (°Brix)	40	Aprox. 45
Carga (Kg/m <sup>2</sup> )	6 - 7	5
Duración del ciclo (Hrs)	7	6 - 9

En la tabla 3 se presentan las diferencias de la liofilización con el método de secado convencional.

Tabla 3. Diferencias entre la deshidratación convencional y la liofilización, [6].

Deshidratación convencional	Liofilización
Eficaz, si se trata de alimentos fácilmente deshidratados (verduras y granos).	Es un sistema para la mayor parte de los alimentos, pero generalmente sólo se emplea cuando los otros métodos resultan ineficaces.
Inadecuado para la carne.	Eficaz con carnes crudas o cocinadas.

Rango de temperatura 37-93°C	Temperaturas inferiores a las del punto de congelación.
Presión atmosférica.	Presiones inferiores a la atmosférica (27-133 Pa)
Evaporación del agua desde la superficie del alimento	El agua se sublima desde el frente de hielo.
Migración de los solutos y en algunas ocasiones, acorchado.	Migración de solutos mínima.
El stress que se genera en alimentos sólidos provoca daños estructurales y retracción.	Cambios estructurales y retracción mínimos.
Rehidratación lenta e incompleta.	Rápida y completa rehidratación.
Las partículas sólidas o porosas son a veces más pesadas que el alimento original.	Las partículas de material deshidratado poseen menos densidad que el alimento original.
Frecuentes olores y aromas anormales.	Olores y aromas generalmente normales.
El color es generalmente más oscuro.	Color generalmente normal.
Se pierde valor nutritivo.	Pérdidas de nutriente mínimas.
Más económico	Hasta cuatro veces más costoso que la deshidratación convencional.

---

## BIBLIOGRAFIA

1. Siccha M., Ana, Lock de Ugaz, Olga. Secado por Atomización (Spray Dryer). *Revista de Química*, PUCP (1995). Vol. IX N°, N° 1, 39-48.
2. Hayes, G. (1992) **Manual de datos para Ingeniería de los Alimentos**, Ed. Acribia, España.
3. Lewis, M. (1993) **Propiedades Físicas de los Alimentos y de los Sistemas del Procesado**, Ed. Acribia, España.
4. Cinzano, I., Madrid, A. (1983) **Nuevo Manual de Industrias Alimentarias**, Edición AMV, España.
5. J. Chytel, H. Chytel, (1992) **Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos**, Ed. Acribia, España.

6. Fellows, P. (1994) **Tecnología de Procesado de los Alimentos Principios y Perspectivas**, Ed. Acribia, España.
7. Vasquez, A., (1990) Deshidratado por Liofilización y secado al vacío. Limon Sutil, UNA. La Molina, Tesis, Lima.
8. Treybal, E. (1990) **Operaciones de Transferencia de Masa**, 3ra. Edición, México.
9. Mellor, J.D. (1978) **Fundamentals of Freeze-Drying**. Academic Press, 2da. Edición, London.
10. Fataccioli, P., (1984) Deshidratado de jugo de Maracuya, UNA., La Molina, Tesis, Lima.
11. Mendez, U., (1972) Ensayos de Deshidratación por Rociado, Jugo de Limón, UNA, La Molina Tesis, Lima.