

MAT

Serie  A

Conferencias, seminarios
y trabajos de Matemática

ISSN: 1515-4904

4

*VI Seminario sobre
Problemas de
Frontera Libre y
sus Aplicaciones.*

Segunda Parte

Departamento
de Matemática,
Rosario,
Argentina
2001

UNIVERSIDAD AUSTRAL

FACULTAD DE CIENCIAS EMPRESARIALES



MAT

SERIE A : CONFERENCIAS, SEMINARIOS Y TRABAJOS DE MATEMÁTICA

No. 4

VI SEMINARIO SOBRE PROBLEMAS DE FRONTERA LIBRE Y SUS APLICACIONES Segunda Parte

Domingo A. Tarzia (Ed.)

INDICE

- **Omar Gil**, “El problema de Hele-Shaw como un problema límite para la ecuación de los medios porosos”, 1-10.
- **Juan C. Reginato – Domingo A. Tarzia**, “Estimations of nutrient uptakes by roots of crops through a moving boundary model”, 11-16.
- **Oscar D. Quiroga – Luis T. Villa – Fernando Suarez**, “Problemas de frontera libre en procesos de transferencia de materia y energía con reacción química”, 17-22.
- **Edgardo A. Spiazzi – Rodolfo H. Mascheroni**, “Modelo de deshidratación osmótica de alimentos vegetales”, 23-32.
- **Eduardo A. Santillan Marcus – Domingo A. Tarzia**, “Exact solutions for phase change processes in humid porous half spaces”, 33-38.

Rosario, Septiembre 2001

MODELO DE DESHIDRATAACION OSMOTICA DE ALIMENTOS VEGETALES

Edgardo A. SPIAZZI y Rodolfo H. MASCHERONI

CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos)

Calle 47 y 116 – (1900) La Plata – Argentina

e-mail: rhasche@volta.ing.unlp.edu.ar

RESUMEN Se presenta el desarrollo y la aplicación de un modelo para la predicción de la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de tejidos vegetales. El modelo toma en cuenta la capacidad de cada constituyente para difundir dentro del tejido, utilizando un coeficiente de difusión y un coeficiente de transferencia de materia transmembranario. La variación del volumen del tejido durante la deshidratación (contracción) se considera como un frente móvil que retrocede desde la superficie de contacto con la solución osmótica. El modelo también depende de la forma y tamaño del producto, de la relación solución osmótica/producto, de la composición inicial de producto y solución y del grado de agitación de la misma. Las predicciones del modelo se verifican contra datos experimentales de la deshidratación de rodajas, cubos y cilindros de frutas y hortalizas en soluciones acuosas de alcoholes o de azúcar y/o sal.

Palabras claves: Deshidratación osmótica, modelado, frente móvil, alimentos vegetales

ABSTRACT The development and application of a model for the prediction of mass transfer during osmotic dehydration is presented. The model takes into account the capacity of each constituent to diffuse within the tissue by using a diffusion coefficient and a transmembrane mass transfer coefficient. Tissue volume variation (contraction) is considered as a moving boundary that recedes from the contact surface between solution and product. The model also depends on product shape and size, on the mass ratio of osmotic solution to product, on the initial composition of the product and solution and on its degree of shaking.

Model predictions are verified against experimental data of osmotic dehydration of fruit and vegetable cubes, slices and cylinders in aqueous solutions of alcohols or of sugar and/or salt.

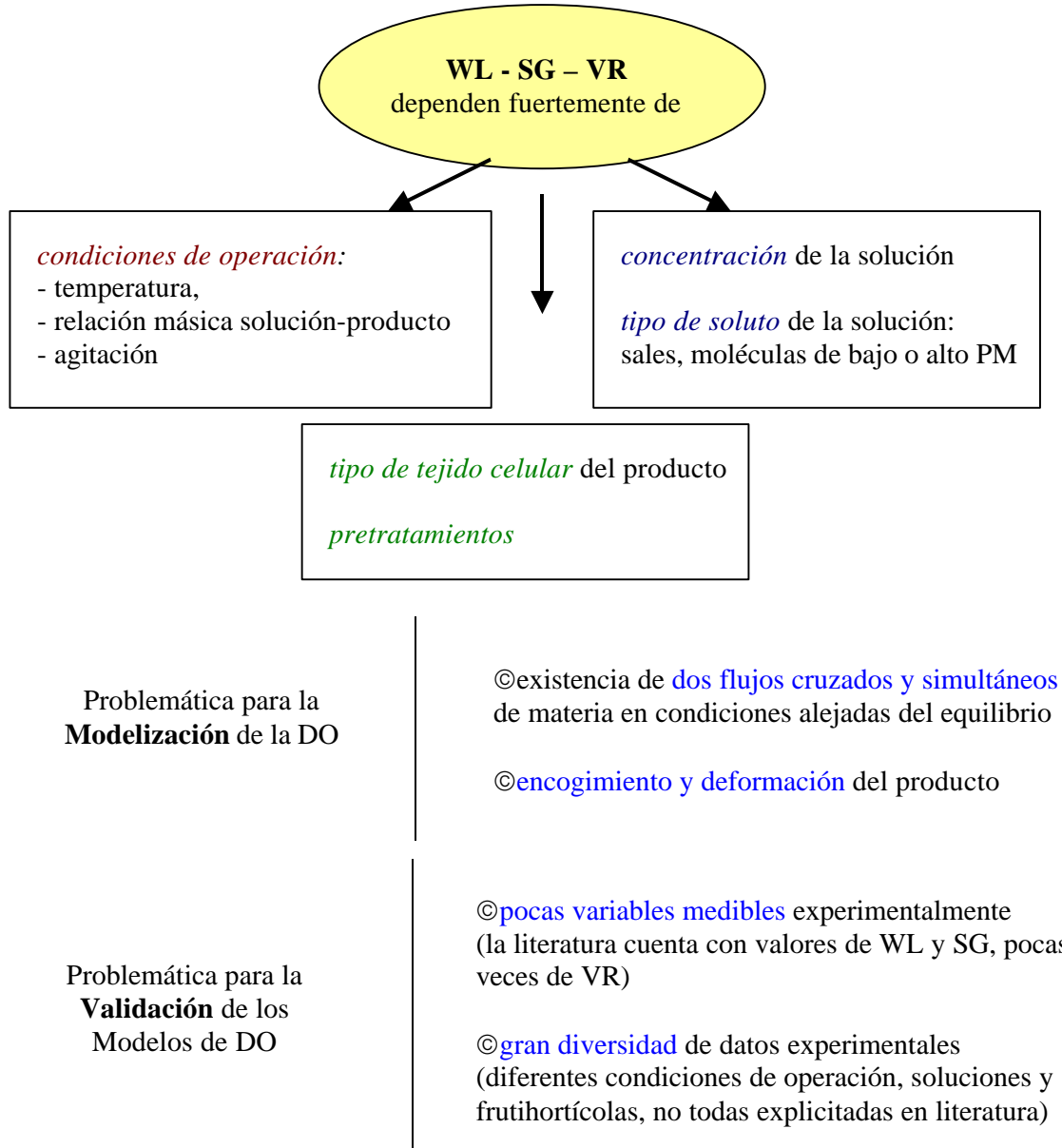
Key-words: Osmotic dehydration, modeling, moving boundary, vegetable foods

1. INTRODUCCION

La **Deshidratación Osmótica (DO)** es una técnica que aplicada a productos frutihortícolas permite reducir su contenido de humedad (hasta un 50-60 % en base húmeda) e incrementar el contenido de sólidos solubles. Si bien el producto obtenido no es estable para su conservación, su composición química permite obtener, después de un secado con aire caliente o una congelación, un producto final de buena calidad organoléptica.

En este proceso el frutihortícola es puesto en contacto con una solución concentrada de alcohol, sales y/o azúcares, estableciéndose una doble transferencia de materia: **agua** desde el producto hacia la solución – junto con sustancias naturales (azúcares, vitaminas, pigmentos) – y, en sentido opuesto, **solutos** de la solución hacia el frutihortícola. En consecuencia el producto pierde agua (WL), gana sólidos solubles (SG) y reduce su volumen (VR).

Un esquema de la problemática a resolver en el modelado y simulación del proceso es el siguiente:



2. MODELIZACION

2.1. Modelos Existentes

El enfoque del modelado de la DO puede dividirse en dos grandes categorías: Modelado fenomenológico y Modelado microscópico-estructural.

Modelado fenomenológico: No trata de explicar el mecanismo de la transferencia de materia a través de un modelo físicoquímico, sino que sólo intenta relacionar WL, SG y VR con las condiciones operativas a través de relaciones muy simples, generalmente de validez limitada al caso en estudio (Hawkes & Flink [5], Dalla Rosa & col. [3], Andreotti & col. [1], entre muchos otros). El tipo de relaciones obtenidas son los siguientes:

$$WL = K_w (t)^{1/2} \quad (1)$$

$$SG = K_s (t)^{1/2} \quad (2)$$

Las K_w y K_s son constantes fenomenológicas que dependen, al menos, de la composición,

temperatura y grado de agitación. Por lo tanto, son válidas sólo para las condiciones en que fueron determinadas, a menos que se modele su dependencia con dichas variables operativas.

Modelado microscópico-estructural: Los modelos más simplificados consideran difusión en un sistema homogéneo. Plantean el balance para el sistema y – a partir de la solución analítica y de datos experimentales - regresionan un coeficiente de difusión aparente para cada componente que difunde (Hawkes & Flink [5], Conway & col. [2], entre otros).

En el otro extremo, existen modelos muy elaborados que combinan la difusión multicomponente con la existencia de elementos estructurales (pared celular, membrana protoplasmática, espacios intercelulares), a través de los cuales deben difundir los componentes, y que implican resistencias adicionales y generan la aparición de numerosos coeficientes, difíciles de calcular o medir (Toupin & col. [13], Marcotte & col. [8]).

2.2 Modelo desarrollado

Se trata de un modelo de deshidratación osmótica (Modelo Osmótico-Difusivo MOD), parcialmente inspirado en los citados de Toupin y Marcotte, el cual toma en consideración la deformación del material y está basado en la transferencia de agua a través de las membranas celulares y en la difusión multicomponente en los espacios intercelulares.

Durante la deshidratación la transferencia de materia en un tejido vegetal puede ser interpretada a través del esquema desarrollado en la Fig. 1.

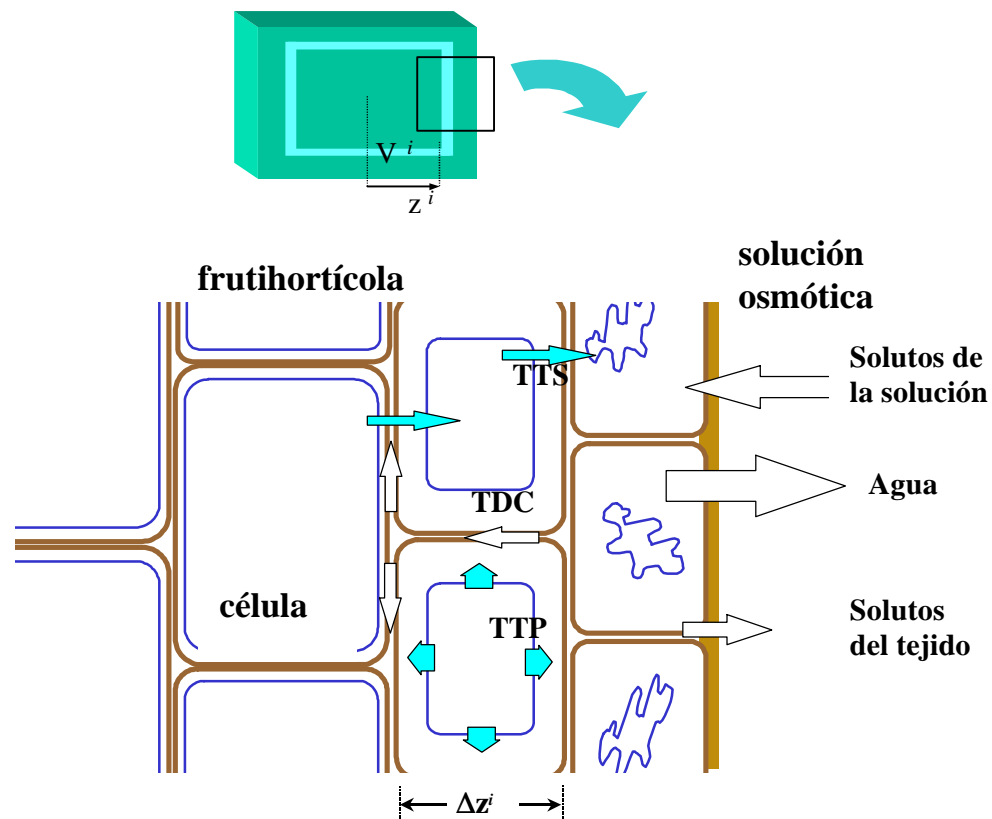


Figura 1. Esquema mostrando los distintos flujos que se consideran al modelar la DO

Se considera que la membrana celular es semipermeable, con lo que sólo es posible transferencia de agua y de sales y azúcares naturales (fructosa, glucosa) a través de ella hacia el

espacio extracelular (Transporte Transmembranario Plasmalemmático, TTP), o aún hacia una célula adyacente (Transporte Transmembranario Simplástico, TTS). Una vez que el agua y los constituyentes naturales alcanzan los espacios extracelulares, se transfieren hacia la solución osmótica. A su vez, los solutos de la solución osmótica se transfieren hacia el producto mediante un mecanismo semejante pero de dirección opuesta (Transporte Difusional-Convectivo, TDC). Como la pared celular es permeable a la mayoría de los solutos utilizados en DO, el espacio comprendido entre la membrana celular y la pared celular también es considerado como espacio intercelular a los fines del modelado.

Para describir matemáticamente este sistema, con las hipótesis planteadas, se subdivide la porción de tejido vegetal en N volúmenes iguales y concéntricos. Como el tejido se supone isotrópico, todas las células que están en el elemento de volumen V^i están a la misma distancia z^i de la interface tejido/solución osmótica, y se considera que muestran una conducta similar (ver Fig.1).

Para un sistema de DO discontinuo (batch) los flujos y balances de masa para el elemento de volumen V^i son:

Volumen Celular V_c^i :

$$\text{Flujo celular:} \quad nw_c^i = kw_c (\rho w_c^i - \rho w_o^i) \quad (3)$$

$$\text{Balance de masa celular:} \quad d(mw_c^i)/dt = -nw_c^i A_c^i \quad (4)$$

$$\text{donde:} \quad \rho w_c^i = mw_c^i/V_c^i \quad (5)$$

$$\rho w_o^i = mw_o^i/V_o^i \quad (6)$$

finalmente, kw_c es el coeficiente de transferencia de masa que tiene en cuenta el transporte transmembranario; ρw_c^i y ρw_o^i son las concentraciones máscicas de agua en el volumen celular (V_c^i) y en el volumen intercelular (V_o^i), respectivamente. Considerando un comportamiento ideal de las soluciones, dichos volúmenes se calculan según:

$$V_c^i = mw_c^i v_w + ms_c^i v_s + v_{inso}^i \quad (7)$$

$$V_o^i = mw_o^i v_w + ms_o^i v_s + v_{inso}^i \quad (8)$$

En las ec. (7) y (8) mw y ms son las masas de agua y soluto, respectivamente; v_w y v_s son los volúmenes máscicos parciales de agua y soluto, respectivamente, mientras que v_{inso} es el volumen de insolubles.

El área de transferencia A_c^i se calcula según la siguiente expresión:

$$A_c^i = Ncv (V_c^i)^{2/3} \quad (9)$$

donde Ncv tiene en cuenta la forma geométrica de la célula y el número de células por unidad de volumen.

La ec. (1) es una expresión muy simplificada a la que se llega aplicando conceptos de termodinámica de procesos irreversibles.

Volumen intercelular V_o^i :

Por simplicidad se considera en esta descripción un solo tipo de soluto:

$$\text{Flujos intercelulares:} \quad nw_o^i = Dw (\rho w_o^{i+1} - \rho w_o^i) / \Delta z^i + \rho w_o^i u^i \quad (10)$$

$$ns_o^i = Ds (\rho s_o^i - \rho s_o^{i+1}) / \Delta z^i + \rho s_o^i u^i \quad (11)$$

$$\text{Cambio en la masa intercelular:} \quad d(mw_o^i)/dt = (nw_o^{i+1} A_o^{i+1} - nw_o^i A_o^i) + nw_c^i A_c^i \quad (12)$$

$$d(ms_o^i)/dt = (ns_o^i A_o^i - ns_o^{i+1} A_o^{i+1}) \quad (13)$$

donde

$$\rho s_o^i = ms_o^i / V_o^i \quad (14)$$

ρs_o^i es la concentración másica del soluto en el volumen intercelular; D_w y D_s son los coeficientes difusivos aparentes para agua y soluto respectivamente y Δz^i es el espesor del elemento de volumen V^i .

El área de transferencia A_o^i del volumen intercelular se calcula según:

$$A_o^i = C_g (V_o^i)^{2/3} \epsilon^i \quad (15)$$

En la ec.(15) C_g tiene en cuenta la geometría del corte de tejido vegetal y ϵ^i representa la fracción de área geométrica correspondiente a los espacios intercelulares:

$$\epsilon^i = V_o^i / (V_c^i + V_o^i) \quad (16)$$

El símbolo u^i representa la velocidad de retroceso del área de transferencia (este área se visualiza como limitado por un frente móvil que retrocede al contraerse el tejido vegetal) y se calcula según:

$$u^i = (z_t^i - z_{t+dt}^i) / dt \quad (17)$$

Como la mayor resistencia a la transferencia de masa se localiza en los tejidos (control interno), las concentraciones en la solución osmótica se deducen de balances de masa totales:

$$\sum_{i=1}^{i=N} \frac{d(ms_o^i)}{dt} = - \frac{d(ms_{sol}^{osm})}{dt} \quad \sum_{i=1}^{i=N} \frac{d(mw_o^i)}{dt} = - \frac{d(mw_{sol}^{osm})}{dt} \quad (18)$$

De esta manera se llega a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (2N ecuaciones para agua y N ecuaciones para cada soluto) que se resuelve por medio de un algoritmo de cálculo programado en Turbo Pascal.

3. RESULTADOS

Se validó el modelo propuesto contra datos experimentales propios y de bibliografía de deshidratación osmótica de hortifrutícolas en distintas soluciones acuosas:

- Deshidratación de cubos de papa en solución de ClNa-sacarosa (45%-15% p/v). Los datos fueron tomados de Lenart & Flink [7] y publicados en Spiazzi & Mascheroni [10]. Se ajustaron $k_w = 1.5 \times 10^{-11}$ m/s y $D_w = 1.1 \times 10^{-9}$ m²/s. Se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL, SG y de X_s (fracción másica de soluto) en la papa y en la solución.

- Deshidratación de cubos de pera y manzana y de medias frutillas en solución de sacarosa al 67.5% (datos experimentales de Garrote & col. [4]). Los resultados fueron publicados en Spiazzi y Mascheroni [11].

Para la pera y la manzana: Al ser frutas de estructura similar se ajustaron valores iguales o muy parecidos para los coeficientes involucrados: $k_w = 5.0 \times 10^{-11}$ m/s y $D_w = 0.1 \times 10^{-9}$ m²/s. Para los azúcares de la fruta: $D_s = 0.1 \times 10^{-9}$ m²/s y para la sacarosa $D_s = 0.050 \times 10^{-9}$ m²/s en la pera y $D_s = 0.055 \times 10^{-9}$ m²/s en la manzana. Se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL y SG.

Para las frutillas cortadas longitudinalmente: Se ajustaron $k_w = 2.0 \times 10^{-11}$ m/s, $D_w = 1.5 \times 10^{-9}$ m²/s y $D_s = 0.25 \times 10^{-9}$ m²/s. Los coeficientes de transferencia para la piel fueron $k_w =$

1.8×10^{-8} m/s y $k_s = 0.3 \times 10^{-8}$ m/s. Nuevamente se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL y SG.

- Deshidratación de discos de manzana en solución de glucosa al 55% a 45 °C (datos de Hough & col. [6]). Se ajustaron $k_w = 5.0 \times 10^{-11}$ m/s y $D_w = 10.0 \times 10^{-9}$ m²/s. Para los azúcares de la fruta $D_s = 0.1 \times 10^{-9}$ m²/s y para la glucosa $D_s = 1.5 \times 10^{-9}$ m²/s. Se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL, SG y VR.

- Deshidratación de frutillas enteras o en mitades en solución de sacarosa (datos propios publicados en Spiazzi & Mascheroni [11]).

Mitades de frutillas en solución al 64.5% a 17°C: De los datos experimentales se ajustaron $k_w = 1.0 \times 10^{-11}$ m/s y $D_w = 0.9 \times 10^{-9}$ m²/s. Para los azúcares de la fruta y para la sacarosa $D_s = 0.15 \times 10^{-9}$ m²/s. Los coeficientes de transferencia para la piel fueron $k_w = 1.08 \times 10^{-8}$ m/s y para todos los solutos $k_s = 0.18 \times 10^{-8}$ m/s. Nuevamente se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL y SG y de concentración de soluto en la fruta y en la solución.

Frutillas enteras en solución al 62.5% a 16°C: De los datos experimentales se ajustaron $k_w = 1.0 \times 10^{-11}$ m/s y $D_w = 0.9 \times 10^{-9}$ m²/s. Para los azúcares de la fruta y para la sacarosa $D_s = 0.15 \times 10^{-9}$ m²/s (todos estos datos son iguales a los de medias frutillas). Los coeficientes de transferencia para la piel fueron $k_w = 12.0 \times 10^{-8}$ m/s y para todos los solutos $k_s = 2.0 \times 10^{-8}$ m/s. La importante diferencia respecto del caso anterior puede deberse a aproximaciones en el modelado de la forma del fruto. Nuevamente se obtuvo muy buena reproducibilidad de los datos experimentales de WL y SG y de concentración de soluto en la fruta y en la solución.

- Deshidratación de cubos de manzana de 9mm de lado con soluciones de PolietilenGlicol (PEG) de distintos pesos moleculares a 40 °C (datos correspondientes a Saurel [9]). Estos resultados se analizaron parcialmente en Spiazzi y Mascheroni [12] y se muestran acá con mayor detalle que los previamente citados.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron las siguientes:

Composición del producto:

SUSTANCIA	AGUA	FRUCTOSA	AZÚCARES	INSOLUBLES
% (p/p)	83	6	7	4

Se utilizaron soluciones osmóticas al 60% (p/p) de PEG200, PEG3000, mezcla 50-50 de PEG200 y PEG3000, PEG10000 y de EtilenGlicol, todas con una relación másica solución/producto igual a 20.

Los parámetros utilizados fueron: fracción de volumen extracelular $\epsilon = 0.2$ y diámetro celular 200 μ m. Los coeficientes de difusión aparentes, coeficientes de transferencia de materia y volúmenes parciales másicos usados fueron:

SUSTANCIA	AGUA	FRUCTOSA	AZÚCARES	ETILENGLICOL	PEG200	PEG300	PEG3000
D_j^o (m ² /s)x10 ⁹	0.300	0.285	0.230	0.440	0.330	0.060	0.020
k_j (m/s)x10 ⁹	200	1	0	0	0	0	0
v (m ³ /kg)x10 ³	1	0.628	0.628	0.887	0.887	0.887	0.887

Teniéndose en cuenta el efecto de la viscosidad del medio sobre el coeficiente de Difusión aparente según:

$$D_j = D_j^o \rho_w / (A_j + B_j \rho_w)$$

Los valores utilizados para los coeficientes A_j y B_j para cada componente y solución son:

SUSTANCIA	COEFICIENTE	ETILENGLICOL Y PEG200	PEG3000	PEG10000
solutos	A(kg/m ³)	3000	6000	15000
	B	2	4	10
agua	A (kg/m ³)	500	583	1250
	B	0.50	0.58	1.25

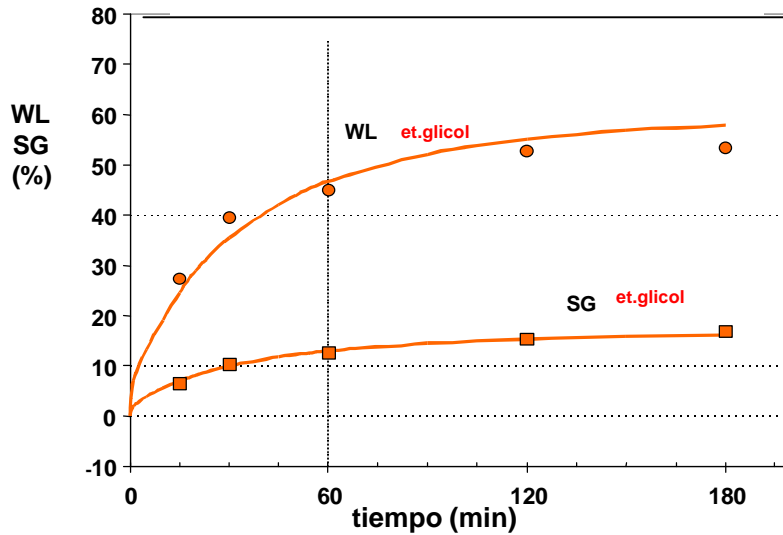


Figura 2. Pérdida de peso y ganancia de sólidos para cubos de manzana en solución de EtilenGlicol al 60%

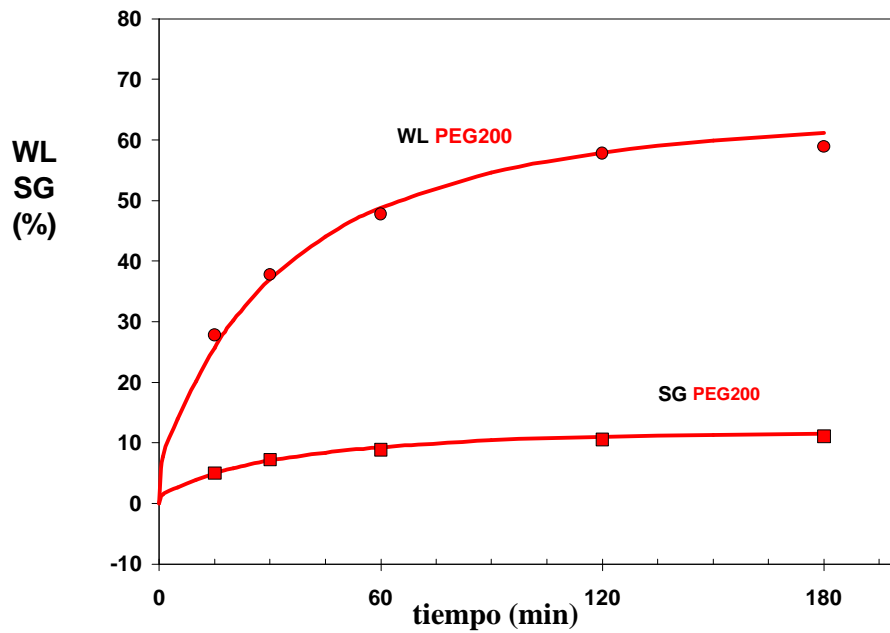


Figura 3. Pérdida de peso y ganancia de sólidos para cubos de manzana en solución de PEG200 al 60%

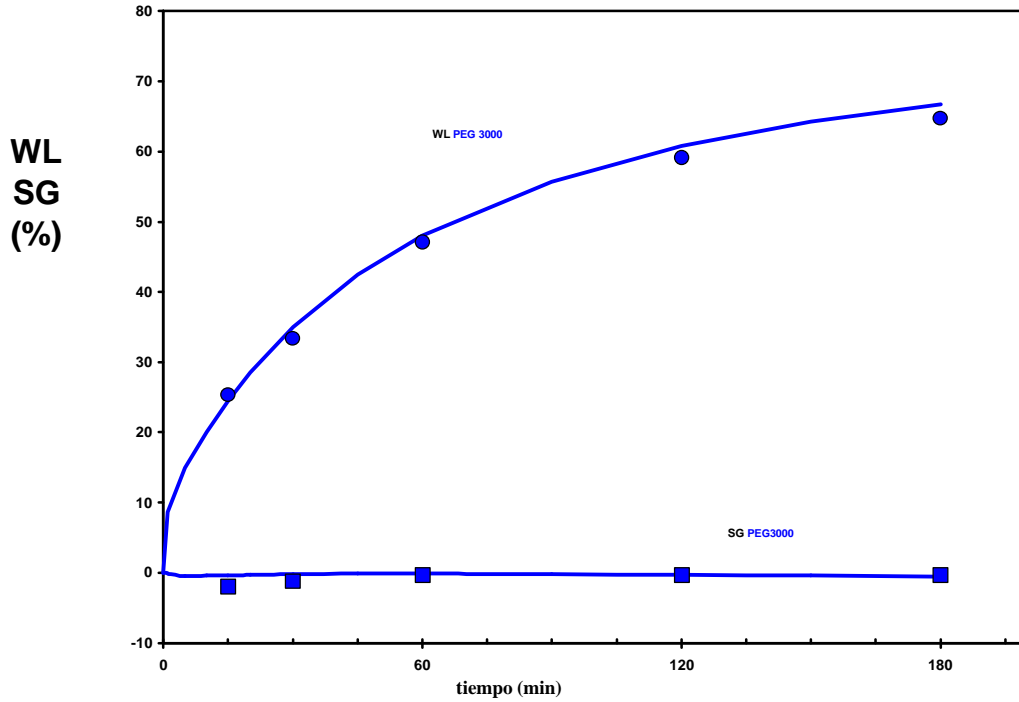


Figura 4. Pérdida de peso y ganancia de sólidos para cubos de manzana en solución de PEG3000 al 60%

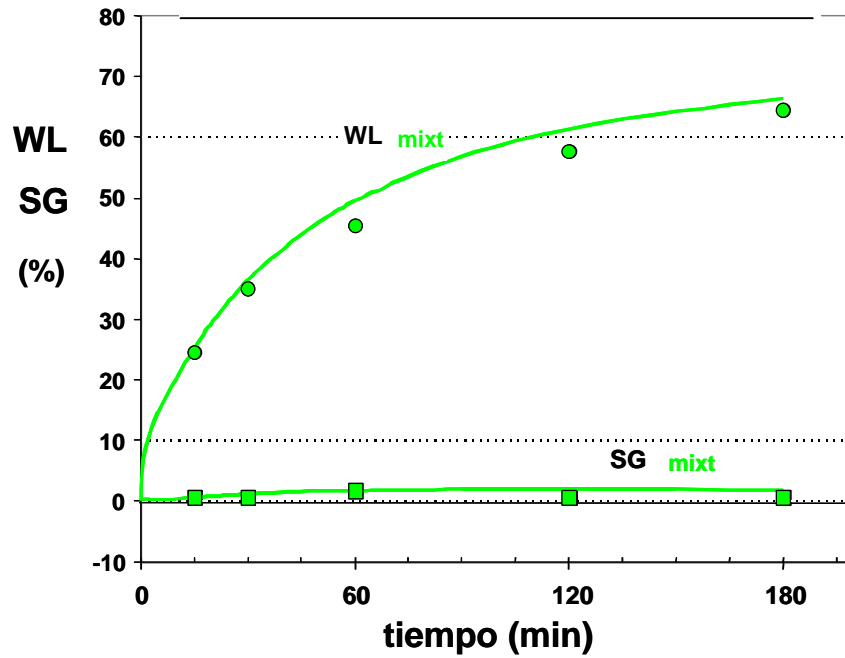


Figura 5. Pérdida de peso y ganancia de sólidos para cubos de manzana en solución de mezcla de PEG200 y PEG3000 al 30-30%

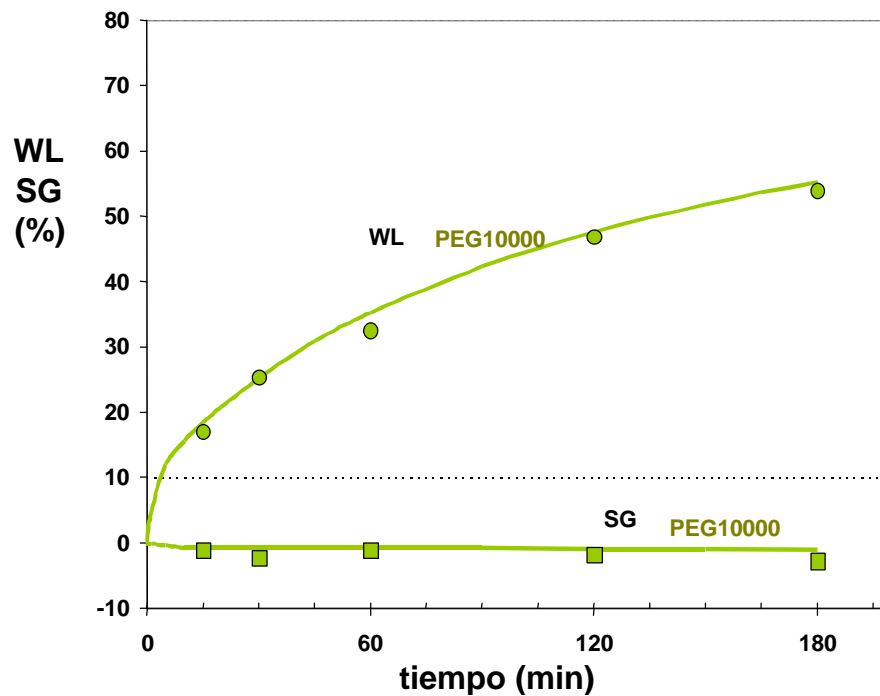


Figura 6. Pérdida de peso y ganancia de sólidos para cubos de manzana en solución de PEG10000 al 60%

De los resultados presentados en estas 5 figuras se deduce:

- La muy buena predicción de WL y SG por parte del modelo;
- Que experimentalmente, a medida que se utilizan PEG de mayor Peso Molecular (y por tanto mayor volumen de la molécula) baja la incorporación neta de sólidos. En el extremo del caso de solución de PEG10000 se produce una pérdida neta de solutos. Eso se debe a que la salida de los solutos naturales de la fruta no puede ser contrabalanceada por la entrada del soluto de la solución de DO (el PEG10000), debido al gran tamaño de su molécula que impide su difusión en los espacios extracelulares;
- Que el modelo desarrollado puede simular adecuadamente dichas características.

4. CONCLUSIONES

El modelo propuesto para interpretar la Deshidratación Osmótica de frutihortícolas, basado en los mecanismos de transferencia de materia en tejidos celulares, permite tener en cuenta las variables experimentales: concentración de la solución osmótica, la forma y tamaño del producto, etc.

Un mismo juego de parámetros de ajuste permite simular los resultados experimentales obtenidos en distintas condiciones de operación para los mismos productos.

El modelo brinda además una imagen cualitativa -en acuerdo con observaciones al microscopio- sobre los cambios que ocurren en el tejido celular de un frutihortícola durante su DO.

NOMENCLATURA

A	Area de transferencia, m^2		
Ds	Coefficiente de difusión aparente del soluto, m^2 / s		
Dw	Coefficiente de difusión aparente del agua, m^2 / s		
K	Constante fenomenológica en ec. (1) y (2)		
ks	Coefficiente de transferencia transmembranario de soluto, m / s		
kw	Coefficiente de transferencia transmembranario de agua, m / s		
ms	Masa de soluto, kg	mw	Masa de agua, kg
ns	Flujo másico de soluto, $kg / (m^3s)$	nw	Flujo másico de agua, $kg/(m^3s)$
SG	Ganancia de sólidos, %	t	Tiempo, s
u	Velocidad de retroceso del frente de tejido, m / s		
V ⁱ	Elemento de volumen i, m^3	VR	Reducción de volumen, %
v	Volumen másico parcial, m^3 / kg	WL	Pérdida de peso, %
Xs	Fracción másica de soluto	z ⁱ	Posición del elemento de volumen i, m
Δz	Incremento espacial, m	ε	Fracción de volumen extracelular
ρ _w	Concentración másica de agua, kg / m^3		

Subíndices

c	En la célula	inso	De los insolubles
j	Correspondiente al componente j del sistema	o	En el espacio extracelular
s	Del soluto	sol	De la solución osmótica
t	Evaluable al tiempo t	w	Del agua

Supraíndice

i	Correspondiente al elemento de volumen i
---	--

REFERENCIAS

- [1] ANDREOTTI R., TOMASICCHIO M. & MACIAVELLI L., Disidratazione parziale della frutta per osmosi. Ind. Conserve Vol. 58 (1983), pp. 90-95.
- [2] CONWAY J., CASTAIGNE F., PICARD G. & VOXAN X., Mass transfer considerations in osmotic dehydration of apples. Can. Inst. Food Sci. Technol. Vol. 16, no. 1 (1983), pp. 25-29.
- [3] DALLA ROSA M., PINNAVAIA G. & LERICI C.R., La disidratazione della frutta mediante osmosi diretta. Nota II. Esperienze di laboratorio su alcuni generi di frutta. Ind. Conserve Vol.57 (1982), pp. 3-7.
- [4] GARROTE R.L., SILVA E.R. & BERTONE R.A., Osmotic concentration at 5°C and 25°C of pear and apple cubes and strawberry halves. Food Sci. Technol. Vol. 25, no. 2 (1992), pp. 133-138.
- [5] HAWKES J. & FLINK J.M., Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. J. Food Proc. Preserv. Vol. 2, no. 4 (1978), pp. 265-284.
- [6] HOUGH G., CHIRIFE J. & MARINI C., A simple model for osmotic dehydration of apples. Food Sci. & Technol. Vol. 26, no. 2 (1993), pp. 151-156.
- [7] LENART A. & FLINK J.M., Osmotic concentration of potato I. Criteria for the end-point of the osmosis process. J. Food Technol. Vol. 19, no. 1 (1984), pp. 45-63.
- [8] MARCOTTE M., TOUPIN C.H. & LE MAGUER M., Mass transfer in cellular tissues. Part I: The mathematical model. J. Food Engng. Vol. 13, no. 3 (1991), pp. 199-220.
- [9] SAUREL R., Deshydratation-impregnation par immersion en solutions ternaires: Etude des transports d'eau et de solutes sur gel et produits d'origine animale. Tesis Doctoral Université de Montpellier II (1995).
- [10] SPIAZZI E.A. & MASCHERONI R.H., Deshidratación osmótica de productos frutihortícolas. Actas del VI Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos (1994), pp. 473-475.
- [11] SPIAZZI E.A. & MASCHERONI R.H., Dehydrofreezing. Modelling of mass transfer in osmotic treatment and quality of osmo-frozen products. Proc. 19th Int. Cong. Refrig. Vol. 1 (1995), pp. 299-306.
- [12] SPIAZZI E.A. & MASCHERONI R.H., Mass transfer model for osmotic dehydration of fruits and vegetables – I. Development of the simulation model. J. Food Engng. Vol. 34 (1997), pp. 387-410.
- [13] TOUPIN C.J., MARCOTTE M. & LE MAGUER M., Osmotically induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model - Part I. J. Food Engng. Vol. 10, no. 1 (1989), pp. 13-28.