Estudio de la difusividad del agua en el secado de alginato de sodio en charolas

Claudia Muro Urista¹, Iván L. Rodríguez Rico², Jesús Castellanos Estupiñan² y Elena Rosa Domínguez². ¹Departamento de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Toluca, México. E-mail: claudiamuro@hotmail.com. ²Departamento de Ingeniería Química. Universidad Central Martha Abreu de las Villas. Cuba. E-mail: ivanrrico@yahoo.com.

Studying the diffusivity of water in the drying of sodium alginate in trays

Estudi de la difusibilitat de l'aigua en l'assecament d'alginat de sodi en safates

Recibido: 7 de octubre de 2006; revisado: 6 de noviembre de 2007; aceptado: 4 de enero de 2008

RESUMEN

Con el objetivo de reducir el contenido de humedad del alginato de sodio a un nivel recomendable y sin dañar el producto, se realizó un estudio del secado de este material en charolas. Experimentalmente se analizó la cinética del proceso utilizando diferentes condiciones de operación para determinar las curvas de secado y la velocidad de la pérdida de humedad del material.

Por la viscosidad del alginato de sodio y sus limitaciones para alcanzar el contenido de humedad en equilibrio, se desarrolló un modelo para predecir el comportamiento del secado en la última etapa del proceso. El modelo se basó en la transferencia de masa del agua contenida en el material en función del tiempo de deshidratación en el estado inestable y del espacio recorrido a través del espesor de la muestra para el estado estable. Se consideró que la resistencia al transporte de masa de agua a través del espesor del material fue superior a la de la capa límite del gas secante, por tanto se supuso que el mecanismo de difusión es el que rige el proceso de secado del alginato de sodio.

Palabras clave: Secado. Alginato de sodio. Humedad. Difusión.

SUMMARY

The movement of humidity in sodium alginate was studied by using the diffusion mechanism. In the drying process stages the contained humidity in the substance moves from the bottom toward the surface of the material, taking into account that the process diffusion rate remained constant. The kinetic and rate of the drying process were studied by considering different operation conditions. It allowed us to obtain the drying curves. Besides, the drying stages were established for process requirements.

A mathematical model based in Fourier series for the drying process was developed. It allowed studying the behavior of drying process when the diffusion mechanic is the controlling stage. The humidity profiles were obtained for two variables: time and thickness.

Key words: Sodium Alginate, Humidity, Drying, Diffusion.

RESUM

Amb l'objectiu de reduir el contingut d'humitat de l'alginat de sodi a un nivell recomanable sense fer malbé el producte, es realitza un estudio de l'assecament d'aquest material en safates. S'analitza experimentalment la cinètica del procés utilitzant diferent condicions d'operació per determinar les corbes d'assecament i la velocitat de la pèrdua d'humitat del material.

Donada la viscositat de l'alginat de sodi i las seves limitacions per assolir el contingut d'humitat en equilibri, es desenvolupa un model per predir el comportament de l'assecament a la darrera etapa del procés. El model es fonamenta en la transferència de massa de l'aigua continguda en el material en funció del temps de deshidratació en el estat inestable i de l'espai recorregut a través de l'espessor de la mostra per a l'estat estable. Es considera que la resistència al transport de massa d'aigua a través de l'espessor del material és superior a la de la capa límit del gas d'assecament, fet que fa suposar que el mecanisme de difusió és el que regeix el procés d'assecament de l'alginat de sodi.

Mots clau: Assecament, Alginat de sodi, Humitat, Difusió.

INTRODUCCIÓN

La importancia de los alginatos como insumo para las industrias alimenticias, textiles, farmacéuticas y química en general, está dada por su propiedad hidrocoloide para formar soluciones viscosas, dispersiones o geles.

El tamaño de partículas, sus diferentes grados de viscosidad y la variación en el espesor de la muestra son aspectos que inciden sobre un difícil control en su secado para alcanzar el grado óptimo de humedad en sus diferentes aplicaciones. Las condiciones extremas de flujo y temperatura del aire utilizadas en esta operación, ocasionan la pérdida de calidad del producto; por un lado las altas temperaturas y cantidad de aire afectan su textura al obtener muestras con características de endurecimiento resquebrajamiento y encogimiento y, por el otro, las bajas condiciones del aire ocasionan que la humedad final no sea la deseable, conservando en su interior gran cantidad de humedad. En este sentido, el secado del alginato de sodio implica la reducción de su contenido de humedad a un nivel recomendable para obtener un producto con las características de calidad requeridas.

Para determinar ese contenido de humedad aceptable es necesario, plantear las propiedades del producto terminado y establecer su relación entre las variables de operación y las características del sólido húmedo (Fito *et al.*, 2001), siendo esencial para diseñar un correcto proceso que cumpla las especificaciones finales, además de evitar un consumo excesivo de energía y el desgaste o la disminución del rendimiento del equipo utilizado (Olivas *et al.*, 1999).

La relación entre las variables de operación y las características del producto se determina mediante los estudios cinéticos del proceso (Martínez, 1998). Los mecanismos posibles que describen la cinética, son relativos a la transferencia de masa del líquido contenido en el material y dependen de las condiciones de flujo y temperatura del gas empleado, de la estructura de la sustancia a secar y el tiempo necesario para lograr el grado de humedad requerido. Estos aspectos impactan directamente en la eficacia del proceso y la calidad del material obtenido (Doymaz, 2003).

Algunos estudios que se han realizado sobre el secado de materiales, son referidos en su mayoría al secado de alimentos por las ventajas que ofrece el obtener un producto deshidratado para prevenir el decrecimiento de microorganismos (Doymaz y Pala, 2003). Jarayaman (1995), realiza un estudio del secado de algunos vegetales, encontrando que con altas temperaturas se afectan las propiedades organolépticas de estos productos y su valor nutricional, Rastogi (2003) por su parte realizó un análisis de la deshidratación osmótica de la piña mediante el estudio del coeficiente de difusión del agua del material y su relación con las diferentes grados de humedad inicial y tamaños del sólido húmedo a secar.

Por otro lado, Krokida et al., (2003) han estudiado el efecto de la temperatura y velocidad del gas secante, su humedad relativa y el tamaño de partículas que influyen en el secado de varios vegetales, modelando la cinética del proceso con ecuaciones empíricas. A través de estas ecuaciones, se evaluó la influencia de las altas temperaturas de secado en los parámetros cinéticos propuestos, obteniendo buenos resultados. Mientras que en Broche et al., (2002) se varió el espesor de la madera coigüe y la velocidad del aire, para modelar su secado mediante un modelo difusional basado en el coeficiente global de transferencia de materia utilizando un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales de primer orden, el modelo fue discretizado por el método de diferencias finitas. Se encontró que el coeficiente varió con el espesor del material pero no con la velocidad del aire.

En Vega (2005), se determinaron datos experimentales de secado de un material a diferentes temperaturas, para modelar las isotermas de desorción y las diferentes etapas que ocurren en el proceso. Para modelar la tercera etapa de secado, se utilizó un modelo difusional, correspondiente a la segunda ley de Fick para tiempos largos y geometría plana en una dimensión. Análogamente este método se utilizó en el estudio de la transferencia de masa en estado no-estacionario para el secado de productos agrícolas cuando se encuentran como sólidos húmedos (Markowski, 1997).

Relacionando el secado del alginato de sodio con los estudios mencionados, se considera que las propiedades críticas del material definen la cinética de su secado, obteniéndose las relaciones entre las características del material y las condiciones del gas secante; estas relaciones se definen por la viscosidad, el contenido de humedad en equilibrio y el peso y superficie expuesta a la velocidad de transferencia con la temperatura y velocidad del aire como gas secante.

Bajo este criterio, se modela la cinética del proceso, en el entendido de que las características del material predominan sobre las condiciones del secado y que por tanto, la resistencia al transporte de masa de agua a través de su espesor, es superior a la de la capa límite del gas, presentándose un fenómeno difusivo de la transferencia del agua contenida en el fondo del material hacia su superficie.

Para determinar el comportamiento del fenómeno difusivo en el alginato de sodio, se analiza la cinética del proceso mediante la obtención de datos experimentales de contenidos de humedad bajo condiciones específicas de operación para diferentes viscosidades del material. Posteriormente, considerando que la difusión interna controla el proceso de deshumidificación, se planta el secado de este material mediante el modelado de la etapa inestable del proceso y consecuentemente la etapa del proceso estable en la que la transferencia de humedad es función del espesor del material para el tiempo en que se alcanza el equilibrio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó alginato de sodio J T Baker para preparar muestras con diferente viscosidad. Por las características granulosas del material fue necesario homogenizar la solución adicionando cantidades diferentes de agua destilada para formar el coloide. La cantidad de líquido utilizado estuvo en función exclusivamente del tipo de viscosidad a trabajar en la muestra, según las características requeridas de humedad inicial, de solubilidad y emulsión para alcanzar una textura original aceptable, obteniéndose tres humedades iniciales óptimas, correspondientes a los tres tipos de viscosidad.

Para el secado se utilizó un secador de laboratorio de tipo charolas Majestic Transformer CO. 50/60Hz y como equipos secundarios se utilizaron: Balanza analítica Mettler AE 200, Anemómetro AM 5000 Humidímetros Taylor 1406, pipetas, matraces erlenmeyer, espátulas y termómetro de bulbo seco y húmedo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las soluciones de alginato de sodio previamente preparadas se colocan en las charolas y se introducen en el secador. El flujo de aire se mantuvo constante y se variaron las condiciones de temperatura en el equipo de 30, 40 y 45 °C. El porcentaje de la humedad del aire se midió con el humidímetro digital a la entrada y salida de la cámara de secado para el control del parámetro. Durante el proceso, la variación de la masa se registró cada 10 minutos en una balanza digital hasta peso constante indicando la humedad en equilibrio. Como datos de registro, se determinó el peso del material húmedo en un tiempo y con como el peso de producto seco de la muestra. El contenido de humedad en el material para cualquier tiempo , se calculó mediante la expresión (1) (Doymaz, 2003):

$$X_t = \frac{W - W_s}{W_s} \tag{1}$$

Para condiciones de operación constantes durante el tiempo de secado, se determinaron experimentalmente, las humedades en el equilibrio X^* para cada tipo de viscosidad. A partir de estos datos se obtiene la humedad libre X_L , como peso de agua «libre» por peso de sólido seco, mediante la expresión (2).

$$X_{L} = X_{t} - X^{\star} \tag{2}$$

Utilizando los datos de humedad libre X_{L} y tiempo de secado t, se trazan las primeras curvas características de la cinética del proceso. Se determinan las pendientes de la curva trazada $\frac{dX_{L}}{dt}$ con diversas condiciones de hume-

dad libre X_{L} y de tiempo t, para calcular a su vez la velocidad R con la que se lleva a cabo el secado, utilizando la expresión (3) (Alvear, 2003):

$$R = \frac{-W_{\rm s}}{A} \left(\frac{dX}{dt}\right) \tag{3}$$

Donde *R* es la velocidad de secado en peso de agua por unidad de tiempo y por unidad de área y *A* es el área expuesta en el proceso de secado correspondiente al área del material contenido en la charola de secado. Mediante los valores de *R* derivados de la relación con la humedad X_L , se construyen las segundas curvas del proceso para determinar los diferentes periodos por los que pasa el secado. Los experimentos se realizaron por triplicado para validar los datos obtenidos en la experimentación. Para el desarrollo del modelo que describe el comportamiento del secado en términos del tiempo y el espesor de la muestra, se parte de la ecuación que representa la segunda ley de Fick y se da solución a la misma en términos de las condiciones limitantes del problema. El procesamiento de los datos y la validación del modelo se realizó con los software: Matemática y Derive para Windows.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de la cinética del secado del alginato de sodio, se presentan para baja viscosidad con las tres temperaturas utilizadas. En las tablas 1 y 2 se indican las condiciones iniciales de la muestra, las condiciones de operación del equipo y los datos de humedades y velocidad de secado obtenidas para la construcción de las curvas que describen la cinética del proceso.

TABLA I

Datos iniciales del proceso para alginato de sodio con baja viscosidad.

Condiciones iniciales	Condiciones de operación			
de la muestra	del equipo			
Peso de muestra seca (g)	Temperaturas del aire (°C)			
W _s = 99.97	T = 30, 40 y 45			
Peso de la muestra húmeda (g)	Velocidad del aire (m.min ⁻¹)			
W_{ch} = 485.45	$V_a = 310.24$			
Espesor de la muestra húmeda (m)	Flujo de aire (m ³ .min ⁻¹)			
$I = 6.5 \times 10^{-4}$	$F_a = 15.14$			
Viscosidad de la muestra (ctps)	Humedad relativa del aire %			
v = 1.45	$H_R = 35, 38 \text{ y} 42$			
Contenido de humedad inicial (g de H ₂ O.g ⁻¹ de muestra seca) $X_i = 3.854$	Peso de la charola (g) W = 166.47			

TABLA II

Datos de humedad libre y velocidad de secado del alginato de sodio con baja viscosidad para tres temperaturas.

30°C			40°C		45°C			
Xt	XL	<i>R</i> 10⁻³	Xt	XL	<i>R</i> 10⁻³	Xt	XL	<i>R</i> 10⁻³
3.854	0.769	0	3.854	0.725	0	3.854	0.798	0
3.772	0.687	1.20	3.772	0.643	3.42	3.712	0.658	1.58
3.675	0.590	1.96	3.762	0.633	3.63	3.601	0.554	1.76
3.552	0.467	2.26	3.595	0.466	3.76	3.527	0.473	2.19
3.493	0.408	2.78	3.515	0.386	3.34	3.510	0.456	2.05
3.442	0.357	2.53	3.442	0.313	3.05	3.486	0.432	2.08
3.392	0.307	2.22	3.362	0.233	3.34	3.475	0.421	1.93
3.300	0.215	1.86	3.285	0.156	3.21	3.438	0.384	1.74
3.242	0.157	0.12	3.215	0.086	2.92	3.413	0.359	1.24
3.085	0.155	0	3.129	0.086	0	3.054	0.354	0

En la tabla 2, las humedades X_t y X_L están dadas en (g de aqua. q^{-1} de muestra seca) y R en (q de aqua evaporada. m⁻²h⁻¹). De acuerdo a los resultados obtenidos se puede apreciar que la disminución en el peso de la muestra por la pérdida de humedad disminuye lentamente, para la temperatura de 40 °C alcanzando un valor óptimo de contenido de humedad libre para el proceso cercano a 0.1 g. de agua. g⁻¹ de muestra seca, lo cual es aceptable para la aplicación de esta sustancia. Estos resultados también se pueden apreciar en la figura 1, donde se muestra la variación del cambio de humedad libre en el material a través del tiempo de secado y para las temperaturas utilizadas. Asimismo se obtiene que este contenido de humedad se alcanza a los 100 minutos de secado, mientras que para las otras temperaturas, en ese mismo tiempo, el material conserva una cantidad de agua desfavorable para el producto deseado y, con la temperatura de 45 °C se presentan daños en la superficie del material.

El ajuste de las curvas que describen estos cambios se dan a través de una función exponencial, con una = 0.9746 como se puede apreciar en la figura 1.



Figura 1. Curvas de secado del alginato de sodio para las tres temperaturas utilizadas.

Por otro lado, la relación de intensidad de secado, se establece mediante la velocidad del proceso R en función de la humedad libre X_L , del material húmedo, obteniendo las curvas para cada temperatura de secado, mostradas en las figura 2, 3 y 4 correspondientes a 30, 40 y 45 °C. En las figuras anteriores, se pueden localizar tres etapas

en el comportamiento del proceso de secado del alginato de sodio: La primera etapa corresponde a un periodo inestable en el que el movimiento de la humedad en la muestra es rápido y alcanza un máximo. Termina cuando la temperatura del aire es la misma que la temperatura de la muestra, igualándose rápidamente las condiciones

Alginato de sodio con baja viscosidad a 30 °C



Figura 2. Curva de velocidad de secado del alginato de sodio con baja viscosidad a 30 °C.

de secado, este periodo de tiempo es muy corto en comparación con el tiempo total de la operación y se alcanza entre los 10 y 15 minutos de iniciado el proceso. La segunda etapa representa el rango de humedad en la que la velocidad de secado varía linealmente con la humedad libre del producto. Posteriormente la tercera etapa, es más lenta y el mecanismo del movimiento de la humedad se rige por la teoría de difusión molecular del agua (Chen, 2002). Para modelar la velocidad del movimiento de la humedad en el alginato de sodio bajo las condiciones descritas en esta tercera etapa, se utilizó la ecuación de Fick (1) (Turhan, 1992).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_g \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{4}$$

Donde X es el contenido de humedad en función del tiempo t y de la posición x de la humedad en espesor de la muestra, dado como X(x, t).

La integración de esta ecuación requiere que sean seleccionadas las condiciones en la frontera para este problema y que estén especificadas las características del coeficiente de difusión k_g , para una geometría plana en una dimensión con *I* como el semiespesor de la lámina de la muestra en metros y *x* la posición de la humedad sobre el espesor, dada desde el centro de la charola a cualquier punto de la misma.

Resolviendo la ecuación (4) utilizando las condiciones limitantes del problema para el secado del alginato de sodio, se obtiene la expresión (5).

$$Z = \frac{X_t - X'}{X_c - X'} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \left[\cos = \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right] \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 K_s t}{2l} \right]$$
(5)

Alginato de sodio con baja viscosidad a 40 °C



Figura 3. Curva de velocidad de secado del alginato de sodio con baja viscosidad a 40 °C.



Figura 4. Curva de velocidad de secado del alginato de sodio con baja viscosidad a 45 °C.

Donde Z es la fuerza impulsora del movimiento de la humedad en el alginato de sodio.

 \dot{X} es la humedad de equilibrio.

 X_t es la humedad para cada tiempo t en horas.

 X_c es la humedad crítica. Esta humedad corresponde a la etapa en la que el secado se controla por difusión.

 k_g es el coeficiente de difusión del agua expresado en m²·h⁻¹. El valor de se determina a partir de la representación gráfica de ln(*Z*) en función del tiempo para cada una de las temperaturas de secado estudiadas. En general, la influencia de la temperatura de secado sobre la difusividad del agua en la muestra, sigue una tendencia tipo Arrhenius para cada condición utilizada (Wang, 1991). El resultado es una línea recta cuya pendiente corresponde al coeficiente k_g . Para el caso en que la = 40 °C, se obtiene el valor de = 0.00089 m²·h⁻¹.

Una vez determinado el coeficiente de difusión del agua, se determina el contenido de humedad del alginato de sodio bajo las siguientes situaciones:

- Para una posición x fija de la humedad en el espesor del material, el contenido de humedad en cualquier instante t, se determina mediante la ecuación (5). Gráficamente el resultado obtenido, corresponde a curvas de tipo exponencial que determinan la variación de la humedad durante el tiempo que dura el secado hasta que el contenido de humedad alcanza el equilibrio, e inicia el estado estable del proceso. Estos resultados se pueden observar en la figura 5.
- 2) De la misma manera, utilizando la ecuación (5); si se toman incrementos de tiempo, se pueden obtener series de Fourier, cuya convergencia determina el cambio en el contenido de humedad en función de la posición para



Figura 5. Curvas de secado del secado del alginato de sodio en charolas a 40 °C para diferentes posiciones en el espesor.



Figura 6. Cambio de humedad en alginato de sodio en función de su espesor.

un instante dado de tiempo, cuando finaliza el estado estable del proceso. Estos resultados se pueden ver en la figura 6.

En la figura 5, está representado el cambio de humedad del alginato de sodio en función del tiempo de secado, para diferentes valores del recorrido en el espesor de la muestra, hasta que el sistema alcanza la condición de equilibrio. Bajo esta condición, finaliza el estado inestable del proceso, e inicia su estado estable. Comparando las curvas obtenidas en la figura 5 con las presentadas en la figura 1, se observa su similitud en ambas figuras. La figura 1 representa los datos de secado obtenidos experimentalmente, mientras que las curvas dadas en 5, son obtenidas a través del modelo dado a su vez por (5).

La figura 6, es referida a una serie de Fourier graficada con 8 y 22 términos. A partir de ocho términos en la serie de Fourier, ya es apreciable su convergencia a una función escalonada. La función describe el cambio de humedad en el estado estable del proceso a dos horas de secado. El cambio de humedad se debe únicamente al espacio de transferencia del agua, delimitado por la charola y la estructura que presenta el material.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1) El modelo del movimiento de la humedad establecido, corresponde al segundo período del secado referido al mecanismo de difusión del líquido mediante un cambio de humedad en la muestra X, dado por el cambio de contenido de aqua en función del tiempo t y la posición en el espesor de la muestra x que se somete al secado. 2) La relación del cambio de humedad en función del tiempo y espesor de la muestra X(x,t) se establece mediante una serie de Fourier. El mecanismo de difusión en función del tiempo esta representado por una serie infinita exponencial que converge a una función decreciente, mientras que el mismo mecanismo en función de la posición en el espesor del material, lo determina una suma infinita de funciones periódicas o componentes armónicos que conforman a una serie de Fourier, que su vez converge a una función escalonada. 3) El comportamiento de la función que describe el estado estable del proceso es una serie de Fourier cuyas funciones siguen un patrón sinusoidal que se atenúa gradualmente hasta que el cambio de humedad es uniforme en todo el coloide, marcando la finalización del estado estable del proceso de secado. El cambio de humedad crítica, corresponde a la función a la cual converge la serie de Fourier.

BIBLIOGRAFÍA

Alvear, M. (2003). Drying Kinetic of chilena coigüe: Study of the global drying coefficient. 81 WC: 383-387. Brasov, Romanía.

Broche, W.; Ananias, R.; Salinas, C. Drying modeling of Chilean Coigüe. Maderas: *Ciencia y Tecnología*: 4(1), 69-76 (2002).

Chen, Z. . Theoretical equilibrium moisture content of wood under vacuum. *Wood Fiber Science and Nutrition*: 34(4), 553-559. Springer-verly. Berlín (2002).

Doymaz, I. y Pala, M. The thin-layer drying characteristics of corn. *Journal of Food Engineering*: **60**(2), 125-130 (2003). Fito, P.; Barat, M. y Albors, A. Introducción al secado por aire caliente. Editorial Universidad Politécnica de Valencia, España (2001). Jarayaman, K.; Gupta, D. Drying of fruits and vegetables, In: Handbook of Industrial Drying, Mujumdar, A.S. (eds), Marcel Dekker Inc., New York, 643-690 (1995).

Krokida, M.; Karatanos, V.; Maroulis, Z. Dryng Kinetics of some vegetables. *Journal of Food Engineering*: **59**(4), 391-403 (2003).

Markowski, M. Air drying of vegetables: Evaluation of mass transfer coefficient. *Journal of Food Engineering*: **34**(1), 55-62 (1997).

Martinez, N.; Andrés, A. y Fito, P. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Servicio de Publicaciones, Universidad Politécnica de Valencia. Referencia 98.4034 (1998).

Olivas, R.; Molina, F.; Pérez, A.; Ortega, E. Development of mathematical model for drying of jalapeño peppers in batch

process. Conference in Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers, New York, U.S. A. (1999).

Rastogui, N.; Raghavarao, K. Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple. *Food Science and Technology*: **37**(2), 43-47 (2003).

Turhan, E. y Kaletunc, G. Modeling of salt diffusion in white cheese during long-term brining. *Journal Food Science*: 57(5), 1082-1085 (1992).

Vega, A.; Andrés, A. y Fito, P. Modeling the Drying Kinetics of Red Pepper. *Información Tecnológica*: **16**(6), 3-11 (2005). Wang, N. y Brennan, J. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*: **14**(4), 269-287 (1991).