



La temperatura de transición vítrea en el secado por atomización: efecto de la composición del producto



Autor: José Antonio Vellido Pérez

Directores: Emilia María Guadix Escobar (Universidad de Granada)

Francisco Javier Espejo Carpio (Universidad de Granada)

José Manuel Gutiérrez Rodríguez (Abbott Nutrición Granada)

Héctor López López (Abbott Nutrición Granada)

Facultades: Farmacia y Ciencias (Universidad de Granada)

Master: Avances en Calidad y Tecnología Alimentaria

Fecha: Septiembre de 2015

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTADES DE FARMACIA Y CIENCIAS
MASTER DE AVANCES EN CALIDAD Y
TECNOLOGÍA ALIMENTARIA
TRABAJO FIN DE MASTER

**LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA
EN EL SECADO POR ATOMIZACIÓN:
EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO**

AUTOR: José Antonio Vellido Pérez

El alumno D. José Antonio Vellido Pérez, bajo la autorización de los profesores Dña. Emilia María Guadix Escobar y D. Francisco Javier Espejo Carpio y de los profesionales de Abbott Nutrición Granada D. José Manuel Gutiérrez Rodríguez y D. Héctor López López, ha redactado el siguiente trabajo, “LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA EN EL SECADO POR ATOMIZACIÓN: EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO”, con motivo de la elaboración del Trabajo Fin de Master del master de Avances en Calidad y Tecnología Alimentaria de las Facultades de Farmacia y Ciencias de la Universidad de Granada.

Septiembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

En un momento como este, en el que se culmina un arduo y extenso trabajo finalizando el Trabajo Fin de Master, es inevitable hacer balance tanto del esfuerzo y el tiempo invertido para hacerlo realidad, así como no podría ser menos, de todas aquellas personas y entidades que de una u otra forma han aportado una parte indispensable de este trabajo. Me gustaría dejar constancia de todas ellas y agradecerles sinceramente su participación y su ayuda.

En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Dña. Emilia María Guadix Escobar el haberme dado la oportunidad de poder realizar este trabajo con ella, y al profesor D. Francisco Javier Espejo Carpio el tiempo que ha dedicado a la dirección del mismo y, sobre todo, el haber compartido conmigo sus vastos conocimientos científicos y su experiencia en el área de la ingeniería química.

Asimismo, me gustaría mostrar mi más sincera gratitud al resto de profesores de la Universidad de Granada y a todos aquellos que en algún momento pasaron por mi vida. De todos ellos he aprendido algo y les debo una parte de lo que hoy soy, pues me vieron y me ayudaron a crecer como persona.

No puedo ni debo olvidarme de mis compañeros del master en Avances en Calidad y Tecnología Alimentaria, los de la carrera y todos aquellos que en algún momento compartieron conmigo parte de su vida académica. De ellos también aprendí y disfruté conociéndolos, haciendo que el camino resultase más liviano.

Por supuesto, mencionar en estos agradecimientos a Abbott Nutrición Granada y especialmente al gerente de producción D. José Manuel Gutiérrez Rodríguez, al que me gustaría agradecer que me haya recibido en su empresa y que me haya permitido realizar unas prácticas tan fructíferas. Al ingeniero D. Héctor López López agradecerle su amabilidad y apoyo durante mi estancia en la fábrica, su interés y colaboración en el desarrollo de este trabajo y su entusiasmo en compartir y discutir sus extensos conocimientos cada día. Mi recuerdo también, en este momento, al resto de compañeros de Abbott Nutrición Granada que de alguna u otra forma me han ayudado durante mi estancia en las instalaciones; especialmente al personal de Torres, por su sencillez, sus enseñanzas y hacerme más fácil el día a día, sacando el máximo de mis posibilidades.

Al resto de personas les doy las gracias por el apoyo moral, siempre están ahí y ya saben lo que ha significado para mí su ayuda en esta etapa, pero me reitero en agradecimientos:

A todos mis amigos (a los que no citaré, ellos saben quiénes son) por los ánimos, por su alegría y por todo lo que compartimos juntos. Ellos me han soportado y me han motivado cuando más lo necesitaba, me han acompañado durante todo este recorrido y me han hecho confiar en que era posible realizarlo.

A mis hermanos y miembros de la Junta de Gobierno de la *Real y Antigua Hermandad del Santísimo Sacramento de la Ciudad de Santa Fe*, la cual tengo el orgullo de presidir, por todo su apoyo y cariño, por su honestidad y fidelidad, por haberme echado una mano cuando me ha hecho falta y por sus palabras de aliento en el momento preciso: ellos también me han animado y apoyado. Por su ejemplo de esfuerzo y perseverancia, por su alegría y por haberme hecho crecer en todos los sentidos.

A mis padres, José y Encarnita, por todo lo que han dado por mí a lo largo de sus vidas, por la educación, los consejos y el cariño que de ellos siempre he recibido y por ser para mí un ejemplo diario de trabajo, respeto, honestidad, paciencia, nobleza y tantas otras muchas cosas que no cabrían aquí. Porque sin ellos, este trabajo no hubiese sido posible.

Al resto de mi familia gracias por su cariño y apoyo en todo momento, estando siempre a mi lado cuando lo he necesitado, por todo lo que me han enseñado en la vida y por todo lo que hemos disfrutado juntos.

Y, sobre todo, gracias a Dios, presente en el Augusto Sacramento del Altar, por haberme regalado esta preciosa vida, por estar a mi lado en todo momento, por darme su aliento por medio de tanta gente y por haber tejido perfectamente cada uno de los hilos para permitirme cumplir otra meta más en mi vida profesional. A Ti te lo debo todo: mi pasado, mi presente y mi vida.

DEDICATORIA

*A mis sueños, a mis padres y a todos
aquellos que creyeron en mí*

ÍNDICE

ÍNDICE	7
1. RESUMEN	9
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. IMPORTANCIA DE LOS ALIMENTOS DESHIDRATADOS	11
2.2. EL SECADO POR ATOMIZACIÓN	14
2.3. PROPIEDADES DE LOS ALIMENTOS EN POLVO QUE DETERMINAN SU CALIDAD.....	16
2.3.1. <i>Humedad</i>	16
2.3.2. <i>Densidad</i>	17
2.3.3. <i>Solubilidad</i>	18
2.3.4. <i>Humectabilidad</i>	19
2.3.5. <i>Dispersibilidad</i>	19
2.3.6. <i>Aglomeración</i>	19
2.3.7. <i>Higroscopicidad y propiedades apelmazantes</i>	20
2.4. PROBLEMAS ASOCIADOS AL SECADO POR ATOMIZACIÓN	21
2.4.1. <i>Determinación del punto de pegado</i>	22
3. OBJETIVO	24
4. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA, T_g	25
4.1. INTRODUCCIÓN	25
4.1.1. <i>Efecto plastificante del agua</i>	27
4.1.2. <i>Viscosidad y cambios estructurales</i>	27
4.1.2.1. <i>Colapso estructural</i>	28
4.1.2.2. <i>Pegajosidad</i>	29
4.1.2.3. <i>Cristalización</i>	30
4.1.2.4. <i>Fracturabilidad</i>	30
4.2. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN EL VALOR DE LA T_g	31
4.3. DETERMINACIÓN DE LA T_g	33
4.3.1. <i>Experimentalmente</i>	33
4.3.1.1. <i>La dilatometría</i>	34
4.3.1.2. <i>El análisis térmico mecanodinámico (DMTA)</i>	35
4.3.1.3. <i>El análisis mecanotérmico (TMA)</i>	39
4.3.1.4. <i>El análisis térmico diferencial (DTA)</i>	40
4.3.1.5. <i>La calorimetría de barrido diferencial (DSC)</i>	42
4.3.1.6. <i>El análisis por espectroscopía dieléctrica (DEA) y el análisis mecanodinámico (DMA)</i>	49
4.3.2. <i>Teóricamente</i>	50
4.4. IMPORTANCIA DE LA T_g EN EL SECADO	54

5. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN EN EL VALOR DE LA T_g DE PRODUCTOS COMERCIALES.....	62
5.1. INTRODUCCIÓN	62
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	63
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
5.3.1. <i>Modelo empírico con 4 variables</i>	64
5.3.2. <i>Modelo empírico con 3 variables</i>	66
5.3.3. <i>Modelo empírico con 2 variables</i>	67
5.3.4. <i>Modelo empírico con 1 variable (lineal)</i>	69
5.3.5. <i>Aplicación del modelo lineal obtenido</i>	70
6. CONCLUSIONES.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	74

1. Resumen

Un alimento nunca se considera aislado pues siempre hay algo que lo rodea, como el aire o un líquido de cobertura. La relación alimento-entorno es lo que hace precisamente que consideremos a un alimento como un sistema mismo que no permanece fijo sino que va cambiando con el tiempo, pues el alimento evoluciona con el ambiente que tiene alrededor. Como el componente mayoritario de los alimentos es el agua, habrá una transferencia de este compuesto del alimento al entorno o viceversa, pudiendo afectar a la seguridad del mismo, la estabilidad, la calidad y las propiedades físicas.

El agua de los alimentos es la principal responsable de la mayoría de las reacciones que ocurren durante el almacenamiento de los mismos (reacciones químicas y bioquímicas, oxidación de lípidos, degradación enzimática, reacción de Maillard, proliferación microbiana,...) y que deteriora tanto sus propiedades organolépticas como su valor nutritivo y, en definitiva, la calidad del producto. Por ello, desde la antigüedad se ha utilizado la deshidratación como método para eliminar este agua y, de esta forma, poder aumentar el periodo de conservación de los alimentos. Durante las últimas décadas, el proceso de *Secado por Atomización* o *Spray Drying* ha sido objeto de intensas investigaciones, que han dado como resultado modernos equipos que cumplen con los requerimientos de producir un polvo con las características deseadas por los consumidores, echo que ha convertido a esta técnica en uno de los métodos más utilizados industrialmente para la deshidratación de los alimentos.

Durante el secado por atomización, la disolución o suspensión a secar se pulveriza (atomiza) en pequeñas gotas en el seno de una masa de aire caliente. El contacto gota-aire produce la vaporización del agua y los sólidos se obtienen en forma de partículas secas (polvo).

Se trata de una operación bastante compleja y, además, debe tenerse en cuenta que no todos los productos se secan con la misma facilidad. Algunos tienden a formar aglomerados y/o adherirse sobre la superficie de los equipos de forma indeseada, lo cual es función de lo que se conoce como *comportamiento pegajoso* que presentan los productos amorfos.

Este comportamiento pegajoso de los productos amorfos que comentábamos anteriormente puede relacionarse directamente con una propiedad física del mismo denominada *temperatura de transición vítrea*, T_g . La transición vítrea de los alimentos es el fenómeno observado cuando un sólido en estado vítreo, altamente viscoso, es calentado hasta que se comporta como un líquido subenfriado o sobresaturado (gomoso), cuya viscosidad disminuirá drásticamente a medida que se incrementa la temperatura, en el caso de alimentos de bajo peso molecular. La temperatura a la que se produce este cambio de estado vítreo-gomoso se le denomina temperatura de transición vítrea, T_g . Cuanto menor sea la T_g de un producto, menor será su comportamiento pegajoso.

Según la información publicada en la bibliografía científica, la composición de un producto influye de manera muy importante en la temperatura de transición vítrea o en el comportamiento pegajoso del mismo. De forma general, aquellos productos que posean una mayor cantidad de carbohidratos (fundamentalmente azúcares simples como los monosacáridos y los disacáridos) y de grasas (especialmente si se encuentran en forma libre), suelen presentar menores valores de T_g , mientras que los productos que

contienen una mayor cantidad de proteínas poseen valores de T_g más elevados. Aunque, sin lugar a dudas, el factor que presenta una mayor influencia sobre el valor de la T_g es la humedad, de tal forma que cuanto mayor sea el contenido de ésta que posee el producto, menor será el valor de la T_g del mismo. La contribución de cada componente al comportamiento pegajoso de la mezcla está relacionada con su higroscopicidad, su termoplasticidad y con la reducción de la viscosidad del concentrado a secar.

La determinación de la temperatura de transición vítrea, T_g , de un determinado producto puede realizarse bien de forma experimental o bien de forma teórica.

La determinación de forma experimental puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas: la dilatometría, el análisis térmico mecanodinámico (DMTA), el análisis mecanotérmico (TMA), el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis por espectroscopía dieléctrica (DEA) y el análisis mecanodinámico (DMA), entre otras. Todas ellas utilizan como principio de la medida el cambio en una propiedad específica que ocurre durante la transición, ya sea un cambio en el volumen, en la entalpía, en la capacidad calorífica o en las propiedades mecánicas y dieléctricas.

Para la predicción o la estimación de forma teórica de la temperatura de transición vítrea de una mezcla también existen distintas relaciones empíricas. De todas ellas, quizás las dos más conocidas y utilizadas sean la ecuación de Gordon y Taylor (1952) y la ecuación de Couchman y Karasz (1978). Ambas expresiones permiten el cálculo de la temperatura de transición vítrea de mezclas amorfas conocidas algunas propiedades de sus componentes puros.

Continuamos nuestro trabajo analizando la importancia del comportamiento pegajoso y, por tanto, de la temperatura de transición vítrea, T_g , en la operación de secado y en la manipulación de algunos productos alimentarios secos, puesto que esta propiedad es la responsable de los problemas técnicos, económicos y de seguridad alimentaria que frecuentemente se presentan en este tipo de industria que utiliza el secado por atomización para deshidratar sus productos. Llegados a este punto y para intentar paliar, en la medida de lo posible, todos estos problemas, se plantearon algunas posibles soluciones o alternativas de operación útiles. La primera medida que se ofreció fue la de modificar la receta de las distintas fórmulas alimentarias añadiendo, por ejemplo, compuestos con un elevado valor de la T_g . La segunda alternativa que se propuso fue la de plantear algunas modificaciones en el diseño de la operación añadiendo equipos de post-secado como un lecho fluidizado vibrante de flujo puntual ("Plug-Flow") o un lecho fluido estático de retomezclado ("Back-Mix") que permitan trabajar a temperaturas y humedades de partícula menores, sin poner en compromiso la humedad mínima a la que legalmente se debe de llegar o el propio rendimiento del proceso. En tercer y último lugar, se planteó la estrategia de optimizar mediante la recirculación de los finos a la torre el proceso de aglomeración de las partículas, indispensable para obtener un producto con unas características adecuadas pero crítico por los problemas que puede causar si se produce de forma descontrolada.

Finalmente, mediante un tratamiento estadístico, se propuso un modelo empírico que nos permitía estimar o predecir el valor de la temperatura de transición vítrea de un determinado producto antes de su propia fabricación, a partir de los datos de su composición y de su humedad media de salida. Conociendo previamente esta temperatura, se pueden fijar las condiciones de operación adecuadas de tal forma que se eviten o minimicen esos problemas de pegado de los que ya se ha hablado y que tantas pérdidas y quebraderos de cabeza origina a la industria alimentaria.

2. Introducción

2.1. Importancia de los alimentos deshidratados

El agua es el principal componente de los alimentos, ayudándoles a mantener su frescura, su sabor, su textura y su color (Marín et al., 2006). Sin embargo, para los seres humanos el agua no se considera como nutriente puesto que no tiene valor energético y no sufre cambios químicos durante su utilización metabólica. No obstante, sí que posee otras funciones importantes relacionadas con su capacidad para disolver, suspender y/o transportar otras sustancias a través del cuerpo.

Además de conocer el contenido de agua o humedad de un alimento, es imprescindible conocer si ésta está disponible para ciertas reacciones bioquímicas, enzimáticas o microbianas, o bien interactuando con otros solutos presentes en el alimento como son las proteínas, los carbohidratos, los lípidos y las vitaminas (Marín et al., 2006), puesto que todo ello puede influir sobre el valor nutritivo o deteriorar la calidad de los mismos. Por tanto, podríamos considerar el agua como el factor más determinante en la conservación de los alimentos.

Con objeto de poder abastecer sus necesidades, el ser humano ha aprendido a desarrollar técnicas que permitan la conservación de algunos alimentos. Estas técnicas se empezaron a aplicar desde la prehistoria. Con el paso del tiempo se fueron dando a conocer distintos métodos para lograr mantener las propiedades de los alimentos. Una de las primeras técnicas que practicaba el hombre era cuando almacenaba carne en cuevas de hielo, conservaba los alimentos en lugares secos y oscuros, los envolvía en sustancias protectoras como el azúcar para lograr conservar frutas y vegetales, vinagre para legumbres y frutos, grasa, aceite, arcilla, miel, hielo,... y se conocían los procesos para hacer ahumados y salazones.

La deshidratación a través de la historia es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para la conservación de los alimentos. Ya en la era paleolítica, hace unos 400000 años, se secaban al sol alimentos tales como frutas, granos, vegetales, carnes y pescados, aprendiendo mediante ensayos y errores, para conseguir una posibilidad de subsistencia en épocas de escasez de alimentos, no sólo necesarios sino que también nutritivos. Esta técnica de conservación trata de preservar la calidad de los alimentos bajando la actividad de agua (a_w) mediante la disminución del contenido de humedad, evitando así el deterioro y contaminación microbiológica de los mismos durante el almacenamiento. Para ello se pueden utilizar varios métodos de deshidratación o combinación de los mismos, tales como el secado solar, el aire caliente, las microondas, la liofilización, la atomización o la deshidratación osmótica, entre otros. No obstante, para obtener alimentos deshidratados de buena calidad es imprescindible estudiar en detalle tanto los fenómenos de transferencia de materia y energía involucrados en el proceso, como los cambios producidos a nivel estructural (porosidad, firmeza, encogimiento, densidad,...) y las reacciones bioquímicas que se llevan a cabo en el momento del proceso (oxidación, enzimáticas, no enzimáticas, desnaturalización,...) (Marín et al., 2006).

Desde el punto de vista comercial, una ventaja importante de utilizar esta técnica es que al convertir un alimento fresco en uno deshidratado se añade valor agregado a la materia prima utilizada. Además, se reducen los costos de transporte, distribución y

almacenaje debido a la reducción de peso y de volumen del producto fresco (Marín et al., 2006).

Hoy en día, muchos alimentos deshidratados sirven de base para el desarrollo y la formulación de nuevos productos, ya que al ser fuentes de proteínas, vitaminas, minerales, fibras dietéticas y antioxidantes, son considerados como componentes o ingredientes de los alimentos funcionales debido a su fácil incorporación en productos lácteos (leches, postres, yogures, helados), galletas, pasteles, sopas instantáneas y platos preparados (Marín et al., 2006).

Aunque actualmente podemos deshidratar alimentos de todo tipo (por ejemplo, hoy en día se pueden obtener desde sopas instantáneas hasta frutas liofilizadas), cabe destacar la obtención de productos de base láctea mediante el proceso de *Secado por Atomización* o *Spray Drying*. La leche en polvo (entera, semidesnatada, desnatada, fermentada, maternizada,...) constituye prácticamente un *commodity* de la industria alimentaria debido a su composición y contenido en vitaminas y aminoácidos esenciales, lo que la convierte en un alimento de elevado valor biológico.

Se ha reconocido siempre que el mejor alimento para bebés menores de 6 meses es la leche materna, debido a su composición y contenido de varias vitaminas y aminoácidos esenciales. No obstante, en algunas ocasiones no existe la disponibilidad de este alimento (por ejemplo, por problemas de alergias en el neonato que requieren del alimento de éste con formulaciones especiales). Por ello, muchos bebés se alimentan de leche normal de vaca con la adición de agua y azúcar (Westergaard, 2004).

Con respecto a la conservabilidad, el volumen y la comodidad del producto, compañías multinacionales han desarrollado alimentos infantiles en polvo de distintas composiciones para ser disueltos en agua antes del uso, en un esfuerzo de imitar la leche materna. Los alimentos infantiles han ganado una aceptación cada día más extensa durante los últimos años, incluso formulaciones especiales para bebés hiperalérgicos (Westergaard, 2004).

La composición de la leche materna y de vaca es como sigue:

Tabla 1. Composición de la leche materna y de vaca (Westergaard, 2004).

	Leche materna, g/L	Leche de vaca, g/L
Caseína	6.0	27.8
Lactoalbumina	9.0	4.7
Proteínas totales	15.0	32.5
Grasa	41.0	37.5
Carbohidratos	69.0	48.5
Sales minerales	2.0	8.0
Sólidos totales	127.0	126.5

La tabla muestra claramente que no es suficiente añadir agua y azúcar a la leche entera de vaca. En la elaboración moderna de alimentos infantiles en polvo, cada componente de la leche entera de vaca es estandarizado para estar lo más cerca posible a la composición de la leche materna (Westergaard, 2004). Para bebés de más de 9 meses, la leche de vaca también se puede utilizar para la formulación de alimentos de continuación e incluso, en ocasiones, se le añade almidón para obtener papillas (Westergaard, 2004).

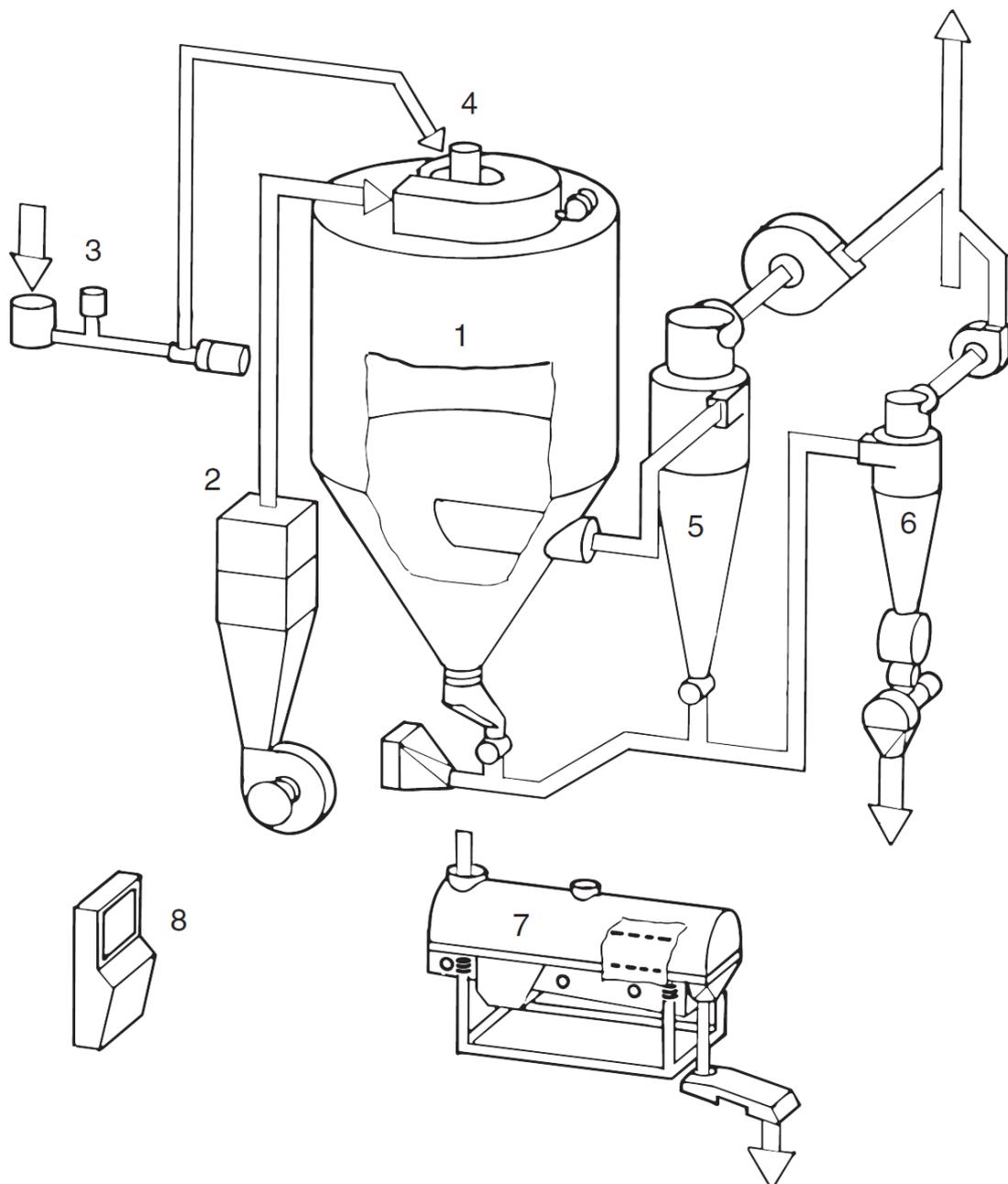
Debido al alto valor nutritivo de la leche, también se utiliza ésta (generalmente de origen vacuno) como alimento en la edad adulta. De hecho, una base láctea supone la matriz ideal para aportar compuestos funcionales y formular alimentos especiales de alto valor añadido. También son interesantes otros productos derivados de la leche como las proteínas del suero, el queso en polvo y el cacao con leche instantáneo (Westergaard, 2004).

2.2. El secado por atomización

El proceso de *Secado por Atomización* o *Spray Drying* es la transformación de una materia en forma líquida en forma seca atomizándola en un medio de secado caliente. Se realiza en una sola operación continua. La materia puede tener la forma de una solución, una suspensión o una pasta. El producto seco es un polvo que está compuesto de partículas o aglomerados, dependiendo todo de las propiedades físicas y químicas del producto de entrada y del diseño y operación del secador.

Una instalación convencional de secado por atomización consta de los componentes principales siguientes:

Figura 1. Planta de secado por atomización (Westergaard, 2004).



- Cámara de secado (1)
- Sistema de aire caliente y distribución del aire (2)
- Sistema de alimentación (3)
- Atomizador (4)
- Sistema de separación de polvo (5)
- Transportador neumático y sistema de enfriamiento (6)
- Lecho fluido de post-secado/enfriamiento (7)
- Instrumentación y automatización (8)

El principio de la operación se basa en la pulverización de la materia líquida en forma de pequeñas gotas en un medio de secado caliente de forma que la evaporación de la humedad de estas gotas se produce de forma casi instantánea, dando lugar al producto final en polvo. La operación de un secador convencional es la siguiente:

El concentrado es bombeado desde el tanque de alimentación de producto al dispositivo atomizador colocado en el dispersor de aire sobre la cámara de secado. El aire de secado es aspirado de la atmósfera a través de un filtro por un ventilador, pasando luego al dispersor a través del calentador de aire. Las gotas atomizadas encuentran el aire caliente y la evaporación tiene lugar al mismo tiempo que se enfría el aire. A continuación del secado en la cámara, la mayor parte del producto seco cae al fondo de la misma y pasa a un sistema de transporte neumático y de enfriamiento. Los finos, es decir, las partículas con un diámetro pequeño, son arrastrados por el aire. La cantidad de finos que se arrastra suele estar comprendida entre un 10 y un 30 % a la salida de la cámara, y por eso es necesario por razones económicas, pero también a causa de los problemas ambientales, limpiar el aire de secado separando las partículas del polvo. Por tanto, habitualmente se hace pasar el aire a través de varios ciclones para conseguir esta separación. Los finos abandonan el ciclón por la base mediante un dispositivo de cierre y entran asimismo en el sistema neumático. El aire de salida sale a la atmósfera por medio del ventilador de aspiración. Las dos fracciones de polvo son recogidas en el sistema neumático de transporte y enfriamiento y luego pasadas a través de un ciclón para separación y ensacado. La instrumentación comprende la medida de la temperatura del aire de entrada y salida, así como el control automático de la temperatura de entrada mediante la variación de la presión del vapor o la cantidad de fuel o aire al calentador, y el control automático de la temperatura de salida mediante la variación de la cantidad de alimentación bombeada al dispositivo atomizador.

Para mejorar la economía del secado, éste se puede dividir en dos o más etapas. La primera etapa se realiza en una cámara de secado por atomización, donde se transforma el líquido en partículas secas y se evapora la mayoría del agua. La evaporación de humedad de una partícula será más difícil y necesitará más tiempo a medida que el contenido de humedad residual se acerca al 0 %.

El secado siguiente se realiza en un lecho fluido. La tecnología del secado por lecho fluido ha resultado ser muy ventajosa, ya que el tiempo de residencia en el lecho fluido resulta tan largo que la humedad del centro de la partícula puede llegar a la superficie donde tiene lugar la evaporación. El lecho fluido puede también ser del tipo vibrante. Al mismo tiempo, el lecho fluido ofrece un medio muy eficiente y suave para enfriar productos con grasa o bien aglomerados (Westergaard, 2004).

2.3. Propiedades de los alimentos en polvo que determinan su calidad

Cuando se producen alimentos en polvo para uso comercial es necesario cumplir con ciertas normas, tanto bacteriológicas, como químicas y físicas. Evidentemente, la calidad del producto final dependerá de la calidad de la materia prima de partida. Es imprescindible, por lo tanto, para una producción rentable contar con una materia prima de primera clase y poder analizar tanto la materia prima como el producto en polvo para averiguar si cumple con los requerimientos, establecidos frecuentemente por las autoridades oficiales para la exportación o bien directamente por el gobierno. Algunas de las características más importantes se citan a continuación (Westergaard, 2004):

2.3.1. Humedad

Cualquier alimento en polvo debe cumplir con una norma en cuanto a la humedad residual máxima que puede contener. Puede haber naturalmente variaciones de un país a otro o en función del producto en cuestión de que se trate.

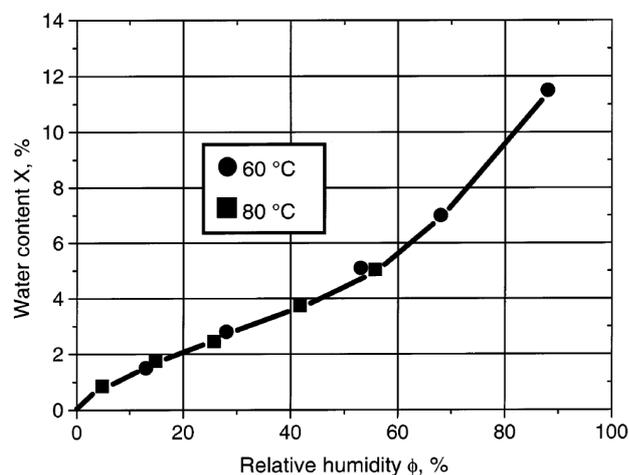
El contenido de humedad de un alimento se puede expresar como humedad absoluta (X) [1], como humedad relativa (ϕ , relación de la presión parcial del disolvente y la presión de vapor de saturación del disolvente a la temperatura de la cámara de secado) [2] o, simplemente, como actividad de agua (a_w , cantidad de agua disponible para el crecimiento de los microorganismos). La humedad absoluta y la humedad relativa están relacionadas [3] mediante la isoterma de adsorción característica de cada producto, como se muestra en la figura 2 (Lockemann, 1999).

$$X = \frac{\text{kg de disolvente}}{\text{kg de soluto}} \quad [1]$$

$$\phi = \frac{P_{\text{disolvente}}}{p_{\text{disolvente}}^*(T)} \quad [2]$$

$$X = f(\phi) \quad [3]$$

Figura 2. Isoterma de adsorción del sistema algodón-agua (Lockemann, 1999).



El contenido de humedad influye en la conservabilidad del polvo. Una alta humedad (alta actividad de agua, a_w) reducirá dicha conservabilidad, ya que las proteínas se desnaturalizarán y la lactosa, en su estado amorfo, cristalizará provocando un aumento de la grasa libre en la leche entera en polvo y, por consiguiente, una oxidación de la grasa. La reacción de Maillard, que es una reacción entre el grupo NH_2 en el aminoácido de lisina y lactosa, se vuelve más pronunciada y el polvo puede incluso volverse marrón y llegar a formar grumos. La reacción de Maillard es directamente proporcional al tiempo de almacenaje, la temperatura y el contenido de humedad residual. La humedad puede ser controlada por la temperatura de salida del secador o aumentando la cantidad de calor en el Vibro-Fluidizador. La adsorción de humedad debe evitarse, y se recomienda una deshumectación del aire de enfriamiento en zonas húmedas (Westergaard, 2004).

La humedad se determina mediante un equipo de medición de humedad relativa por infrarrojos (Mettler Toledo HR83 Halogen) en el que se introducen aproximadamente 2.5 g de muestra.

2.3.2. Densidad

La densidad de un polvo constituye una propiedad económica, comercial y funcionalmente importante. Al transportar el polvo largas distancias, es naturalmente muy importante para los fabricantes obtener una alta densidad para reducir el volumen transportado. Una alta densidad ahorra también material de envasado y se reduce la capacidad de almacenaje.

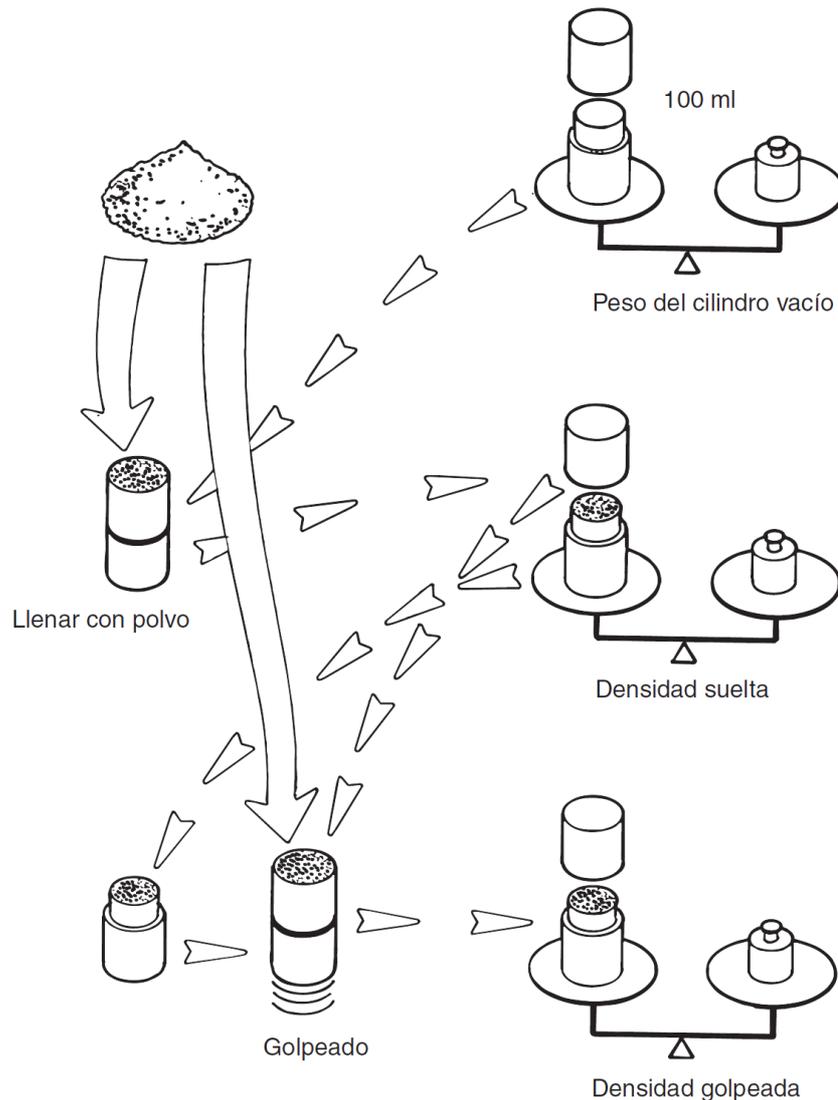
Para algunos productos en polvo se requiere una baja densidad, obtenida mediante aglomeración, por razones ópticas, o debido a los requisitos en la producción de productos instantáneos.

La densidad de un alimento en polvo es una propiedad muy compleja, siendo el resultado de otras varias propiedades. Sin embargo, los principales factores que deciden la densidad son:

- Densidad de las partículas, dada por:
 - Densidad de sólidos, una función de la composición del producto.
 - Contenido de aire ocluido en las partículas.
- Cantidad de aire intersticial, es decir, aire entre las partículas (aglomeración).
- Fluidez.

La densidad se determina mediante la obtención del peso de una muestra en el interior de un cilindro estandarizado de 100 mL. En la figura 3 se muestra el procedimiento para la medición de la densidad.

Figura 3. Determinación de la densidad específica del polvo (Westergaard, 2004).



Generalmente, el valor de la densidad determinado de este modo puede expresarse como “densidad suelta”, si el cilindro no se golpea, o como “densidad golpeada”, si se golpea el cilindro con la muestra para provocar el movimiento de las partículas y la eliminación de aire intersticial. La intensidad del golpeo naturalmente influirá en el valor. En este caso solamente se determinó la densidad suelta (Westergaard, 2004).

2.3.3. Solubilidad

Es evidente que los alimentos en polvo tienen que ser solubles en agua. Sin embargo, no todos los componentes de un polvo son solubles al reconstituirse en agua. Con los secadores modernos la cantidad es muy pequeña, y se aproxima a una solubilidad del 100 %. No obstante, todavía se producen polvos de baja solubilidad, y cualquier secador manejado incorrectamente puede producir así un polvo de baja solubilidad.

Las causas de un alto índice de insolubilidad (es decir, baja solubilidad) en un polvo pueden ser muchas. Normalmente se debe a caseínas desnaturalizadas o combinaciones muy complejas de proteínas de caseína-suero y lactosa, cuya química no es totalmente conocida (Westergaard, 2004).

2.3.4. Humectabilidad

La humectabilidad de un polvo refleja su capacidad de absorber agua a una determinada temperatura. Este método de análisis se usa solamente para polvo instantáneo. Es evidente que la humectabilidad depende de la superficie de los aglomerados o de las partículas: ¿Repelerán el agua o la absorberán tan rápidamente que se formará una película a través de la cual el agua no pueda penetrar? Esta propiedad es importante ya que tras una humectación de las partículas se facilita la dispersión del polvo en agua (Westergaard, 2004).

2.3.5. Dispersibilidad

Otra propiedad importante del polvo instantáneo es la capacidad de dispersar en agua con una agitación suave. Esto significa que el polvo debe reducirse a aglomerados los cuales, a su vez, se reducirán a partículas primarias sueltas.

Para obtener una buena dispersibilidad de un polvo es necesario que el polvo sea humectable y que la aglomeración sea óptima, es decir, no deben existir partículas finas de polvo (Westergaard, 2004).

2.3.6. Aglomeración

La aglomeración quiere decir que las partículas pequeñas se adhieren entre sí formando un polvo que se compone de mayores conglomerados/aglomerados, factor esencial para una fácil reconstitución en agua.

Durante el proceso de secado por atomización el objetivo es producir partículas con una gran relación superficie/masa, esto es, partículas pequeñas.

Sin embargo, resulta difícil reconstituir en agua un polvo compuesto de partículas pequeñas y se necesita un mezclado intenso para obtener la dispersión del polvo antes de disolverse totalmente. Grandes partículas exhiben una mejor dispersión, pero la solubilidad es afectada negativamente durante el proceso de secado.

Mediante la aglomeración se obtiene una buena dispersión, así como una disolución completa (Westergaard, 2004).

2.3.7. Higroscopicidad y propiedades apelmazantes

La higroscopicidad, es decir, la capacidad de absorber humedad de los alimentos en polvo, es determinada por el grado de cristalización de la lactosa. Pero las sales e incluso las proteínas absorben agua también, aunque en cantidad limitada comparado con la lactosa.

Las propiedades apelmazantes del suero en polvo son aún más importantes, ya que expresan la tendencia de formar grumos duros en los sacos durante el almacenaje.

No existe una relación directa entre la higroscopicidad y la propiedad apelmazante, ya que una cristalización rica en sí no es suficiente para prevenir un apelmazamiento. Por eso es importante que los cristales sean pequeños, y que se distribuyan uniformemente en todas las partículas de polvo. Debido a la absorción de agua en un polvo no cristalizado o mal cristalizado, la cristalización de la lactosa amorfa restante empezará principalmente en la superficie de los cristales ya existentes. El grado de cristalización depende, por lo tanto, de la distancia entre los cristales. Después del proceso de cristalización la presión de la humedad del polvo resulta más alta que aquella del aire alrededor, de modo que la absorción de humedad es seguida de una desorción de humedad. El polvo pegajoso formado durante el aumento de la humedad se convertirá en grumos duros durante la cristalización (Westergaard, 2004).

2.4. Problemas asociados al secado por atomización

El proceso de secado por atomización es bastante complejo ya que, entre otras cosas, se requiere del funcionamiento en continuo de, no solo una, sino de varias unidades, con el objetivo de obtener un producto que cumpla con los estándares de calidad deseados.

Uno de los problemas que más frecuentemente se suele presentar en este tipo de procesos es el apelmazamiento o aglomeración excesiva de partículas de polvo individuales (problema que puede aparecer incluso durante el almacenamiento del producto) y/o la adherencia de polvo a las paredes de la cámara o los componentes del equipo (los ciclones, por ejemplo). Esto, en último término, provocaría problemas operacionales al impedir el flujo de materia, lo cual culminaría con la parada del proceso, dando lugar a importantes pérdidas económicas y a riesgos significativos de contaminación microbiológica del producto.

La capacidad de un polvo para formar estos aglomerados y depósitos se denomina comúnmente *comportamiento pegajoso*, siendo éste más pronunciado en materiales termoplásticos, generalmente con cierto contenido en carbohidratos altamente higroscópicos y amorfos (lactosa, por ejemplo). Por tanto, el hecho de que un producto en forma de polvo sea más o menos pegajoso depende fundamentalmente de su composición (Silalai and Roos, 2010). No obstante, en ciertas ocasiones, algunos productos que aparentemente no se comportan como pegajosos, bajo determinadas condiciones de humedad y temperatura, pueden llegar a comportarse como si lo fueran. Este es el motivo por el cual tanto la temperatura como la humedad, dos de los parámetros del producto que más cambios sufren durante el proceso de secado, se consideran parámetros decisivos para el correcto funcionamiento de la operación (Bhandari et al., 1997).

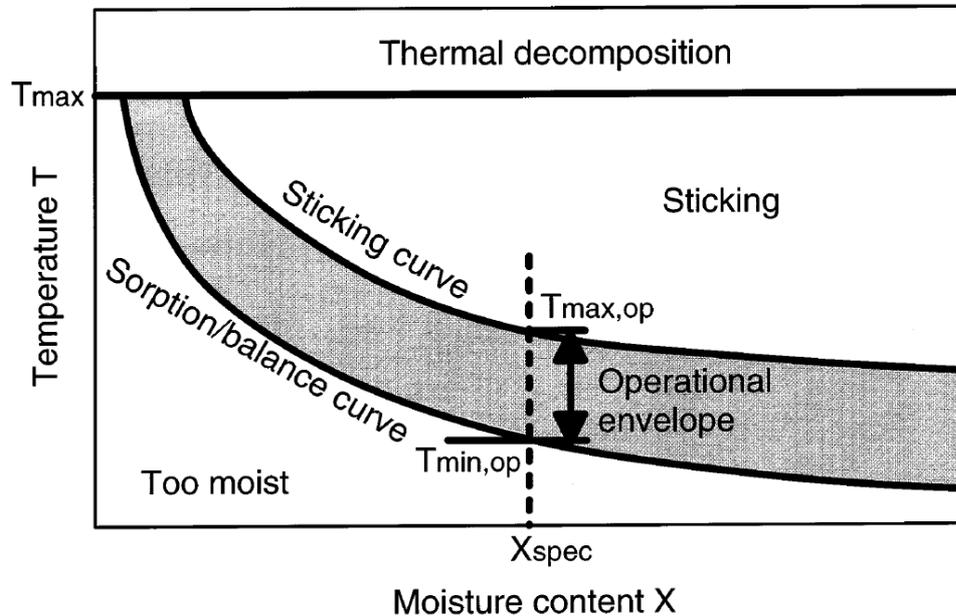
Así pues, es bastante frecuente encontrar para ciertos componentes y productos lo que se conoce como la *curva de pegado* (*sticking curve*): una función que relaciona la temperatura a la que se produce dicha aglomeración o deposición (*sticking temperature* o *sticking point*) para un rango determinado de humedad (Bhandari et al., 1997; Kudra, 2003; Paterson et al., 2007).

Son muchos los autores (Bhandari et al., 1997; Boonyai et al., 2004; Silalai and Roos, 2010; Truong et al., 2005a, 2005b) que afirman que dicha temperatura es tanto menor cuanto mayor es el contenido de humedad. La explicación más aceptada de este fenómeno es la que se señala a continuación: cuando el sólido se encuentra en estado puro (el contenido de humedad tiende a 0) se puede especular que la temperatura de pegado del producto corresponde con la de fusión. A medida que aumenta la temperatura, la superficie de las partículas comienza a reducir su viscosidad, produciéndose fenómenos de cohesión (pegado entre las partículas) y de adhesión (pegado entre una partícula y otra superficie). Por otro lado, a medida que aumenta el contenido de agua, empieza a hacerse más evidente la actuación de las fuerzas intermoleculares y capilares que producen, además, una reducción de la tensión superficial de las partículas. Existe un valor de humedad a partir del cuál éstas ya no pueden fluir libremente, ni siquiera a temperatura ambiente, lo que se traduce en un descenso de la temperatura de fusión observada (Lockemann, 1999).

La determinación empírica de la *curva de pegado* puede ser útil para operar en las condiciones en las que no se produciría ni aglomeración ni deposición indeseada.

En la figura 4 se muestra cómo sería un diagrama operacional típico de una unidad de secado. Dada la humedad a la que se debe encontrar el producto durante la operación, se van a obtener dos límites de temperatura de trabajo: uno superior correspondiente a la *curva de pegado* y otro inferior dado por la entalpía mínima necesaria para evaporar el agua de la gota atomizada.

Figura 4. Diagrama operacional de una unidad de secado (Lockemann, 1999).



Debemos señalar que no existe una única técnica para conseguir trabajar entre estos dos límites y que son numerosas las estrategias que pueden emplearse para obtener un polvo con unas características adecuadas, operando para obtener el máximo rendimiento de secado posible. Esto se conseguirá llegando a una solución de compromiso entre la temperatura y la humedad a la que se encontrarán las partículas de polvo en la torre de secado en cada momento (Westergaard, 2004).

Conseguir elaborar un método validado que sea capaz de predecir el comportamiento pegajoso de un determinado producto a tratar en la torre de secado por atomización ha sido uno de los grandes retos de esta industria. Aun así, todavía a día de hoy se siguen utilizando para muchos productos ensayos de prueba y error para encontrar las condiciones de trabajo óptimas bajo las cuales evitar el pegado y que, a su vez, permitan obtener la máxima cantidad de producto posible, obteniendo los máximos rendimientos posibles.

2.4.1. Determinación del *punto de pegado*

El pegado de un alimento en polvo puede deberse bien a la cohesión o a la adhesión de sus partículas. Para que no se produzca este pegado deben aplicarse fuerzas externas mayores que éstas. Existe un gran número de factores que intervienen en la aparición de estas dos fuerzas (fuerzas intermoleculares y electrostáticas, formación de puentes líquidos entre partículas, etc.). No obstante, se puede simplificar la explicación de la aparición de este fenómeno a la reducción de la viscosidad de la superficie de las

partículas de polvo hasta valores inferiores a 10^8 Pa·s por plastificación térmica y/o provocada por el contenido de agua del polvo. En el comportamiento pegajoso del producto, al tratarse de una propiedad superficial, influirá pues, además de otros factores, la composición superficial de las partículas del producto (que no tiene por qué ser necesariamente la misma que la del bulbo) (Foster et al., 2006).

Teniendo esto en cuenta, se han desarrollado algunos métodos empíricos que permiten determinar o hacer una aproximación del punto en el cuál se podría producir el pegado de productos de distinta composición en función de la temperatura y de la humedad.

Las técnicas desarrolladas hasta el momento se basan en la medida de un cambio en una propiedad del polvo. Éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos: aquellas que dan como resultado una interpretación directa del pegado del producto (técnicas directas) y las que dan como resultado una propiedad del producto que se correlaciona indirectamente con el pegado del mismo (técnicas indirectas) (Boonyai et al., 2004).

Los métodos directos implican la medida de la fuerza de cizalladura, la viscosidad, alguna propiedad óptica, la cohesión y la adhesión de las muestras de polvo a medida que cambian de un estado en el que fluyen libremente hasta el estado pegajoso, como una función de la humedad y/o de la temperatura. A su vez, estos métodos pueden clasificarse en tradicionales, neumáticos o in situ y se llevan a cabo en modo dinámico o estático, dependiendo del concepto de medida. Los resultados de estos métodos pueden expresarse directamente en términos de temperatura o punto de pegado y/o humedad relativa (*RH*), de adhesividad o de cohesividad (Boonyai et al., 2004).

El método indirecto por excelencia es el de la determinación de la temperatura de transición vítrea y su relación con la temperatura de pegado (Boonyai et al., 2004).

La temperatura de transición vítrea (T_g), una propiedad específica de los materiales amorfos, se define como la temperatura a la cual comienza la transición de las partículas del estado vítreo a un estado gomoso. La determinación del *punto de pegado* a través de la medida de la T_g de un producto está resultando un método que proporciona gran seguridad, confiabilidad y aplicabilidad, lo cual lo consagra como óptimo para conseguir los objetivos de cada investigación. No obstante, es necesario profundizar más en él para establecer una relación empírica entre la temperatura de pegado y la T_g , la cual pueda ser aplicada teórica y prácticamente (Boonyai et al., 2004).

3. Objetivo

De forma general, se marcaron dos objetivos principales en el presente trabajo.

En primer lugar y dada la importancia de la temperatura de transición vítrea en el secado de distintos productos, se pretendía realizar una revisión bibliográfica sobre esta variable: la relación de ésta con la composición de los productos alimenticios en polvo, su relación con otras propiedades de gran interés como la humedad del polvo, las distintas formas para medir esta variable de forma experimental o bien determinarla teóricamente, las diferentes maniobras interesantes a llevar a cabo para el secado de los productos de forma eficiente y evitar su pegado.

En segundo lugar y dada la importancia de esta variable en el secado por atomización de los productos, se ha pretendido obtener una expresión empírica que permita estimar de una forma más o menos aproximada y a priori, antes de llevar a cabo su producción industrial, el valor de la temperatura de transición vítrea de un producto a partir de distintos componentes del mismo.

4. Temperatura de transición vítrea, T_g

4.1. Introducción

Los fundamentos teóricos de la transición vítrea y su aplicación a los estudios del fenómeno del estado vítreo en las moléculas de los alimentos se han revisado de forma bastante exhaustiva por Slade y Levine (Slade and Levine, 1993). A continuación se realiza una breve descripción del fenómeno de la transición vítrea.

Un vidrio se define como un sólido amorfo y no cristalino que puede formarse por un rápido subenfriamiento de un líquido (proceso conocido como vitrificación) a viscosidades tan altas como 10^{10} - 10^{14} Pa·s, o por la eliminación rápida del disolvente de un soluto, por ejemplo en la evaporación del agua durante el proceso de deshidratación. Una transición vítrea en un sistema amorfo representa un cambio específico del estado físico del material, que depende de la composición y de la temperatura del mismo (Boonyai et al., 2004; Downton et al., 1982). Éste pasa desde un estado gomoso a un estado sólido vítreo o desde un estado vítreo a un estado líquido gomoso o viscoso, que es capaz de fluir en tiempo real.

La temperatura de transición vítrea, T_g , una propiedad específica de un material amorfo, se define como la temperatura a la cual tiene lugar la transición vítrea. Las temperaturas de transición vítrea para diferentes alimentos y componentes de estos se encuentran fácilmente disponibles en la literatura científica. La medida de la T_g para un mismo producto puede cambiar dependiendo de la historia térmica y de las condiciones de la medida. Normalmente, la T_g se observa en un rango de temperaturas que comprende la inicial y la final de la transición. Sin embargo, por lo general, en la literatura se suele mostrar un único valor de T_g . La tabla 2 muestra algunas temperaturas de transición vítrea de los componentes de los alimentos más frecuentemente estudiados (Boonyai et al., 2004).

Existe un gran número de trabajos (Bhandari et al., 1997; Boonyai et al., 2004; Palzer, 2005) que estudian los efectos de la transición vítrea en las propiedades mecánicas tales como la pegajosidad, el apelmazamiento y el colapso de los productos alimentarios amorfos en polvo.

Normalmente se sugiere que la temperatura inicial de pegado es de aproximadamente unos 20 °C superior a la T_g (Bhandari et al., 1997; Boonyai et al., 2004). En caso de apelmazamiento, fenómeno que suele darse durante el almacenamiento del producto, se ha observado que se podía llegar a dar incluso a tan solo unos grados por encima de la T_g . Estos resultados sugieren que la temperatura de pegado puede variar en función del tiempo por encima de la T_g . No obstante, debe tenerse en cuenta que el apelmazamiento aparece con el tiempo y el pegado es instantáneo (Boonyai et al., 2004).

Todavía la correlación entre estas dos propiedades del polvo no está demasiado clara. Para estimaciones generales la temperatura del *punto de pegado* puede considerarse de unos 20 °C por encima de la T_g , mientras que para el proceso de secado por atomización es necesario realizar un control de la temperatura mucho más preciso. Sólo un ligero cambio en la temperatura de ciertos productos puede causar el pegado. Además, la medida de la temperatura de transición vítrea puede variar en función de los

métodos y de la forma de preparación de la muestra (Boonyai et al., 2004; Foster et al., 2006).

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea disponibles en la literatura para algunos componentes de los alimentos (Boonyai et al., 2004; Matveev et al., 1997).

Compuesto	T_g, °C
Agua	- 135
Fructosa	5
Glucosa	31
Galactosa	32
Sacarosa	62
Maltosa	87
Lactosa	101
Ácido cítrico	6
Ácido tartárico	18
Ácido málico	- 21
Ácido láctico	- 60
Maltodextrinas:	
– DE 36	100
– DE 25	121
– DE 20	141
– DE 10	160
– DE 5	188
Amilosa	227 ± 10
Amilopectina	227 ± 10
Almidón	243
Miel	- 42 a - 51
Colágeno	192
Gelatina	217

4.1.1. Efecto plastificante del agua

La temperatura de transición vítrea, T_g , es una propiedad específica de los sistemas que contienen regiones amorfas, dependiendo su observación o no del contenido de agua y del tipo de soluto. Un agente plastificante, normalmente, es una molécula pequeña, relativamente no volátil, que al ser agregada a un material disuelve parte de sus componentes y aumenta su flexibilidad y extensibilidad. El agua tiene un efecto plastificante en los sistemas biológicos, esto es, tiene la capacidad de separar unas cadenas de otras determinando una mayor movilidad de las moléculas a temperaturas por encima de la T_g . A medida que aumenta la cantidad de agua de un sistema, disminuye de forma importante la T_g del mismo y se reduce la viscosidad local. A modo de ejemplo, una concentración de agua de un 1 % en un polímero plastificable puede provocar una reducción de su T_g entre 15 y 20 °C, mientras que un polímero común que se plastifique con un disolvente orgánico reducirá el valor de su T_g en tan sólo 4 ó 5 °C (Nograro et al., 1995). La determinación del valor de la T_g de los alimentos o de las matrices complejas es de vital importancia para predecir su vida útil en ambientes de humedad reducida, controlar sus propiedades y determinar el efecto de distintos solutos sobre la curva de la T_g .

El efecto plastificante del agua se consigue mediante un calentamiento del sistema a temperaturas superiores a la T_g o por una disminución del valor de la T_g al aumentar la humedad, por lo que la temperatura junto con la actividad de agua o el contenido de ésta juegan un papel muy importante en el proceso de plastificación, que conduce a cambios estructurales en los alimentos (Mathlouthi and Rogé, 2003).

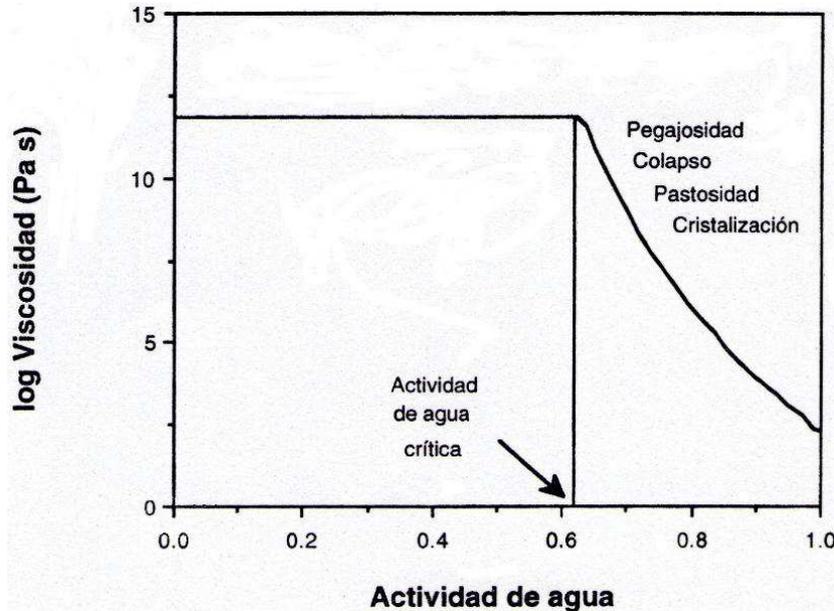
4.1.2. Viscosidad y cambios estructurales

La viscosidad de los sistemas vítreos amorfos es extremadamente alta, del orden de 10^{12} Pa·s. A temperaturas superiores a la T_g se produce un descenso muy brusco de la viscosidad debido al incremento de la humedad. A medida que el contenido de agua o la actividad de agua aumenta por encima de un valor que denominamos crítico, punto en el que la T_g desciende a valores por debajo de la temperatura ambiental, se observa esta disminución de la viscosidad. Por debajo de este valor de la actividad de agua crítica, la viscosidad permanece constante, como se puede ver en la figura 5. Se ha demostrado que fenómenos tales como la pegajosidad, el colapso, la cristalización y la fracturabilidad ocurren precisamente cuando se rebasa el valor de la actividad de agua crítica. Estos cambios estructurales son los responsables de gran parte de las alteraciones que deterioran la calidad de los alimentos con un bajo contenido de humedad, ya que afectan a la absorción de agua y a su estabilidad (Roos, 1995).

Los sistemas amorfos son bastante susceptibles a la plastificación del agua, seguida de los mencionados cambios estructurales relacionados con la transición vítrea (Telis and Martínez-Navarrete, 2009). Estos cambios dependen del contenido de agua y de la actividad de agua, pues ocurren en el estado gomoso donde el contenido de agua es mayor. Algunos autores (Roos, 1995) también mencionan que los tiempos de relajación de muchos cambios estructurales a temperaturas por encima de la T_g han mostrado que dependen de la diferencia entre la temperatura ambiente y la temperatura

de transición vítrea, $T - T_g$, ya que cuanto mayor sea la T_g de los alimentos con respecto a la temperatura ambiente, T , éstos son más estables. Por lo tanto, estos fenómenos que dependen del tiempo y que poseen gran interés práctico por su influencia sobre la textura de los alimentos, tienen lugar a temperaturas superiores a la T_g , y a mayor velocidad cuanto mayor sea la diferencia $T - T_g$.

Figura 5. Predicción de la viscosidad para una maltodextrina amorfa en función de la actividad de agua a 25 °C.



4.1.2.1. Colapso estructural

El término “colapso” se ha utilizado para describir la pérdida de estructura, la reducción del tamaño de los poros y un encogimiento volumétrico en los productos secos. Los materiales muy porosos, como los preparados por liofilización, son susceptibles de sufrir un colapso post-secado cuando no se mantienen las condiciones óptimas de almacenamiento (Levi and Karel, 1995). El colapso en las matrices liofilizadas puede afectar adversamente a las propiedades del material liofilizado, citando entre ellas las siguientes: pérdida de volátiles atrapados en la matriz liofilizada, disminución de las características de rehidratación de tejidos vegetales, disminución de las velocidades de solvatación, distribución no homogénea de la humedad de la muestra, aparición de apelmazamiento y pegajosidad, sellado de los capilares (durante la liofilización) que provoca una disminución en la deshidratación y pérdida de esponjosidad, modificación de la velocidad de desarrollo de color y aumento de la velocidad de oxidación de lípidos.

Está claro que el colapso y la temperatura de transición vítrea son eventos fenomenológicamente relacionados. Sin embargo, mientras que la transición vítrea de un material normalmente es reversible, el colapso de las matrices liofilizadas es irreversible. El conocimiento de la T_g y de su dependencia con el contenido de agua se podría usar para controlar los problemas de pegajosidad, especialmente para la producción y estabilidad de los polvos liofilizados.

4.1.2.2. Pegajosidad

Según algunos autores (Roos, 1995), la pegajosidad de los alimentos con un bajo contenido en humedad origina apelmazamiento (*caking*) y aglomeración de los alimentos. A este respecto, otros autores (Boonyai et al., 2004) explican que la pegajosidad de un producto alimentario en polvo tiene que ver con la cohesión (pegajosidad partícula-partícula) y con la adhesión (pegajosidad partícula-superficie). La cohesión es una propiedad interna de un polvo y es una medida de las fuerzas que mantienen unidas a las partículas, mientras que la adhesión es una propiedad de interfase y es una medida de las fuerzas que mantienen a las partículas en la superficie de contacto con otro material. La cohesión de las partículas es uno de los parámetros más importantes en la aglomeración de los polvos. Para prevenir la pegajosidad entre las partículas o la pegajosidad de las partículas sobre la superficie de los equipos durante la operación de secado y durante la manipulación de los productos alimentarios en polvo, se necesitan fuerzas mayores que las fuerzas cohesivas y adhesivas. Dependiendo del producto, de las propiedades de las superficies con las que está en contacto y de las condiciones de operación, ambas propiedades de la pegajosidad pueden coexistir. En sistemas amorfos en polvo, la adhesión y la cohesión existen cuando la superficie de la partícula tiene una viscosidad inferior a 10^8 Pa·s debido al agua y/o a la plastificación térmica.

Según proponen algunos autores (Mathlouthi and Rogé, 2003), durante el proceso de apelmazamiento el producto alimentario en polvo pasa a través de cuatro etapas diferentes:

1. La etapa pendular es aquella en la que el polvo fluye libremente.
2. La etapa funicular corresponde al establecimiento de contactos entre las partículas.
3. La etapa capilar se alcanza cuando la humedad es lo suficientemente alta como para provocar “puentes de líquido” entre las partículas.
4. La etapa de caída se obtiene cuando predomina la disolución de las partículas.

Frecuentemente, la combinación de un elevado contenido de agua y una temperatura alta, condiciones bastante frecuentes durante la operación de secado por atomización para provocar la aglomeración del producto y, de esta forma, incrementar el tamaño de partícula del mismo, son las condiciones idóneas para favorecer el pegado de los productos alimentarios en polvo. La temperatura del punto de pegado disminuye conforme aumenta la humedad del producto, de tal manera que este contenido de agua es el que determina fundamentalmente la disminución del punto de pegado y la T_g . Al estar ambas magnitudes directamente relacionadas, es la T_g la que controla la pegajosidad de los productos, fenómeno que, al igual que el colapso, ocurre a una temperatura específica que depende tanto de la humedad como del tiempo (Roos, 1995).

Para disminuir el comportamiento pegajoso, inhibir el apelmazamiento y garantizar el manejo y almacenamiento de los productos de forma segura, los factores claves son el control estricto de la humedad y el almacenamiento a bajas temperaturas. Otra estrategia importante es la adición de carbohidratos de alto peso molecular a los productos antes o después del secado (Telis and Martínez-Navarrete, 2009).

4.1.2.3. Cristalización

La cristalización de los compuestos amorfos, probablemente, sea el cambio (dependiente del tiempo) más importante y más crítico que afecta a las propiedades estructurales y a la calidad de los alimentos con un bajo contenido en humedad. A temperaturas superiores a la de transición vítrea, se incrementa enormemente la movilidad molecular y muchos compuestos amorfos cristalizan. La velocidad de cristalización a temperaturas superiores a la T_g y determinada por la diferencia $T - T_g$ depende tanto del tiempo como de la viscosidad, del contenido de agua y de la composición de la mezcla amorfa. La plastificación del agua disminuye la temperatura de cristalización de los sistemas cristalinos amorfos y la temperatura de fusión de los cristales. Los carbohidratos amorfos de los alimentos deshidratados pueden encapsular compuestos aromáticos y lípidos, los mismos que se retienen durante la deshidratación y el almacenamiento. Una matriz de encapsulamiento de carbohidratos protege de la pérdida de los volátiles y de la oxidación de los lípidos. Sin embargo, la cristalización libera estos compuestos encapsulados y, por consiguiente, origina la pérdida de aromas y la exposición de los lípidos al oxígeno atmosférico (Nograro et al., 1995; Roos, 1995).

4.1.2.4. Fracturabilidad

La mayor parte de los alimentos con un bajo contenido en humedad presentan una textura frágil, característica deseada como prueba de calidad en productos tales como los cereales u otros productos similares. Esta pérdida de la fracturabilidad está originada por la plastificación del agua y el reblandecimiento que ocurre a valores superiores a la actividad de agua crítica. El reblandecimiento tiene lugar cuando la temperatura ambiental es superior a la T_g y el producto adquiere un estado gomoso. Esta pérdida de la fracturabilidad se puede determinar utilizando mediciones mecánicas, debido al descenso de la viscosidad que tiene lugar. Mediante pruebas sensoriales también se puede detectar la pérdida de la fracturabilidad (Roos, 1995).

4.2. Influencia de la composición en el valor de la T_g

La influencia de los distintos componentes de un producto en la temperatura de transición vítrea o en su comportamiento pegajoso ha sido recogida en la literatura científica (GEA Niro A/S, 2013; Silalai and Roos, 2010; Westergaard, 2004). De forma general:

- **Proteínas:** Las proteínas poseen poco material aglutinante (son difíciles de aglomerar, no suelen presentar comportamiento pegajoso) y, además, debido a su estructura tridimensional producen un aumento significativo de la viscosidad del concentrado por lo que, para mantener una buena atomización, es necesario reducir el contenido en sólidos mejorando de esta forma la economía del secado. Por tanto, cuanto mayor sea el contenido de proteína, más fácil resultará el secado, incluso con un menor contenido de sólidos (cuando se seca proteína pura o cuando su concentración es muy superior al resto de componentes). Al no resultar pegajosas (suelen tener altos valores de T_g), existe por otra parte la dificultad de dar lugar a productos aglomerados fáciles de disolver rápidamente en agua. En el caso de que las proteínas hayan sido hidrolizadas, las cadenas resultantes, al ser más cortas, se vuelven más termoplásticas e higroscópicas dando lugar a que el producto se pegue a las paredes de la cámara y dificultando, lógicamente, el proceso de secado (Silalai and Roos, 2010; Westergaard, 2004).
- **Carbohidratos:** En general, cuantos más carbohidratos haya, más difícil resultará el proceso de secado ya que los carbohidratos, además de provocar una reducción de la viscosidad del concentrado, son termoplásticos e higroscópicos y, por ello, provocan normalmente un descenso en la temperatura de transición vítrea. Son excelentes materiales aglutinantes y, gracias a ellos, es posible obtener productos con buenas propiedades de aglomeración. Algunos de los carbohidratos que se suelen encontrar más frecuentemente en los alimentos son la lactosa (en los productos lácteos), la sacarosa, la fructosa y la maltodextrina (Silalai and Roos, 2010; Westergaard, 2004).
 - La lactosa, en su estado amorfo, está presente en la leche y en los derivados lácteos. Es altamente higroscópica por lo que posee una baja T_g . La ventaja de la lactosa en el secado es que puede ser precrystalizada si se encuentra en una solución supersaturada (alto contenido en sólidos y baja temperatura). La T_g puede aumentarse mediante una precrystalización, facilitando así el proceso de secado.
 - La sacarosa se usa en alimentos como edulcorante y para la adición de calorías en productos infantiles y otros refrescos en polvo. Es un gran aglutinante y tiene una T_g baja. Si la cantidad final de sacarosa en un producto debe ser superior a lo que es posible incorporar en forma líquida al concentrado alimentado, se puede añadir en forma seca al secador durante el proceso de secado y así obtener un producto final mezclado, homogéneo y aglomerado.
 - La fructosa, presente en todas las frutas, es muy termoplástica e higroscópica, por lo que no puede secarse por atomización sin provocar

depósitos en la cámara y en los ciclones, a no ser que se utilice una carga de maltodextrina u otros compuestos que aumenten la T_g del concentrado.

- La maltodextrina es un carbohidrato de alto peso molecular y, por tanto, de alta T_g . Frecuentemente se utiliza como portador (compuesto que aumenta la T_g de la mezcla) o bien como edulcorante. Con un índice de dextrosa equivalente (DE) de 10 a 40, puede utilizarse en una gran variedad de alimentos con el fin de facilitar el proceso de secado (Silalai and Roos, 2011a, 2011b).
- Grasas: Cuanta más grasa se añade a un producto, más baja la viscosidad y más difícil resulta el secado por la formación de depósitos de polvo. Si la grasa se encuentra en forma libre (no protegida por proteínas) en el producto final, resulta aún más difícil el secado. Por eso se recomienda una homogenización del concentrado previo al secado. Una homogenización aumentará un poco la viscosidad de un concentrado (Silalai and Roos, 2010; Westergaard, 2004).
- Otros ingredientes: Existe una gran variedad de otros ingredientes que se añaden típicamente en pequeñas cantidades como vitaminas, aromas, emulsionantes, estabilizadores, colorantes, etc. Estos productos, en general, no causan problemas durante el secado por atomización. Sin embargo, para las sales y otros productos químicos, cuanto más alto sea su contenido, más difícil resultará el secado debido a la higroscopicidad de estos compuestos, que reduce la T_g de la mezcla (Westergaard, 2004).
- Agua: Varios autores (Boonyai et al., 2004; Silalai and Roos, 2010) han obtenido que cuanto mayor sea la humedad residual de un polvo menor será la temperatura de transición vítrea que posee y, por tanto, mayor será su capacidad para pegarse. Se confirma de esta manera el efecto plastificante que realiza el agua sobre la superficie de las partículas que provoca que cuanto mayor sea el contenido en ésta, mayor será la reducción de la viscosidad superficial, posibilitando el comportamiento pegajoso.

Debe tenerse en cuenta que la transición vítrea conlleva una reducción de la viscosidad de la superficie de las partículas proporcional a la acción del efecto plastificante de la temperatura o el contenido de agua. Por lo tanto, dependerá de la composición superficial de la partícula, la cual no tiene por qué ser necesariamente la misma que la del bulbo. El efecto de las diferencias en la composición superficial no ha sido aún demostrado fehacientemente (Boonyai et al., 2004).

4.3. Determinación de la T_g

La transición vítrea se puede analizar experimentalmente utilizando diferentes técnicas. Cada una de ellas utiliza un cambio en una propiedad específica que ocurre durante la transición. Los fundamentos de la medida de la transición vítrea se basan en cambios en el volumen, en la entalpía y en las propiedades mecánicas y dieléctricas. Las transiciones de fase provocan cambios volumétricos y dimensionales que pueden medirse mediante técnicas tales como la dilatometría, el análisis térmico mecanodinámico (DMTA) y el análisis mecanotérmico (TMA). La dilatometría se puede utilizar para medir cambios volumétricos (en función de la temperatura) que ocurren en los materiales debido a la transición vítrea. El DMTA y el TMA, en modo dinámico y estático respectivamente, miden la expansión volumétrica, la compresión y la tensión en función de la temperatura. Los cambios en la capacidad calorífica durante la transición vítrea (transición de segundo orden) pueden detectarse mediante un análisis térmico diferencial (DTA) y una calorimetría de barrido diferencial (DSC) (Boonyai et al., 2004). Actualmente se están buscando y estudiando métodos nuevos; sobre todo, aquellos que resultan de más simpleza operacional (Boonyai et al., 2004; Hogan et al., 2010).

Por otra parte, durante bastantes años se ha propuesto un número considerable de expresiones para estimar o predecir de forma teórica la temperatura de transición vítrea, T_g , de una mezcla amorfa. Sin embargo, todas esas ecuaciones se pueden representar como pequeñas variaciones de la misma forma matemática [4]:

$$T_{gm}^{eq} = \frac{\varphi_1 \cdot T_{g1} + k \cdot \varphi_2 \cdot T_{g2}}{\varphi_1 + k \cdot \varphi_2} \quad [4]$$

donde T_{gm}^{eq} representa la temperatura de transición vítrea de la mezcla predicha por la ecuación de interés; los subíndices 1 y 2 denotan los componentes 1 y 2, respectivamente; φ representa la concentración, expresada bien como fracción molar (x) o como fracción másica (w); y k es un parámetro cuya interpretación física depende del modelo físico subyacente de la ecuación particular utilizada (Pinal, 2008).

A continuación pasaremos a explicar con un poco más de detalle las distintas técnicas experimentales y ecuaciones teóricas existentes para determinar la temperatura de transición vítrea, T_g , de una mezcla.

4.3.1. Experimentalmente

La transición vítrea puede detectarse y estudiarse mediante distintos métodos. Uno de ellos es la dilatometría, que aprovecha el hecho de que el volumen específico cambie con la temperatura. La pendiente del cambio del volumen específico en función de la temperatura es el coeficiente de expansión térmica. Este coeficiente cambia abruptamente a la temperatura de transición vítrea. Las relaciones entre la viscosidad y la temperatura también se han utilizado para identificar la transición vítrea. Normalmente, la viscosidad decrece con la temperatura, pero esta disminución también se hace drástica en las cercanías de la transición vítrea. Otros métodos que detectan la T_g se basan en analizar los cambios en las propiedades mecánicas, dieléctricas o

térmicas en las proximidades de la transición vítrea, o detectan aspectos relacionados con la movilidad molecular y la difusividad. Algunos métodos utilizados en estudios de alimentos son (Slade and Levine, 1991):

- Para el análisis del cambio de las propiedades térmicas, dieléctricas y mecánicas se suele usar la calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis por espectroscopía dieléctrica (DEA), el análisis mecanotérmico (TMA), la espectroscopía mecánica y la reología dinámica.
- Para el estudio de la movilidad molecular y/o la difusividad se utiliza la resonancia electrónica de espín (ESR) y la resonancia magnética nuclear (NMR).

Seguidamente explicaremos con cierto detalle algunos de ellos; a nuestro criterio, los que consideramos más significativos.

4.3.1.1. La dilatometría

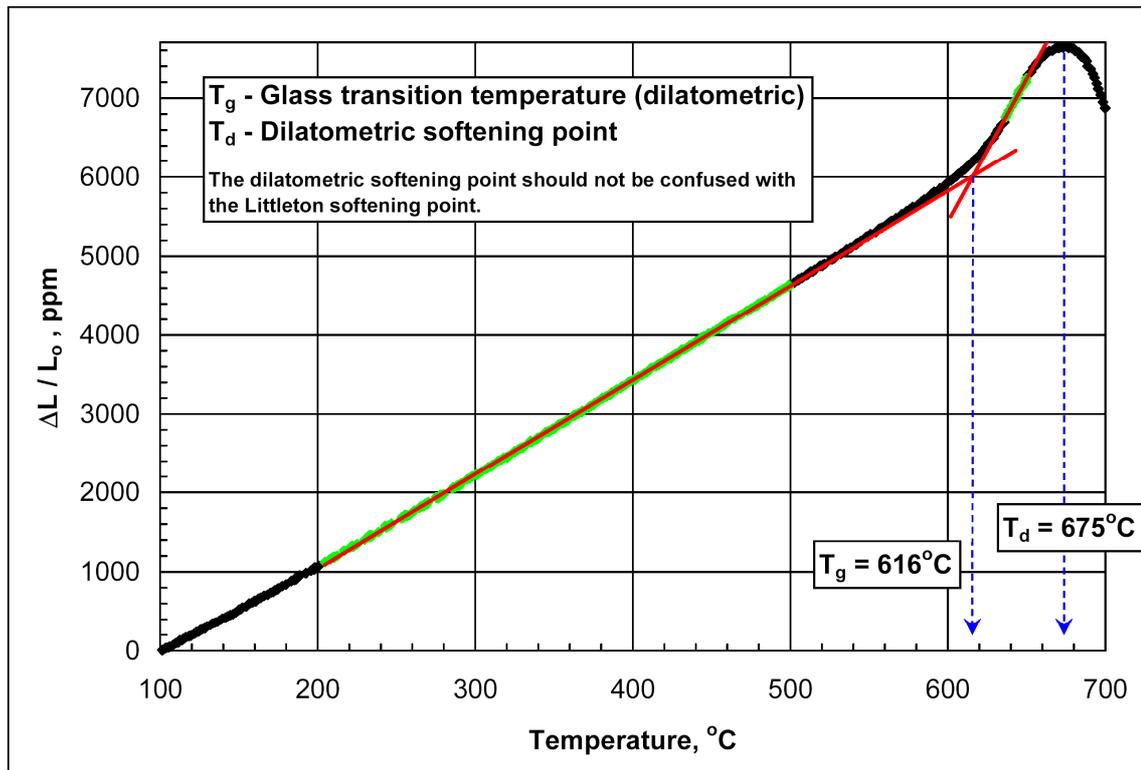
La dilatometría es una técnica de termoanalítica que permite medir los cambios dimensionales (la contracción y la expansión) de los materiales en función de la temperatura. Por medio de incrementos controlados de temperatura se cuantifica si el material manifiesta variaciones en su longitud y a qué temperatura se presentan las dilataciones o contracciones, según el cambio en las pendientes de las curvas.

Esta técnica de medida se basa en el principio de que al aumentar la temperatura, los átomos vibran con mayor amplitud alrededor de su posición de equilibrio, provocando un incremento en la distancia interatómica de equilibrio y, por tanto, haciendo aumentar las dimensiones del material. El registro de las anomalías dimensionales que tienen lugar a lo largo de un ciclo térmico (fundamento de la técnica dilatométrica) permite la determinación de las temperaturas críticas asociadas a los diferentes cambios de fase.

El equipo empleado en este trabajo se llama dilatómetro y cuenta con un tubo de cuarzo en donde se coloca un sensor de longitud, la probeta y un termopar. La probeta tiene dimensiones específicas determinadas por el diseño del equipo.

Para preparar las probetas también se parte de paralelepípedos que, por medio de desbaste con lijas, adquieren la forma final de cilindros. Las muestras se someten a un secado previo de 11 horas a 100 °C para evaporar el exceso de agua que adquirieron durante la preparación. Por medio del sensor de longitud se puede obtener una gráfica representativa de las variaciones de longitud de la probeta debidas al incremento de temperatura. El equipo cuenta con dos opciones de velocidad de calentamiento. Así, en las abscisas de la gráfica se presenta la temperatura y en las ordenadas las diferencias de longitud. A partir de la curva de expansión térmica, tal y como se muestra en la figura 6, puede hallarse el valor de la T_g . Para ello se deben detectar las zonas lineales de la curva inmediatamente anterior y posterior a la T_g (en la figura aparecen resaltadas en color verde). Una vez identificadas, la T_g se hallará como la temperatura existente en el punto de intersección resultante de prolongar las dos rectas anteriores (en la figura estas prolongaciones aparecen dibujadas de color rojo). Generalmente, uno de los principales inconvenientes de esta técnica es la dificultad en identificar la parte lineal de la curva durante un ensayo, identificación que queda a criterio del buen juicio del personal técnico responsable de la medida.

Figura 6. Determinación de la T_g mediante dilatometría.



4.3.1.2. El análisis térmico mecanodinámico (DMTA)

El análisis térmico mecanodinámico (DMTA) es una técnica de caracterización de materiales poliméricos o con cierto comportamiento viscoelástico.

Esta técnica consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra a estudiar. Debido al carácter viscoelástico de ciertos materiales, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente para relajarse y, por lo tanto, se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material $\sigma(t)$ y la deformación que se produce en el mismo $\gamma(t)$. Esta técnica permite medir esa diferencia de fase. Las medidas se hacen en función de la temperatura a una frecuencia de deformación fija o en función de la frecuencia de deformación, manteniendo la temperatura constante. Se pueden detectar los cambios que se producen en los estados de movimiento a escala molecular, cambios que no es posible estudiar por otras técnicas de análisis térmico.

Supóngase que como consecuencia de ese esfuerzo cíclico, la deformación inducida en ese experimento, $\gamma(t)$, varía sinusoidalmente en el tiempo, t :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [5]$$

donde ω es la frecuencia angular, en radianes por segundo, que puede transformarse rápidamente en una frecuencia en ciclos de deformación sufridos por el material por unidad de tiempo.

En aras de una mayor simplicidad, nos ceñiremos en esta explicación a experimentos de cizalla simple, porque ello va a permitir manejar módulos de cizalla. Se pretende con ello hacer ver que el comportamiento es universal con independencia del tipo de deformación impuesta o de la variable elegida para seguir el experimento. Si los experimentos dinámicos en cizalla se realizan sobre un sólido elástico, los datos obtenidos deberían ajustarse a la ecuación dada por la ley de Hook:

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad [6]$$

que según la ecuación [5] quedaría en la forma:

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [7]$$

La notación $\sigma(t)$ expresa ahora que el esfuerzo de cizalla aplicado varía con el tiempo mientras que G es el módulo de cizalla.

Si al material al que se aplica ese esfuerzo fuera un líquido puramente newtoniano, entonces esfuerzo y velocidad de deformación estarían relacionados por la ley de Newton:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad [8]$$

donde η es la viscosidad y $\dot{\gamma}(t)$ es la velocidad de deformación. Realizando la correspondiente derivada en la ecuación [5], la ecuación [8] quedaría de la forma:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \frac{d}{dt} [\gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)] = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [9]$$

lo que implica que el esfuerzo que resulta de esta expresión estaría desfasado de la deformación sinusoidal inducida en un ángulo de 90° .

Dado que se ha introducido el comportamiento viscoelástico como una combinación de comportamientos puramente elásticos o viscosos, es evidente que en materiales como los polímeros se pueden esperar ángulos de desfase entre 0° (que correspondería a un almacenamiento de energía por un mecanismo elástico) y 90° (que correspondería a una disipación de la energía aplicada a partir de un mecanismo viscoso).

En estos casos de comportamiento viscoelástico se podría, por tanto, escribir:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad [10]$$

donde δ es el ángulo de desfase. Esa expresión puede también escribirse como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sigma_0 \cdot \sin(\delta) \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [11]$$

que expresa el esfuerzo en función de dos componentes: una en fase con la deformación y otra desfasada 90° . La relación entre esfuerzo y deformación se suele expresar habitualmente por medio de la expresión:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \cdot [G'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t)] \quad [12]$$

tras haber definido el módulo de almacenamiento o elástico, G' , y el módulo de pérdidas o viscoso, G'' , como:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad [13]$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad [14]$$

Ambos módulos se relacionan con la tangente del ángulo de desfase (o tangente de pérdidas o factor de pérdidas), mediante la expresión:

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad [15]$$

Por tanto, en los experimentos de tipo dinámico, podemos extraer información directa sobre la importancia de las componentes elástica y viscosa de un comportamiento viscoelástico, mediante la obtención experimental del módulo de almacenamiento, G' , y del módulo de pérdidas, G'' . El comportamiento genérico que uno podría esperar para las tres magnitudes que se acaban de describir se ilustra en la figura 7, que correspondería a experimentos realizados a una frecuencia constante en función de la temperatura (en este caso se han representado magnitudes relacionadas con los módulos para otros tipos de deformación, E , por ejemplo en ensayos de flexión, pues los resultados serían similares independientemente del tipo de disposición utilizada para tensionar el material). Teniendo en cuenta la correspondencia entre experimentos de tiempo y temperatura, y dado que la frecuencia en una deformación oscilatoria no deja de estar relacionada con el tiempo, se puede considerar aquí otro experimento realizable en equipos dinámicos. Consiste en trabajar a temperatura constante y diferentes frecuencias. En la figura 7 se presenta un resultado de este tipo de experimento.

Figura 7. Representación del logaritmo del módulo de almacenaje, E' , y del factor de pérdidas, $\tan(\delta)$, frente a la temperatura (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).

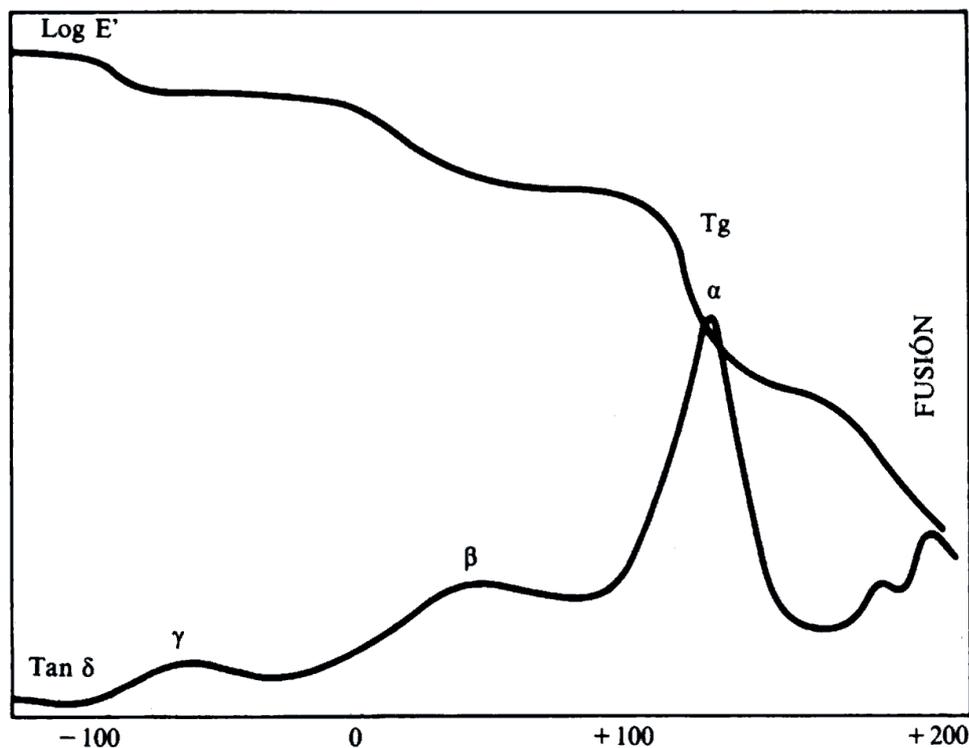
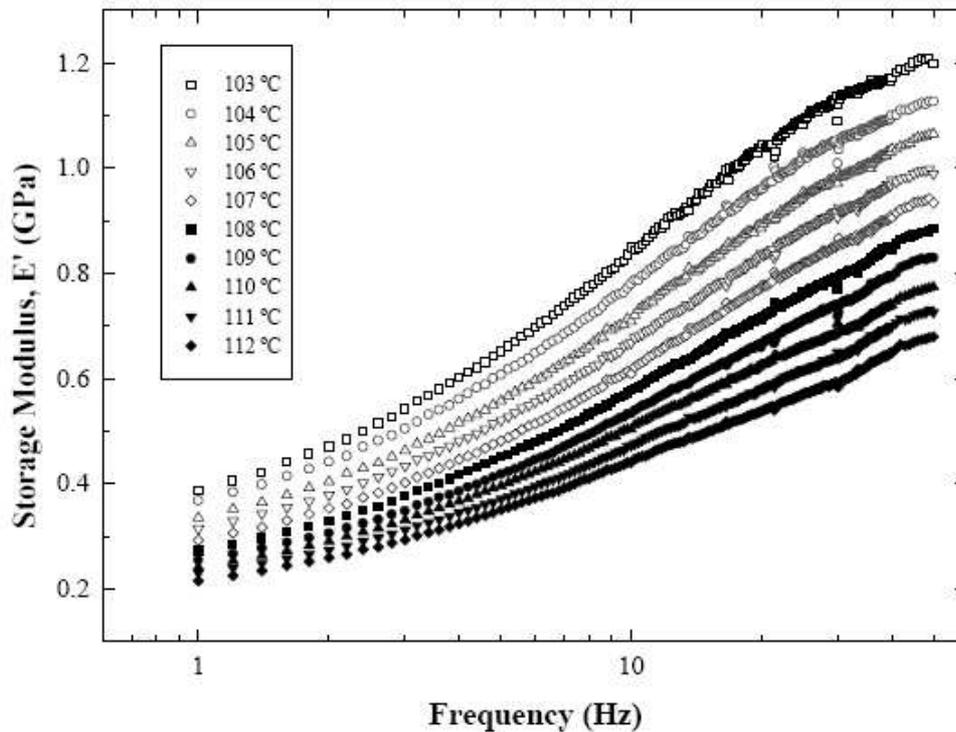


Figura 8. Representación a varias temperaturas del módulo de almacenaje en función de la frecuencia de deformación de un polímero termoestable epoxídico (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).



En este caso, si el material es 100 % amorfo, un máximo de la $\tan(\delta)$ como el observado en la figura 8, se identifica con la temperatura de transición vítrea. Ello es debido a los cambios bruscos que en ambos módulos se producen en las proximidades de la transición vítrea y conducen a ese máximo en el factor de pérdidas. La resolución de la T_g es mucho mayor que la obtenida por DSC ó DTA y es posible además detectar transiciones correspondientes a movimientos moleculares mucho más locales, transiciones β y γ , que son imposibles de detectar por otras técnicas de análisis térmico. Estas transiciones secundarias son debidas a movimientos de grupos laterales, cortos segmentos de cadena, etc., y su análisis es muy importante para caracterizar la dinámica de los movimientos moleculares del material. Por ejemplo, realizando medidas en función de la frecuencia, es posible obtener la energía de activación y los tiempos de relajación de estos movimientos.

Es posible diseñar aparatos de DMTA con diferentes tipos de deformación que pueda imponerse a la muestra. El montaje más simple es el péndulo de torsión en el que la muestra, en forma de varilla, soporta un disco de inercia que ejecuta vibraciones alrededor de su eje. Por supuesto, el accesorio que soporta la muestra a estudiar está contenido en un horno apropiado que controla y mide la temperatura.

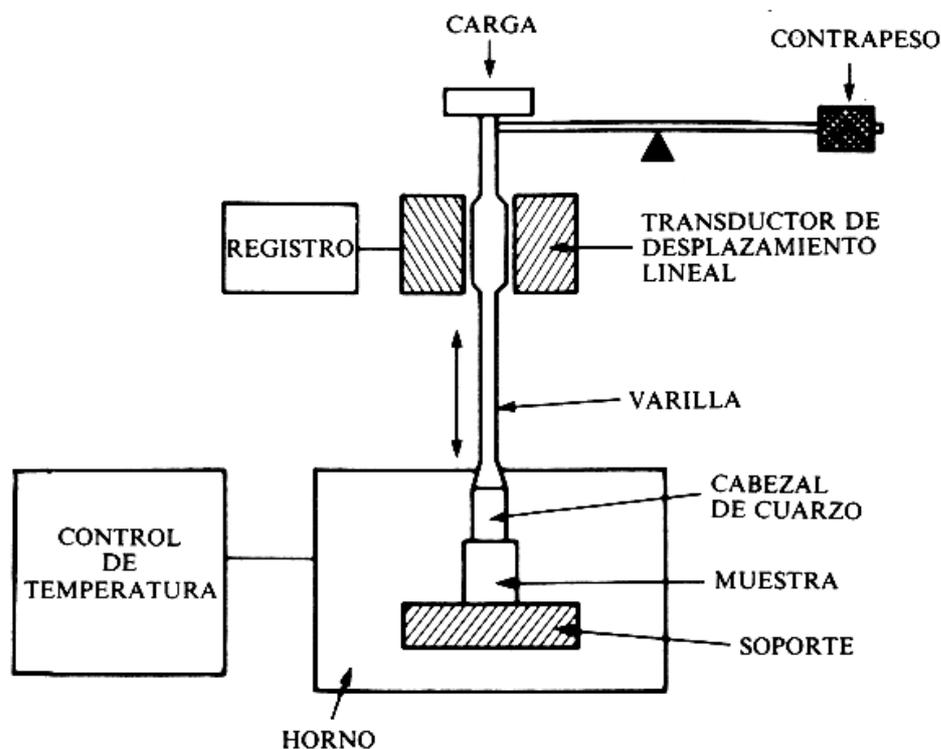
Son muchas las aplicaciones prácticas de interés de esta técnica; por ejemplo, el control de materiales que se usan para neumáticos de automóviles, que en condiciones normales de uso están sometidos a una tensión cíclica. En estos materiales interesa que el factor de pérdidas no sea muy alto, para evitar una acumulación de energía en el material, su excesivo calentamiento y un rápido deterioro. La influencia de la presencia de agentes aditivos que refuerzan estos materiales se pueden estudiar convenientemente por DMTA.

El estudio de resinas termoestables también es otra aplicación importante. El curado de las mismas reduce los movimientos moleculares, disminuyendo el valor del factor de pérdidas. Los copolímeros y los materiales compuestos constituyen también un campo apropiado para el estudio por DMTA. Y muchas otras aplicaciones en el control del procesado de muchos materiales poliméricos de aplicación tecnológica.

4.3.1.3. El análisis mecanotérmico (TMA)

En esta técnica la variable que se mide es el cambio en las dimensiones de una probeta en función de la temperatura, estando sometida a una fuerza (extensión o compresión). Un esquema del aparato se muestra en la figura 9.

Figura 9. Esquema de un aparato de análisis mecanotérmico (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).

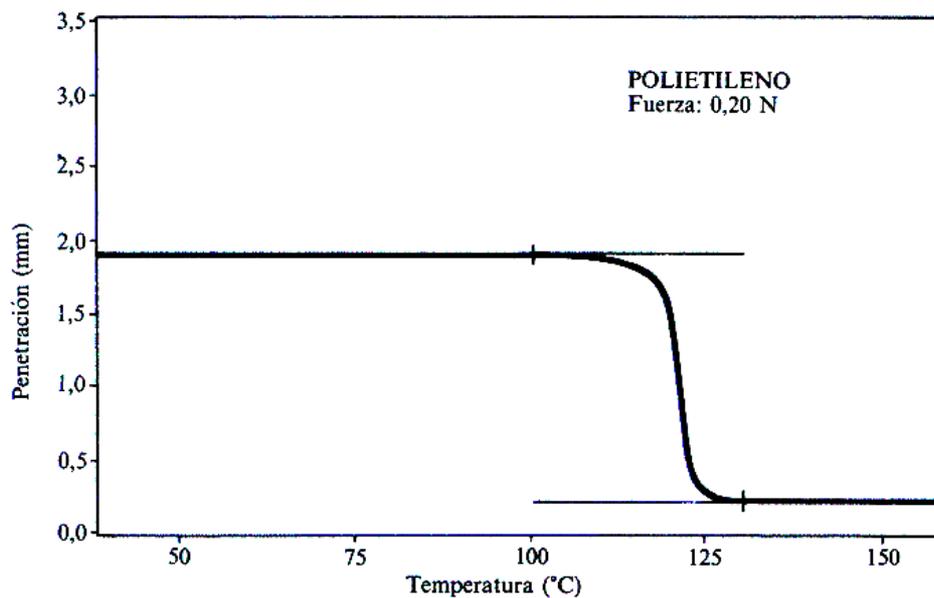


Un cabezal de cuarzo se apoya o sujeta sobre la parte superior de la muestra a estudiar, este cabezal se continúa mediante una varilla que penetra a través del cuerpo de un transductor lineal de desplazamiento, para medir los cambios en las dimensiones de la probeta. En la parte superior de todo este sistema se aplica una determinada fuerza o carga. La parte inferior del montaje, que contiene la probeta, está recubierta por un horno para controlar y medir la temperatura.

La carga aplicada puede hacerse bien manualmente, colocando pesas apropiadas o bien, en los sistemas más sofisticados, se puede realizar de forma automática. Por lo tanto, además de medir los cambios en las dimensiones de la muestra, podemos también conocer la relación entre la carga o fuerza aplicada y la deformación producida, es decir, el módulo del material, en función de la temperatura.

En la figura 10, se muestra un resultado típico, para un estudio de penetración y reblandecimiento en una muestra de polietileno. La medida se ha realizado en compresión aplicando una carga al sistema. Vemos que, a una cierta temperatura, alrededor de 120 °C, tiene lugar el reblandecimiento de la probeta, penetrando el cabezal del aparato en la misma y produciéndose un desplazamiento del sistema móvil que registra el transductor (figura 10). Como vemos una de las aplicaciones más importantes de esta técnica es la determinación de transiciones de todo tipo, que tienen lugar en el material y que indefectiblemente siempre producen cambios en las dimensiones o en el módulo del mismo.

Figura 10. Curva de penetración del cabezal de cuarzo con la temperatura obtenida mediante un experimento mediante análisis mecanotérmico de polietileno (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).

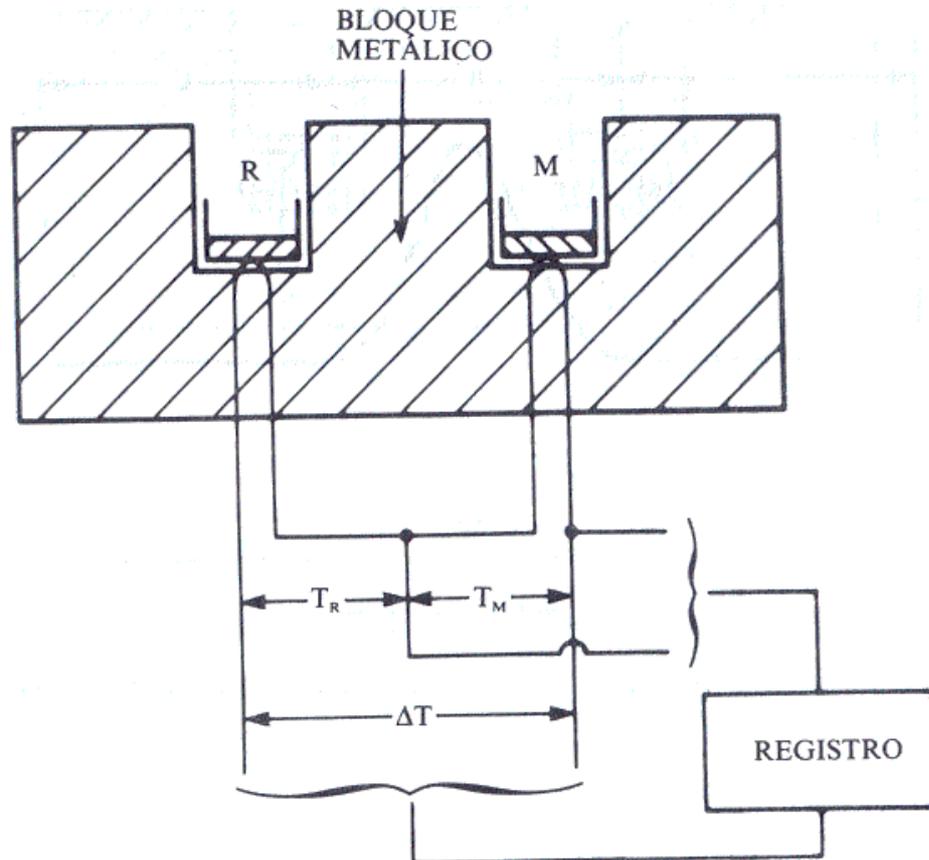


4.3.1.4. El análisis térmico diferencial (DTA)

Esta técnica mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas.

Describamos un sistema sencillo para realizar un análisis térmico diferencial como el que se representa en el esquema de la figura 11. El sistema podría estar formado por un bloque metálico (que no sufra ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar) dentro de un horno. En dicho bloque existen dos pocillos en donde se colocarían la muestra a analizar (M) y un material de referencia (R) respectivamente. El material de referencia debe ser un material, al igual que el bloque metálico, que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar. Sobre el pocillo de referencia se coloca un termopar que nos indicará en todo momento la temperatura programada (T_R) y sobre el de referencia y el de muestra un termopar diferencial que permita medir en todo momento la diferencia de temperaturas ($\Delta T = T_R - T_M$) existente entre la temperatura de la muestra (T_M) y la de la referencia.

Figura 11. Esquema que representa un dispositivo simple para realizar análisis térmico diferencial (Albella et al., 1993).

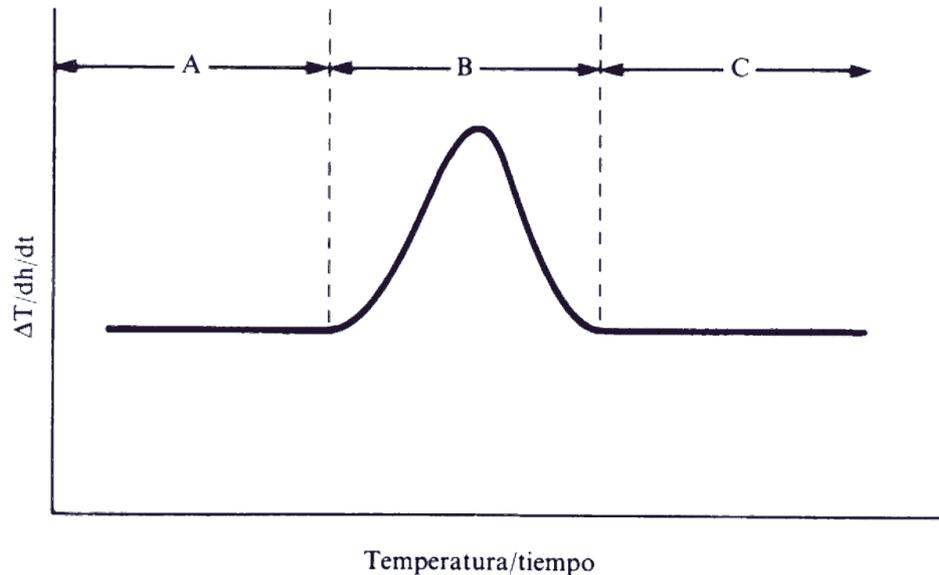


Supongamos un programa de temperaturas que implique el calentamiento del bloque metálico. Al principio, si la muestra no sufre ninguna transformación, la energía suministrada por el horno se emplea simplemente para aumentar la temperatura tanto de la muestra como de la referencia, por lo que la temperatura en ambos pocillos será la misma y la diferencia de temperatura nula. Si se registra la diferencia de temperaturas en función de la temperatura programada se debería observar una línea paralela al eje de abscisas con valor cero. Si en un momento dado del programa de temperaturas la muestra experimenta alguna transformación, por ejemplo, una fusión, la energía aportada por el horno se empleará para llevar a cabo la fusión en lugar de emplearla para aumentar la temperatura de la muestra (figura 12), mientras que la temperatura de la referencia seguiría aumentando según la rampa de temperaturas programada. En este caso la traza generada por la diferencia de temperaturas, ΔT , debería ser tal que se observara un aumento hasta llegar al punto en el que la velocidad de la transformación fuera máxima para finalmente disminuir y recuperar la línea base en el valor cero al terminar la transformación (véase la figura 12). En este caso se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía. En el supuesto de que la transformación implicara un desprendimiento de energía, por ejemplo, una cristalización, se obtendría un pico hacia abajo, exotérmico.

Las aplicaciones más comunes del análisis térmico diferencial son: la determinación de los cambios de fase (fusión, cristalización, sublimación, cristal A – cristal B,...), el estudio de las reacciones químicas y el estudio de los procesos de desorción.

Estos equipos suelen ser muy sensibles a la hora de obtener temperaturas a las cuales se producen las transformaciones. Sin embargo, a no ser que estén convenientemente calibrados, no permiten obtener los valores de energía (entalpías) asociadas a dichas transformaciones. Los equipos que permiten obtener estas energías son los denominados calorímetros.

Figura 12. Termograma obtenido por análisis térmico diferencial (Albella et al., 1993).



4.3.1.5. La calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría de barrido diferencial permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, la DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón, esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presentan todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales y es por lo que, de aquí en adelante, nos centraremos fundamentalmente en transiciones térmicas en polímeros estudiadas por DSC.

En el campo de los polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea, T_g y la temperatura de fusión, T_m ; se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

Cualquier reacción polimérica acompañada por un cambio entálpico puede ser seguida por DSC. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de polimerizaciones, especialmente en sistemas basados en resinas epoxi y monómeros acrílicos. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de

calor de polimerización. La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización.

La finalidad de la calorimetría de barrido diferencial es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica similar al DTA y suministra una información semejante. La diferencia entre el DTA y el DSC estriba en que el DSC, en lugar de medir una diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia (sustancia que no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas en el que se mida), mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia.

- **Instrumentación**

En cuanto a la instrumentación empleada en esta técnica, un calorímetro de barrido diferencial convencional consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga y un procesador para el control del instrumento y la adquisición de datos.

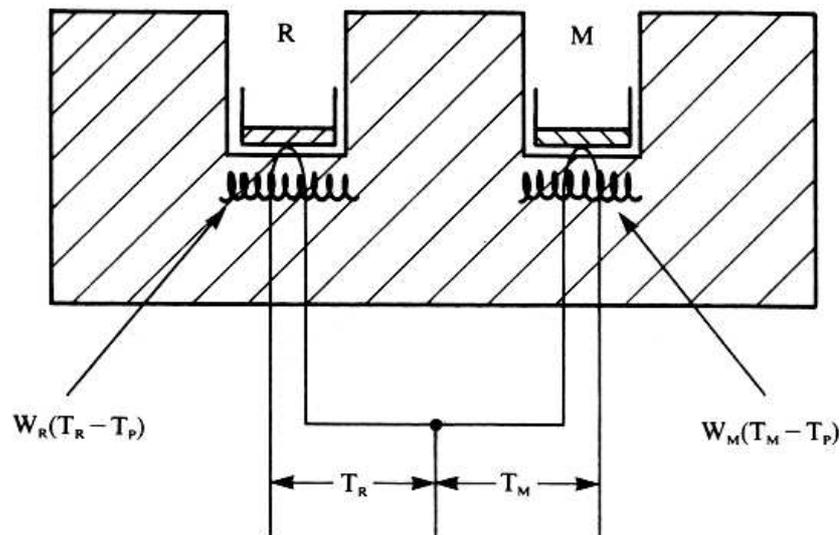
Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC: DSC de potencia compensada y DSC de flujo de calor. En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, sólo nos centraremos en el primero por ser de uso más común.

El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. En la figura 13 se muestra un esquema de un aparato de DSC. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$\begin{aligned} E_m &= W_m \cdot (T_m - T_p) \\ E_R &= W_R \cdot (T_R - T_p) \end{aligned} \quad [16]$$

donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas.

Figura 13. Esquema de un aparato de DSC (Albella et al., 1993).



En DSC las temperaturas que se miden son las de las propias células metálicas donde se introducen ambas muestras. Esto hace que sea necesario un calibrado previo que, generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Aunque los principios básicos en los que se basa esta técnica son muy sencillos, sin embargo, existen muchas variables que deben tenerse siempre muy presentes y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se muestran a continuación:

- i) De tipo instrumental:
 - La velocidad de calentamiento (o enfriamiento)
 - La geometría de las células
 - El tipo de sensor de temperatura
 - El tipo de registro del termograma
- ii) De la muestra:
 - El tamaño de la muestra
 - El grado de división de la muestra
 - El empaquetamiento
 - El control de la atmósfera ambiente
 - El tratamiento previo
- iii) El material de referencia

- **Tipos de ensayo**

Existen dos posibles tipos de ensayo:

- i) Dinámico: la muestra se somete a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante. Se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.
- ii) Isotermo: se calienta inicialmente la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo. Se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo.

- **Preparación de las muestras**

Las muestras se cargan en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad de entre 10 y 50 μL . Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo. Existen casos en los que las cápsulas de aluminio no se sellan o bien se utilizan tapas especiales de cuarzo o de oro y platino en aquellos casos en que se detecten interacciones no deseables entre la sustancia problema y la superficie de la cápsula de aluminio.

La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg, así como el estado y la forma de la misma. No obstante, la cantidad y la forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida. En muchos casos, debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Para mejorar la conductividad térmica de la muestra se emplean tapas de platino sobre los pocillos. En el pocillo de referencia se suele colocar una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar.

- **Calibración**

El calor total correspondiente a la transformación producida en una muestra, ΔH_m , se determina a partir del termograma obtenido en la DSC. El coeficiente de calibración, K_H , es la constante de proporcionalidad que relaciona directamente el área, A , que hay entre el pico de una curva y la línea base, con el cambio de entalpía, es decir:

$$\Delta H_m = K_H \cdot A \quad [17]$$

Para determinar K_H es necesario utilizar un material con calores de fusión perfectamente conocidos como muestra patrón. Con frecuencia se suelen utilizar metales de alta pureza como patrones de calibración. Los metales más utilizados para este fin son el indio ($T_m = 429.8 \text{ K}$; $\Delta H_m = 28.4 \text{ J/g}$) y el cinc ($T_m = 692.7 \text{ K}$; $\Delta H_m = 6.2 \text{ J/g}$). Determinando el área del pico de la muestra patrón se puede calcular K_H . El valor de K_H puede utilizarse entonces para determinar valores de entalpía de cualquier otra sustancia ya que no depende de la velocidad de calentamiento ni de la temperatura.

Cuando se hace un barrido a una velocidad determinada, dT/dt , la temperatura de la muestra aumenta (o desciende) linealmente, y el flujo de calor es:

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dT} \right) \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad [18]$$

es decir, el flujo de calor es proporcional a la velocidad de calentamiento (dT/dt) y a la capacidad calorífica ($C_p = dH/dT$). Por tanto, las curvas de DSC pueden representarse en función de la capacidad calorífica.

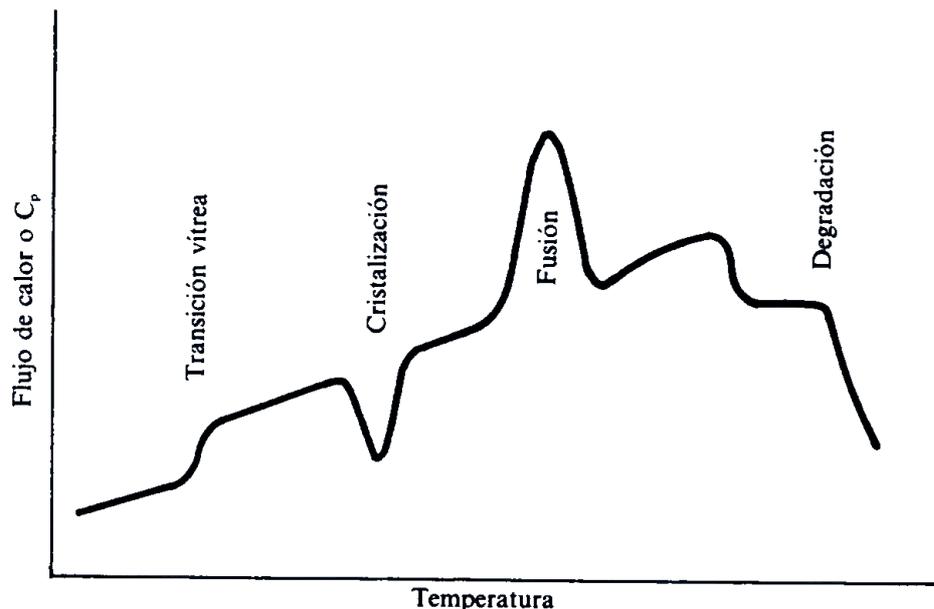
- **Aplicaciones**

Las aplicaciones más comunes de la calorimetría de barrido diferencial son: la determinación del calor específico y de las propiedades en las que varía el calor específico como la temperatura de transición vítrea o la transición de Curie, el estudio de las transiciones de fase, de los polimorfismos, la determinación de los puntos de fusión, la determinación de la parte amorfa y cristalina, el estudio de las cinéticas de las reacciones, del tiempo e inducción a la oxidación y de la descomposición.

- **Transiciones en los materiales**

A continuación vamos a ver cómo se manifiestan estos procesos en los termogramas que se obtienen por DSC. En la figura 14, se muestra la forma general de un termograma para un material semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su T_g , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

Figura 14. Termograma típico de un material semicristalino (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).



i) **Transición vítrea (transición isofásica)**

A temperaturas bajas el material se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares (saltos conformacionales) están “congelados”. La variación de la capacidad calorífica con la temperatura es de forma lineal. Al llegar a la transición

vítrea, comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas del material, aumenta de forma brusca el volumen libre, haciéndose el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en la C_p a la temperatura de transición vítrea, T_g . Desde un punto de vista termodinámico, la transición vítrea puede considerarse como una transición de segundo orden, ya que es la segunda derivada de la función característica termodinámica, la energía libre de Gibbs, G , la que sufre un salto durante la transición $\left[\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \right]$. Por tanto, la transición vítrea no lleva asociado ningún cambio de fase

(transición isofásica).

ii) **Cristalización**

Al seguir calentando la muestra (ver figura 14) puede que el material cristalice. Al enfriar rápidamente el material, quedaron impedidos los movimientos moleculares y no fue posible el que tuviera lugar la cristalización. Al calentar lentamente el material por encima de su T_g , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico, manifestándose en el termograma mediante un pico.

iii) **Fusión (transición bifásica)**

El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura T_m . Al igual que la cristalización, la fusión es una transición termodinámica de primer orden, ya que es la primera derivada de la función característica termodinámica la que sufre un salto durante el proceso.

Los factores que determinan la temperatura de fusión de un material cristalino o parcialmente cristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido. Cuando las sustancias tienen valores de energía cohesiva por encima de 5 kcal/mol, son muy cristalinas; y b) la rigidez o flexibilidad de cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por tanto, un material será tanto más cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas.

iv) **Degradación**

A temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del material.

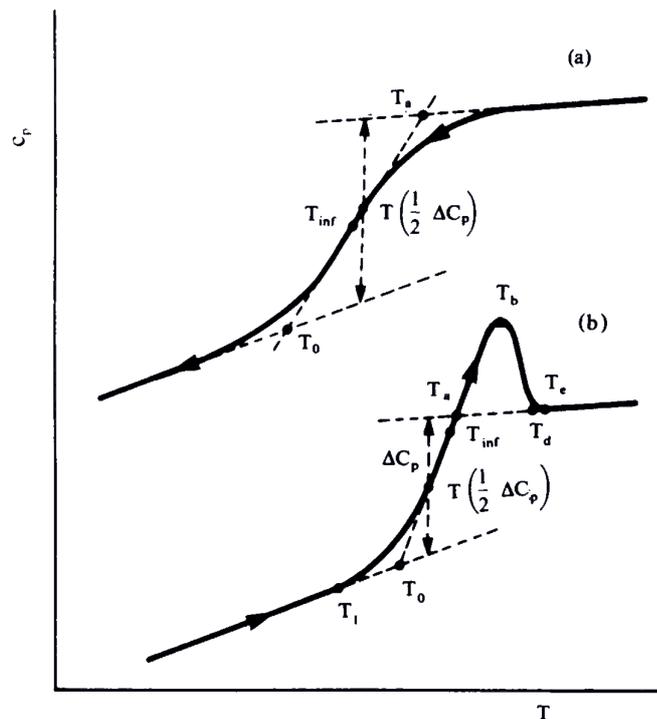
El termograma indicado en la figura 14 es un caso ideal ya que existen numerosos factores que alteran la forma de las diferentes transiciones. Una característica general de las mismas es que no ocurren a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas. Esto es debido a la naturaleza irregular de los sistemas: polidispersidad, distinto tamaño de cristales, etc.

• **Medida experimental de la T_g**

La mayoría de los estudios por DSC en los sistemas amorfos se refieren a la determinación de la transición vítrea y a la medida de los cambios de calor específico que tienen lugar durante la transición. El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de

DSC, donde la T_g que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra, particularmente de la velocidad de enfriamiento que es la que determina el estado inicial vítreo del sistema que se va a estudiar, así como de la posterior velocidad de calentamiento del aparato durante la obtención del termograma. En la figura 15 se muestran unas curvas típicas de enfriamiento y posterior calentamiento en un aparato de DSC.

Figura 15. Curvas de DSC durante la transición vítrea: a) enfriamiento; b) calentamiento (Llorente Uceta and Horta Zubiaga, 1991).



Durante el enfriamiento, siempre se obtiene una curva simple, como la de la figura 15a, mientras que durante el posterior calentamiento pueden obtenerse picos, como el de la figura 15b, si el estado amorfo se ve perturbado por algunos factores como la cristalinidad, el diluyente, o en el caso de mezclas de sustancias. Como puede inferirse en la figura 15, es posible definir la temperatura de transición vítrea de varias formas; las más comunes son: T_0 , punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio; $T(1/2 \Delta C_p)$, temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición y T_{inf} , la temperatura del punto de inflexión del termograma. Por otro lado, la anchura de la transición $T_a - T_0$ puede dar información útil en los estudios de compatibilidad.

Puesto que ambas curvas de la figura 15 se refieren al mismo estado vítreo, deberían dar los mismos valores para la temperatura de transición vítrea. Sin embargo, este no es el caso, pudiéndose obtener valores muy diferentes dependiendo de las condiciones de medida. Para muchas aplicaciones industriales: rango de temperaturas de uso del material, control de calidad, etc., estas diferencias no son muy importantes pero para estudios más precisos se hace necesario la utilización de un método de obtención de la T_g independientemente de las condiciones de medida.

4.3.1.6. El análisis por espectroscopía dieléctrica (DEA) y el análisis mecanodinámico (DMA)

Las mediciones de la pérdida mecánica y, en el caso de materiales de naturaleza polar, de la pérdida dieléctrica, pueden ser empleadas para probar escalas de tiempo de los movimientos moleculares en la región de la transición vítrea. Estos métodos de relajación aplican un campo externo sinusoidal que se acopla débilmente con la muestra de manera que el comportamiento dinámico natural de la misma no esté sensiblemente perturbado. La respuesta de la muestra al campo externo (que en un experimento mecánico es una tensión mecánica y en estudios dieléctricos es un campo eléctrico oscilante) se mide en función de la frecuencia del campo aplicado o de la temperatura. En todos estos experimentos, el proceso operativo es la conversión de la energía adquirida del campo externo aplicado en calor.

- **Análisis en función de la frecuencia**

Los experimentos de relajación mecanodinámica (DMA) se llevan a cabo manteniendo constante la frecuencia de la fuerza aplicada y observando la respuesta mecánica en función de la temperatura, o bien a temperatura constante observando la respuesta en función de la frecuencia aplicada.

A temperaturas menores que la de transición vítrea, los materiales responden con una respuesta elástica y en fase con el campo aplicado, pero con amplitud pequeña ya que el material es duro. El módulo es alto, siendo típico de un sólido (vidrio). Justo por encima de la temperatura de transición vítrea, el material comienza a desarrollar un comportamiento fuera de fase ya que absorbe parte de la energía aplicada. La respuesta fuera de fase se debe a un mecanismo de pérdida en el que la energía es absorbida por la muestra.

El mismo análisis se puede hacer en función de la frecuencia. Justo por encima de la transición vítrea, el material responde a bajas frecuencias de tensión aplicada desarrollando grandes deformaciones que oscilan en fase con el campo, y esto corresponde al comportamiento de una goma. A medida que la frecuencia aumenta, comienza a aparecer la componente fuera de fase y, a muy altas frecuencias, la respuesta es nuevamente elástica. El mecanismo es más efectivo cuando la frecuencia de correlación del movimiento molecular es del mismo orden que el campo aplicado. El pico de la respuesta fuera de fase que representa la energía perdida por la muestra, corresponde a la frecuencia promedio del movimiento molecular en la muestra a la temperatura del experimento.

El componente fuera de fase exhibe condiciones de máxima pérdida de energía a la temperatura a la cual un promedio de movimientos moleculares es equivalente a la frecuencia aplicada. Esta corresponde justamente a la transición vítrea observada a una frecuencia particular. A mayores frecuencias el pico de pérdida y, por lo tanto, la T_g se desplaza hacia mayores temperaturas. Similares efectos de pérdida se observan en los estudios de relajación dieléctrica de materiales polares (DEA). Normalmente los estudios de pérdida mecánica se realizan en el intervalo de frecuencias de entre 0.1 y 200 Hz y los estudios dieléctricos en un rango más amplio, de entre 20 y 100000 Hz.

Más recientemente se han introducido otros métodos de relajación en el que se monitorea el decaimiento en respuesta a un pulso aplicado (en vez de una onda continua

sinusoidal). Posteriormente, los datos se convierten al formato de una onda continua mediante transformada de Fourier. Esta técnica es ampliamente empleada en estudios dieléctricos y en relajación magnética nuclear de H^1 y C^{13} . Las secuencias de pulsos permiten medir la relajación longitudinal del sistema a las frecuencias de RMN, usualmente entre 10 y 400 MHz para protones. Ya que en esta técnica se observa la velocidad de disipación de espín nuclear en la longitud de la molécula, los resultados son comparables con las mediciones de relajación dieléctrica o mecánica. Un mínimo en T_1 corresponde a un máximo en los fenómenos dieléctricos o mecánicos. Además, T_1 usualmente se grafica en función de $10^3/T$ (donde T se mide en K). De todas maneras, se obtienen buenas correlaciones entre los tres métodos, lo que permite definir la región de la transición vítrea sin ambigüedades y, también, documentar las escalas de tiempo que corresponden a movimientos moleculares en función de la temperatura.

4.3.2. Teóricamente

A lo largo de los años, se han propuesto una serie de ecuaciones diferentes para la estimación de la temperatura de transición vítrea, T_g , de las mezclas amorfas a partir del conocimiento de las propiedades de sus componentes puros. Aunque diferentes en detalle, las relaciones propuestas se basan en la aditividad de las propiedades básicas.

Gordon y Taylor, en 1952, obtuvieron una expresión empírica [19] para predecir la T_g de un sistema conocida la composición del mismo. Esta ecuación relaciona la T_g de una mezcla con la fracción en peso y la T_g de sus componentes individuales. Ellos basaron su teoría en dos supuestos básicos: la aditividad del volumen, es decir, que el volumen de la mezcla es ideal; y en el cambio lineal del volumen con la temperatura. Su expresión propuesta es, sin duda, la ecuación más ampliamente utilizada para predecir la temperatura de transición vítrea de mezclas amorfas. La ecuación de Gordon y Taylor se aplica a sistemas modelo formados por mezclas anhidras de dos componentes distintos y, también, a sistemas que contienen un componente sólido y contenidos diferentes de agua. La ecuación de Gordon y Taylor también se ha utilizado para describir el efecto sobre la T_g del agregado de moléculas distintas del agua a macromoléculas. En general, la ecuación se emplea para calcular la T_g resultante de mezclas de compuestos con diluyentes.

$$T_{gm} = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} \quad [19]$$

donde T_{gm} representa la temperatura de transición vítrea observada para una mezcla binaria; w_1 y w_2 denotan la fracción másica de los componentes puros (normalmente se considera como 1 al componente de mayor concentración, por ejemplo, el soluto en el caso de una mezcla soluto/diluyente; y se considera como 2 al diluyente o al componente de menor concentración); T_{g1} y T_{g2} representan la T_g de los componentes puros; y k es un parámetro cuyo valor depende del cambio en el coeficiente de expansión térmica, α , de los componentes a medida que cambian desde el estado vítreo (amorfo) al estado líquido (gomoso), durante la transición vítrea. Por consiguiente, $k = (V_2/V_1) \cdot (\Delta\alpha_2/\Delta\alpha_1)$, donde V denota el volumen específico a la T_g correspondiente. Sin embargo, en la mayor parte de las aplicaciones prácticas la ecuación de Gordon y Taylor se simplifica mediante alguna de las dos formas siguientes para eliminar los términos de α de la expresión. Aplicando la regla de Simha-Boyer, de 1962,

($\Delta\alpha \cdot T_g = cte.$) obtenemos que $k \approx (V_2 \cdot T_{g1} / V_1 \cdot T_{g2})$. Otra simplificación bastante frecuente es dejar k como un parámetro de ajuste de la curva (Pinal, 2008).

El problema que presenta la ecuación de Gordon y Taylor es que no es aplicable a sistemas ternarios o multicomponente. La mayoría de usos de esta ecuación ha sido para aplicarla a sistemas binarios, por ejemplo, de fructosa y glucosa (Foster, 2002).

Couchman y Karasz, en 1978, también desarrollaron una expresión matemática [20] para determinar la T_g de una mezcla de componentes compatibles. Ellos propusieron un enfoque más termodinámico para predecir la temperatura de transición vítrea de las mezclas. Su tratamiento se basa en la consideración de que, a pesar de que no es una transición de segundo orden, la T_g tiene el aspecto de estas transiciones en el sentido de que la entropía de la mezcla es continua durante la transición vítrea para dar:

$$\ln(T_{gm}) = \frac{x_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot \ln(T_{g1}) + x_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln(T_{g2})}{x_1 \cdot \Delta C_{p1} + x_2 \cdot \Delta C_{p2}} \quad [20]$$

donde x_1 y x_2 denotan la fracción molar de los componentes puros (normalmente se considera como 1 al componente de mayor concentración, por ejemplo, el soluto en el caso de una mezcla soluto/diluyente; y se considera como 2 al diluyente o al componente de menor concentración); y ΔC_{pi} representa la diferencia en la capacidad calorífica del estado líquido (C_{pi}^L) y la capacidad calorífica del estado vítreo (C_{pi}^s) del componente i ; mientras que el resto de magnitudes son las mismas que las señaladas anteriormente. Mediante la definición de $k = (\Delta C_{p2} / \Delta C_{p1})$ en la expresión anterior, la ecuación de Couchman y Karasz se puede expresar en la forma general [21] de la ecuación [4]:

$$T_{gm} = \frac{x_1 \cdot T_{g1} + k \cdot x_2 \cdot T_{g2}}{x_1 + k \cdot x_2} \quad [21]$$

Otra expresión para predecir la T_g de las mezclas es la ecuación de Fox [22], dada en 1956:

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad [22]$$

que puede obtenerse directamente de la ecuación general [4] si, además de la regla de Simha-Boyer utilizada en el tratamiento de Gordon y Taylor, suponemos un volumen específico similar para los dos componentes, de tal forma que $k \approx T_{g1} / T_{g2}$ en la expresión de Gordon y Taylor.

En el caso límite en el que $k = 1$, la ecuación [4] se reduce a la expresión para la combinación lineal [23]:

$$T_{gm} = w_1 \cdot T_{g1} + w_2 \cdot T_{g2} \quad [23]$$

que se ha empleado como la expresión más simple utilizada para la estimación de la temperatura de transición vítrea de una mezcla.

Todas las ecuaciones dadas anteriormente, entre la [19] y la [23], pueden obtenerse directamente a partir de la ecuación general [4]. Siendo todas ellas expresiones matemáticamente equivalentes, estas ecuaciones proporcionan predicciones bastante parecidas. Sin embargo, existen perfiles de T_g -composición observados

experimentalmente que difieren de forma significativa del tipo de predicciones obtenidas a partir de la expresión general establecida. Por ello, Jenkel y Heusch, en 1953, propusieron una expresión [24], derivada de la ecuación de la combinación lineal anterior [23], que da cuenta de las desviaciones monótonas (todas positivas o todas negativas) que se observaban experimentalmente:

$$T_{gm} = w_1 \cdot T_{g1} + w_2 \cdot T_{g2} + k \cdot w_1 \cdot w_2 \quad [24]$$

donde k representa un parámetro de ajuste empírico.

Kwei, en 1984, investigó sistemas que contenían mezclas de compuestos en los que la T_g mostraba perfiles con forma de S , es decir, mostraba desviaciones tanto positivas como negativas respecto al perfil obtenido con la ecuación de la combinación lineal anterior [23]. Ante esto, Kwei propuso la siguiente expresión [25]:

$$T_{gm} = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} + q \cdot w_1 \cdot w_2 \quad [25]$$

donde tanto k como q son dos parámetros de ajuste del modelo. Los orígenes de la expresión de Kwei son empíricos. Sin embargo, el sentido físico de los parámetros k y q ha sido objeto de múltiples interpretaciones basadas en las interacciones intermoleculares entre los componentes de la mezcla.

Generalmente, los valores de la T_g para las mezclas amorfas se interpretan en términos de interacciones moleculares. Los compuestos que interaccionan entre sí fuertemente tienden a dar mezclas cuya transición vítrea es más alta de lo que cabría esperarse a partir de las predicciones realizadas por la ecuación general [4] en sus diferentes variantes. Es interesante observar que los efectos de la mezcla de compuestos sobre la transición vítrea, normalmente, se estudian solamente desde una perspectiva entálpica, a pesar de que es la entropía la variable que juega un papel más importante en la formación del estado vítreo. Por ello, Rodolfo Pinal, en el año 2008, llevó a cabo un análisis basado en la entropía para estudiar el efecto de la mezcla de compuestos sobre la temperatura de transición vítrea. Como fruto de este estudio, el autor propuso la siguiente ecuación [26]:

$$\ln(T_{gm}) = \frac{x_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot \ln(T_{g1}) + x_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln(T_{g2})}{\Delta C_{p,m}} - \frac{\Delta S_{mix}^c}{\Delta C_{p,m}} \quad [26]$$

El primer término en el lado derecho de la ecuación [26] se corresponde exactamente con la ecuación de Couchman-Karasz [20]. Por lo tanto, el resultado puede expresarse de la forma siguiente [27]:

$$T_{gm} = T_{CK} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_{mix}^c}{\Delta C_{p,m}}\right) \quad [27]$$

donde T_{CK} es la temperatura de transición vítrea de la mezcla predicha por el modelo de Couchman-Karasz; ΔS_{mix}^c representa la entropía configuracional de la mezcla accesible al líquido durante el enfriamiento; y $\Delta C_{p,m}$ denota la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla. La expresión obtenida se reduce a la ecuación de Couchman-Karasz [20] en el caso límite en el que la contribución del término de la entropía de la mezcla se aproxime a 0 (Pinal, 2008).

Son muchas más las ecuaciones diferentes que los distintos autores, en diversos estudios, han ido proponiendo para la estimación de la temperatura de transición vítrea de las mezclas amorfas. A modo de ejemplo, Lu y Weiss, en 1992, propusieron una fórmula específica en la que combinaban el parámetro de interacción de Flory-Huggins, χ , con la ya citada ecuación de Kwei. Por otro lado, Painter y colaboradores, en 1991, y Braun y colaboradores, en 1965, también desarrollaron importantes estudios a este respecto (An et al., 1997). No obstante, no es nuestra pretensión en este apartado realizar un estudio exhaustivo de todas ellas, sino más bien destacar las que, a nuestro criterio, son más importantes o han tenido una mayor aceptación en el mundo científico, propósito que creemos que hemos cumplido.

4.4. Importancia de la T_g en el secado

El comportamiento pegajoso y, por lo tanto, la temperatura de transición vítrea si se asume que una propiedad y la otra están directamente relacionadas, es uno de los aspectos más importantes que nos encontramos durante la operación de secado y la manipulación de algunos productos alimentarios secos como son, por ejemplo, el suero lácteo, la lactosa, el hidrolizado de proteína, la leche rica en grasa y otros productos ricos en azúcares. En la industria del secado de alimentos, este comportamiento tiene su impacto tanto positivo como negativo. Normalmente, para poder evitar o controlar esta influencia tan indeseable, es fundamental poder conocer las propiedades pegajosas de los distintos productos alimentarios. Esto puede lograrse utilizando la técnica de caracterización más apropiada en cada caso (Boonyai et al., 2004).

Existen muchos estudios publicados por distintos autores (Bhandari and Howes, 1999; Kilcast and Roberts, 1998) en los que se describen y analizan los distintos tipos de impactos que el comportamiento pegajoso de los productos ejerce sobre el proceso de secado. Los impactos positivos de la pegajosidad de los productos alimentarios se han encontrado en los procesos de instantaneización, en los que es necesaria la cohesión de las partículas del producto para la formación de agrupaciones en el mismo (aglomeración). Es imposible la mejora simultánea de todas las propiedades de un polvo, a pesar de que esta mayor aglomeración de producto permita tener mejores propiedades de reconstitución. Por ello, debe controlarse cuidadosamente el grado de pegajosidad de un producto para obtener un tamaño de partícula específico según nuestras necesidades o requerimientos (Boonyai et al., 2004).

A parte de las ventajas ya descritas que el comportamiento pegajoso de un producto pueda tener sobre la aglomeración del mismo, también se han considerado estas propiedades pegajosas como un problema importante que afecta tanto a la calidad del producto como al rendimiento del mismo durante su procesamiento, especialmente durante el secado del producto y durante la manipulación de éste (Bhandari and Howes, 1999; Kilcast and Roberts, 1998). Cuando las partículas no se secan lo suficiente, se pegan entre sí unas con otras o bien se pegan sobre la pared del equipo de secado, provocando una reducción en la cantidad de producto recuperado y una disminución en la calidad del mismo debido a su degradación, especialmente para productos con un alto contenido en ingredientes significativamente sensibles al calor, alargando el tiempo de procesamiento y provocando, incluso, importantes riesgos de incendio. Uno de los mejores ejemplos en los que se manifiesta este comportamiento pegajoso es en la operación de secado por atomización. Algunos ejemplos de los productos que presentan mayores problemas de pegajosidad durante el secado por atomización son los zumos de frutas, la miel y los derivados del almidón. A pesar de que una gran parte se seca durante el proceso, también pueden permanecer en forma de jarabe o se pueden pegar en las paredes del propio equipo. Dado que el polvo que se obtiene durante el secado por atomización es amorfo e higroscópico, éste puede llegar a ser bastante pegajoso bajo condiciones de temperaturas o humedad relativa altas. Por lo tanto, se requieren precauciones especiales durante el almacenamiento, la manipulación y la comercialización de estos productos. Por otra parte, la adhesión del polvo a las propias paredes del envase debido a las altas temperaturas o a la difusión de humedad a través de las paredes del mismo, da también como resultado la pérdida de producto, la desfiguración del aspecto del mismo y posibles daños en el envase (Boonyai et al., 2004).

Los problemas relativos al comportamiento pegajoso de los productos provocan un impacto económico bastante considerable y limitan la aplicación de técnicas de secado para algunos productos alimentarios. Muchos investigadores y la propia industria alimentaria, durante décadas, han planteado precauciones a tener en cuenta para intentar superar estos problemas. Se han sugerido distintos enfoques alternativos para intentar controlar el impacto del citado comportamiento pegajoso, algunos de los cuales ya se han llevado a la práctica a nivel industrial con bastante éxito. Algunos aspectos comúnmente aceptados para este fin son el uso de secadores por atomización en los que la cámara de secado se ha diseñado especialmente con una doble pared que cuenta con una serie de martillos que continuamente golpean las paredes del equipo para que se desprenda el producto adherido, y con una serie de ranuras por las cuales se introduce aire a alta velocidad que, además de enfriar el producto a temperaturas por debajo de la de transición vítrea, sirve como arrastre del mismo; la utilización de aire deshumidificado (prácticamente seco) para la refrigeración; la selección de una adecuada combinación de los parámetros de secado; el tratamiento del producto antes del secado y la adición de algunos agentes que aumenten el valor de la temperatura de transición vítrea del producto para, de esta forma, prevenir o reducir la pegajosidad del polvo (Bhandari et al., 1997; Boonyai et al., 2004).

A continuación, desarrollamos con un poco más de detalle algunas de las medidas que se pueden llevar a cabo para tratar de optimizar el secado por atomización de productos alimentarios y, de esta forma, evitar la deposición o la aglomeración excesiva de éstos durante el proceso de secado (Bhandari et al., 1997; Westergaard, 2004):

- **Modificar la receta de los productos.**

Algunos ingredientes de la receta original se pueden cambiar por otros que tengan valores de la temperatura de transición vítrea más elevados. Especialmente, para aquellos ingredientes cuya presencia es indispensable, se pueden realizar operaciones de acondicionamiento previas al secado. En otras ocasiones, simplemente utilizando el mismo ingrediente en idénticas cantidades pero de marcas comerciales diferentes, se pueden solucionar en gran medida estos problemas de pegado.

Una posible solución para productos con un alto contenido en carbohidratos es añadir compuestos portadores como las maltodextrinas, que además de aumentar el valor de la temperatura de transición vítrea de la mezcla, poseen gran poder edulcorante (Silalai and Roos, 2011a, 2011b).

Otra posible estrategia a seguir podría ser la de la realización de una cristalización parcial de los azúcares presentes en el producto. La cristalización parcial de los azúcares reduce su higroscopicidad. Normalmente, esto se practica en la producción de suero lácteo y de lactosa en polvo. La utilización de un lecho fluido integrado en un proceso de secado por atomización en dos etapas puede usarse también para cristalizar parte de los azúcares. Esto no resuelve el problema del pegado de los productos pero provoca que parte del contenido en azúcares de bajo peso molecular cristalice, de forma que disminuya la higroscopicidad del producto y no se produzca el fenómeno de apelmazamiento durante el almacenamiento (Bhandari et al., 1997; Westergaard, 2004).

Para reducir el contenido de grasa libre, ya que cuanto más tengamos, más baja la viscosidad y más difícil resulta el secado por la formación de depósitos de polvo, se

puede añadir un componente emulsionante como la lecitina o realizar una homogenización previa a la atomización, la cual aumentará la viscosidad de la mezcla y facilitará el secado, evitando la deposición de producto en las paredes de los equipos (Westergaard, 2004).

- **Trabajar a temperaturas y humedades menores.**

El comportamiento pegajoso de un producto, como ya hemos visto anteriormente, depende fundamentalmente de la temperatura y de la humedad del polvo. Si reducimos estas magnitudes, disminuirémos también de forma bastante significativa el rendimiento de la operación. Por tanto, el problema que se nos presenta es que para no reducir de forma drástica el flujo de secado, la altura de la cámara debería ser lo suficientemente elevada como para proporcionar el tiempo necesario requerido para completar el secado (Bhandari et al., 1997; Westergaard, 2004).

No obstante, como se indicó al principio, parece ser que el comportamiento pegajoso puede producirse también a temperaturas no muy por encima de la temperatura de transición vítrea, y éste es función del tiempo cuando el producto se expone de forma prolongada a condiciones próximas al punto de transición vítrea (fenómeno todavía no demostrado con resultados fehacientes) (Bhandari et al., 1997). Lo que se propone en este caso es el desarrollo de nuevos diseños de distribución del aire y la introducción de equipos de post-secado y enfriamiento que permiten trabajar a temperaturas reducidas y continuar secando el producto hasta humedades más bajas.

Es bastante frecuente encontrarse en la literatura científica que la operación de secado se reduzca a la propia torre con los ciclones correspondientes para la limpieza del aire de salida cuando, actualmente y por regla general, lo que se conoce como secado en una sola etapa (en el cual el producto es secado hasta la humedad final dentro de la cámara de secado) no se suele llevar a cabo de forma industrial. Esto es así ya que el secado en una sola etapa no permite el control sobre las propiedades del polvo tal y como se obtendría con un secado en más de una etapa o multietapa.

La temperatura de la partícula depende de la temperatura del aire circundante (la temperatura de salida). Por tanto, para eliminar el último contenido de agua de éstas, que es el más difícil de eliminar por el secado convencional, es necesario que la temperatura del aire de salida sea lo suficientemente alta como para asegurar una fuerza impulsora (que es la diferencia de temperatura entre el aire de entrada y las partículas de polvo a secar) capaz de eliminar dicha humedad residual. Esto puede ir muy a menudo en detrimento de las partículas (Westergaard, 2004).

La evaporación del último 2-10 % de humedad de las partículas en la cámara de secado necesitará de aire a la temperatura suficiente, lo cual puede causar, por otra parte, daños irreversibles en la estructura de las partículas que culmine con el deterioro de las propiedades finales del polvo (Westergaard, 2004).

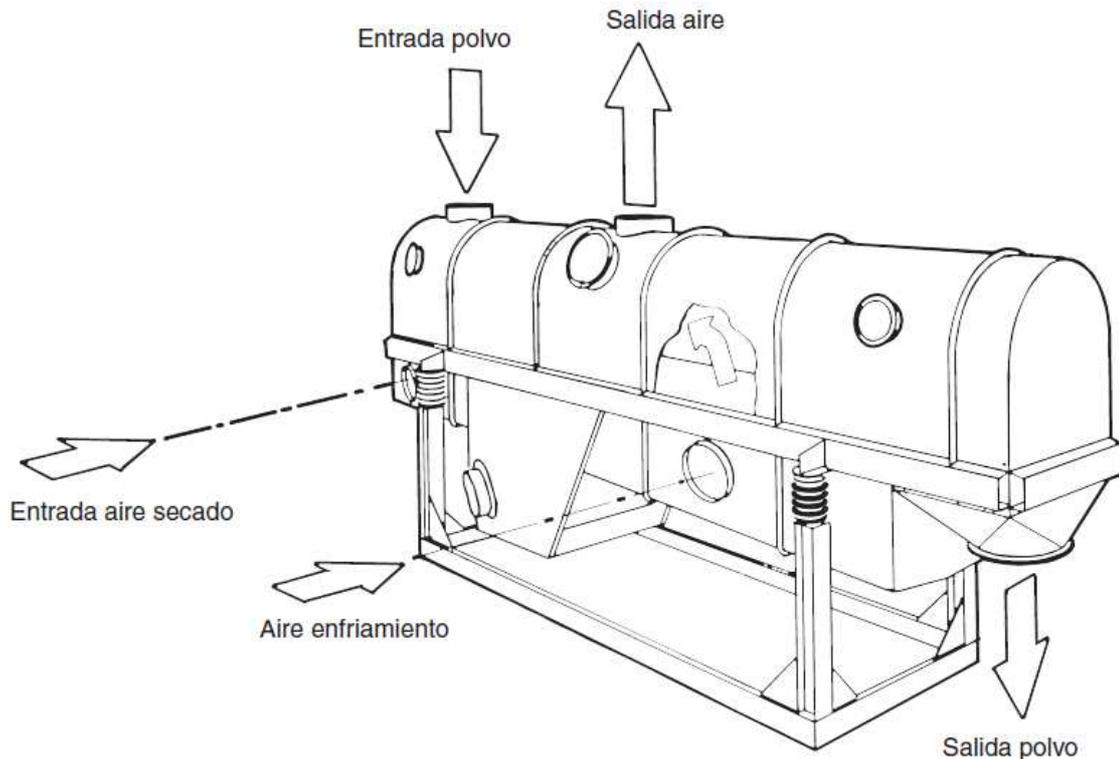
Para un secado más suave de esta humedad residual se ha desarrollado una tecnología de secado completamente diferente. En el diseño de ésta se ha tenido en cuenta que como la eliminación de esta humedad residual es muy lenta debido al bajo coeficiente de difusión, el polvo tiene que ser tratado durante un tiempo de residencia mayor. Para conseguirlo se emplean unidades que actúan como lechos fluidizados.

El lecho fluidizado puede ser construido como un lecho vibrante de flujo puntual (Vibro-Fluidizador), o bien como un lecho estático de retromezclado.

Post-secado con Vibro-Fluidizador (“Plug-Flow”).

El Vibro-Fluidizador es un lecho fluidizado vibrante en el que se tienen dos secciones: una por la que circula el aire caliente deshumidificado y otra en la que se tienen las partículas provenientes de la última etapa de secado en la cámara. Estas zonas están separadas por medio de una placa perforada cuyas perforaciones facilitan la dirección del aire de secado con el flujo de polvo.

Figura 16. Vibro-Fluidizador en diseño sanitario (Westergaard, 2004).



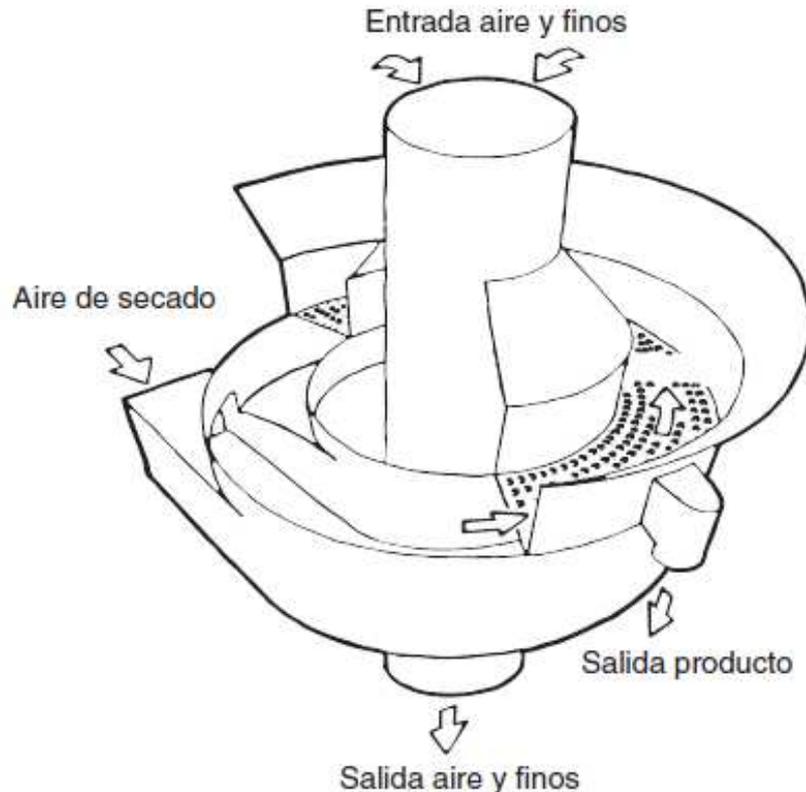
Gracias al uso de este lecho fluidizado se puede reducir la temperatura de salida del aire de la cámara (normalmente puede lograrse una reducción de entre 10 y 15 °C) dando lugar a un aumento del contenido de humedad y a una reducción de la temperatura de la partícula. La temperatura más baja de las partículas se obtiene en parte debido a la baja temperatura circundante, pero también al alto contenido de humedad en las partículas, cuya temperatura es cercana a la del bulbo húmedo. Esto tiene una influencia positiva en las propiedades de solubilidad del polvo final. Hay, sin embargo, un límite a lo que es operativamente posible llegar a la salida de la cámara con el contenido de humedad aumentado, ya que el polvo se volverá pegajoso a pesar de la baja temperatura, formando grumos y dando lugar a depósitos en la cámara.

El polvo húmedo procedente de la cámara de secado debe entrar directamente en el Vibro-Fluidizador por gravedad y ser fluidificado lo más rápidamente posible. Cualquier retención o transporte dará lugar a que las partículas templadas, húmedas y termoplásticas se adhieran entre ellas y se formen grumos que luego son difíciles de disolver. Esto tiene una influencia negativa directamente sobre la eficiencia del secado en el Vibro-Fluidizador y parte del polvo saldrá del equipo con un contenido de humedad demasiado alto, en detrimento de la calidad de conservabilidad del polvo (Westergaard, 2004).

Post-secado con lecho fluido estático de retromezclado (“Back-Mix”).

Otra opción es la incorporación de un lecho fluidizado estático integrado en la parte cónica de la cámara de secado.

Figura 17. Representación del corte transversal de la parte inferior de una cámara de secado que consta de un lecho fluido estático de retromezclado (Westergaard, 2004).



El lecho fluido estático de retromezclado está situado en el fondo del cono de una cámara convencional alrededor del conducto de salida situado en el centro. Así no hay partes en el cono que obstruyan el flujo de aire, y esto junto con los chorros de la capa de polvo fluidizado mantiene el cono libre de depósitos, incluso cuando se manejan polvos pegajosos con altos contenidos de humedad. La parte cilíndrica de la cámara se mantiene limpia con un sistema de barrido de las paredes, mediante el cual una pequeña cantidad de aire es introducida tangencialmente y a alta velocidad en la parte cilíndrica de la cámara mediante toberas de aire especiales dirigidas en la misma dirección que la rotación del aire primario de secado.

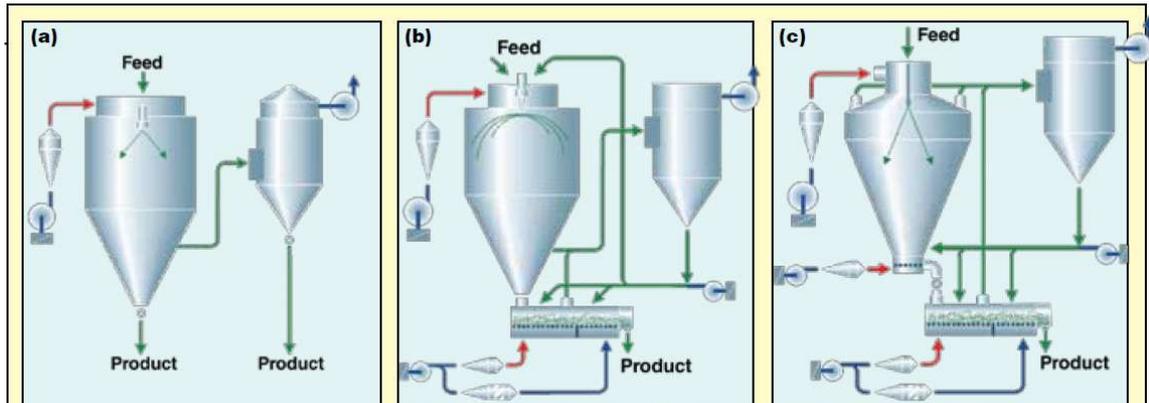
Así se puede trabajar de tal modo que las partículas que salgan de la cámara alcancen una humedad tan alta como entre el 8 y el 12 %, correspondiente a una temperatura de salida del aire de entre los 65 y los 70 °C. Este máximo aprovechamiento del aire de secado significa que para una capacidad dada, el tamaño de la planta pueda ser reducido considerablemente.

Mediante un diseño correcto de la placa perforada de distribución de aire y con la correcta combinación de la altura del lecho y la velocidad de fluidización, actualmente es posible obtener una fluidización de cualquier producto a base de leche en un lecho fluido estático (Westergaard, 2004).

Secador de Múltiples Etapas (MSD).

Para mejorar aún más la eficiencia del secador sin tener problemas de depósitos se puede utilizar una combinación de ambas tecnologías en lo que se conoce como un Secador de Múltiples Etapas.

Figura 18. Distintas configuraciones para el proceso de secado por atomización: (a) en una etapa, (b) en dos etapas con post-secado en Vibro-Fluidizador y (c) en múltiples etapas con lecho fluido estático y vibrante (Møller and Fredsted, 2009).



El secador trabaja con tres etapas de secado, cada una adaptada al contenido de humedad presente durante el proceso de secado. En la etapa preliminar de secado el concentrado es atomizado mediante toberas co-corrientes colocadas en el conducto de aire caliente. El aire es introducido verticalmente en el secador a través del dispersor de aire a alta velocidad, asegurando una mezcla óptima de las gotitas atomizadas con el aire de secado. La evaporación en esta etapa tiene lugar instantáneamente al pasar las gotitas verticalmente a través de la cámara de diseño especial. En esta primera etapa las partículas alcanzan un contenido de humedad de entre el 6 y el 15 %, dependiendo del tipo de producto. A un contenido tan alto de humedad el polvo muestra una termoplasticidad alta y se vuelve muy pegajoso. Por ello, de forma instantánea se introduce éste en el lecho fluido estático que se sitúa en el interior de la cámara y en el cual se inyecta aire a una velocidad y temperatura suficiente para que se produzca la segunda etapa de secado. La alta velocidad del aire de entrada crea un efecto venturi, cuyo vacío aspira el aire ambiente (con partículas finas arrastradas) en la húmeda nube atomizadora. Esto da lugar a una “aglomeración secundaria espontánea”. El aire de secado de la etapa preliminar y del lecho fluido abandona la cámara por la parte superior pasando por un ciclón primario. El polvo separado en este ciclón es devuelto al lecho fluido y el aire pasa a un ciclón secundario para la separación final.

Cuando el polvo ha alcanzado el contenido de humedad deseado es descargado por una válvula rotativa e introducido en un Vibro-Fluidizador para el secado final y el enfriamiento posterior, completando la tercera y última etapa de secado. El aire de secado y/o enfriamiento del Vibro-Fluidizador pasa a un ciclón donde el polvo arrastrado es separado. El polvo fino es devuelto al dispositivo de atomización, al cono de la cámara (lecho estático) o al Vibro-Fluidizador (Westergaard, 2004).

- **Recircular los finos a la torre.**

Según algunos artículos (Bhandari et al., 1997), la recirculación a la zona de atomización de los finos recuperados por los ciclones puede provocar aglomeraciones, generando un producto menos pegajoso. Esta aproximación todavía no se ha estudiado específicamente en el secado de ningún producto.

No obstante, el diseño del sistema de recuperación y recirculación de los finos es de gran importancia para asegurar que el producto cumple con los requisitos de aglomeración especificados (Palzer, 2005; Verdurmen et al., 2006).

En el secado por atomización existen dos modos de aglomeración: la aglomeración espontánea y la forzada, ambas en una forma primaria y secundaria (GEA Niro A/S, 2013; Westergaard, 2004):

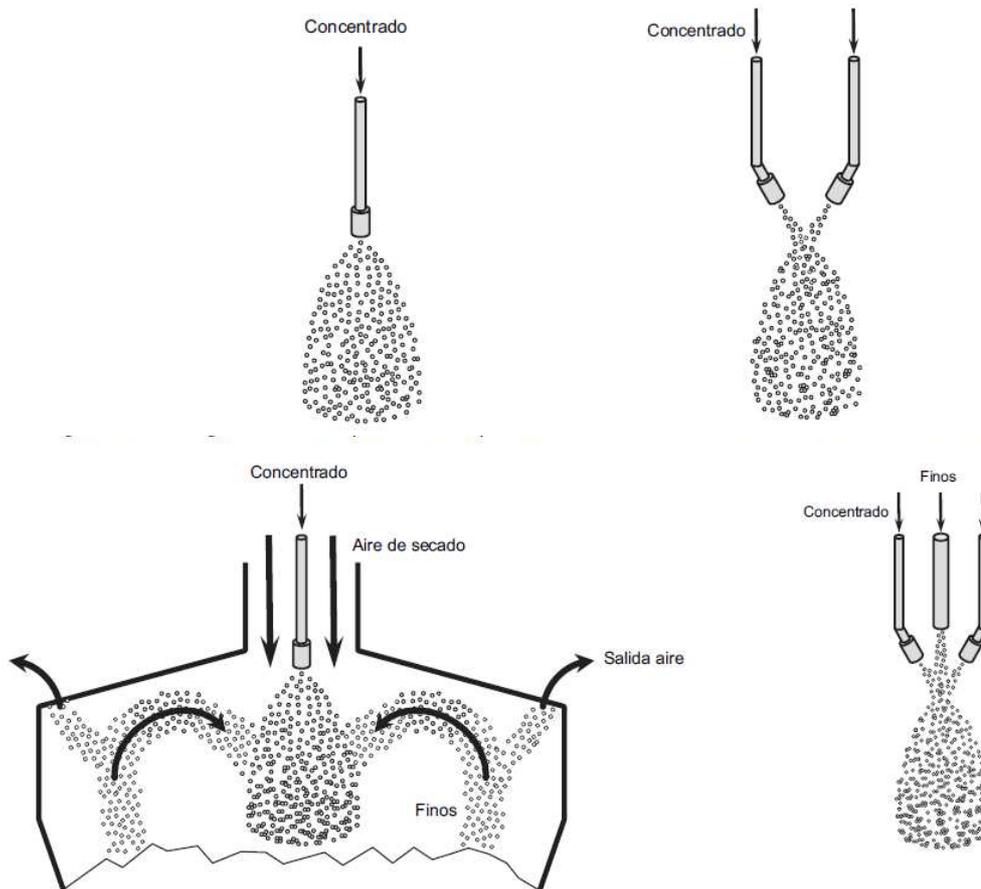
- La aglomeración primaria espontánea. Es un resultado de una colisión casual y no provocada de partículas en una sola nube atomizada, debido a partículas de diámetros distintos y con caminos distintos de desaceleración. Tiene lugar en atomizadores por toberas así como rotativos.
- La aglomeración primaria forzada. Es una medida controlable para obtener productos aglomerados con propiedades específicas, mediante por ejemplo una colisión de partículas de dos o más nubes atomizadas, típicamente en una unidad de multitoberas, donde la nube de cada tobera es forzada a mezclarse con las de las otras toberas.
- La aglomeración secundaria espontánea. Es un resultado de un efecto venturi en la entrada del aire de secado a la cámara, por el cual entran partículas sueltas secas en la nube húmeda atomizada. La colisión de partículas húmedas con partículas secas contenidas en el aire de salida cuando éste sale en contra-corriente del secador de múltiples etapas.
- La aglomeración secundaria forzada. Este tipo de aglomeración constituye un medio controlable para obtener una aglomeración devolviendo los finos a la nube atomizadora, mediante el retorno de finos de los ciclones. La aglomeración espontánea que siempre tiene lugar es reforzada por la aglomeración aplicada devolviendo los finos a la nube atomizadora. Los finos son por definición las fracciones procedentes de los ciclones o del filtro de mangas y consisten en las partículas más pequeñas que son devueltas al proceso. Las pequeñas partículas secas son introducidas en el secador cerca del atomizador donde se encontrarán y chocarán con las gotas húmedas atomizadas formando así aglomerados que se componen de muchas partículas adheridas entre sí, y cuyo tamaño va desde las 100 a las 500 micras, dependiendo de los parámetros elegidos.

Si los finos se introducen cerca del dispositivo atomizador, el contenido de humedad de las partículas primarias resulta alto, y así la plasticidad y pegajosidad de las partículas. Las partículas finas pueden penetrar en las partículas primarias, o bien ser cubiertas totalmente por el concentrado. Cuando la colisión tiene lugar a una distancia progresivamente más larga desde el dispositivo atomizador, se obtienen estructuras menos compactas de los aglomerados (GEA Niro A/S, 2013; Møller and Fredsted, 2009; Westergaard, 2004).

Es muy importante realizar un diseño y control adecuado de esta operación pues, debido a la alta pegajosidad de las partículas en este punto, se puede obtener una

aglomeración excesiva de éstas, dando lugar a grandes bloques que impidan el flujo de materia y energía correctamente.

Figura 19. Distintos modos de aglomeración de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo: primaria espontánea, primaria forzada, secundaria espontánea y secundaria forzada (Westergaard, 2004).



- **Control e instrumentación teniendo en cuenta el punto de pegado.**

Se puede añadir al control predictivo de la temperatura y la humedad del aire de salida (variables de proceso frecuentemente controladas en un proceso de secado por atomización y que se relacionan directamente con la temperatura y la humedad de las partículas) un control teniendo en cuenta la curva de pegado de cada producto.

5. Influencia de la composición en el valor de la T_g de productos comerciales

5.1. Introducción

Como se indicó anteriormente, el comportamiento pegajoso que presentan algunos productos alimentarios durante su secado así como la consiguiente deposición de estos materiales sobre la propia superficie de los secadores, se considera como uno de los problemas más frecuentes y generalizados que se suelen presentar en la industria del secado por atomización. Estas deposiciones ocasionan una degradación en la calidad del producto, continuas paradas de la planta, limpiezas frecuentes de los equipos e importantes riesgos de seguridad. Especialmente, los productos alimentarios ricos en azúcares, la leche en polvo, por ejemplo, son los productos que mayores problemas de pegajosidad presentan y, con ello, mayores son también los problemas que presentan durante su secado. Para evitar todos estos inconvenientes debemos asegurarnos antes de iniciar el secado del producto que la temperatura del mismo se mantendrá siempre por debajo de la temperatura del punto de pegado, constituyendo esta temperatura el límite superior de operación aceptable para evitar todos los problemas anteriormente descritos (Adhikari et al., 2005). Y hablar de la temperatura del punto de pegado es totalmente equivalente a hablar de la temperatura de transición vítrea pues, como ya hemos señalado en el presente trabajo, ambas magnitudes están directamente relacionadas.

Industrialmente, determinar el valor de la temperatura de transición vítrea de forma teórica puede resultar bastante complicado puesto que, muchas veces, no se conocen los valores de esta temperatura para todos y cada uno de sus componentes. Además, las ecuaciones disponibles en la literatura y analizadas en el apartado 4.3.2. de este estudio, son expresiones más o menos empíricas y totalmente generales para una gran variedad de productos alimentarios o no. Por tanto, aplicar unas expresiones tan generales a unos productos tan específicos no creemos que sea lo más acertado ni fiable. Por otra parte, de forma experimental sí que existen bastantes técnicas más o menos complejas y fiables, como ya hemos visto anteriormente en el apartado 4.3.1., que nos permiten hallar la temperatura de transición vítrea de cualquier polvo. El inconveniente que se nos presenta es que, para poder hallar dicha temperatura, necesitamos haber comenzado ya el secado de este producto hasta obtenerlo en polvo y, mientras lo obtenemos y realizamos la medición correspondiente, podemos tener ya problemas de pegado en la torre. Se necesitaría, por tanto, poder conocer de forma más o menos aproximada el valor de la temperatura de transición vítrea previamente a la fabricación del producto para, de esta forma, tener una referencia de las posibles condiciones de operación antes de iniciar la misma.

En esta parte de nuestro trabajo el objetivo va a ser obtener un modelo empírico que nos permita predecir, de forma más o menos fiable, el valor de la temperatura de transición vítrea de un producto a partir de su composición y de su humedad media de salida, previamente a su fabricación. Esta expresión que pretendemos obtener debe ser totalmente general y aplicable a toda la gama de productos que se fabrican en la planta de Abbott Nutrición Granada.

5.2. Materiales y métodos

Para este estudio se han analizado 7 fórmulas comerciales que provenían directamente de un proceso productivo. Las distintas muestras, todas ellas constituidas por una base láctea, diferían en su composición que mostramos en la tabla 3 (el nombre de cada producto lo omitimos puesto que se reserva bajo la protección de la propiedad intelectual de Abbott Nutrición Granada):

Tabla 3. Composición de las fórmulas comerciales analizadas y valores de humedad y T_g medidos.

Producto	% Proteínas	% Grasas	% Carbohidratos	% Humedad	T_g, °C
Producto A	22.19	16.60	54.57	2.76 ± 0.08	76.97 ± 3.28
Producto B	21.73	8.20	64.29	3.29 ± 0.13	83.18 ± 5.49
Producto C	13.70	28.76	48.99	2.28 ± 0.10	58.48 ± 3.61
Producto D	21.58	15.54	55.12	2.30 ± 0.09	52.19 ± 6.99
Producto E	16.40	14.58	56.53	2.07 ± 0.14	60.77 ± 1.41
Producto F	11.52	24.71	57.69	2.94 ± 0.10	75.46 ± 3.71
Producto G	22.47	26.90	45.93	2.25 ± 0.13	63.50 ± 1.75

A cada una de ellas se le determinó su humedad mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.3.1., y el valor de su T_g mediante el siguiente método de análisis: La temperatura de transición del estado vítreo al estado gomoso se determinó utilizando un reómetro de laboratorio (Discovery HR-2, TA Instruments UK, Ltd., Crawley, England). Se llevó a cabo la compresión de una muestra de polvo (2 g) entre una geometría de acero y una placa térmica, las cuales eran paralelas. Se aplicó una cierta amplitud de torque (0.1 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ a 25 Hz) para promover aún más la distribución del polvo de la muestra. La distancia entre los platos fue constante e igual a la que tenía lugar al inicio del experimento, cuando la fuerza normal ejercida sobre la muestra alcanzaba los 30 N, operando así de forma análoga a un test de relajación de la tensión. La fuerza normal se recogió mientras se elevaba la temperatura de la muestra usando la placa térmica de 0 a 140 °C a una velocidad de 2 °C/min, tras un equilibrado inicial de 10 segundos. Se utilizó un factor de compensación del espacio entre platos de 0.5 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ para permitir la expansión térmica de la geometría de acero. La T_g se definió como un incremento significativo en el flujo o cambios en la fuerza normal. Se determinó el punto de inflexión de la curva de fuerza normal mediante la derivación de ésta con la temperatura (Hogan et al., 2010).

El valor de la humedad y de la temperatura de transición vítrea, T_g , de cada producto (ver tabla 3) se determina como el valor medio de los obtenidos en distintos lotes de un mismo producto. De forma general, los valores medios para cada producto se obtuvieron a partir de las humedades y T_g medidas en 8 lotes. Los resultados se analizaron con el programa estadístico *STATGRAPHICS Centurion XV* con el que se realizaron las distintas regresiones múltiples que aquí se muestran.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Modelo empírico con 4 variables

A continuación procedemos a obtener un modelo empírico que nos permita predecir el valor de la T_g a partir de las variables anteriores. Para ello se emplea un método estadístico multivariable que permite determinar una ecuación de regresión o predicción para predecir un valor de la variable dependiente (en este caso, la T_g) a partir de un conjunto de variables independientes (en este caso, la composición y la humedad). En esa regresión múltiple utilizaremos las 4 variables ya citadas para la determinación de la T_g y, en caso de ser posible, iremos eliminando factores y simplificando el modelo hasta obtener la expresión empírica más adecuada.

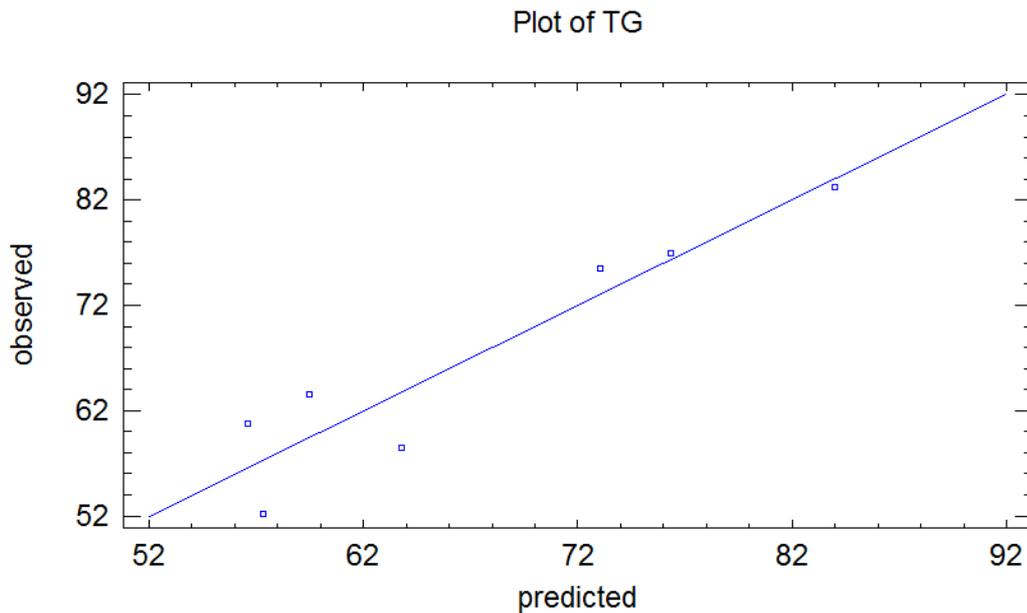
En primer lugar, ajustando los datos mediante un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación existente entre la T_g y las 4 variables independientes (composición y humedad), obtenemos la siguiente ecuación de ajuste para este modelo:

$$T_g = 313.433 - 2.64681 \cdot \% PROT - 3.17704 \cdot \% GRAS - 4.66395 \cdot \% CARB + 46.7499 \cdot \% HUM$$
$$R^2 = 0.876973 \quad [28]$$

El estadístico R^2 , el denominado coeficiente de determinación, mide la proporción de variabilidad total de la variable dependiente (en este caso, la T_g) respecto a su media que es explicada por el modelo de regresión. En este caso, el R^2 nos indica que este modelo de ajuste es capaz de explicar el 87.6973 % de la variabilidad en la T_g , valor bastante elevado y aceptable.

A continuación, en la figura 20 mostramos una gráfica en la que se representan los valores de la T_g experimentales (observados) frente a los calculados (predichos). Evidentemente, cuanto más cerca se sitúen todos estos puntos respecto a la diagonal principal, mayor será el grado de ajuste del modelo.

Figura 20. Representación de la T_g experimental frente a la calculada mediante el modelo.



Seguidamente, mostramos la tabla 4 que recoge el análisis de la varianza (tabla ANOVA) del modelo. El dato más importante de esta tabla es el p-valor, siendo éste mayor de 0.05 (0.2309), lo cuál nos indica con un nivel de confianza superior al 95 % que no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y, por tanto, el modelo no es válido y debe simplificarse.

Tabla 4. Análisis de la varianza del modelo.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	680,015	4	170,004	3,56	0,2309
Residual	95,3961	2	47,6981		
Total (Corr.)	775,411	6			

Por consiguiente, a la vista de esta tabla podemos afirmar que hemos introducido en este modelo más variables de las que son necesarias para realizar la predicción y, por ello, el modelo no es estadísticamente significativo. Así pues, deberíamos de plantearnos la posibilidad de eliminar una de las variables del modelo y realizar un nuevo ajuste mediante regresión lineal múltiple.

Para ello, es decir, para ayudarnos a decidir cuál de las variables se podría eliminar del modelo para simplificarlo, utilizamos la tabla ANOVA para las variables de ajuste (mostrada aquí como tabla 5), tabla que nos muestra el grado de significación estadística de cada variable que aparece en el modelo.

Tabla 5. Tabla ANOVA para las variables de ajuste.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Prot	4,76435	1	4,76435	0,10	0,7819
Gras	101,435	1	101,435	2,13	0,2821
Carb	382,168	1	382,168	8,01	0,1054
Hum	191,648	1	191,648	4,02	0,1829
Model	680,015	4			

A la vista de esta tabla podemos observar que el p-valor más alto entre todas las variables independientes le corresponde al % de proteínas (0.7819). Dado que su p-valor es mayor o igual a 0.05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza superior al 95 %, por lo que será ésa la variable que eliminaremos del modelo actual.

5.3.2. Modelo empírico con 3 variables

Continuamos nuestro estudio, después de haber eliminado la variable % de proteínas, ajustando los datos restantes mediante un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación existente entre la T_g y las 3 variables independientes que nos quedan (% de grasas, % de carbohidratos y % de humedad), obteniendo la siguiente ecuación de ajuste para este modelo:

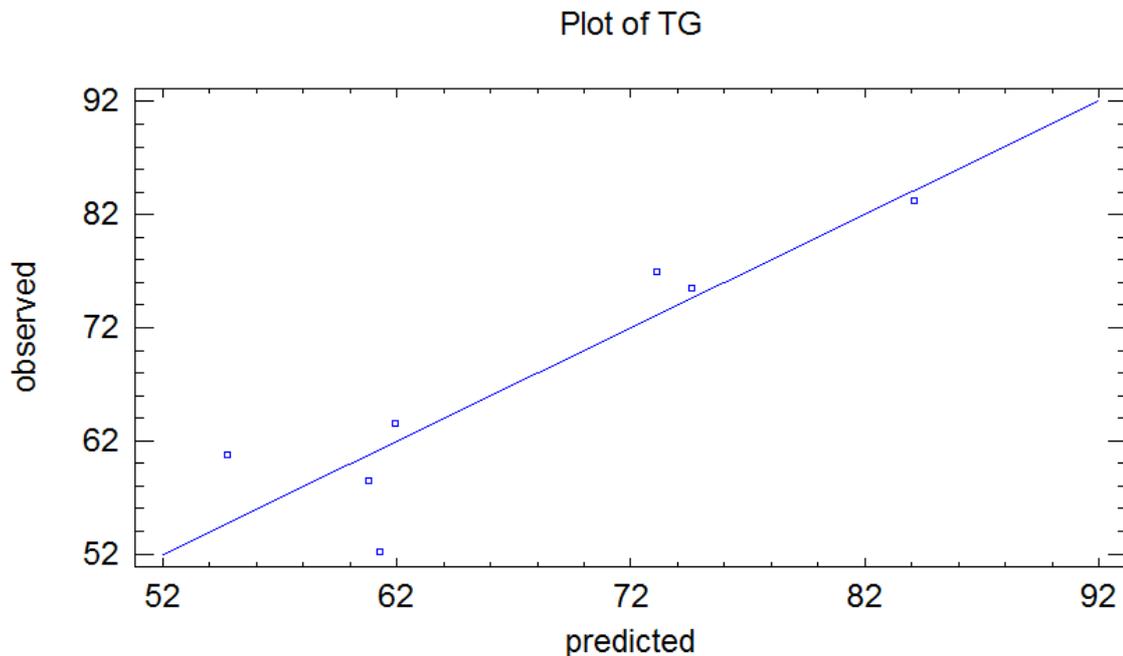
$$T_g = 32.2759 - 0.222774 \cdot \% GRAS - 0.485509 \cdot \% CARB + 25.7605 \cdot \% HUM \quad [29]$$

$$R^2 = 0.816268$$

El estadístico R^2 nos indica que este modelo de ajuste es capaz de explicar el 81.6268 % de la variabilidad en la T_g , valor relativamente elevado y aceptable.

A continuación, en la figura 21 mostramos una gráfica en la que se representan los valores de la T_g experimentales (observados) frente a los calculados (predichos). Evidentemente, cuanto más cerca se sitúen todos estos puntos respecto a la diagonal principal, mayor será el grado de ajuste del modelo.

Figura 21. Representación de la T_g experimental frente a la calculada mediante el modelo.



Seguidamente, mostramos la tabla 6 que recoge el análisis de la varianza (tabla ANOVA) del modelo. El dato más importante de esta tabla es el p-valor, siendo éste mayor de 0.05 (0.1261), lo cuál nos indica con un nivel de confianza superior al 95 %

que no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y, por tanto, el modelo no es válido y debe simplificarse.

Tabla 6. Análisis de la varianza del modelo.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	632,943	3	210,981	4,44	0,1261
Residual	142,468	3	47,4892		
Total (Corr.)	775,411	6			

Por consiguiente, a la vista de esta tabla podemos afirmar que hemos introducido en este modelo más variables de las que son necesarias para realizar la predicción y, por ello, el modelo no es estadísticamente significativo. Así pues, deberíamos de plantearnos la posibilidad de eliminar una de las variables del modelo y realizar un nuevo ajuste mediante regresión lineal múltiple.

Para ello, es decir, para ayudarnos a decidir cuál de las variables se podría eliminar del modelo para simplificarlo, utilizamos la tabla ANOVA para las variables de ajuste (mostrada aquí como tabla 7), tabla que nos muestra el grado de significación estadística de cada variable que aparece en el modelo.

Tabla 7. Tabla ANOVA para las variables de ajuste.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Gras	97,405	1	97,405	2,05	0,2475
Carb	210,998	1	210,998	4,44	0,1256
Hum	324,54	1	324,54	6,83	0,0794
Model	632,943	3			

A la vista de esta tabla podemos observar que el p-valor más alto entre todas las variables independientes le corresponde al % de grasas (0.2475). Dado que su p-valor es mayor o igual a 0.05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza superior al 95 %, por lo que será ésta la variable que eliminaremos del modelo actual.

5.3.3. Modelo empírico con 2 variables

Proseguimos con nuestro estudio, después de haber eliminado la variable % de grasas, ajustando los datos restantes mediante un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación existente entre la T_g y las 2 variables independientes que nos quedan (% de carbohidratos y % de humedad), obteniendo la siguiente ecuación de ajuste para este modelo:

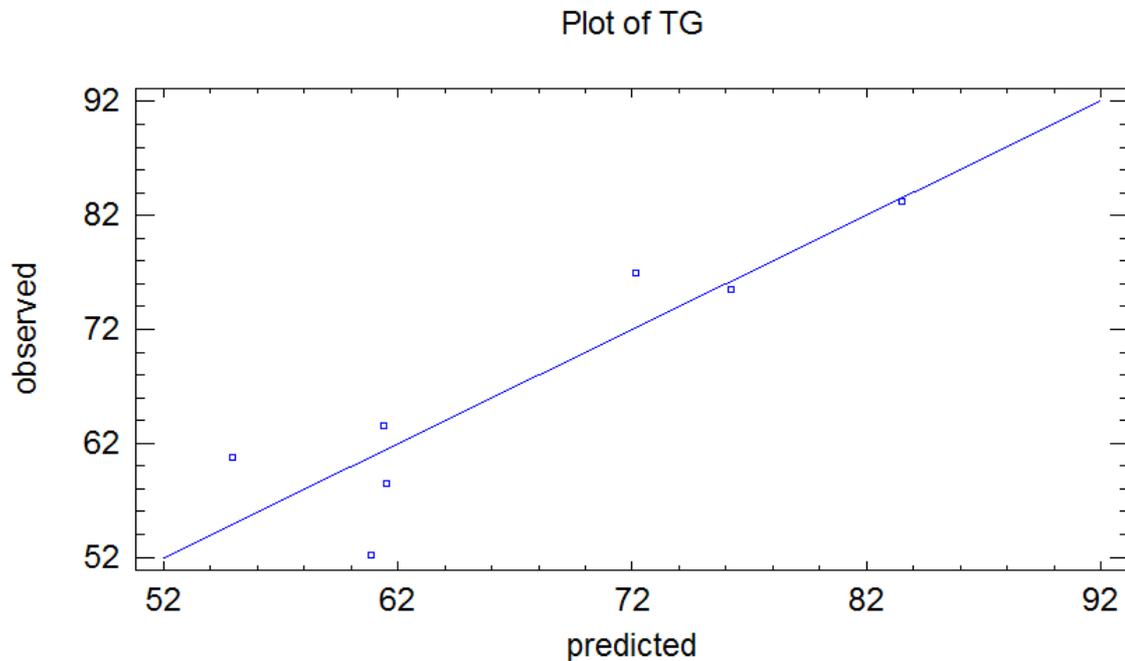
$$T_g = 14.8856 - 0.184732 \cdot \% \text{ CARB} + 24.4388 \cdot \% \text{ HUM} \quad [30]$$

$$R^2 = 0.810220$$

El estadístico R^2 nos indica que este modelo de ajuste es capaz de explicar el 81.0220 % de la variabilidad en la T_g , valor relativamente elevado y aceptable.

A continuación, en la figura 22 mostramos una gráfica en la que se representan los valores de la T_g experimentales (observados) frente a los calculados (predichos). Evidentemente, cuanto más cerca se sitúen todos estos puntos respecto a la diagonal principal, mayor será el grado de ajuste del modelo.

Figura 22. Representación de la T_g experimental frente a la calculada mediante el modelo.



Seguidamente, mostramos la tabla 8 que recoge el análisis de la varianza (tabla ANOVA) del modelo. El dato más importante de esta tabla es el p-valor, siendo éste menor de 0.05 (0.0360), lo cuál nos indica con un nivel de confianza superior al 95 % que, en este caso, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y, por tanto, el modelo ya sí que puede ser válido.

Tabla 8. Análisis de la varianza del modelo.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	628,254	2	314,127	8,54	0,0360
Residual	147,157	4	36,7893		
Total (Corr.)	775,411	6			

Por consiguiente, a la vista de esta tabla podemos afirmar que hemos introducido en este modelo las variables necesarias para realizar la predicción y, por ello, el modelo es estadísticamente significativo. No obstante, deberíamos de plantearnos la posibilidad de poder simplificar el modelo aún más eliminando una de sus variables y realizar un nuevo ajuste mediante regresión lineal, en este caso, simple.

Para ello, es decir, para ayudarnos a decidir si eliminamos alguna de las dos variables que nos quedan en el modelo para simplificarlo todavía más, utilizamos la tabla ANOVA para las variables de ajuste (mostrada aquí como tabla 9), tabla que nos muestra el grado de significación estadística de cada variable que aparece en el modelo.

Tabla 9. Tabla ANOVA para las variables de ajuste.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Carb	271,096	1	271,096	7,37	0,0533
Hum	357,158	1	357,158	9,71	0,0357
Model	628,254	2			

A la vista de esta tabla podemos observar que el p-valor más alto entre las dos variables independientes le corresponde al % de carbohidratos (0.0533). Dado que su p-valor es mayor o igual a 0.05, ese término no es estadísticamente significativo con un nivel de confianza superior al 95 %, aunque el modelo global sí que lo sea. Probablemente, si en lugar de considerar el porcentaje total de carbohidratos como hemos realizado hubiésemos seleccionado algunos de ellos, los más importantes e influyentes, hubiéramos obtenido que esta variable sería estadísticamente significativa. No obstante, por motivos de protección de la propiedad intelectual de Abbott Nutrición Granada, estos datos no nos han podido ser facilitados y, por consiguiente, hemos obtenido que esta variable no es estadísticamente significativa. Así pues, continuaremos simplificando aún más nuestro modelo para obtener un modelo de regresión lineal simple.

5.3.4. Modelo empírico con 1 variable (lineal)

Finalizamos con nuestro estudio, después de haber eliminado la variable % de carbohidratos, ajustando los datos restantes mediante un modelo de regresión lineal simple para describir la relación existente entre la T_g y la variable independiente que nos queda (% de humedad), obteniendo la siguiente ecuación de ajuste para este modelo:

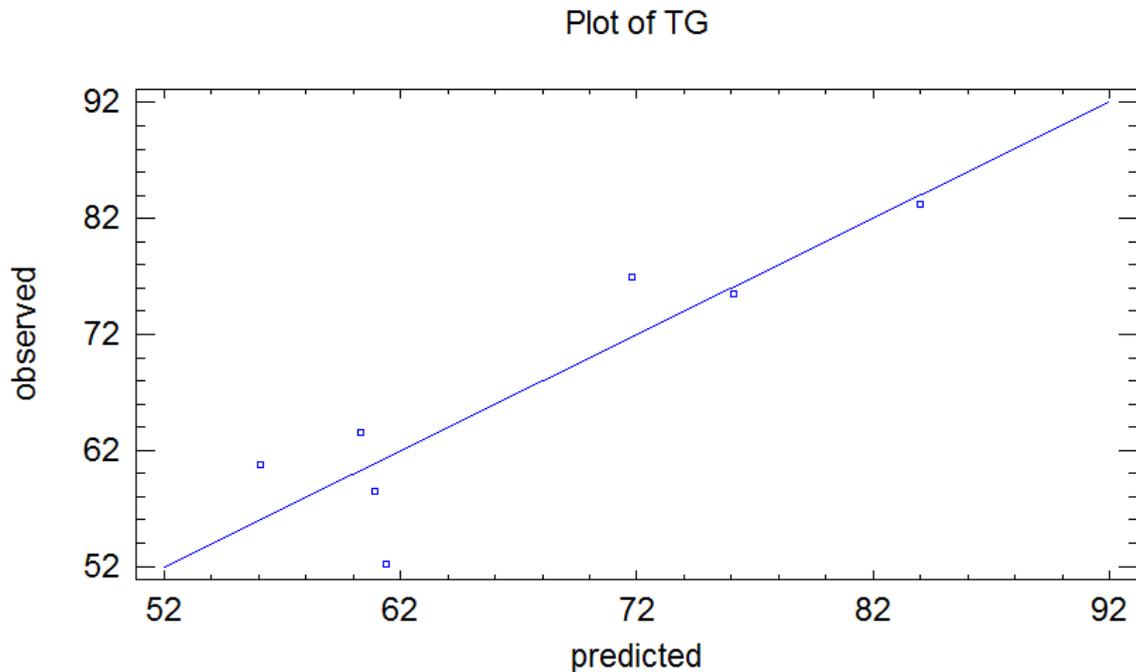
$$T_g = 9.23882 + 22.6919 \cdot \% HUM \quad [31]$$

$$R^2 = 0.805579$$

El estadístico R^2 nos indica que este modelo de ajuste es capaz de explicar el 80.5579 % de la variabilidad en la T_g , valor relativamente elevado y aceptable.

A continuación, en la figura 23 mostramos una gráfica en la que se representan los valores de la T_g experimentales (observados) frente a los calculados (predichos). Evidentemente, cuanto más cerca se sitúen todos estos puntos respecto a la diagonal principal, mayor será el grado de ajuste del modelo.

Figura 23. Representación de la T_g experimental frente a la calculada mediante el modelo.



Seguidamente, mostramos la tabla 10 que recoge el análisis de la varianza (tabla ANOVA) del modelo. El dato más importante de esta tabla es el p-valor, siendo éste menor de 0.05 (0.0061), lo cuál nos indica con un nivel de confianza superior al 95 % que, en este caso, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables y, por tanto, el modelo es totalmente válido.

Tabla 10. Análisis de la varianza del modelo.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	624,655	1	624,655	20,72	0,0061
Residual	150,757	5	30,1513		
Total (Corr.)	775,411	6			

Por consiguiente, a la vista de esta tabla podemos afirmar que hemos introducido en este modelo las variables necesarias para realizar la predicción y, por ello, el modelo es estadísticamente significativo. Por tanto, será éste el modelo de ajuste de los datos que daremos como válido, el más simple de todos, obtenido mediante una regresión lineal simple entre el porcentaje de humedad y la T_g de las muestras.

5.3.5. Aplicación del modelo lineal obtenido

Seguidamente, y a modo de conclusión del presente estudio, pretendemos comprobar la eficacia práctica del modelo que hemos obtenido. Para ello, vamos a aplicar la expresión del modelo (ecuación [31]) a un nuevo producto infantil sin lactosa que la empresa ha lanzado al mercado. Debido a su novedad y a su reciente lanzamiento, por motivos de protección de la propiedad intelectual de Abbott Nutrición Granada, no podemos facilitar ni su nombre comercial ni la composición del mismo. No obstante, antes de su primera fabricación industrial, tenemos la necesidad de predecir

previamente su T_g para marcar las condiciones de operación de la torre de secado y prevenir, de esta forma, posibles pegados y atranques durante la fabricación de este producto.

Realizada la medida de la humedad del mismo mediante el equipo de medición de humedad relativa por infrarrojos, obtenemos una humedad del 1.87 %. Aplicando nuestro modelo (ecuación [31]) para este producto con esa humedad, obtenemos un valor de T_g de:

$$T_g = 9.23882 + 22.6919 \cdot \% HUM = 9.23882 + 22.6919 \cdot 1.87 = 51.67 \text{ } ^\circ\text{C}$$

En función a este dato se comienza a secar el producto en la torre de secado con las condiciones de operación necesarias para evitar el pegado. Una vez que la torre se ha estabilizado y se comienza a obtener producto, se toma una muestra y se le realiza la medición de la T_g según el método descrito en el apartado 5.2. del presente trabajo, obteniendo experimentalmente un valor de T_g de 52 °C. Por tanto, podemos concluir que el modelo empírico obtenido es totalmente válido y efectivo y, de esta forma, queda demostrada su utilidad para aplicarlo a cualquier producto fabricado en Abbott Nutrición Granada y, así, poder operar en la torre de secado con las condiciones adecuadas para evitar problemas de pegado, con las consiguientes pérdidas económicas y riesgos de seguridad alimentaria que este problema conlleva.

6. Conclusiones

A continuación enumeramos las distintas conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo:

- El *comportamiento pegajoso* de los productos amorfos se relaciona directamente con una propiedad física del mismo denominada *temperatura de transición vítrea*, T_g , de modo que cuanto menor sea su valor en un producto mayor será la tendencia de éste a formar aglomerados y/o adherirse sobre la superficie de los equipos de forma indeseada.
- La composición de un producto influye de manera muy importante en la temperatura de transición vítrea o en el comportamiento pegajoso del mismo.
- Aquellos productos que poseen una mayor cantidad de carbohidratos (fundamentalmente azúcares simples como los monosacáridos y los disacáridos) y de grasas (especialmente si se encuentran en forma libre), presentan menores valores de T_g , mientras que los productos que contienen una mayor cantidad de proteínas poseen valores de T_g más elevados. La contribución de cada componente al comportamiento pegajoso de la mezcla está relacionada con su higroscopicidad, su termoplaticidad y con la reducción de la viscosidad del concentrado a secar.
- El factor que presenta una mayor influencia sobre el valor de la T_g es la humedad, de tal forma que cuanto mayor sea el contenido de ésta que posee el producto, menor será el valor de la T_g del mismo.
- La determinación de la T_g de un determinado producto se puede realizar bien de forma experimental o bien de forma teórica.
- La determinación de forma experimental puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas. Todas ellas utilizan como principio de la medida el cambio en una propiedad específica que ocurre durante la transición, ya sea un cambio en el volumen, en la entalpía, en la capacidad calorífica o en las propiedades mecánicas y dieléctricas. Probablemente, la calorimetría de barrido diferencial (DSC) sea el método más común y utilizado puesto que es capaz de detectar la transición vítrea en base al cambio en el calor específico cuando el material pasa del estado sólido amorfo al líquido subenfriado.
- Para la predicción o la estimación de forma teórica de la temperatura de transición vítrea de una mezcla también existen distintas relaciones empíricas. De todas ellas, quizás las dos más conocidas y utilizadas sean la ecuación de Gordon y Taylor (1952) y la ecuación de Couchman y Karasz (1978). Ambas expresiones permiten el cálculo de la temperatura de transición vítrea de mezclas amorfas conocidas algunas propiedades de sus componentes puros.
- Algunas de las posibles soluciones o alternativas de operación útiles para intentar paliar, en la medida de lo posible, todos los problemas técnicos, económicos y de seguridad alimentaria que provoca el comportamiento pegajoso de los productos, son las siguientes:

- Modificar la receta de las distintas fórmulas alimentarias añadiendo, por ejemplo, compuestos con un elevado valor de la T_g como son las maltodextrinas; provocando la cristalización parcial de los azúcares presentes en el producto y, por tanto, reduciendo la higroscopicidad del mismo; añadiendo un componente emulsionante como la lecitina o realizando una homogenización previa a la atomización para reducir el contenido de grasa libre, etc.
- Plantear algunas modificaciones en el diseño de la operación añadiendo equipos de post-secado como un lecho fluidizado vibrante de flujo puntual (“Plug-Flow”) o un lecho fluido estático de retromezclado (“Back-Mix”) que permitan trabajar a temperaturas y humedades de partícula menores, sin poner en compromiso la humedad mínima a la que legalmente se debe de llegar o el propio rendimiento del proceso.
- Optimizar mediante la recirculación de los finos a la torre el proceso de aglomeración de las partículas, indispensable para obtener un producto con unas características de solubilidad y dispersibilidad adecuadas pero crítico por los problemas que puede causar si se produce de forma descontrolada.
- Controlar, mediante un sistema de control predictivo, la temperatura y la humedad del aire de salida puesto que estas variables afectan significativamente al comportamiento pegajoso de las partículas o, lo que es lo mismo, actuar sobre estas variables de proceso teniendo en cuenta la *curva de pegado (sticking curve)* del material, la cual podría llegar a construirse con el método reológico descrito en el presente estudio.
- Mediante regresión múltiple fue posible obtener un modelo empírico (ecuación [31]) que permite estimar o predecir el valor de la temperatura de transición vítrea de un determinado producto antes de su propia fabricación.
- El modelo propuesto para la predicción de la temperatura de transición vítrea está en función de la humedad, ya que el contenido en proteínas, grasas y carbohidratos no resultó ser estadísticamente significativo.
- El modelo permite predecir la temperatura de transición vítrea de un nuevo producto con relativa exactitud. Esto permite que se puedan fijar las condiciones de operación adecuadas de tal forma que se eviten o minimicen esos problemas de pegado de los que se ha venido hablando a lo largo de este trabajo y que tantas pérdidas económicas y quebraderos de cabeza origina a la industria alimentaria.

BIBLIOGRAFÍA

- Adhikari, B.; Howes, T.; Lecomte, D.; Bhandari, B. R.; 2005. A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. *Powder Technol.* 149, 168–179. doi:10.1016/j.powtec.2004.11.007
- An, L.; He, D.; Jing, J.; Wang, Z.; Yu, D.; Jiang, B.; Jiang, Z.; Ma, R.; 1997. Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly (2,6-dimethyl-p-phenylene oxide). *Eur. Polym. J.* 33, 1523–1528.
- Bhandari, B. R.; Datta, N.; Howes, T.; 1997. Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Dry. Technol.* 15, 671–684.
- Bhandari, B. R.; Howes, T.; 1999. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J. Food Eng.* 40, 71–79. doi:10.1016/S0260-8774(99)00039-4
- Boonyai, P.; Bhandari, B.; Howes, T.; 2004. Stickiness measurement techniques for food powders: a review. *Powder Technol.* 145, 34–46. doi:10.1016/j.powtec.2004.04.039
- Downton, G. E.; Flores-Luna, J. L.; King, C. J.; 1982. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21, 447–451.
- Foster, K. D.; 2002. *The prediction of sticking in dairy powders* (Doctor of Philosophy in Bioprocess Engineering). Massey University, New Zealand.
- Foster, K. D.; Bronlund, J. E.; Paterson, A. H. J. (T.); 2006. Glass transition related cohesion of amorphous sugar powders. *J. Food Eng.* 77, 997–1006. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.08.028
- GEA Niro A/S; 2013. *Drying and particle formation solutions for the world's food industry*, Niro Powder Technology. Niro A/S, Soeborg · Denmark.
- Hogan, S. A.; Famelart, M. H.; O'Callaghan, D. J.; Schuck, P.; 2010. A novel technique for determining glass-rubber transition in dairy powders. *J. Food Eng.* 99, 76–82. doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.01.040
- Kilcast, D.; Roberts, C.; 1998. Perception and measurement of stickiness in sugar-rich foods. *J. Texture Stud.* 29, 81–100.
- Kudra, T.; 2003. Sticky region in drying – Definition and identification. *Dry. Technol.* 21, 1457–1469. doi:10.1081/DRT-120024678

- Levi, G.; Karel, M.; 1995. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. *Food Res. Int.* 28, 145–151. doi:10.1016/0963-9969(95)90798-F
- Lockemann, C. A.; 1999. A new laboratory method to characterize the sticking properties of free-flowing solids. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 38, 301–306. doi:10.1016/S0255-2701(99)00021-5
- Marín, E. B.; Lemus, R. M.; Flores, V. M.; Vega, A. G.; 2006. La rehidratación de alimentos deshidratados. *Rev. Chil. Nutr.* 33, 1–18.
- Mathlouthi, M.; Rogé, B.; 2003. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chem.*, 2nd International Workshop on Water in Foods 82, 61–71. doi:10.1016/S0308-8146(02)00534-4
- Møller, J. T.; Fredsted, S.; 2009. A primer on spray drying. *Chem. Eng.* 116, 34–40.
- Nograro, M. F. de; Guerrero, P.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; 1995. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 177–192.
- Palzer, S.; 2005. The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chem. Eng. Sci.* 60, 3959–3968. doi:10.1016/j.ces.2005.02.015
- Paterson, A. H.; Bronlund, J. E.; Zuo, J. Y.; Chatterjee, R.; 2007. Analysis of particle-gun-derived dairy powder stickiness curves. *Int. Dairy J.* 17, 860–865. doi:10.1016/j.idairyj.2006.08.013
- Pinal, R.; 2008. Entropy of mixing and the glass transition of amorphous mixtures. *Entropy.* 10, 207–223. doi:10.3390/entropy-e10030207
- Roos, Y.; 1995. Characterization of food polymers using state diagrams. *J. Food Eng.* 24, 339–360. doi:10.1016/0260-8774(95)90050-L
- Silalai, N.; Roos, Y. H.; 2010. Roles of water and solids composition in the control of glass transition and stickiness of milk powders. *J. Food Sci.* 75, E285–E296. doi:10.1111/j.1750-3841.2010.01652.x
- Silalai, N.; Roos, Y. H.; 2011a. Mechanical relaxation times as indicators of stickiness in skim milk-maltodextrin solids systems. *J. Food Eng.* 106, 306–317. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.05.018
- Silalai, N.; Roos, Y. H.; 2011b. Mechanical α -relaxations and stickiness of milk solids/maltodextrin systems around glass transition. *J. Sci. Food Agric.* 91, 2529–2536. doi:10.1002/jsfa.4379
- Slade, L.; Levine, H.; 1993. Water relationships in starch transitions. *Carbohydr. Polym.* 21, 105–131. doi:10.1016/0144-8617(93)90006-P
- Slade, L.; Levine, H.; 1991. A food polymer science approach to structure-property relationships in aqueous food systems: Non-equilibrium behaviour of carbohydrate-water systems, in: Levine, H.; Slade, L. (Eds.); *Water relationships in foods, advances in experimental medicine and biology*. Springer US, pp. 29–101.

- Telis, V. R. N.; Martínez-Navarrete, N.; 2009. Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophys.* 4, 83–93. doi:10.1007/s11483-009-9104-0
- Truong, V.; Bhandari, B. R.; Howes, T.; 2005a. Optimization of co-current spray drying process for sugar-rich foods. Part I – Moisture and glass transition temperature profile during drying. *J. Food Eng.* 71, 55–65. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.10.017
- Truong, V.; Bhandari, B. R.; Howes, T.; 2005b. Optimization of co-current spray drying process for sugar-rich foods. Part II – Optimization of spray drying process based on glass transition concept. *J. Food Eng.* 71, 66–72. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.10.018
- Verdurmen, R. E. M.; van Houwelingen, G.; Gusing, M.; Verschueren, M.; Straatsma, J.; 2006. Agglomeration in spray drying installations: stickiness measurements and simulation results. *Dry. Technol.* 24, 721–726. doi:10.1080/07373930600684973
- Westergaard, V.; 2004. *Tecnología de la leche en polvo: evaporación y secado por atomización*, 5^a ed., Ed. Niro Powder Technology. Niro A/S, Copenhagen.