FRENTE MARITIMO
Vol. 5, Sec. A: 131-135 (1989)

ISOTERMAS DE DESORCION Y COEFICIENTES DE DIFUSION EN EL SECADO DE CALAMAR *(Illex argentinus)*[1,2]

Alberto O. Barral, Carlos A. Castañón, Elisabeth L. Peralta y Oscar E. Deloso

Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero
Playa Grande, 7600 Mar del Plata, República Argentina

RESUMEN: Existe un interesante mercado extranjero para el calamar seco, al que se podría acceder con productos de buena calidad y precios competitivos. Para realizar un estudio técnico-económico del proceso de secado de calamar *(Illex argentinus)*, se debe contar con información básica que permita predecir humedades de equilibrio y velocidades de secado. En este trabajo se muestran los primeros resultados obtenidos en el estudio del tema. Se determinaron las isotermas de desorción a 20 y 40°C utilizando el método estático. Los resultados experimentales se ajustaron a la ecuación propuesta por Oswin, obteniéndose buena correspondencia con el modelo. De los datos de equilibrio se calcularon los calores de desorción. Se obtuvieron las curvas de secado a escala piloto, a temperaturas de 25 y 35°C, humedad relativa del aire del 60% y a una velocidad de 3 m/s. Se calculan los coeficientes de difusión de materia efectivos y su variación con la temperatura.

SUMMARY: DESORPTION ISOTHERMS AND DIFFUSION COEFFICIENTS IN THE DRYING OF SQUID *(Illex argentinus)*.— An interesting foreign market for dry squid exists, good quality and competitive prices are conditions for accecing to them. In order to realize a technical-economical analysis for the drying process of squid *(Illex argentinus)*, basic information that allows prediction of equilibrium moisture contents and drying rates is necessary. This paper shows the first results obtained in relation to this subject. Desorption isotherms were determined at 20 and 40°C using the static method. Experimental results were fitted to the Oswin equation, a good correspondence with the model were obtained. From the equilibrium data desorption heats were evaluated. Drying curves were obtained on a pilot scale drier at 25 and 35°C, 60% relative humidity and 3 m/s air velocity. Effective mass diffusion coefficients and their variation with temperature were determined.

Palabras clave: Secado de calamar, isotermas de desorción, velocidad de secado.

INTRODUCCION

La preservación de alimentos por secado es uno de los métodos más antiguos que se tiene conocimiento. El estudio sistemático de los fenómenos involucrados en este proceso comienza en la década del '50, cuando se aplican los conocimientos de las isotermas de desorción para los alimentos. Es allí cuando se advierte que a un comportamiento generalizado se superponen, para cada alimento en particular, características que son necesarias determinar experimentalmente para obtener un proceso óptimo.

Respecto del calamar secado, producto muy popular en Japón denominado *surume*, existen referencias a nivel internacional de las diferentes técnicas de elaboración (Kreuzer, 1984; Tanikawa *et al.*, 1985), pero no se hallan datos para la especie objeto de estudio. Sin embargo, en Argentina lo que se encuentra en discusión es la conveniencia económica de la producción de calamar seco y no tanto los aspectos tecnológicos, aún cuando es obvio que ambos están estrechamente vinculados.

Existe un interesante mercado internacional para este producto cuyos precios oscilan entre U$S 17,2 por kg en Nueva Zelancia, U$S 18,8 a 31,3 por kg en Japón (puestos en el Mercado Mayorista de Tokyo) y U$S 7,45 por kg en Tailandia, China y Vietnam (puestos en el Mercado Mayorista de Hong Kong). Dichos precios corresponden a la especie *Loligo* producida en cada país mencionado. Argentina exporta pequeños volúmenes de la especie *Illex argentinus* a U$S 15,4 por kg (en promedio) puesto en el Mercado Mayorista de Tokyo.

---

[1] Este trabajo fue presentado con el título: Estudios sobre secado de calamar , en las Segundas Jornadas para Empresarios de la Pesca de la CTMFM, noviembre de 1986.

[2] Contribución del INIDEP N° 651.

El objetivo del presente estudio es el de obtener la información básica del secado de calamar. Para ello se determinan las isotermas de desorción, los calores de desorción, los coeficientes de difusión de agua en el músculo y su variación con la temperatura. El objetivo final será diseñar un proceso óptimo desde el punto de vista técnico-económico.

MATERIALES Y METODOS

Se trabajó con ejemplares de calamar *(Illex argentinus)* capturados durante la campaña del B/I *Oca Balda* del mes de julio de 1986. Las muestras fueron congeladas a bordo, glaseadas, envasadas en bolsas de polietileno y mantenidas en cámara a −20°C hasta comenzar las experiencias en tierra. El contenido de humedad promedio de las muestras analizadas fue de 78,4%.

Se determinaron las isotermas de desorción para el manto del calamar empleando el método estático. Las determinaciones se realizaron para las temperaturas de 20 ± 1,5°C y 40 ± 1,0°C, y actividades de agua (a_w) entre 0,1 y 0,85 (las que se obtuvieron con diferentes diluciones de ácido sulfúrico). El contenido final de humedad se determinó por desecación en estufa a 102°C durante 20 horas (A.O.A.C., 1975) y la actividad de agua de las soluciones de ácido sulfúrico por titulación con solución normal de hidróxido de sodio e interpolación en una gráfica de a_w *vs.* Normalidad. Los resultados presentados corresponden a determinaciones realizadas por duplicado.

Para las experiencias de secado se utilizó un túnel experimental de sección cuadrada de 15 cm de lado, cuyo esquema se observa en la Figura 1. Una pieza de 10 × 10 cm de manto de calamar con piel, fijada a un marco metálico, se suspende de la balanza colocada en la parte superior, por lo que adopta la geometría de placa plana. En todas las experiencias se mantuvo el flujo de aire paralelo a las caras. Se determinaron las curvas de secado a las temperaturas de bulbo seco del aire de 25 y 35°C (± 1,0°C) y la humedad relativa del 60%. La velocidad del aire se mantuvo en todas las experiencias en los 3 m/s y las determinaciones se realizaron por duplicado. Las velocidades de secado se determinaron por diferenciación gráfica de los datos de pérdida de peso obtenidos en el túnel y los flujos másicos están basados en el área lateral total de la muestra, la que no varió significativamente durante el proceso (menos del 2%).

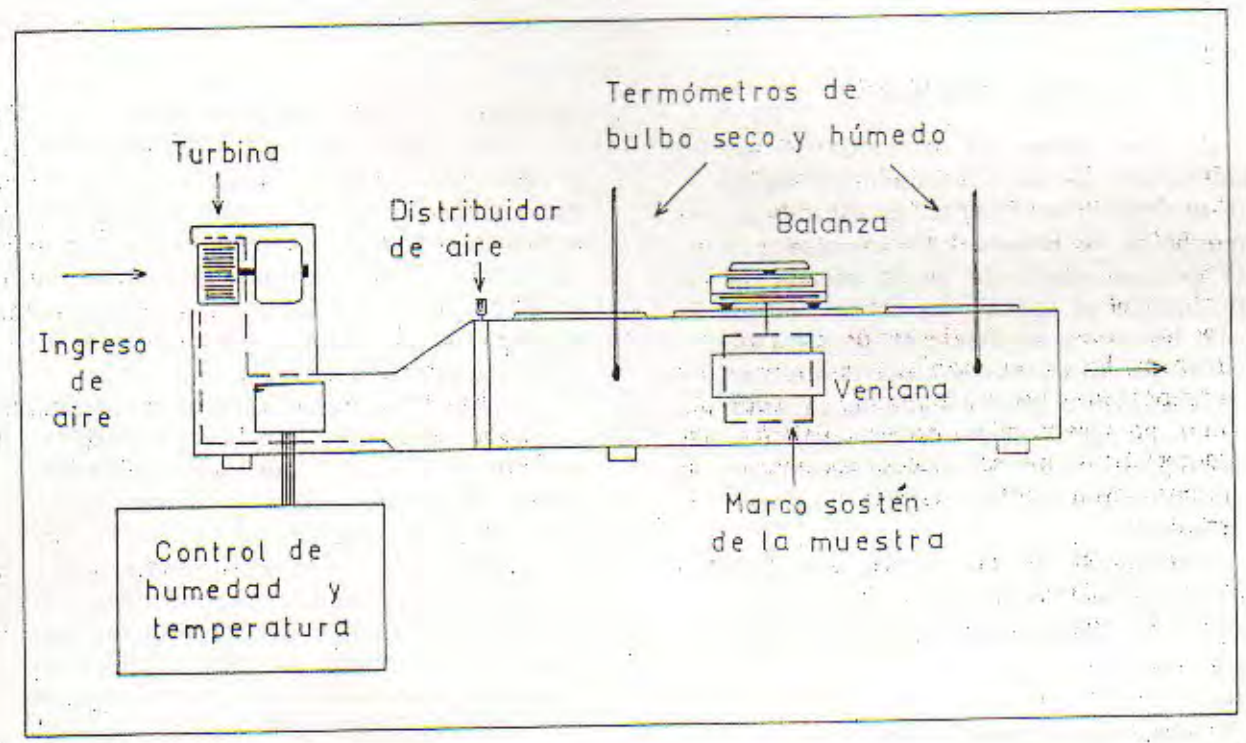

Fig. 1. Esquema del túnel experimental de secado.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Isotermas de desorción

La Figura 2 muestra las isotermas de desorción obtenidas para el músculo de calamar a las temperaturas de 20 y 40°C. Se observa que siguen la forma sigmoidea característica de los alimentos de alto contenido proteico (Wolf *et al.*, 1972; Fernández Salguero, 1973). La variación promedio en los contenidos de humedad de equilibrio para cada a_W y temperatura en las determinaciones duplicadas fue de: ± 1,1 g agua/100 g de sólido seco; la mayor dispersión en los resultados se observa para altos valores de a_W.

Los resultados experimentales se ajustaron numéricamente al modelo de isoterma propuesto por Oswin (1946):

$$H = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^n \qquad (1)$$

en la que H es el contenido de humedad de equilibrio y A y n son constantes. Los valores determinados por el método de cuadrados mínimos para los parámetros de esta ecuación se muestran en la Tabla 1. El coeficiente de correlación medio obtenido en el ajuste fue de 0,989, lo que indica buena correspondencia del modelo con los datos de equilibrio obtenidos.

Para la temperatura de 20°C se compararon los resultados con los obtenidos por Moschiar y Fardín (1986) para el músculo de merluza (Fig. 3). Se observa que el contenido de humedad de equilibrio del calamar para cada a_W es superior al correspondiente al músculo de merluza en todo el rango de actividad de agua estudiado. Ello indica que el músculo de calamar retiene con mayor fuerza el agua que el músculo de merluza.

Calor de desorción

Los datos de desorción obtenidos se utilizaron para calcular los calores de desorción, aplicando la ecuación de Clausius Clapeyron:

$$\left. \frac{d\ (Ln\ a_w)}{d\ (1/T)} \right|_{H_e} = -\frac{Q_n}{R} \qquad (2)$$

en donde:

$Q_n = Q_d - H_v$ = valor neto de desorción,
Q_d = calor de desorción,
H_v = calor de vaporización del agua pura,
R = constante molar de los gases.

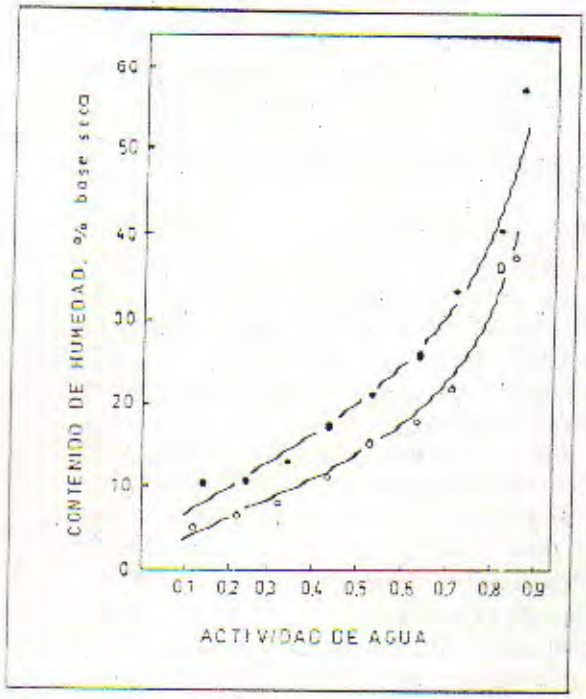

Fig. 2. Isotermas de desorción para el calamar *(Illex argentinus)* a 20°C (•) y 40°C (o).

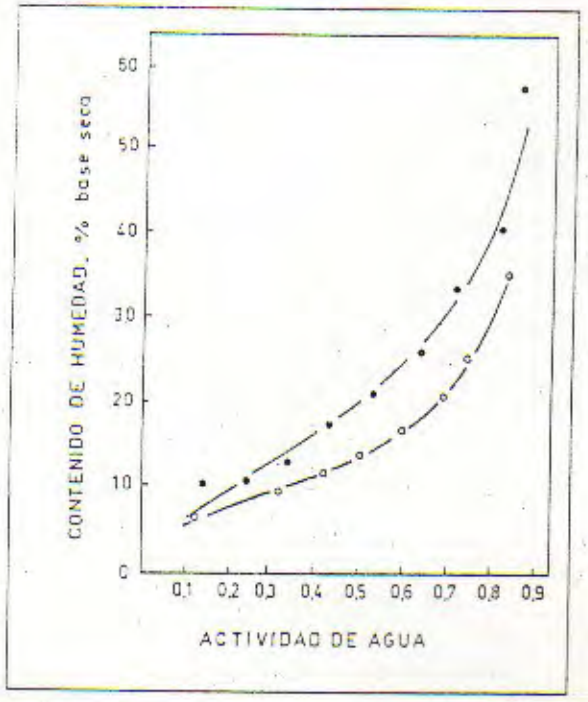

Fig. 3. Isotermas de desorción a 20°C para el calamar *(Illex argentinus)* (•), y para merluza *(Merluccius hubbsi)* (o).

H_e = contenido de humedad de equilibrio,
y
T = temperatura absoluta.

Tabla 1. Constantes de la ecuación de Oswin para el músculo de calamar.

Temperatura °C	A	n
20	20,0	0,506
40	17,9	0,587

Para valores constantes de la humedad de equilibrio, la representación semilogarítmica de la actividad de agua en función de la inversa de la temperatura absoluta es una línea recta de pendiente: $-(Q_n/R)$. Los calores de desorción se determinaron integrando la expresión (2) para diferentes H_e, entre las temperaturas de trabajo con los correspondientes valores ajustados de a_w; se adoptó el calor de vaporización del agua pura a 30°C. La Figura 4 muestra los resultados obtenidos en función de la humedad de equilibrio. La línea punteada indica el calor de vaporización del agua pura. Se observa que el músculo de calamar sigue el comportamiento general de la mayoría de los alimentos deshidratados (Rizvi y Benado, 1984). Los valores de Q_d determinados son superiores a los reportados por otros autores para alimentos de origen marino y de alto contenido proteico (Iglesias y Chirife, 1976; Moschiar y Fardín, 1986).

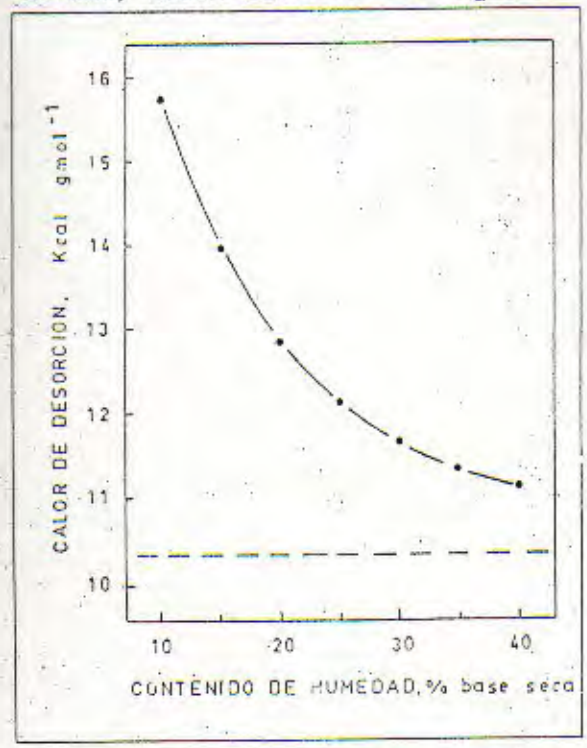

Fig. 4. Calor de desorción de agua para el músculo de calamar.

Coeficientes de difusión

La Figura 5 muestra las curvas de secado obtenidas en el túnel experimental. Se observa que para la temperatura de 25°C se tiene al comienzo del secado un pequeño período de velocidad constante pasando rápidamente al período de velocidad decreciente, mientras que a 35°C el proceso ocurre enteramente en el período de velocidad decreciente. Se deduce que el agua superficial del músculo es insuficiente para mantener una película contínua de humedad sobre la superficie de evaporación, lo que resulta en altos valores de la humedad crítica, indicando que para las condiciones de las experiencias se retiene ligada la casi totalidad del agua.

La forma exponencial de las curvas de secado está cualitativamente de acuerdo con la suposición de que la humedad fluye a través del músculo por el mecanismo difusivo. Los resultados experimentales se ajustaron utilizando la Ley de Difusión de Fick (Perry, 1966). La expresión simplificada de esta ley, para la geometría de placa plana con difusión hacia ambas caras, es:

$$\frac{H - H_e}{H_o - H_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}\frac{D_e}{b^2}t\right] \quad (3)$$

en donde:

H = contenido de humedad instantáneo,
H_e = contenido de humedad de equilibrio,
H_o = contenido de humedad inicial,
D_e = coeficiente de difusión efectivo,
b = semiespesor de la placa plana, y
t = tiempo.

La Figura 6 es la representación semilogarítmica de los datos utilizada para calcular los coeficientes de difusión efectivos. Los altos valores obtenidos para el coeficiente de determinación (r^2 = 0,9987 en promedio) permiten concluir que el modelo difusivo con coeficiente de difusión constante es satisfactorio para interpretar el fenómeno de secado del músculo de calamar para las condiciones experimentales empleadas. Los valores calculados para D_e son: $1{,}96 \times 10^{-7}$ cm²/s y $3{,}72 \times 10^{-7}$ cm²/s, para las temperaturas de 25 y 35°C respectiva-

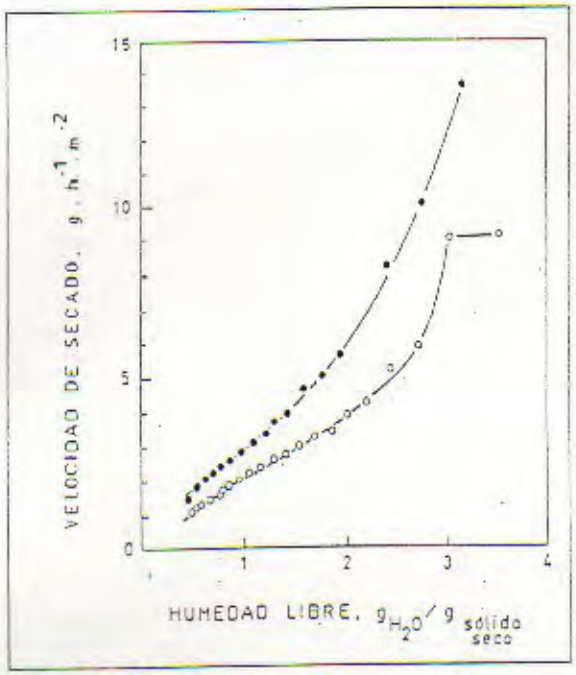

Fig. 5. Curvas de secado del calamar a 25°C (o) y 35°C (•).

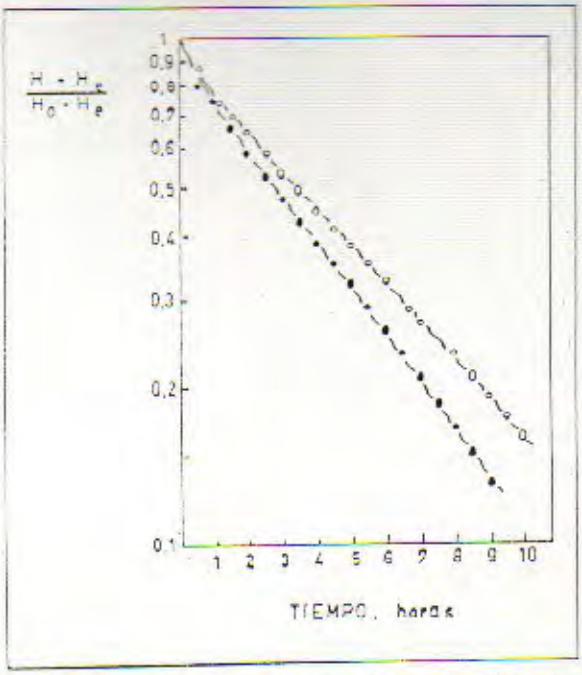

Fig. 6. Fracción de agua evaporable en función del tiempo para el secado de calamar a 25°C (o) y 35°C (•).

mente.

La variación de los coeficientes de difusión efectivos con la temperatura, puede expresarse por una expresión tipo Arrhenius (Jason, 1958):

$$D_e = D_o \exp\ (-E / R T) \qquad (4)$$

donde D_o es una constante y E la energía de activación para la desorción. El valor calculado a partir de (4) para E es de 11.690 cal/gmol. Jason (1958) reporta valores de 7.190 cal/gmol para el músculo de bacalao salado y Fardín *et al.* (1982) de 5.889 cal/gmol para el músculo de merluza salada; desde este punto de vista es más costoso energéticamente el secado de calamar. No obstante, para el calamar se obtienen mayores velocidades de secado, lo que es atribuíble al hecho de tener una mayor área de transferencia por unidad de masa. La geometría de placa plana favorece el proceso de secado.

Actualmente se está estudiando la influencia de la humedad del aire y de su velocidad sobre los coeficientes de difusión efectivos, lo que permitirá diagramar ciclos de secado que satisfagan el compromiso técnico-económico del proceso.

Con la información que se tiene y la que se está procesando se dispondrá de los elementos que permitan seleccionar tecnologías y estimar costos, cubriendo así los vacíos que no permiten optimizar el proceso.

BIBLIOGRAFIA

A.O.A.C. 1975. Methods of analysis. William Horwitz, Editor.

FARDIN, J.P., S.M. MOSCHIAR y R.L. BOERI 1982. Secado de merluza *(M. hubbsi)* salada a saturación. Rev.lat.transf.cal.mat. 6: 147-160.

FERNANDEZ SALGUERO, J. 1973. Introducción al estudio de las propiedades de sorción de humedad de los alimentos semisecos: bacalao salado seco. Archivos de Zootecnia 22, 87: 241 p.

IGLESIAS, H.A. y J. CHIRIFE. 1976. Isosteric heats of water sorption on dehydrated foods. Part I: analysis of the differential heat curves. Lebensm.Wiss.u.Technol. 9: 116-122.

JASON, A.C. 1958. A study of evaporation and diffusion processes in the drying of fish muscle. In: Fundamental aspects of the dehydration of foodstuffs. Society of Chemical Industry, London.

KREUZER, R. 1984. Cephalopodos handling, processing and products. FAO Fish.Tech. Pap., 254: 108 p.

MOSCHIAR, S.M. y J.P. FARDIN. 1986. Sorption properties of raw hake muscle. J.Food Technol. 21: 95-102.

OSWIN, C.R. 1946. The kinetics of package life. III. The isotherm. J.Chem.Ind. (London) 64: 419 p.

PERRY, J.H. 1966. Manual del Ingeniero Químico. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México.

RIZVI, S.S.H. y A.L. BENADO 1984. Thermodynamics properties of dehydrated foods. Food Technol. 38 (3): 83-92.

TANIKAWA, E., T. MOTOHIRO y M. AKIBA. 1985. Marine products in Japan. Kseisha Koseikaku Co., Ltd., Tokyo.

WOLF, M., J.E. WALKER y J.G. KASPALIS 1972. Water vapour sorption hysteresis in dehydrated foods. J.Agr.Food Chem. 2 (5): 1073-1077.