

**CERCETĂRI PRIVIND OPTIMIZAREA  
SISTEMELOR DE USCARE PRIN CONGELARE  
A ALIMENTELOR  
– ANALIZA COMPORTAMENTALĂ A  
MATERIALELOR METALICE ȘI A  
ALIMENTELOR**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Gabriela - Victoria ANGHEL**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. *Ion SPOREA*  
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. *Mihail Constantin MANGRA*  
prof.univ.dr.ing.chim. *Zeno GÂRBAN*  
prof.univ.dr.ing.ec. *Dumitru JUCU*

Ziua susținerii tezei: 21.10.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |   |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

## Cuvânt înainte

*Progresul științei și tehnicii se realizează, în principal, din dorința de a fi mai bine societății, de creștere a siguranței individului, a speranței de viață, acestea din urmă aflate în dependență cu structura și programul nutrițional. Lucrarea de față își propune să contribuie la valorificarea unor tehnologii performante, în speță **uscarea prin congelare** (metodă de conservare cunoscută mai mult prin denumirile de **liofilizare**, respectiv **criodesicare**) a alimentelor, în condiții de maximă siguranță și eficiență pentru sănătatea umană. Lucrarea având un dezvoltat caracter multidisciplinar *concluziile desprinse*, pot fi *preluate* atât de constructorii de liofilizatoare, cât și de cercetători din diverse domenii.*

Prezenta **TEZĂ**, realizată cu scopul obținerii titlului de DOCTOR-INGINER, este structurată pe 7 capitole, cuprinzând 218 pagini, 91 figuri, 33 tabele, 63 relații fizico-matematice, și 120 referințe bibliografice.

Forma și conținutul tezei reprezintă rezultatul eforturilor depuse de autoare sub îndrumarea meritorie și competentă a domnului **prof.dr.ing. Ion SPOREA**, căruia i se aduc sincere mulțumiri și recunoștință pentru îndrumarea asigurată în toate etapele pregătirii doctorale.

Sincere mulțumiri distinsului **prof.dr.ing.&ec. Dumitru ȚUCU**, pentru sprijinul acordat pe toată perioada formării ca inginer, apoi ca cercetător în domeniul alimentar. Aprecieri deosebite pentru sprijinul acordat de conducerea Facultății de Mecanică, domnului Decan, **prof.dr.ing. Liviu BERETEU**, membrilor colectivului Departamentului de Mașini Mecanice, Utilaje și Transporturi, condus de doamna **prof.dr.ing.habil Ioana IONEL**, membrilor Catedrei de Tehnologie Mecanică, condusă de **prof.dr.ing. Richard HERMAN**, Departamentului de Ingineria Materialelor și Fabricației, Colectivului de Știința materialelor, condus de domnul **conf.dr.ing. Aurel RĂDUȚĂ**. Sunt recunoscătoare pentru tot ajutorul primit din partea domnului **Dr. Ioan GROZESCU**, Director al Institutului Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată *Timișoara*.

Complexitatea abordării și rigurozitatea științifică se datorează și sprijinului acordat de specialiști din cadrul Universității de Științe Agricole și Medicină Veterinară a Banatului din Timișoara, condusă de **prof.dr.Alexandru MOISIUC**, Facultății de Tehnologia produselor Agroalimentare, condusă de prof.dr.ing. **Teodor Ioan TRĂȘCĂ**, Platformei de formare și cercetare interdisciplinară, Laboratorului de control reziduri, coordonat de **conf.dr.ing. Camelia TULCAN**. Sincere și calde mulțumiri pentru tot sprijinul acordat de **prof.univ.dr. Zeno GÂRBAN**, reputat cercetător științific din domeniul biochimiei și biologiei moleculare.

Multă recunoștință și mulțumiri doamnei **conf.dr.ing. Ana BĂCĂOANU**, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, Președinte executiv în cadrul Societății Internaționale de Liofilizare – Uscare prin Congelare (ISL-FD Inc.). Un gând de aleasă apreciere distinsului **prof.dr.ing. Mihail MANGRA**, Prorector al Universității din Craiova. Se aduc de asemenea, sincere mulțumiri colaboratorilor din Universități și Institute de cercetări din SUA, Ungaria, Cehia și Croația, mai ales domnului **prof.dr.ing. Bohuslav CERMAK**, de la Universitatea de Științe Agricole din Ceske Budejovice (Cehia), **prof.dr.ing. László SIKOLYA**, Decan al Facultății de Mașini agricole, **Prof. Dr. Endre MÁTHÉ** (Prorector) și **Prof. Dr.Zoltan DINYA**, de la Institutul de Cercetări Agricole și Moleculare, Colegiul din Nzireghzaya (Ungaria).

De asemenea, autoarea își exprimă toată recunoștința familiei pentru răbdarea, înțelegerea și susținerea morală manifestată pe toată perioada elaborării lucrării, mulțumiri **tuturor** celor care, cu sfaturi și încurajări au contribuit ca această **TEZĂ** să fie finalizată.

Timișoara, octombrie 2010

Autoarea,  
Ing. Gabriela-Victoria ANGHEL

*Dedic această lucrare*

*Familiei și prietenilor mei, tuturor colaboratorilor pentru sprijinul acordat.*

Anghel, Gabriela – Victoria

**Cercetări privind optimizarea sistemelor de uscare prin congelare a alimentelor – analiza comportamentală a materialelor metalice și a alimentelor**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 19, Editura Politehnica, 2010, 220 pagini, 91 figuri, 33 tabele și 63 formule.

ISSN:1842-7855

ISBN: 978-606-554-190-0

**Cuvinte cheie:**

liofilizarea alimentelor, optimizare, calitate aliment, coroziune, tăvi, uscare, sistem generalizat, investigații microscopice, nutrienți, metale grele, mediu, material optim.

**Rezumat,**

Cercetările privind optimizarea sistemelor de uscare prin congelare (liofilizare) a alimentelor s-au realizat din perspectiva unei analize comportamentale a materialelor metalice care vin în contact cu alimentele supuse procesului. Oportunitatea temei abordate în teză este reliefată de nevoia crescândă de alimente de calitate, curate, de utilitate maximă nutrițională, care să asigure condiții de sănătate umană. Pornind de la stadiul actual al procesului de liofilizare aplicat alimentelor, sinteza principiilor teoretice, experiența practică anterioară, după o prezentare generală a variantelor constructiv-funcționale și instalațiilor industriale și de laborator, se trece la determinarea unui model sistemic generalizat de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare a alimentelor. În baza acestuia s-a elaborat un amplu program de cercetări experimentale atât asupra comportării materialelor metalice din construcția tăvilor suport cât și al alimentelor supuse liofilizării. Un accent deosebit se pune pe investigațiile microscopice asupra materialelor metalice, urmărindu-se tipologia și amploarea coroziunii, precum și a altor efecte datorate contactului a șapte tipuri de alimente, cu cinci categorii de aliaje metalice.

Cercetarea experimentală a comportamentului alimentelor pe perioada procesului de liofilizare pornește de la un studiu asupra variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata procesului, dezvoltând mai mult aspecte legate de efecte ale materialelor metalice asupra alimentelor, modificări cantitative ale conținutului de apă și nutrienți, ale concentrației de lipide neutre, prezența metalelor grele în alimentele liofilizate, efecte ale procesului de liofilizare asupra mediului. S-a emis o strategie de optimizare a sistemului tehnic de liofilizare, cu identificarea caracteristicilor materialului optim destinat construcției tăvilor suport. În anexe, pe lângă detaliile legate de ierarhizarea factorilor de influență, imagini microscopice ale materialelor metalice, se prezintă, în premieră, un catalog al alimentelor liofilizate.

# CUPRINS

<b>Cuvânt înainte</b> .....	3
<b>Cuprins</b> .....	5
<b>Notații, abrevieri, acronime</b> .....	9
<b>Lista de figuri</b> .....	11
<b>Lista de tabele</b> .....	15
<b>1. Oportunitatea și obiectivele tezei de doctorat</b> .....	17
1.1. Generalități privind uscarea alimentelor.....	17
1.2. Oportunitatea cercetării uscării prin congelare (liofilizării) a alimentelor .....	30
1.3. Obiectivele tezei de doctorat.....	33
<b>2. Stadiul actual al liofilizării alimentelor</b> .....	37
2.1. Principii teoretice.....	37
2.1.1. Pre-tratamentul produsului.....	39
2.1.2. Congelarea produsului.....	40
2.1.3. Realizarea vidului.....	41
2.1.4. Sublimarea (uscarea primară).....	41
2.1.5. Desorbția (uscarea secundară).....	45
2.1.6. Întreținerea vidului.....	46
2.2. Variante constructiv-funcționale.....	46
2.2.1. Instalații de liofilizare pentru produsele alimentare lichide.....	49
2.2.2. Instalații de liofilizare pentru produsele alimentare cu textură ..	49
2.2.3. Instalațiile de liofilizare cu congelare exterioară și condensator exterior.....	50
2.2.4. Instalații de liofilizare cu funcționare continuă.....	51
2.2.5. Instalații de liofilizare cu pompe și condensatoare.....	52
2.2.6. Instalații de liofilizare cu ejectoare.....	52
2.2.7. Instalații de liofilizare de laborator.....	53

2.3. Instalații industriale .....	55
2.3.1. Instalații industriale de liofilizare cu o singură cameră de uscare.....	55
2.3.2. Instalații industriale de liofilizare cu două camere de uscare....	57
2.4. Concluzii .....	60
<b>3. Determinarea unui model sistemic generalizat de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare a alimentelor.....</b>	<b>62</b>
3.1. Alegerea indicatorilor de performanță ai sistemelor de liofilizare a alimentelor .....	62
3.2. Sistem generalizat de liofilizare a alimentelor .....	64
3.2.1. Logistica liofilizării alimentelor .....	64
3.2.2. Elementele de bază ale procesului de liofilizare .....	65
3.2.3. Analiza globală a modelului sistemic de liofilizare .....	66
3.2.4. Stabilirea funcțiilor generalizate de optimizare și a restricțiilor aferente .....	68
3.2.5. Stabilirea rolurilor factorilor esențiali în procesul de liofilizare ...	74
3.2.6. Optimizări ale componentelor procesului de liofilizare.....	80
3.2.7. Stabilirea direcțiilor principale de cercetare experimentală....	83
3.3. Programul cercetărilor experimentale.....	84
3.4. Concluzii.....	88
<b>4. Cercetări experimentale a comportamentului materialelor metalice aflate în contact cu alimentele pe perioada liofilizării.....</b>	<b>89</b>
4.1. Studiul caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice ...	89
4.1.1. Considerente constructive.....	89
4.1.2. Materiale metalice folosite pentru construcția tăvilor.....	93
4.1.3. Studiu comparativ al caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice.....	103
4.2. Studiul asupra coroziunii materialelor metalice.....	108
4.2.1. Considerații teoretice .....	108
4.2.2. Indici de apreciere a coroziunii .....	110
4.2.3. Factorii de influență ai rezistenței la coroziune.....	111
4.2.4. Influența coroziunii asupra soluțiilor constructive și de exploatare a utilajelor.....	115

4.3. Analiza microscopică a probelor metalice .....	116
4.3.1. Analiza microscopică a tablelor de aluminiu .....	118
4.3.2. Analiza microscopică a tablelor de alamă .....	120
4.3.3. Analiza microscopică a tablelor laminate la rece (neagră).....	123
4.3.4. Analiza microscopică a tablelor zincate.....	126
4.3.5. Analiza microscopică a tablelor din oțel inoxidabil austenitic crom-nichel.....	128
4.4. Concluzii .....	131
<b>5. Cercetări experimentale a comportamentului alimentelor pe perioada procesului de liofilizare .....</b>	<b>133</b>
5.1. Studiul variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata liofilizării .....	133
5.2. Studiul efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării .....	136
5.2.1. Modificări cantitative ale nutrienților.....	136
5.2.1.1. Modificări cantitative ale nutrienților la cartofi.....	139
5.2.1.2. Modificări cantitative ale nutrienților la tomate .....	142
5.2.2. Modificări procentuale ale lipidelor neutre .....	145
5.2.3. Modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate .....	147
5.3. Cercetări experimentale privind efectele liofilizării alimentelor asupra mediului.....	151
5.4. Concluzii .....	155
<b>6. Optimizarea sistemelor de liofilizare .....</b>	<b>156</b>
6.1. Elemente de optimizare a sistemului tehnic de liofilizare .....	156
6.2. Caracteristicile materialului optim destinat fabricației tăvilor support pentru alimentele supuse liofilizării .....	159

<b>7. Concluzii și contribuții personale</b> .....	162
7.1. Concluzii finale .....	163
7.2. Contribuții originale ale lucrării .....	164
7.2.1. Contribuții teoretice .....	164
7.2.2. Contribuții în domeniul cercetării experimentale .....	165
7.2.3. Contribuții în implementarea industrială a rezultatelor cercetării .....	167
 <b>Bibliografie</b> .....	 168
 <b>Anexe</b> .....	 179
Anexa A – Ierarhizarea factorilor de influență .....	179
Anexa B – Analize metalografie optică .....	188
Anexa C – Analize metalografie electronică .....	192
Anexa D – Imagini din timpul procesului de liofilizare .....	201
Anexa E – Diagrame spectrometrice .....	207
Anexa F – Catalog cu tipuri de alimente liofilizate .....	211
Anexa G – Certificate analize de laborator .....	215
 <b>Lista lucrărilor proprii la care face referire teza de doctorat</b> .....	 217



## NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

$A, S$	$[m^2]$	- aria, suprafața
$a_w$		- gradul de deshidratare
$B$	$[Pa]$	- presiunea atmosferică
$c$	$[J/kg \text{ } ^\circ C]$	- capacitatea termică masică
$C_a, C_v$	$[-]$	- concentrația aerului/vaporilor în cadrul amestecului,
$c_p$	$[J/kg \text{ } ^\circ C]$	- căldură specifică presiune constantă
$D, d$	$[m]$	- diametru
$D_K$	$[m^2/s]$	- coeficientul de difuzie
$D_m$	$[m^2/s]$	- coeficientul de difuzie al vaporilor
$e$	$[J/kg]$	- energie masică
e.g.	$[-]$	- exempli gratia (latină), de exemplu
etc.	$[-]$	- et caetera (latină), și celelalte
$f$	$[-]$	- interfața frontului de sublimare
$\mathcal{F}$	$[-]$	- mărimea lui Fisher
$H$	$[m]$	- înălțime
$H_s$	$[J]$	- entropie a sistemului
$i$	$[-]$	- gheață
$k$	$[W/m \text{ } K]$	- conductivitate termică
$K$	$[m^2/s]$	- permeabilitate
$l$	$[m]$	- lățime
$L$	$[m]$	- lungime
$m$	$[m]$	- masa
$\dot{m}_{ad}, \dot{m}_{vd}$	$[kg/m^2s]$	- fluxul masic unitar de aer/vapori
$\dot{m}_{ac}, \dot{m}_{vc}$	$[kg/m^2s]$	- flux convectiv de aer/ vapori
$\dot{m}_a, \dot{m}_v$	$[kg/m^2s]$	- fluxul total de aer/ vapori
$M_w$	$[kg/kmol]$	- greutate moleculară a vaporilor de apă
$p$	$[Pa]$	- presiunea
$p_a, p_v$	$[Pa]$	- presiunea aerului/vaporilor uscat
$p_o$	$[Pa]$	- presiuneă parțială a vaporilor de apă
$Q$	$[J]$	- cantitate de căldură

P	[mm/an]	- indicele de penetrație
R	[J/mol K]	- constanta universală a gazului
s	[ - ]	- suprafață expusă
T	[K]	- temperatură (în grade Kelvin)
t, $\theta$	[°C]	- temperatura (în grade Celsius)
t, $\tau$	[s]	- timp
t <sub>a</sub>	[°C]	- temperatura aerului
T <sub>s</sub>	[°C]	- temperatura la suprafața produsului
t <sub>um</sub>	[°C]	- temperatura termometrului umed
T <sub>x</sub>	[°C]	- temperatura produsului la nivelul frontului de sublimare
u	[l]	- umiditatea finală a produsului
U <sub>0</sub>	[l]	- umiditatea inițială
v	[m/s]	- viteza moleculară
$\dot{M}_v$	[kg/s]	- debitul de vapori
W	[m/s]	- viteza aerului
w	[kg/s]	- cantitatea de apă evaporată
W	[m/s]	- viteza aerului
X(t)	[ - ]	- poziția frontului de sublimare
y	[ - ]	- direcția de difuzie
$\alpha$	[W/m <sup>2</sup> K]	- coeficient de transfer termic
$\beta$	[l/K]	- coeficient de dilatare liniară
$\Delta H$	[J/kg]	- temperatura latentă de sublimare
$\epsilon$	[ - ]	- porozitate
$\kappa$	[J/kg]	- constanta lui Boltzman
$\lambda$	[W/mK]	- conductivitatea termică
$\mu$	[ - ]	- factorul de rezistență
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	- densitatea produsului
$\tau$	[s]	- durata de sublimare

## LISTA DE FIGURI

- Figura 1.1.1. - Variația presiunilor la suprafața de evaporare a unui lichid
- Figura 1.1.2. - Evaporarea apei dintr-un cilindru deschis
- Figura 1.3.1. - Evoluția numărului de articole științifice, care analizează parametrii de calitate ai procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani
- Figura 1.3.2. - Evoluția numărului de articole științifice, care analizează domeniul de aplicație a procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani
- Figura 2.1.1. - Ciclul procesului de liofilizare
- Figura 2.1.2. - Variația temperaturii produsului pe parcursul etapelor de liofilizare
- Figura 2.1.3. - Schema transferului de căldură și masă în timpul sublimării
- Figura 2.1.4. - Influența presiunii asupra vitezei de liofilizare, în timpul procesului
- Figura 2.2.1. - Schema de principiu a unui liofilizator cu sistem de congelare internă
- Figura 2.2.2. - Schema instalației de liofilizare cu congelare interioară și condensator exterior
- Figura 2.2.3. - Schema instalației de liofilizare cu congelare interioară și condensator exterior
- Figura 2.2.4. - Schema instalației de liofilizare cu pompe și condensatoare
- Figura 2.2.5. - Schema instalației de liofilizare cu ejectoare
- Figura 2.2.6. - Schema instalației de liofilizare de laborator cu recipiente
- Figura 2.2.7. - Schema instalației de liofilizării de laborator cu congelare exterioară
- Figura 2.3.1. - Principiul de bază a unei instalații de liofilizare cu o singură cameră, de liofilizare
- Figura 2.3.2. - Instalație de liofilizare cu o singură cameră de liofilizare tip Epsilon 2 - 90
- Figura 2.3.3. - Instalație de liofilizare cu o singură cameră de liofilizare tip IIShine BioBase
- Figura 2.3.4. - Principiul de bază al unei instalații de liofilizare cu două camere de liofilizare
- Figura 2.3.5. - Instalație de liofilizare cu două camere de liofilizare tip Epsilon 2 - 220 D
- Figura 2.3.6. - Instalație de liofilizare cu două camere de liofilizare Seria A
- Figura 2.3.7. - Instalație de liofilizare cu două camere de liofilizare tip Cuddon FD 1500
- Figura 3.2.1. - Schema logistică de valorificare a unor produse agroalimentare ca alimente conservate prin liofilizare

- Figura 3.2.2. - Schema procesului de liofilizare
- Figura 3.2.3. - Schema logistică a utilizării instalației de liofilizare în vederea uscării alimentelor
- Figura 3.2.4. - Reprezentarea diagramatică a influenței factorilor din grupa variabilelor de reglare asupra a patru variabile principale
- Figura 3.2.5. - Reprezentarea diagramatică a unor interdependențe între factorii de influență asupra procesului de liofilizare
- Figura 3.2.6. - Reprezentarea diagramatică a unor interdependențe dintre unii factori de influență asupra nivelului de uscare și influența procesului de liofilizare asupra mediului
- Figura 3.3.1. - Instalația de liofilizare de la Universitatea tehnică din Budapesta, Ungaria
- Figura 3.3.2. - Instalația de liofilizare marca Crist ALPHA 1-2 de la Universitatea din Ceske Budejovice, Cehia
- Figura 3.3.3. - Instalația de liofilizare marca Il Shin tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512
- Figura 3.3.4. - Panoul de control al liofilizatorului Il Shin tip. Floor Model Freeze Dryer – FD 5512
- Figura 4.1.1. - Utilizarea tăvilor ca suport pentru liofilizare
- Figura 4.1.2. - Schița tăvii considerate pentru a se constitui suport pentru alimentul supus liofilizării
- Figura 4.3.1. - Microscop optic Olympus SZX7
- Figura 4.3.2. - Microscopul electronic de baleiaj Inspect S.
- Figura 4.3.3. - Reprezentări microscopice (MO) ale tablei de aluminiu în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.4. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu - Probă martor
- Figura 4.3.5. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării
- Figura 4.3.6. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.7. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu iaurtul în timpul liofilizării
- Figura 4.3.8. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu ceapa în timpul liofilizării
- Figura 4.3.9. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu cartofii în timpul liofilizării
- Figura 4.3.10. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu tomatele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.11. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu lămâie în timpul liofilizării
- Figura 4.3.12. - Reprezentări microscopice (MO) ale tablei de alamă în contact cu laptele în timpul liofilizării

- Figura 4.3.13. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă - Probă martor
- Figura 4.3.14. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării
- Figura 4.3.15. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.16. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu iaurtul în timpul liofilizării
- Figura 4.3.17. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu ceapa în timpul liofilizării
- Figura 4.3.18. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu cartofii în timpul liofilizării
- Figura 4.3.19. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu tomatele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.20. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu lămâia în timpul liofilizării
- Figura 4.3.21. - Reprezentări microscopice (MO) ale tablei negre în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.22. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre - Probă martor
- Figura 4.3.23. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.24. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu iaurtul în timpul liofilizării
- Figura 4.3.25. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu ceapa în timpul liofilizării
- Figura 4.3.26. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu cartofii în timpul liofilizării
- Figura 4.3.27. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu tomatele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.28. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu lămâie în timpul liofilizării
- Figura 4.3.29. - Reprezentări microscopice (MO) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.30. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate - Probă martor
- Figura 4.3.31. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.32. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu iaurtul în timpul liofilizării
- Figura 4.3.33. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu ceapa în timpul liofilizării
- Figura 4.3.34. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu cartofii în timpul liofilizării
- Figura 4.3.35. - Reprezentări microscopice (MO) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării

- Figura 4.3.36. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil - Probă martor
- Figura 4.3.37. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării
- Figura 4.3.38. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu laptele în timpul liofilizării
- Figura 4.3.39. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu iaurtul în timpul liofilizării
- Figura 4.3.40. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu ceapa în timpul liofilizării
- Figura 4.3.41. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu cartofii în timpul liofilizării
- Figura 4.3.42. - Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu tomatele în timpul liofilizării
- Figura 5.1.1. - Schema de principiu a sistemului de măsurare a temperaturii în tava de sublimare a laptelui
- Figura 5.1.2. - Graficul variației de temperatură pe durata liofilizării laptelui
- Figura 5.2.1. - Imagini din timpul analizelor spectrometrice cu aparatul Spectro Xepos
- Figura 5.2.2. - Liofilizarea cartofilor
- Figura 5.2.3. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație induse asupra macronutrienților la probele cu conținut de cartofi
- Figura 5.2.4. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale micronutrienților din probele cu conținut de cartofi
- Figura 5.2.5. - Liofilizarea tomatelor
- Figura 5.2.6. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale apei și macronutrienților la probele cu conținut de tomate
- Figura 5.2.7. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale micronutrienților din probele cu conținut de tomate
- Figura 5.2.8. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație a lipidelor neutre în cazul laptelui, liofilizat
- Figura 5.2.9. - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație a lipidelor neutre în cazul iaurtului liofilizat
- Figura 5.2.10. - Reprezentare diagramatică a modificărilor prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate
- Figura 5.2.11. - Reprezentare spectrometrică a prezenței metalelor grele la o probă de tomate investigate pe tavă - suport de aluminiu
- Figura 5.3.1 - Înregistrări ale valorilor măsurate în mediul de lucru al liofilizatorului (Il Shin Europe, tip Floor Model Freeze Dryers - FD5512)
- Figura 5.3.2. - Reprezentare diagramatică a valorilor concentrației de compuși organici volatili (COV) în mediul de lucru a instalației de liofilizare (Il Shin Europe - FD5512)

## LISTA DE TABELE

- Tabelul 1.3.1. - Evoluția numărului de articole științifice, care analizează parametrii de calitate ai procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani
- Tabelul 1.3.2. - Evoluția numărului de articole științifice, care analizează domeniul de aplicație a procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani
- Tabelul 2.3.1. - Principalele caracteristici ale liofilizatoarelor Seria A
- Tabelul 2.3.2. - Principalele caracteristici ale liofilizatorului tip Cuddon FD 1500
- Tabelul 3.2.1. - Situația legăturilor dintre variabile
- Tabelul 3.2.2. - Situațiile legăturilor variabilelor de reglare cu variabilele de intrare
- Tabelul 3.2.3. - Situațiile legăturilor variabilelor de reglare cu variabilele de ieșire
- Tabelul 3.3.1. - Caracteristicile instalației de liofilizare Crist ALPHA 1-2
- Tabelul 3.3.2. - Caracteristicile instalației de liofilizare Il Shin FD 5512
- Tabelul 4.1.1. - Proprietățile și utilizarea aliajelor fierului în industria alimentară
- Tabelul 4.1.2. - Influența elementelor de aliere asupra proprietăților oțelului
- Tabelul 4.1.3. - Proprietățile aluminiului și aliajelor sale
- Tabelul 4.1.4. - Proprietățile și utilizările cuprului și aliajelor sale în industria alimentară
- Tabelul 4.1.5. - Mărci de oțel și prefabricatele cele mai folosite la confecționarea utilajelor
- Tabelul 4.1.6. - Domeniile de utilizare a oțelurilor inoxidabile și anticorozive
- Tabelul 4.1.7. - Raportul dintre  $E_{Cr}$  și  $E_{Ni}$
- Tabelul 4.1.8. - Caracteristici ale materialelor metalice supuse studiului
- Tabelul 4.2.1. - Scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune a metalelor
- Tabelul 4.3.1. - Tabelul perechilor de aliment – metal investigate prin analiză microscopică

- Tabelul 5.1.1 - Variația temperaturii înregistrate de senzorii pentru temperatură, în cazul liofilizării laptelui
- Tabelul 5.2.1. - Situația modificărilor cantitative generale la liofilizarea probelelor cu conținut de cartofi
- Tabelul 5.2.2. - Modificări de concentrație a apei și macronutrienților, consecutive liofilizării la probele cu conținut de cartofi
- Tabelul 5.2.3. - Modificări de concentrație unor micronutrienți vitaminici, consecutive liofilizării la probele cu conținut de cartofii
- Tabelul 5.2.4. - Situația modificărilor cantitative generale la liofilizare la probele cu conținut de tomate
- Tabelul 5.2.5. - Modificări de concentrație a apei și macronutrienților, consecutive liofilizării la probele cu conținut de tomate
- Tabelul 5.2.6. - Modificări de concentrație unor micronutrienți vitaminici, consecutive liofilizării la probele cu conținut de tomate
- Tabelul 5.2.7. - Modificări de concentrație a lipidelor neutre în cazul laptelui liofilizat
- Tabelul 5.2.8. - Modificări de concentrație a lipidelor neutre în cazul iaurtului liofilizată
- Tabelul 5.2.9. - Modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate
- Tabelul 5.3.1. - Înregistrări ale valorilor concentrației de compuși organici volatili (COV) în mediul de lucru al instalației de liofilizare (Il Shin Europe - FD5512)
- Tabelul 5.3.2. - Concentrația metalelor din lichidului rezidual de condens
- Tabelul 6.1.1. - Indicatorii de optimizare ai sistemului de liofilizare a alimentelor
- Tabelul 6.2.1. - Caracteristici ale materialelor pentru fabricația tăvilor



# **Capitolul 1**

## **OPORTUNITATEA ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT**

### **1.1. Generalități privind uscarea alimentelor**

De-a lungul timpului omenirea a fost mereu preocupată de asigurarea necesarului de hrană. Interesul s-a manifestat atât pentru cantitatea cât și pentru calitatea alimentelor, acestea constituind principala sursă de energie și de materiale esențiale pentru refacerea continuă a țesuturilor organismului uman. Alimentele naturale (legumele, fructele, carnea, peștele, ouăle ș.a.) sunt, prin însăși structura, ușor alterabile (perisabile), fapt ce a determinat apariția, din cele mai vechi timpuri, a preocupărilor pentru păstrarea lor, pentru perioade mai mult sau mai puțin îndelungate, ceea ce a condus la crearea și dezvoltarea tehnologiilor de conservare a alimentelor.

Conservarea produselor alimentare se realizează pentru:

- prelungirea duratei de valabilitate;
- îmbunătățirea caracteristicilor senzoriale.

În scrierile istorice sunt amintite mai multe meșteșuguri, prin care s-a asigurat conservarea parțială sau totală a alimentelor, cum ar fi: uscarea la soare, ventilație naturală, expunerea la flacăra focului cu lemne, sărarea și/sau afumarea, (în special a cărnii). S-au găsit dovezi de folosire a deshidratării alimentelor, conservarea în grăsime sau cu aport mare de zahăr, păstrarea în apă a măslinelor, (astfel, printre ruinele palatului din *Cnossos* (insula Creta) s-au găsit ulcioare în care se păstrau măslină, acum cca. 4000 de ani. [Vizireanu, 2003])

În ultimii ani au fost făcute progrese mari în studierea comportamentului fundamental al produselor alimentare, în diferite stări, pornind de la starea proaspătă a acestora către cele mai complexe stări de conservare și/sau păstrare, inclusiv în diferite tipuri de ambalaje. Procedeele de conservare a alimentelor trebuie însă constant îmbunătățite, pentru a spori calitatea produselor, a reduce pierderile nutritive, a mări siguranța și eficiența echipamentului.

Cunoscând agenții și evoluția fenomenelor de alterare se caută mereu mijloace de stăvilire sau de înlăturare totală a pericolelor de alterare, rezultând astfel diverse tehnici și metode de conservare a alimentelor, aplicate practic și ținând cont de anumite considerentelor tehnico-economice.

Clasificarea acestor mijloace posibile de conservare prezintă anumite dificultăți deoarece la baza acestora stau diferite fenomene fizice, fizico-chimice, chimice și biochimice complexe, care nu se exercită unilateral, ci adeseori în mod concomitent sau succesiv. [Banu, 2004]

Mijloacele care reduc alterarea produselor alimentare sunt:

*1. Eliminarea microorganismelor prin separare fizică:*

- microfiltrare;
- ultracentrifugare.

*2. Distrugerea microorganismelor (sterilizare) prin:*

- acțiunea căldurii:
  - fierbere clasică (100°C);
  - sterilizare – apertizare (fierberea îndelungată a alimentelor în vase ermetic închise, cufundate în apă), tratamente care pot avea loc în intervalul de temperatură 110 ÷ 140°C);
  - UHT („Ultra-High Temperature” sau „Ultra-Tratament Termic” - sterilizare parțială a produselor alimentare prin încălzirea pentru o perioadă scurtă de timp, în jur de 1 ÷ 2 secunde, la o temperatură de peste 135°C);
- radiații ionizante (sterilizare la rece):
  - electroni accelerați;
  - raze  $\gamma$  și X;
  - radiații ultraviolete;
- folosirea antisepticelor lichide sau gazoase:
  - alcoolii;
  - acizi;
  - conservanți chimici.

*3. Efect de oprire a proliferării microorganismelor – efect de protecție (nu eliminare):*

- utilizarea temperaturilor scăzute:
  - refrigerarea prin scăderea temperaturii la 0 ÷ 3°C și refrigerare în vid;
  - congelare;
  - supracongelare;
- reducerea conținutului de apă (eliminarea din apa de constituție):
  - uscare și uscare-afumare;
  - deshidratare;
  - uscare prin congelare (liofilizare);
- protecție prin încorporare, înglobare de inhibitori:
  - sărare uscată și umedă;
  - conservare în saramură;
  - conservare cu zahăr;
  - afumare;
  - conservare în oțet (marinare);
  - fermentație (produse lactate).

*4. Procedee mixte (utilizând cel puțin două procedee enunțate):*

- refrigerare în atmosferă controlată;
- tratament termic urmat de refrigerare;
- tratament cu radiații ionizante și refrigerare;
- prin fermentare și pasteurizare sau sterilizare;

- prin acțiunea asupra activității apei (după gradul de deshidratare  $a_w$ );
- prin acțiunea asupra pH-ului. [Vizireanu, 2003]

Operația de *uscare* este larg răspândită în industria alimentară, fiind cunoscută ca metodă tradițională de conservare a produselor alimentare, realizată prin eliminarea unei părți din apa conținută. În afara acestui scop, se mai recurge la uscare și datorită altor necesități impuse de anumite etape de prelucrare, depozitare, transport, utilizare.

*Uscarea* se constituie ca o operație cu transfer de căldură și de substanță, de îndepărtare a unei părți din lichidul conținut de masele alimentare (de obicei apa), utilizându-se un agent de antrenare a umidității, care furnizează concomitent și energie termică necesară produsului (de obicei aerul umed, sau - mult mai rar - gazele de ardere).

Factorii care influențează *operația de uscare* sunt:

1. Factori referitori la materialul supus uscării:
  - cantitatea sau debitul;
  - forma de prezentare (granule, pulbere, plăci, foi etc);
  - umiditatea inițială;
  - forma de legare a umidității;
  - densitatea în vrac;
  - sensibilitatea termică și la oxigen;
  - agresivitatea chimică;
  - friabilitatea și abrazivitatea;
  - toxicitatea;
  - inflamabilitatea.
2. Factori referitori la agentul de uscare:
  - natura agentului;
  - modul de pregătire (obținere);
  - temperatura și presiunea;
  - umezeala relativă;
  - debitul;
  - conținutul de impurități.
3. Factori referitori la materialul uscat:
  - umiditatea finală;
  - temperatura;
  - granulometria;
  - deformarea și deteriorarea;
  - degradarea chimică, biochimică și senzorială;
  - impurificarea.
4. Factori referitori la operația de uscare:
  - temperatura maximă admisă;
  - durata uscării;
  - regimul de funcționare;
  - producerea de praf și recuperarea acestuia;
  - evacuarea agentului de uscare sau recircularea acestuia;
  - tipul uscătorului.

În funcție de *natura aportului de căldură*, uscarea poate fi: [Vizireanu, 2003]

- prin convecție – de la agent la produs;
- prin conducție – prin produs;
- prin radiație – de la surse exterioare;
- încălzire în dielectric (uscarea cu curenți de înaltă frecvență, microunde).

După modul în care se execută îndepărtarea vaporilor se deosebesc:

- uscarea în aer;
- uscarea în vid;
- uscarea prin convecție la presiune atmosferică (cea mai utilizată în practica industrială). Aceasta se poate realiza în următoarele variante:
  - uscarea clasică – în camere, tunele, cu benzi;
  - uscarea în strat vibrator – variantă a uscării prin fluidizare (produse bucăți sau granule);
  - uscarea în strat fluidizat – legume feliate, cereale, sare, făină, zahăr, carne cuburi.
    - uscarea în strat de spumă – materialul lichid adus în strat de piure (prin concentrare sub vid prealabilă) este amestecat cu o substanță emulgatoare și transformat într-o spumă prin insuflare de gaz inert sub presiune (azot). Această spumă se aplică pe o suprafață netedă (bandă) și este uscată cu aer cald. Spuma uscată sub formă de foaie spongioasă este măcinată și transformată în pulbere fină. Uscarea în strat de spumă se aplică la sucuri și piureuri de fructe și legume, infuzie de cafea, ceai, extractele de carne, ouă, brânzeturi, având următoarele variante: uscarea în fileu subțire de spumă, în strat (străpuns de spumă);
    - uscarea prin dispersie – a produselor lichide, piureuri, paste – nu se aplică produselor solide. Se realizează la temperatură ambiantă într-o incintă de deshidratare cu ajutorul unui curent de gaz uscat ( $N_2$ ) în circuit închis. Se păstrează în întregime principiile nutritive și proprietățile senzoriale ale produsului inițial;
      - uscarea prin pulverizare, cu variantele:
        - uscarea prin pulverizare cu spumă;
        - uscarea prin pulverizare în aer la temperatură ambiantă (procedeul Birs) – aplicată produselor lichide și semilichide;
        - uscarea prin conducție la presiune atmosferică – se realizează prin contactul produsului cu o suprafață fierbinte, având astfel loc evaporarea apei. Produsul se îndepărtează de pe suprafață prin radere cu un cuțit. Uscătoarele folosite sunt de tip tambure rotative, iar produsele care se pot usca sunt într-o stare lichidă concentrată și cu structură granulară. Dezavantajele sunt majore, cu influență negativă asupra produsului uscat: solubilitate scăzută (proteine denaturate), culoare modificată (reacția Maillard, caramelizare), valoare alimentară redusă, iar produsele necesită o măcinare ulterioară;
        - uscarea sub presiune – se realizează în strat de spumă și în strat subțire (peliculă) și are următoarele avantaje: calități senzoriale și nutriționale superioare ale produselor datorită temperaturii mai scăzute de uscarea și a lipsei oxigenului.

Alte procedee particulare de uscare sunt:

- uscare cu radiații infraroșii;
- uscare cu microunde;
- uscare favorizată de ultrasunete;
- uscare azeotropă;
- uscare parțial osmotică.

Procedeele de conservare combinate cu uscarea, mai des utilizate în industrie, sunt:

- uscare combinată cu blanșare – la fructe;
- uscare combinată cu blanșare și expandare – cartofi, morcovi, rădăcinoase felii;
- uscare combinată cu încălzire – expandare;
- uscare combinată cu expandare prin extrudare termoplastică;
- dehidrocongelarea – scăderea umidității până la 50% la congelare;
- uscarea prin congelare – criodeshidratarea – liofilizare.

În majoritatea cazurilor, procesul de uscare se referă la îndepărtarea apei (umidității) de la suprafață și din interiorul materialelor. Se supun uscării produsele umede. [Banu, 2004]

Toate produsele alimentare conțin o cantitate de apă, care se modifică în timp, sub influența condițiilor exterioare, tinzând către valoarea de echilibru. Modificarea conținutului duce la schimbări structurale și la modificarea proprietăților produsului umed supus uscării.

#### a) Clasificarea materialelor umede

În natură, majoritatea substanțelor minerale și organice sunt substanțe coloidale, care cristalizează greu sau deloc. Structurile coloidale sunt sisteme formate dintr-o aglomerare de particule care cuprind domeniul intermediar de dimensiuni între molecule și particule macroscopice.

Aceste fragmentări pot ajunge până la dimensiunile moleculelor (circa  $10^{-9}$  m). S-a convenit ca domeniul coloidal să fie limitat între  $5 \cdot 10^{-7}$  și  $2 \cdot 10^{-4}$  mm, cuprinzând între  $10^3$  și  $10^9$  atomi.

Dacă o substanță coloidală vine în contact cu un lichid, atunci particulele coloidale adsorb ionii electroliților, moleculele solvenților, și se acoperă cu un strat de lichid. O parte din lichidul aflat la suprafața particulei difuzează în interiorul materialului, mărinnd astfel conținutul de umiditate al corpului.

Există materiale care au o afinitate deosebită față de un lichid, se dizolvă în el și formează soluții, gelatine sau corpuri solide (de exemplu: săpunul, gelatina, amidonul etc). Acestea sunt așa numitele substanțe coloidale (liofile). Materialele care nu sunt solubile în anumite lichide se numesc liofobe.

Materialele care au o afinitate deosebită față de apă, numite și hidrofile, adsorb moleculele de apă, particulele componente acoperindu-se cu un film gros de lichid, ceea ce face ca vâscozitatea amestecului să crească odată cu creșterea concentrației substanței dispersate. Celelalte materiale, numite hidrofobe, au o mică afinitate față de apă sau deloc. Ele se acoperă numai cu un film foarte subțire de apă și vâscozitatea

amestecului crește puțin sau deloc odată cu creșterea concentrației substanței dispersate.

După Lâcov, materialele umede se împart în două mari grupe: [Banu, 2004]

- *soluții coloidale* numite soluri, aflate de obicei în stare solidă ;
- *soluții gelatinoase* sau geluri, care au proprietăți asemănătoare corpurilor solide (de exemplu: cărbunele, argila, făina etc).

Din grupa substanțelor coloidale dispuse fac parte emulsiile macromoleculare (de exemplu: polimerii superiori de sinteză, aerosolii, laptele, suspensiile metalice etc). Soluțiile coloidale pot fi uscate cât mai bine prin pulverizare.

Substanțele gelatinoase sunt sisteme coloidale coerente, ale căror particule se fixează în spațiu prin aranjamente structurale, formând un corp cu anumite dimensiuni, cu proprietăți de corp solid și având în general o mare afinitate pentru lichide.

Corpurile solide (gelurile) pot fi subîmpărțite în trei mari categorii:

- *corpuri coloidale* (geluri elastice) – absorb lichidele cele mai apropiate ca polaritate, modificându-și dimensiunile (se umflă), iar prin uscare se contractă fără să-și piardă proprietățile elastice. Corpurile coloidale tipice sunt : gelatina, aluatul de făină presat, mase plastice, fibre sintetice etc ;
- *corpuri capilar - poroase* (geluri fragile, casante) – prin uscare își modifică puțin dimensiunile, devin fărâmicioase și se pot măcina ușor până la starea pulverulentă. Din această categorie fac parte materialele ceramice slab arse, manganul, nisipul cuarțos etc. Corpurile capilar – poroase absorb orice lichid care le udă indiferent de compoziția lui chimică ;
- *corpuri coloidale capilar - poroase* – au o structură capilar - poroasă, pereții porilor având însușirile gelurilor elastice. Din această categorie fac parte majoritatea materialelor umede supuse uscării: lemnul, turba, boabele de cereale, cartonul, fructele etc.

După capacitatea lor de a-și modifica dimensiunile, gelurile se pot împărți în geluri care se umflă nelimitat, dizolvându-se în apă până la formarea de soluții coloidale și geluri care se umflă limitat, adică în contact cu apa absorb numai o anumită cantitate de umiditate, potrivit capacității lor maxime de umflare. Modificarea condițiilor fizice (de exemplu: modificarea temperaturii lichidului) poate transforma un gel care se umflă limitat în unul care se umflă nelimitat și invers.

#### b) *Forme ale legăturii umidității cu materialul*

Caracterul legăturii între umiditate și material condiționează parametrii agentului de uscare, influențează durata de uscare și consumul de energie necesar pentru obținerea produsului finit.

La baza clasificării formelor de legătură a apei cu materialul se folosește în prezent schema propusă de Petr Aleksandrovic Rebinder [Strumitto, 1984], care ia în considerație intensitatea energiei de legătură dintre umiditate și material. Conform acestei scheme, legătura dintre umiditate și material poate fi de trei feluri:

- *legătura chimică* (exprimată prin relații cantitative exacte) – apa legată chimic reprezintă cantitatea de apă necesară formării produsului finit. Aceasta participă la reacțiile chimice de formare, în urma cărora, apa ca atare dispare și intră în compoziția substanței nou create. Se realizează astfel o legătură foarte puternică între umiditate și material, de natură ionică, caracterizată prin energii foarte mari. O astfel de legătură nu poate fi distrusă prin procedee obișnuite de uscare, ci numai prin încălzire la temperaturi înalte. În mod obișnuit, apa legată chimic nu se elimină din material în timpul uscării, și nu este luată în considerație în calculul procesului de uscare;
- *legătura fizico-chimică* (exprimată prin relații care nu sunt strict riguroase) – se bazează pe interacțiunea moleculară a apei cu materialul și cuprinde apa legată prin adsorbție, osmotic și structural. Adsorbția, ca fenomen fizic de fixare și acumulare a moleculelor unui lichid (sau gaz) pe suprafața unui corp solid, duce la formarea unui film limită pe pereții capilarelor, cu o grosime de mărime a câtorva molecule. De cele mai multe ori, o parte din stratul de lichid de la suprafață trece în interiorul corpului datorită fenomenelor capilare și difuziei lichidului prin pereții semipermeabili ai porilor (fenomenul de osmoză), în timp ce alte molecule de apă sunt adsorbite la suprafața pereților. Fenomenul de pătrundere a apei de la suprafața capilarelor, în interiorul straturilor, poartă numele de adsorbție. Fenomenul de adsorbție se datorește forțelor de natură moleculară (Van der Waals), chimică, electrostatică (forțe Coulomb), care acționează la interfața dintre adsorbant și adsorbit. Intensitatea acestor forțe este cu atât mai mare cu cât conținutul de umiditate al materialului este mai mic. Cantitatea de umiditate adsorbită crește până la saturație odată cu creșterea presiunii și a concentrației adsorbitului. Pe măsură ce umiditatea materialului crește, efectul termic al fenomenului de adsorbție se reduce; când acesta devine nul încetează și procesul de adsorbție propriu-zis. Se îndepărtează în prima perioadă a procesului de uscare;
- *legătura mecanică* - care permite reținerea apei în proporții nedeterminate, alcătuită din umiditatea conținută de aliment.

### c) Umiditatea materialului

Cel mai frecvent parametru folosit pentru definirea stării materialului este umiditatea lui. În practica procesului de uscare se utilizează anumite mărimi caracteristice umidității materialului. Astfel, umiditatea de echilibru se numește conținutul de umiditate, care se găsește în stare de echilibru cu vaporii de uscare conținuți în agentul de uscare. Aceasta reprezintă umiditatea minimă până la care, teoretic, se poate usca materialul în condițiile respective de executare a procesului. Deseori umiditatea de echilibru se definește ca umiditatea minimă higroscopică.

Umiditatea critică se numește conținutul de umiditate care caracterizează trecerea de la perioada de viteză constantă de uscare la perioada de viteză scăzândă de uscare.

d) Mecanismul transferului de umiditate în interiorul și la suprafața corpurilor

Majoritatea corpurilor umede supuse uscării posedă un sistem complex de canale mari și mici (pori) în care este posibilă mișcarea umidității atât sub formă lichidă cât și sub formă de vapori.

În procesul de uscare evaporarea apei se produce inițial la suprafața materialelor și vaporii formați difuzează în mediul înconjurător. Treptat zona de evaporare, pătrunde în interiorul materialului și vaporii formați sunt obligați să difuzeze prin stratul de material uscat până la suprafața corpului și apoi de la suprafață în mediul înconjurător.

Mecanismul transferului de umiditate în interiorul și la suprafața corpului este un fenomen complex ce depinde de foarte mulți factori printre care structura și umiditatea materialului, tensiunea superficială și vâscozitatea apei, temperatura și umiditatea relativă a agentului de uscare.

e) Difuzia vaporilor de apă în procesul de uscare

În procesul de uscare, evaporarea apei are loc în interiorul unui gaz care nu condensează și nici nu este solubil în lichid, în condițiile date. De aceea, la uscarea prin convecție, în majoritatea cazurilor se utilizează ca agent de uscare aerul cald, transformarea apei în vapori având loc sub efectul schimbului de căldură între aer și suprafața umedă. Temperaturile corpului și apei cresc în detrimentul temperaturii aerului, până la atingerea temperaturii de saturație, când începe procesul de evaporare.

Procesul are loc întotdeauna prin suprafața limită aer – apă, prin conductivitate pentru transferul de căldură și prin difuzie pentru transferul de masă. Procesele de transfer de căldură și masă, se datoresc unui proces principal de difuzie vapori – gaz, cât și unei difuzii secundare gaz – vapori, sub acțiunea gradientilor de temperatură, presiunilor parțiale sau a concentrațiilor din ambele faze. [Banu, 2004]

În majoritatea cazurilor, la evaporarea lichidului în stratul limită există un gradient de temperatură. Dacă căldura necesară pentru evaporare se ia din mediul ambiant, temperatura lichidului care se evaporă este egală cu temperatura termometrului umed " $t_{um}$ " și este evident, mai mică decât temperatura aerului „ $t_a$ ”.

În procesul de evaporare, existența gradientului de temperatură în stratul limită provoacă mișcarea aerului către suprafața umedă și transportul vaporilor de apă către exterior.

Conform legii lui Fick [Mihăilă, 1982a], [Călin, 2008], fluxurile masice unitare de aer  $\dot{m}_{ad}$  și  $\dot{m}_{vd}$  de vapori, transportate prin difuzie sunt:

$$\dot{m}_{ad} = -D_K \frac{\partial C_a}{\partial y}, \text{ (kg/m}^2\text{s)}, \quad [1.1.1]$$

$$\dot{m}_{vd} = -D_K \frac{\partial C_v}{\partial y}, \text{ (kg/m}^2\text{s)}, \quad [1.1.2]$$

unde: -  $D_K$  - coeficientul de difuzie, ( $m^2/s$ )



- $C_a, C_v$  - concentrațiile aerului respectiv vaporilor de apă, în cadrul amestecului,
- $y$  - direcția de difuzie.

Din figura 1.1.1, se observă că existența unei căderi de presiune a vaporilor de apă  $p_v$ , atrage o creștere a presiunii aerului uscat  $p_a$ , conform legii lui Dalton:

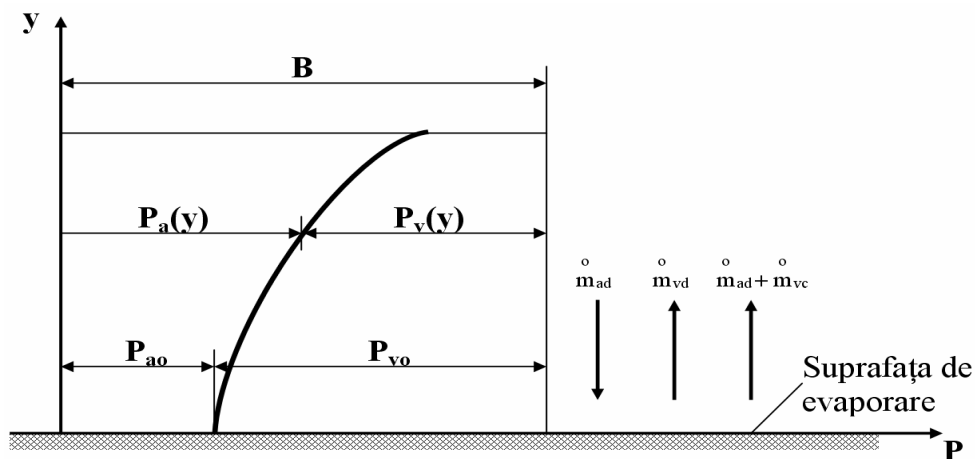
$$B = p_a + p_v = \text{ct.}$$

În aceste condiții va apare un flux convectiv de aer  $\dot{m}_{ac}$ , ce se deplasează de la suprafața de evaporare către exterior și anulează parțial fluxul difuzat  $\dot{m}_{ad}$ . Fluxul convectiv de aer  $\dot{m}_{ac}$ , care se deplasează cu viteza transversală  $W$  va transporta, prin amestec, fluxul convectiv de vapori  $\dot{m}_{vc}$ , accelerând transportul vaporilor de apă către mediul înconjurător.

Fluxurile unitare totale pentru vaporii de apă și aer vor fi:

$$\dot{m}_v = \dot{m}_{vd} + \dot{m}_{vc} = -D \frac{\partial C_v}{\partial y} + WC_v, \text{ [kg/m}^2\text{s]} \quad [1.1.3]$$

$$\dot{m}_a = \dot{m}_{ad} + \dot{m}_{ac} = -D \frac{\partial C_a}{\partial y} + WC_a = 0, \text{ [kg/m}^2\text{s]} \quad [1.1.4]$$



**Figura 1.1.1.** - Variația presiunilor la suprafața de evaporare a unui lichid [Mihăilă, 1982b]

Din expresia legii conservării energiei rezultă că fluxul total de aer  $\dot{m}_a = 0$ , conform relației [1.1.4]. Prin înlocuirea concentrației aerului cu presiunea parțială  $p_a$ , se obține viteza aerului:

$$W = \frac{D}{p_a} \frac{\partial p_a}{\partial y}, \text{ [m/s]} \quad [1.1.5]$$

deoarece,  $p_a = B - p_v$  și  $dp_a / dy = - dp_v / dy$ , astfel că relația [1.1.5] devine:

$$W = -\frac{D}{B-p_v} \frac{\partial p_v}{\partial y}, \text{ [m/s]} \quad [1.1.6]$$

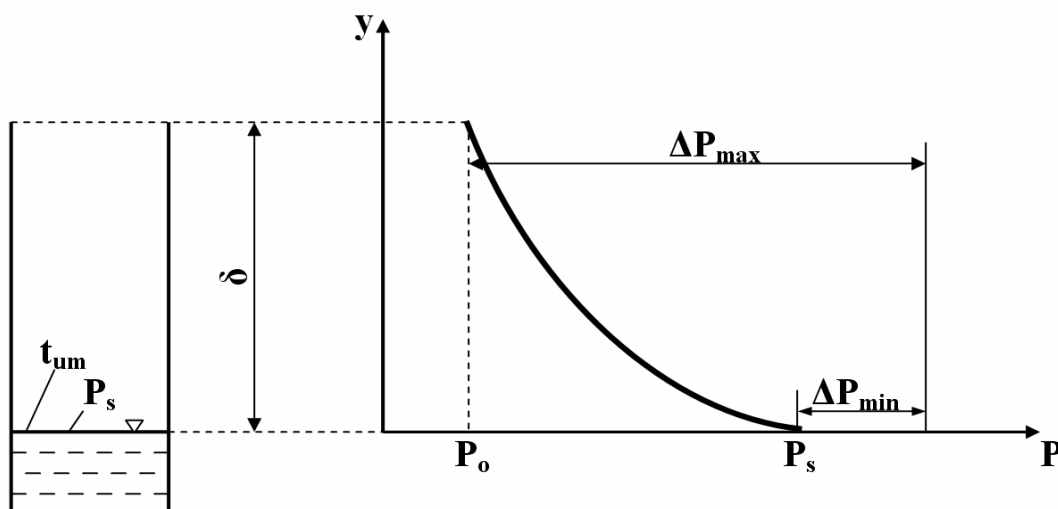
Iar din relația [1.1.3], se obține fluxul unitar de vapori, relația lui Stefan, și reprezintă expresia vitezei de difuzie în cazul evaporării unui lichid cu suprafață liberă:

$$\dot{m}_v = -\frac{D}{R_v T} \times \frac{B}{B-p_v} \times \frac{\partial p_v}{\partial y}, \text{ [kg/m}^2\text{s]} \quad [1.1.7]$$

Pentru a integra relația [1.1.3], se consideră evaporarea la suprafața liberă de apă care se găsește într-o conductă, la adâncimea  $\delta$ . Relația 1.1.7, cunoscută sub denumirea de relația lui Stefan, oferă expresia vitezei de difuzie în cazul evaporării unui lichid cu suprafață liberă. Pentru a integra ecuația 1.1.7, se consideră evaporarea la o suprafață liberă de apă care se găsește într-o conductă, la adâncimea  $\delta$  (figura 1.1.2.).

Presiunea parțială a vaporilor de apă scade în direcția  $y$  și la capătul cilindrului va avea valoarea  $p_0$ , iar la suprafața apei ( $y = 0$ ), valoarea corespunzătoare saturației  $p_s$ . Integrând în raport cu  $y$  între limitele 0 și  $\delta$  se obține:

$$\dot{m}_v = \frac{B}{R_v T} \times \frac{D}{\delta} \ln \frac{B-p_0}{B-p_s}, \text{ [kg/m}^2\text{s]} \quad [1.1.8]$$



**Figura 1.1.2.** - Evaporarea apei dintr-un cilindru deschis [Mihăilă, 1982b]

Pentru o suprafață de evaporare  $S$ , debitul de vapori va fi:

$$\dot{M} = S \frac{B}{R_v T} \times \frac{D}{\delta} \ln \frac{B-p_0}{B-p_s}, \text{ [kg/s]} \quad [1.1.9]$$

Punând în evidență căderea de presiune ca ,, forță de mișcare,, relația [1.1.9] se poate scrie, sub forma:

$$\dot{M} = S \frac{1}{R_v T} \times \frac{D}{\delta} \times \frac{B}{B - p_m} (p_s - p_0), \text{ [kg/s]} \quad [1.1.10]$$

unde:

$$B - p_m = \frac{p_s - p_0}{\ln \frac{B - p_0}{B - p_s}}, \text{ [Pa]} \quad [1.1.11]$$

Dacă presiunile  $p_0$  și  $p_s$  sunt mult mai mici decât presiunea atmosferică  $B$ , sau numai puțin diferite una de cealaltă, atunci relația [1.1.11] devine:

$$B - p_m \cong B - \frac{p_s - p_0}{2}, \text{ [Pa]} \quad [1.1.12]$$

Pentru valori mici ale presiunilor  $p_s$  și  $p_0$ , raportul  $p_s - p_0 / 2$ , se poate neglija, astfel că debitul de vapori va deveni:

$$\dot{M}_v = \frac{S}{R_v T} \times \frac{D}{\delta} (p_s - p_0), \text{ [kg/s]} \quad [1.1.13]$$

Pentru stabilirea relațiilor anterioare, s-a considerat o direcție de difuzie în linie dreaptă, de lungime  $\delta$ . În realitate, la uscarea materialelor capilar poroase nu se întâlnește această situație, ci una mult mai complexă, pori cu diametre și lungimi variabile, astfel că debitul de vapori care difuzează prin astfel de materiale va fi, evident mai mic decât prin aer.

Aceste materiale opun o rezistență la difuzie mult mai mare decât aerul atmosferic, lucru pus în evidență de **factorul de rezistență  $\mu$** , mărime caracteristică adimensională.

Factorul de rezistență la difuzie, arată de câte ori difuzia vaporilor de apă printr-un strat de material este mai mică decât printr-un strat de aer, de aceeași secțiune și grosime, aflat în aceleași condiții de temperatură și presiune. Coeficientul de difuzie al vaporilor de apă printr-un material,  $D_m$ , va fi:

$$D_m = \frac{D}{\mu}, \text{ [m}^2\text{/s]} \quad [1.1.14]$$

iar relația [1.1.10], în cazul difuziei vaporilor de apă prin material se va transforma în:

$$\dot{M} = S \frac{1}{R_v T} \times \frac{D}{\delta \mu} \times \frac{B}{B - p_m} (p_s - p_0), \text{ [kg/s]} \quad [1.1.15]$$

În procesul de uscare, dacă zona de Așadar, procesul de uscare , poate fi exprimat prin relația [1.1.15] și reprezintă difuzia vaporilor de apă în medii poroase.

f) Clasificarea materialelor umede după comportarea lor în procesul de uscare

După comportarea lor în procesul de uscare materialele umede se împart în trei mari grupe:

- 1) materiale ne higroscopice, capilar-poroase;
- 2) materiale higroscopice, capilar-poroase;
- 3) materiale neporoase.

La materialele ne higroscopice capilar-poroase procesul începe cu o viteză de uscare constantă  $m_I$ , cantitatea de lichid evaporată fiind practic egală cu cantitatea de apă transportată de forțele capilare prin material. Viteza de uscare rămâne constantă până se atinge punctul critic, când umiditatea la suprafața materialului devine egală cu zero. După prima fază a uscării echilibrul hidrodinamic se modifică, suprafața de evaporare pătrunde în interiorul materialului și începe a doua fază a uscării. Viteza de uscare în această fază  $m_{II}$  scade până la valoarea finală  $m_a$ . Teoretic, aceste materiale se pot usca până la un conținut nul de umiditate și sunt caracterizate; numai prin aceste prime două faze ale uscării.

Materialele higroscopice capilar-poroase, în procesul de uscare, se comportă aproape ca și cele ne higroscopice, însă nu pot fi uscate decât până la *umiditatea de echilibru*  $U_e$ . Primul punct critic este atins când la suprafața corpului conținutului de umiditate este egal cu umiditatea higroscopică maximă. Dacă în centrul materialului este atinsă umiditatea maximă se obține al doilea punct critic și viteza de uscare scade către zero. A treia fază a uscării constituie un proces de egalizare a umidității în material și în majoritatea cazurilor poate fi neglijată. [Banu, 2004], [Mihăilă, 1982b]

Materialele neporoase se deosebesc de celelalte materiale prin aceea că nu au pori și deci în interiorul lor nu este posibilă o mișcare capilară a apei sau o difuziune a vaporilor. Umiditatea este transportată prin difuzia lichidului, pe baza diferențelor de concentrații, iar evaporarea umidității se produce numai la suprafața materialului.

Viteza de uscare scade de la începutul procesului până la valoarea zero, la suprafața materialului instalându-se umiditatea de echilibru.

g) Contractia materialelor umede în procesul de uscare

Conținutul de umiditate al unui corp determină proprietățile fizico-mecanice ale acestuia. Astfel, odată cu mărirea conținutului de umiditate, densitatea, conductivitatea termică și electrică, stabilitatea chimică și etanșeitatea scad.

De o importanță deosebită, în procesul de uscare, este deformarea materialului, proces ce influențează negativ calitatea produsului finit și poate să ducă la rebuturi tehnologice.

În general dimensiunile geometrice ale corpurilor se micșorează odată cu reducerea umidității (fenomenul de contracție) și se măresc la creșterea umidității (fenomenul de umflare). Multe materiale își micșorează dimensiunile în tot timpul procesului de uscare. Din această categorie fac parte cerealele, aluatul, pielea, pâinea etc.

O altă categorie de materiale nu se contractă decât în prima fază a uscării (faza de uscare cu viteză constantă), procesul de contracție încetând atunci când se atinge o umiditate apropiată de prima valoare critică. Din această categorie fac parte unele materiale capilar poroase.

Alte materiale se contractă numai în faza a doua a uscării (faza de uscare cu viteză descrescătoare).

Majoritatea rezultatelor experimentale obținute pentru diferite materiale umede supuse unui regim moderat de uscare, astfel încât gradientul de umiditate în interiorul materialului să fie neglijabil, confirmă o relație liniară între reducerea lungimii sau volumului corpului și scăderea umidității. [Banu, 2004]

Dacă valoarea scăderii volumului materialului este identică cu valoarea volumului fluidului eliberat în procesul de uscare contracția este ideală. Dacă nu există această egalitate între cele două volume, înseamnă că în timpul procesului de uscare se formează noi pori sau se modifică cei existenți și contracția nu are aceeași valoare ca și în cazul ideal. Contracția liberă apare atunci când materialul se contractă uniform în toate direcțiile, adică în timpul uscării gradientul de umiditate este nul. În realitate există un gradient de umiditate în timpul procesului de uscare care determină o deformare neuniformă a materialului.

Dacă gradientul de umiditate în interiorul materialului supus uscării este mic (uscarea corpurilor subțiri sau uscarea în regim moderat) atunci, după cum arată rezultatele experimentale coeficientul de contracție lineară nu depinde, aproape de loc, de regimul de uscare.

Procesul de fisurare, deformare și crăpare al materialelor umede în timpul uscării constituie factorul principal care împiedică uscarea rapidă a acestora. La foarte multe materiale fenomenul de fisurare apare în prima fază a uscării, când umiditatea inițială este mare. [Banu, 2004]

Deoarece viteza de uscare limită nu poate fi stabilită pe cale matematică, determinarea ei se face pe cale experimentală, în condiții controlate de uscare. Ca viteză de uscare admisibilă este considerată viteza maximă la care nu apar deformări, fisurări, orificii, vizibile cu ochiul liber.

Procesul de fisurare depinde și de umiditatea inițială a materialului precum și de viteza aerului. De aceea, pentru fiecare material în parte, este necesar a se stabili, pe cale experimentală curbele tehnologice de uscare, care furnizează datele necesare conducerii științifice a procesului, în vederea obținerii unui produs de bună calitate, într-un timp scurt și cu un consum redus de energie.

## 1.2. Oportunitatea cercetării uscării prin congelare (liofilizării) a alimentelor

Prin *uscarea prin congelare* (cunoscută și sub denumiri, cum ar fi: **liofilizare**, uscarea prin sublimare, criodesicare etc.) se înțelege procedeul de uscarea rapidă a produselor alimentare în prealabil congelate, prin sublimarea gheții, sub vid înaintat, urmată de uscarea secundară pentru îndepărtarea apei necongelate. [Banu, 2009]

*Uscarea prin congelare*, este un proces de uscarea caracterizat prin eficiența, ingeniozitatea și noutatea sa. Procesul constă din congelarea produsului, după care, prin sublimare se extrage umiditatea din acesta.

**În lucrare se va utiliza, în continuare termenul de LIOFILIZARE, fiind considerat mai reprezentativ și mai cunoscut în literatura de specialitate.**

*Liofilizarea* este o tehnologie neconvențională din ce în ce mai studiată, datorită performanțelor atinse în prezent de știință și tehnică, performanțe care pot reduce considerabil prețurile de cost, aspect decisiv în aplicarea acesteia. Produsele astfel obținute nu sunt atât de ieftine, dar calitățile nutritive sunt excelente. În unele situații nu există altă soluție pentru conservarea unor alimente decât prin congelare, cum ar fi cazuri din industria farmaceutică sau nevoi ale proiectelor NASA.

Liofilizarea are multe avantaje în comparație cu alte tehnici de uscarea și conservare.

Liofilizarea prezintă următoarele **avantaje**:

- *păstrarea proprietăților senzoriale*: produsele liofilizate își păstrează bine ansamblul proprietăților senzoriale (textură, gust, miros). Produsul liofilizat își păstrează forma inițială, nu face spumă, nu se contractă, nu se produc concentrații locale ale anumitor fracțiuni solubile;
- *păstrarea valorii nutritive*: vitaminele, acizii grași polinesaturați, proteinele, (inclusiv protein-enzimele), substanțele de aromă sunt conservate în starea lor originală. Ca urmare produsele biologice își mențin proprietățile biochimice, fiziologice și terapeutice; [Anghel, 2003b], [Banu, 2008], [\*\*\*, www c], [\*\*\*, www h],
- *stabilitatea*: produsele liofilizate ambalate în ambalaje etanșe, pot fi păstrate pentru o perioadă îndelungată, fără precauții speciale. Produsele liofilizate și ambalate corespunzător pot suporta temperaturi caracteristice climatului tropical, variații termice importante caracteristice climatului temperat. Transportul și depozitarea produselor liofilizate nu ridică probleme;
- *diminuarea greutății și volumului*: deoarece apa este eliminată aproape total, greutatea produselor liofilizate este  $1/4 \div 1/10$  din greutatea inițială. În cazul produselor pulbere, reducerea în greutate este însoțită de o reducere echivalentă a volumului, ceea ce înseamnă că transportul și depozitarea sunt mai ușoare și mai puțin costisitoare;

- *reconstituire ușoară*: datorită porozității fine, produsele liofilizate se rehidratează ușor, pregătirea pentru consum a unui produs liofilizat fiind foarte simplă. Dacă înainte de congelare produsul a fost fiert, fript sau prăjit, se poate consuma imediat după rehidratarea în apă caldă.

**Dezavantajele** liofilizării, (până în prezent), sunt următoarele:

- produs foarte higroscopic (datorită porozității, solubilității ușoare și uscării complete);
- instalații scumpe care lucrează cu randament scăzut;
- tehnica de lucru este relativ complicată;
- personalul de deservire trebuie să aibă o calificare înaltă. [Banu, 2008]

**Aplicații ale liofilizării:** [Anghel, 2003f], [Banu, 2008], [\*\*\*, www c], [\*\*\*, www h]

- *industria alimentară* – Cea mai mare piață pentru produsele liofilizate, este industria alimentară. Produsele alimentare liofilizate sunt consumate de către excursioniști, vânători, astronauți, militari, precum și/sau pot fi utilizate în industria alimentară pentru obținerea unor supe deshidratate și meniuri pentru consumatori în supermarketuri. Cafeaua liofilizată reprezintă produsul cu cea mai mare cerere pe piață. Totuși, comparativ cu cantitatea de alimente care este anual conservată, alimentele liofilizate reprezintă mai puțin de unu la sută din totalul alimentelor conservate;
- *industria farmaceutică* – Industria farmaceutică a fost revoluționată prin procesul de liofilizare. Anumite medicamente care, fabricate prin procedee tradiționale au un termen de valabilitate foarte scurt, obținute acum prin liofilizare, acestea au un termen mult extins de valabilitate, pot fi transportate și depozitate în locuri mai puțin pretențioase. Deși prin a doua variantă medicamentele sunt obținute cu costuri mai mari, acestea sunt mai eficiente pentru sănătate, valoare de utilizare, salvându-se astfel multe vieți;
- *medicină* – Se aplică asupra microorganismelor, mai ales pentru reacții de fermentare. Microorganismele liofilizate sunt reconstituite și utilizate în reacții de bioconversie. De asemenea, microorganisme liofilizate sunt stocate pentru cercetare. După decenii, tulpinile pot fi reînviată. Deși conservarea sângelui este extrem de dificilă din cauza naturii foarte delicate a celulelor sanguine, părți din sânge, precum și sânge amestecat cu glicerină, au fost liofilizate cu succes, reușindu-se astfel condiții de păstrare mult mai corespunzătoare și pentru un timp mult mai îndelungat, făcându-se economii la depozitarea acestuia, atât prin modalitatea de păstrare cât și de spațiu. În mediile de înaltă presiune, temperaturi scăzute se pot produce, uneori, mumii naturale printr-un proces de liofilizare;

- *industria chimică* – în sinteză chimică, produsele sunt adesea liofilizate pentru a le face mai stabile, sau să se dizolve în apă mai ușor pentru utilizarea ulterioară. În bioseparație, liofilizarea poate fi utilizată, de asemenea, ca o procedură de purificare pentru ultima fază, deoarece se pot elimina în mod eficient solvenții. În plus, este capabilă de concentrare a substanțelor cu greutate moleculară mică, care sunt prea mici pentru a fi îndepărtate printr-o membrană de filtrare;
- *industria ceramică* – în procesele fabricării ceramicii, uneori, utilizarea procesului de liofilizare poate crea o pulbere formată dintr-o ceață de suspensie pulverizată. Liofilizarea crează particule mult mai moi, cu o compoziție chimică mult mai omogenă decât uscarea tradițională prin pulverizare la cald;
- *horticultură* - Procesul de liofilizare a florilor este un procedeu de conservare tot mai des folosit la flori. Acest proces permite conservarea florilor, de a păstra forma lor originală, în timp și a culorilor acestora. Fiecare floare este liofilizată separat, pentru a asigura un aspect estetic frumos. Florile individuale sunt etichetate și plasate în instalație cu atenție, pentru a evita orice lovituri. Tulpinile sunt eliminate pentru a permite florii să stea în picioare. După terminarea procesului de liofilizare, florile liofilizate sunt delicat scoase din instalație pentru a nu se deteriora. Fiecare floare este apoi stropită cu o soluție specială care permite florilor să fie moi și maleabile,
- *taxidermie* – Taxidermie este un termen general prin care se pot descrie multe metode de a se reproduce imaginea unei vieți asemănătoare, reprezentarea tridimensională a unui animal pentru afișarea permanentă. Cuvântul "taxidermie" este derivat din două cuvinte grecești; *taxiuri*; (sensul de circulație) și *derma*, (sensul de piele). Prin urmare, înseamnă taxidermie o circulație a pielii. Practica modernă de taxidermie încorporează multe meșteșuguri, cum ar fi tâmplărie, prelucrarea lemnului, tăbăcirea, laminare și turnare; dar necesită, de asemenea talentul artistic, inclusiv arta de a sculpta, pictură și desen. Unii au început să folosească taxidermia folosind liofilizarea pentru a păstra animale, cum ar fi animale de companie.

Se poate afirma că liofilizarea predomină față de uscarea prin convecție obținându-se calități mult superioare. Spre exemplu, în cazul cafelei liofilizate, care are o calitate mult mai bună decât cea uscată prin metoda convectivă. Unele firme amestecă în cafeaua uscată și cafea liofilizată pentru ridicarea calității acesteia.

Oportunitatea liofilizării a produselor alimentare derivă din avantajele enumerate, existând chiar situații de exclusivitate tehnologică. Astfel, se face necesară o abordare complexă a studiilor asupra acestei tehnologii, în general prin prisma principiilor ingineriei a sistemelor de uscare, în special pentru cazul liofilizării alimentelor. [Anghel, 2003b], [Banu, 2008]



Calitatea produselor alimentare a devenit o preocupare majoră a cercetărilor în domeniu încă din decada anterioară.

### 1.3. Obiectivele tezei de doctorat

Oportunitatea subiectului tezei de doctorat derivă din importanța folosirii tehnologiei de liofilizare a alimentelor, bazată pe avantajele oferite, în multe cazuri chiar exclusivitatea folosirii acesteia pentru obținerea stării uscate a unor alimente, pentru păstrare îndelungată, pentru alimentație umană asigurată în condiții speciale sau utilizarea acestora în alte compoziții alimentare.

Obiectivul general al tezei de doctorat, enunțat sintetic chiar în titlu, este de a optimiza sistemul de liofilizare a alimentelor, în principal prin găsirea unor principii de compatibilizare între alimentele supuse liofilizării și materialele metalice cu care vin în contact pe durata proceselor, fără cauzarea unor efecte nefavorabile și ireversibile atât materialului alimentar cât și materialelor metalice.

Optimizarea sistemelor de liofilizare a alimentelor presupune parcurgerea unui ansamblu de lucrări de cercetare operațională cu scopul găsirii celei mai bune soluții pentru stabilirea celor mai potrivite materiale metalice pentru confecționarea tăvilor suport care vin în contact cu alimentele, din componența structurii constructiv-funcționale a instalațiilor industriale.

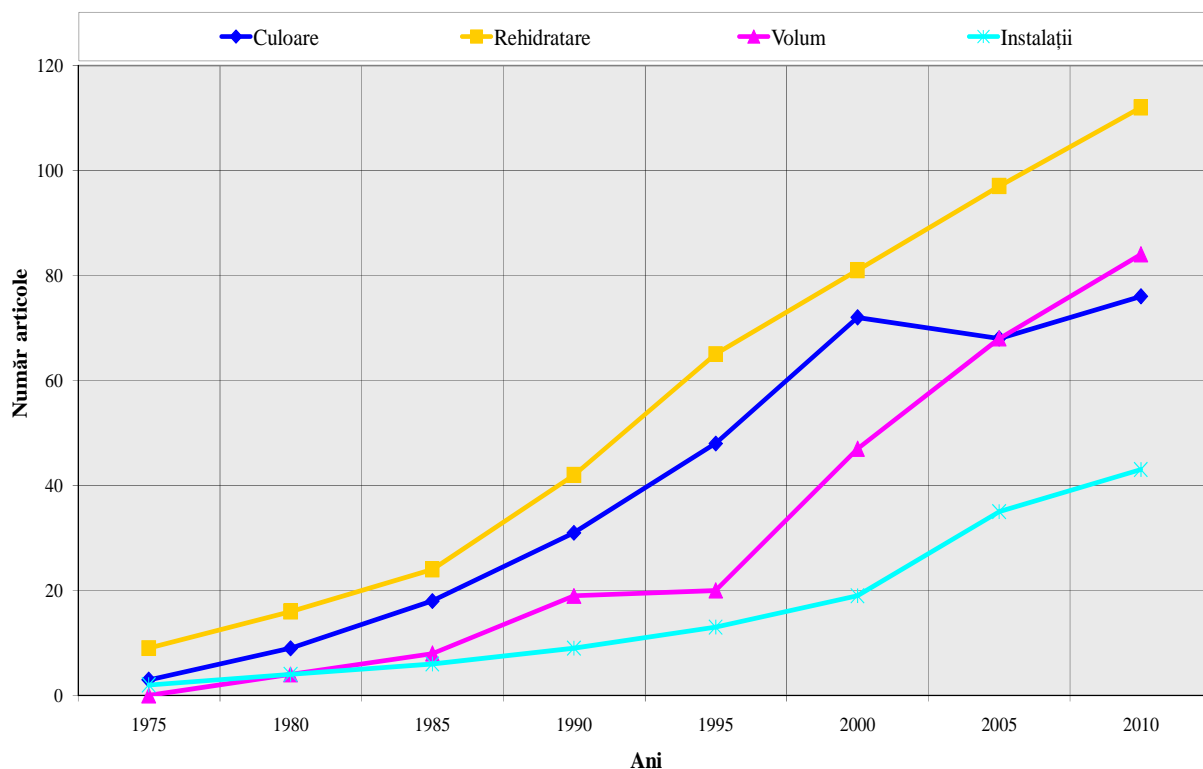
Pentru atingerea obiectivului principal s-a întreprins un program vast de cercetare, cu componentele:

- bibliografice;
- experimentale;
- operaționale.

*Cercetarea bibliografică* a cuprins parcurgerea mai multor titluri de cărți, dar în special, articole științifice apărute în diferite reviste de specialitate, cu grad mare de impact.

**Tabelul 1.3.1.** – Evoluția numărului de articole științifice, care analizează parametrii de calitate ai procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani

Ani \ Parametrii	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2010
<b>Culoare</b>	3	9	18	31	48	72	68	76
<b>Rehidratare</b>	9	16	24	42	65	81	97	112
<b>Volum</b>	0	4	8	19	20	47	68	84
<b>Instalații</b>	2	4	6	9	13	19	35	43



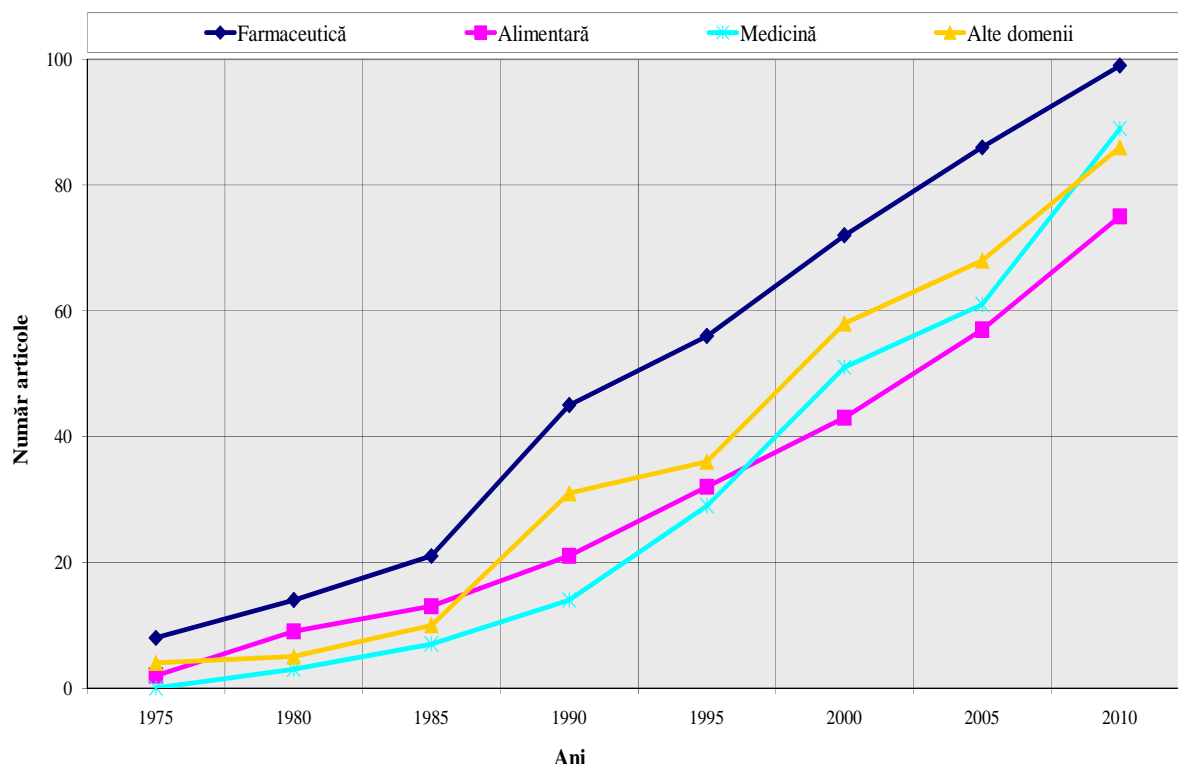
**Figura 1.3.1.** – Evoluția numărului de articole științifice, care analizează parametrii de calitate ai procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani

Din analiza tabelului 1.3.1. și a figurii 1.3.1., în care este reprezentată evoluția numărului de articole științifice, care analizează parametrii de calitate ai procesului de liofilizare din ultimii 35 de ani, rezultă că acest domeniu este în continuă creștere, interesul cercetării fiind orientat către finalitatea consumului de alimente liofilizate, după rehidratarea acestuia.

**Tabelul 1.3.2.** – Evoluția numărului de articole științifice, care analizează domeniul de aplicație a procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani

Parametrii \ Ani	Ani							
	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005	2010
<b>Farmaceutică</b>	8	14	21	45	56	72	86	99
<b>Alimentară</b>	2	9	13	21	32	43	57	75
<b>Medicină</b>	0	3	7	14	29	51	61	89
<b>Alte domenii</b>	4	5	10	31	36	58	68	86

Din analiza tabelului (tabelul 1.3.2.) și a figurii (figura 1.3.2.) în care este reprezentată evoluția numărului de articole științifice, care analizează domeniul de aplicație a procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani, rezultă că acest domeniu alimentar este mai puțin cercetat, dar interesul pentru procedeul de conservare prin liofilizare este în continuă creștere.



**Figura 1.3.2.** – Evoluția numărului de articole științifice, care analizează domeniul de aplicație a procesului de liofilizare în ultimii 35 de ani

De aceea, prezenta teză s-a orientat către aspecte mai puțin cercetate, dar care să aducă un plus de încredere în această tehnologie, cu o perspectivă de compensare a costurilor ridicate printr-o calitate superioară a alimentelor liofilizate, chiar imposibil de atins prin alte procedee.

*Cercetarea experimentală* a presupus realizarea unui program de experimente, având trei părți:

- experimente realizate pentru studiul comportamentului materialelor metalice aflate în contact cu alimentele pe perioada procesului de liofilizare;
- cercetarea experimentală a comportamentului alimentelor pe perioada procesului de liofilizare;
- cercetare experimentală a efectelor tehnologiei de liofilizare asupra mediului.

*Cercetarea operațională* s-a derulat în vederea pregătirii, bazată pe o justificare științifică, a deciziei de alegere a materialului metalic potrivit pentru alimentul supus liofilizării. În acest context s-au folosit raționamente logice, calcule pentru determinarea valorilor unor parametrii care să maximizeze valoarea unei funcții stabilite pentru caracterizarea procesului. Pentru o mai mare profunzime a cercetării operaționale s-a căutat modelarea procesului de liofilizare, esențial pentru tehnologia de liofilizare, folosindu-se interdisciplinaritatea ca modalitate de studiu

complex, justificările cu ajutorul matematicii și a tehnicii de calcul, și pe baza a unor considerente economico-matematice flexibile care să contribuie la fundamentarea mai bună a deciziilor manageriale în condiții de eficiență pentru producător. S-au folosit anumite modele de culegere și prelucrare a datelor folosite într-o modelare matematică, metode exacte care permit obținerea, în cadrul studiului a unei probleme de decizie economică, a unei soluții care să îndeplinească, fără nici o eroare, restricțiile impuse și/sau condițiile de optim, cerute prin criteriile de eficiență.

Optimizarea realizată creează premisele unui pachet de concluzii și recomandări care să asigure o îmbunătățire a condițiilor de liofilizare a alimentelor, cu o eficientizare a tehnologiei și o calitate superioară a produsului alimentar uscat prin acest procedeu.

În etapele parcurse pentru optimizarea implicită a sistemului tehnic de liofilizare a alimentelor s-au aplicat și alte valențe ale acțiunilor ce vizează în general optimizarea, urmărindu-se, pentru acest caz, contribuția la aducerea instalațiilor de liofilizare a alimentelor la un randament optim, cu respectarea parcurșului de aplicare a tehnologiei în condițiile unor exigențe sporite referitoare la eficiența aplicării metodei și la obținerea unei calități superioare a alimentelor uscate.

În cadrul cercetării s-a folosit și experimentul liofilizării unor alimente aflate în contact cu mai multe materiale metalice, iar, după o analiză a datelor experimentale, s-a realizat tot o optimizare prin alegerea și propunerea materialului metalic cel mai bun (optim) dintre toate materialele încercate.

## **Capitolul 2**

### **STADIUL ACTUAL AL LIOFILIZĂRII ALIMENTELOR**

#### **2.1. Principii teoretice**

Liofilizarea, denumită și criodesicare, (desicare – eliminarea apei dintr-un corp, uscare) este un procedeu de conservare prin uscare, constând în eliminarea apei dintr-un produs congelat în prealabil, prin sublimare sub vid (apa din produs trece din stare solidă, direct în stare de vapori). Ciclul de liofilizare se derulează în două faze:

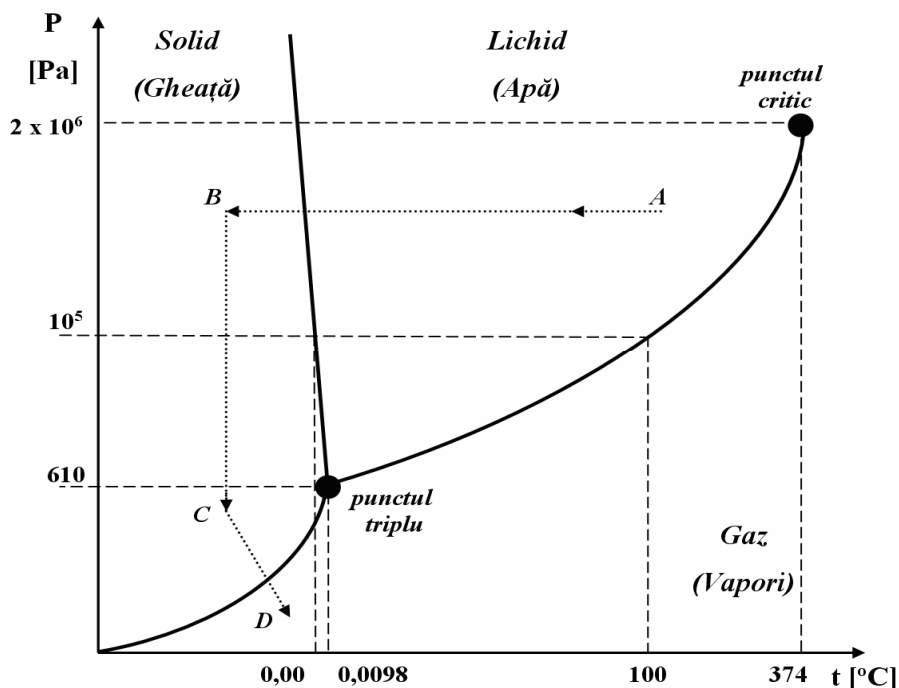
- faza de sublimare propriu-zisă, denumită și "desicare primară", în care se elimină aproximativ 90% din apa conținută în produs și în urma căreia produsul ajunge la o umiditate de ordinul a 10÷15%;
- faza de "desorbție" sau "desicare secundară" care, la rândul ei elimină în jur de 10% din apa rămasă, ceea ce duce în final produsul într-o stare uscată cu o umiditate de mai puțin de 2%. Această fază constă într-o evaporare sub vid la o temperatură de 20÷60 °C.

Așa cum se observă în figura 2.1.1., o principală caracteristică a ciclului procesului de liofilizare este *punctul triplu al apei*, care se situează pe diagrama de variație a presiunii vaporilor de saturație a apei în funcție de temperatură, la presiunea de 610 Pa și la o temperatură de 0,01 °C. Sublimarea nu poate avea loc decât la o temperatură inferioară valorii de 0 °C și la o presiune inferioară valorii de 610 Pa (4,58 torr). Rezultă, deci, că o instalație de liofilizare trebuie să conțină obligatoriu o cameră de liofilizare etanșă și o pompă de vid.

Sublimarea este o transformare de stare endotermică ce consumă în jur de 2800 kJ/kg de gheață sublimată. În legătură cu acest aspect, o instalație de liofilizare necesită o sursă de căldură.

Pentru presiunile folosite la liofilizare, vaporii de apă ocupă un volum enorm: de exemplu, la -25 °C, volumul specific al vaporilor este în jurul valorii de 2000 m<sup>3</sup>/kg. Pompele de vid nu pot absorbi astfel de volume și este indispensabilă evacuarea vaporilor de apă printr-un proces de jivrare (formarea unui strat de gheață pe o sursă rece).

Liofilizarea conferă produselor alimentare proprietăți superioare comparativ cu alte procedee de uscare, printr-o mai bună conservare a proprietăților produsului și printr-o capacitate mare de rehidratare. Înșușirile calitative ale produselor nu sunt afectate, astfel forma, volumul și structura acestora rămân practic neschimbate. De exemplu, în comparație cu congelarea, produsele supuse procesului de liofilizare nu necesită temperaturi scăzute pentru depozitare și transport. Nu toate produsele alimentare se pretează uscării prin acest procedeu. Un produs pentru a putea fi supus liofilizării, se recomandă să fie curat, de calitate superioară, să aibă un conținut ridicat în substanță uscată, un conținut de grăsimi redus și un conținut cât mai redus de apă legată. [Tofan, 2002]



**Figura 2.1.1.** - Ciclul procesului de liofilizare [Anghel, 2003f], [Tofan, 2002]  
**AB** – congelare; **BC** – realizarea vidului; **CD** - sublimarea

La prelucrarea produselor alimentare supuse procesului de liofilizare se impun două cerințe tehnologice:

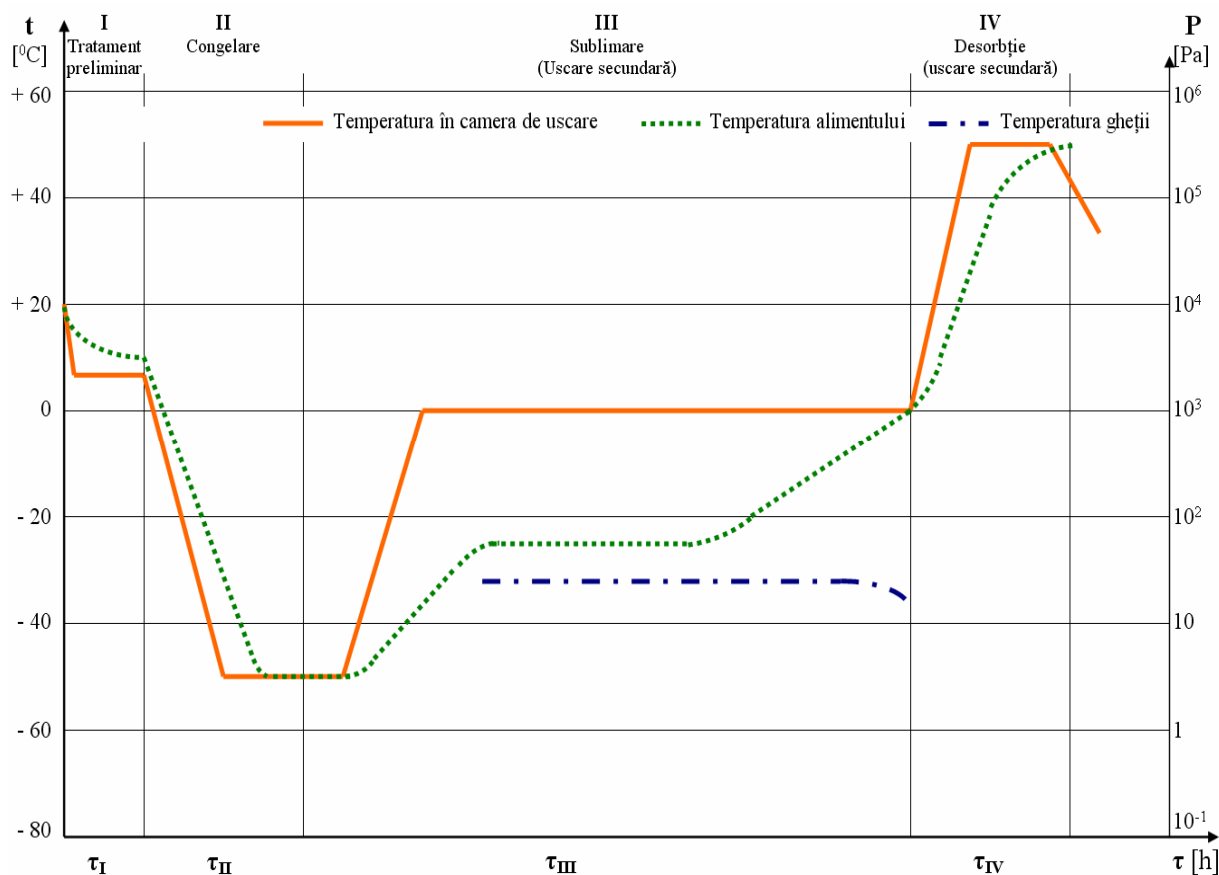
- asigurarea unui raport suprafață/volum cât mai mare, pentru a ușura sublimarea;
- modul de așezare a produselor alimentare în instalație, cât mai uniform posibil.

În legătură cu prima cerință, întrucât din punct de vedere economic, sunt de preferat duratele mici ale procesului de liofilizare, în produsele cu suprafață mare și grosime mică, acest front va avansa mai repede către centrul produsului în comparație cu produsele masive, iar durata liofilizării va fi mai mică. În cazul unor produse masive, vaporii de apă vor reuși din ce în ce mai greu să părăsească produsul pe măsura înaintării frontului de sublimare către centrul produsului și, în consecință, durata procesului va fi mai mare.

A doua cerință tehnologică are în vedere faptul că repartiția produsului în spațiul de uscare (eventual în tăvi), trebuie făcută uniform, din punct de vedere al compoziției, al greutateii și grosimii produselor alimentare.

Liofilizarea este o operație esențial ciclică, compusă din patru faze (figura 2.1.2.):

- pre-tratamentul produsului;
- congelarea;
- sublimarea (uscarea primară);
- desorbția (uscarea secundară).



**Figura 2.1.2.** - Variația temperaturii produsului pe parcursul etapelor de liofilizare, [\*\*\*, www c]

### 2.1.1. Pre-tratamentul produsului

Pre-tratamentul produselor alimentare supuse liofilizării urmărește îmbunătățirea calității acestora și poate fi:

- de natură mecanică și hidromecanică (sortare, curățire, măcinare, tăiere, omogenizare, calibrare, porționare, tranșare, dezosare etc.);
- de natură fizică (crio-concentrare, inactivarea enzimelor, tratamente anti-oxidante etc.);
- de natură chimică (adaosul de aditivi de protecție, amelioratori de gust și aromă etc.).

În măsura în care liofilizarea este o operație foarte costisitoare, este important să se reducă durata procesului de liofilizare. Pentru un produs lichid se are în vedere ca în timpul liofilizării să fie necesară eliminarea unei mici cantități de apă, ceea ce presupune o crio-concentrare prealabilă. [Tofan, 2002]

Un extract de cafea sau un suc de fructe pot suferi un astfel de tratament, deci o crio-concentrare.

În toate cazurile, tehnica de crio-concentrare aleasă trebuie dirijată astfel încât produsul ajuns la liofilizator să aibă o calitate corespunzătoare.

În cazul produselor solide, durata de liofilizare se poate reduce prin divizarea produsului (tăiere, porționare, tranșare etc.), astfel încât suprafața de transfer să crească.

### 2.1.2. Congelarea produsului

Congelarea este practic cea mai importantă fază a procesului de liofilizare, de care depinde în mare măsură calitatea finală a produsului și prețul acestuia.

Indiferent de metoda de congelare utilizată (în interior – în aceeași incintă; într-un congelator extern), se recomandă respectarea următoarelor condiții:

- o viteză cât mai mare de congelare (dacă este posibil, se preferă congelarea în curent de aer în strat fluidizat);
- temperatura finală de congelare este de preferat să fie cât mai coborâtă;
- produsul congelat să aibă o suprafață mare de transfer de căldură și masă.

Temperatura finală de congelare a produsului este condiționată de cerința impusă operației de liofilizare, ca aproximativ 95% din apa conținută în produs să se solidifice. Procesul de congelare este însoțit de o serie de fenomene complexe, cu consecințe mai mari sau mai mici asupra produselor congelate și care depind de natura produsului și de metoda de congelare adoptată. Pe acest considerent, alegerea metodei optime de congelare pentru un produs alimentar dat are o influență foarte mare asupra însușirilor calitative ale produsului liofilizat. [Tofan, 2002]

Structura specifică a constituenților și fazelor dintr-un produs și care definesc proprietățile organoleptice, nutritive, fizice și chimice este influențată în foarte mare măsură de procesul de congelare. Efectele negative ale congelării asupra acestor proprietăți trebuie să fie reduse la minimum. Acestea pot fi efecte de natură mecanică, chimică și biochimică.

**Efectele mecanice** de ruptură a elementelor de structură sunt datorate creșterii volumului apei prin solidificare (la solidificare, volumului apei crește cu aproximativ 9%).

Rupturile elementelor de structură pot fi: spargerea celulelor, forfecarea sau perforarea pereților celulari și pierderea sucului celular etc. În cazul congelării produselor alimentare vii, ruperea organitelor celulare datorită cristalelor de gheață poate cauza moartea acestora. Efectele mecanice amintite pot fi datorate nu numai procesului de congelare, ci și celui de recristalizare a gheții în cursul operațiilor ulterioare congelării. Astfel, un ciclu cuprinzând: o congelare rapidă urmată de o decongelare și mai apoi de o re-congelare poate avea efecte mai pronunțat negative asupra calității produsului decât o congelare lentă.

**Efectele chimice și biochimice** au la bază, pe de o parte, solidificarea apei care poate produce un șoc osmotic și, pe de altă parte,



pot fi consecințele efectelor mecanice în urma cărora se eliberează constituenți celulari capabili să reacționeze cu anumite substanțe din compoziția produsului și în special cu enzimele. În urma contactului cu constituenții celulari și cu enzimele pot apărea modificări de culoare, de gust și de miros care pot conduce la apariția unor culori, gusturi sau mirosuri chiar străine produsului inițial.

La congelarea unui produs alimentar, solidificarea apei modifică valorile *pH*-ului, ale potențialului *redox*, precipitarea unor electroliți și diminuarea efectului tampon al unor electroliți. Aceste modificări pot duce la destabilizarea stării coloidale inițiate, la coagularea, precipitarea și denaturarea proteinelor, la destabilizarea complexelor proteină-proteină, proteină-lipidă etc.

Efectele chimice și biochimice ale congelării se pot manifesta pe parcursul tratamentelor de liofilizare sau în cursul operației de rehidratare a produsului liofilizat înaintea utilizării.

În concluzie, pentru a diminua aceste efecte nedorite ale congelării se recomandă o congelare cât mai rapidă care să conducă la formarea de cristale de gheață de dimensiuni mici și uniform repartizate în structura produsului. După rehidratare, un produs bine liofilizat, care a fost congelat rapid, are în general proprietăți foarte apropiate cu cele ale produsului inițial. Temperatura finală a procesului de congelare în vederea liofilizării se recomandă să varieze între  $-40$  și  $-60$  °C, (figura 2.1.2.).

### 2.1.3. Realizarea vidului

Realizarea vidului nu este riguros obligatorie; procesul de liofilizare se poate realiza și la o presiune atmosferică în curent de aer sau azot rece, cu condiția ca presiunea parțială a apei în gaz să fie mai mică decât presiunea vaporilor gheții. În acest caz, liofilizarea nu este asimilabilă unui proces de uscare prin fierbere, ci unui procedeu de uscare prin antrenare.

Vidul reduce riscul topirii gheții și accelerează uscarea, dacă mecanismul se bazează pe difuzia vaporilor prin masa produsului.

Dacă mecanismul se bazează pe transferul termic intern, cum se întâmplă adesea în practică, cel puțin în faza inițială a procesului de liofilizare, este interesant să se lucreze cu temperaturi de sublimare coborâte și, deci, la presiuni de ordinul a  $40 \div 133$  Pa, și chiar mai mici.

Vidul este asigurat la început de o primă pompă de vid cu debit ridicat, dar care asigură un vid limitat. O a doua pompă de vid cu debit limitat permite atingerea unei presiuni foarte coborâte. Durata totală de menținere sub vid este de  $10 \div 15$  min.

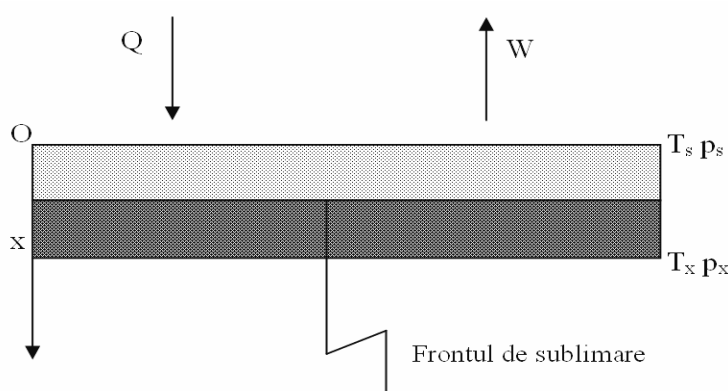
### 2.1.4. Sublimarea (uscarea primară)

Produsele congelate sunt introduse sub vid, unde se creează condiții de realizare a unui intens transfer de masă între produs și aerul aflat la presiune scăzută.

În această fază se elimină prin sublimare cea mai mare parte din apa aflată în produs (apa liberă și apa de constituție). Sublimarea fiind un proces endoterm, necesită pentru derulare, pe lângă vid, și o cantitate de căldură. Viteza de sublimare este în ultima instanță definită de acești factori.

**Viteza de sublimare.** În figura 2.1.3 este prezentat schematizat procesul de sublimare ce se derulează pe o singură direcție într-o placă.

În timpul procesului de sublimare stratul uscat progresează în detrimentul straturilor încă congelate. Limita dintre aceste două straturi este definită de *frontul de sublimare* indicat în figura 2.1.3. pe direcția  $x$ . O sursă de căldură întreține sublimarea care este, așa cum s-a arătat mai înainte, un proces endoterm. În acest caz, ca în toate procedeele de eliminare a apei pe cale termică, va avea loc un transfer complex de căldură și masă.



**Figura 2.1.3.** - Schema transferului de căldură și masă în timpul sublimării  
[Tofan, 2002]

În ceea ce privește liofilizarea, transferurile limitative sunt întotdeauna cele interne.

Transferul termic intern, prin difuziune, este definit matematic cu relația:

$$Q = \frac{\lambda F}{x} (T_s - T_x), [J] \quad [2.1.1]$$

în care:  $Q$  – este cantitatea de căldură absorbită de produs;

$\lambda$  – conductivitatea termică a produsului;

$F$  – suprafața produsului;

$x$  – poziția frontului de sublimare;

$T_s$  – temperatura la suprafața produsului;

$T_x$  – temperatura produsului la nivelul frontului de sublimare.

Dacă regimul de sublimare este staționar, la viteza de sublimare constantă, debitul de apă evaporată  $w$  este:

$$w = \frac{Q}{l_s} \quad [2.1.2]$$

unde:  $w$  – este cantitatea de apă evaporată;  
 $l_s$  – căldura latentă de sublimare.

Se consideră faptul că cele două proprietăți, conductivitatea termică și permeabilitatea, variază în sens invers: dacă avem de a face cu un produs compact (o pastă), acesta va avea o conductivitate termică ridicată, dar prin acest produs difuzia vaporilor va fi dificilă. Dimpotrivă, în cazul produselor poroase sau granulare, permeabilitatea la difuzia vaporilor va fi excelentă, dar va avea o conductivitate termică foarte mică.

În cazul primului produs, se poate vorbi de un *gradient* mic de temperatură, dar un gradient ridicat de presiune care se va repercuta asupra valorii lui  $p_x$ , întrucât  $p_s$ , este constant și depinde de vidul realizat de pompă. Există riscul de topire a gheții și de vaporizare la nivelul frontului de sublimare.

În această situație, singura manieră de a limita gradientul de presiune este utilizarea produselor cu grosimi cât mai mici.

În cazul produselor permeabile, dar cu conductivitate termică mică, stratul uscat va juca rolul de ecran termic, gradientul de temperatură va fi ridicat, determinând pericolul apariției unor arsuri ale produselor la suprafață. Pentru limitarea și/sau eliminarea acestui risc se recomandă reglarea temperaturii furnizată de sursa de căldură în raport cu valoarea temperaturii măsurate la suprafața produsului.

**Influența grosimii stratului de produs asupra vitezei de sublimare.** Dacă se consideră ca transfer limitant transferul de căldură efectuat în regim staționar, se poate scrie:

$$Q = w l_s = \frac{\lambda F}{x} (T_s - T_x) = \frac{\lambda F}{x} \Delta T, \text{ [J]} \quad [2.1.3]$$

Prin definiție:

$$w = \frac{dw}{d\tau} \quad \text{și} \quad \frac{dw}{d\tau} l_s = \frac{\lambda F}{x} \Delta T \quad [2.1.4]$$

Cantitatea de apă eliminată de stratul de produs sublimat este:

$$w = \rho(u_0 - u) \cdot F \cdot x, \text{ [kg/s]} \quad [2.1.5]$$

unde:  $\rho$  - densitatea produsului, [kg/m<sup>3</sup>];  
 $u_0$  - umiditatea inițială, [l];  
 $u$  - umiditatea finală a produsului, [l].

Admițând implicit că densitatea produsului liofilizat este aceeași cu a produsului umed, (evident că se introduce o ipoteză simplificatoare, care face calculul să fie aproximativ). [Tofan, 2002]

Fie un strat de produs sublimat de grosime  $dx$ :

$$dE = \rho(u_0 - u) \times F \times dx \quad [2.1.6]$$

de unde rezultă:

$$l_s \times \frac{\rho(u_0 - u) \times F \times dx}{d\tau} = \frac{\lambda F}{x} \Delta T \quad \text{și} \quad d\tau = \frac{\rho \times l_s \times (u_0 - u) \times x}{\lambda \Delta T} dx \quad [2.1.7]$$

Dacă grosimea stratului de produs este  $a$  și admitând că  $T$  rămâne constantă în cursul sublimării, se poate scrie:

$$\tau = \frac{\rho \times l_s \times (u_0 - u)}{\lambda \times \Delta T} \int_0^a x \times dx, [s] \quad [2.1.8]$$

Integrând, se obține expresia:

$$\tau = \frac{\rho \times l_s \times (u_0 - u) \times x}{2 \times \lambda \times \Delta T} a^2, [s] \quad [2.1.9]$$

care reprezintă durata de sublimare, pentru situația în care *transferul de căldură* este considerat cel *limitant*.

Dacă se consideră *transferul de masă* este cel *limitant*, pe baza unui calcul analog se obține expresia:

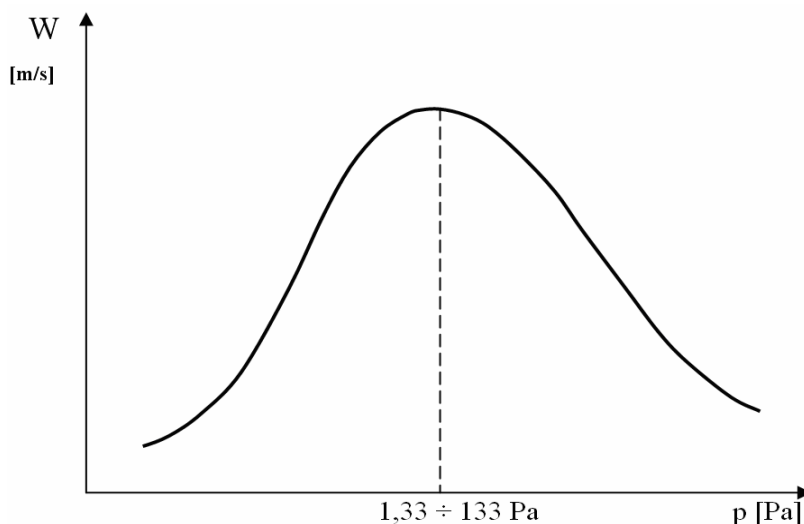
$$\tau = \frac{\rho \times (u_0 - u) \times x}{2 \times \mu \times \Delta P} a^2, [s] \quad [2.1.10]$$

care reprezentând durata de sublimare, pentru situația în care *transferul de masă* este *limitant*.

**Influența presiunii camerei de sublimare asupra vitezei de liofilizare.** Așa cum rezultă și din figura 2.1.4., viteza de liofilizare, în funcție de presiune, în general, trece printr-o valoare maximă în cazul unei presiuni cuprinse în intervalul  $1,33 \div 133$  Pa .

După atingerea presiunii optimale, pe măsura creșterii presiunii, viteza de sublimare scade datorită următoarelor considerente: pe de o parte, creșterea presiunii diminuează gradientul de presiune dintre frontul de sublimare și suprafața produsului, iar, pe de altă parte, crește temperatura de sublimare, ceea ce antrenează o diminuare a gradientului de temperatură. În acest timp creșterea presiunii se diminuează concomitent cu alura transferului de masă și a transferului termic.

Mai dificil de interpretat este cealaltă parte a curbei, care evidențiază o diminuare a vitezei de sublimare atunci când se depășește presiunea optimă. Conform mai multor autori, se pare că explicația este următoarea: un vid foarte înaintat antrenează o degazare a produsului, ceea ce exclude mișcarea de convecție și antrenează scăderea conductivității termice a produsului. Diminuarea transferului termic, care este transferul limitant, antrenează o diminuare a vitezei de sublimare.



**Figura 2.1.4.** - *Influența presiunii asupra vitezei de liofilizare, în procesul de liofilizare* [Tofan, 2002]

Este foarte clar că optimul fizic al presiunii nu corespunde totdeauna optimului economic: cu cât presiunea este mai coborâtă, cu atât temperatura de formare a gheții trebuie să fie mai coborâtă. Pe de altă parte, cota-parte ce revine realizării vidului în consumul global de energie aferent liofilizării este departe de a fi neglijabilă. În același timp, conform cercetărilor efectuate de Millman și alții (1985), costul global al operației de liofilizare este cu atât mai coborât cu cât durata operației este mai redusă.

#### **Influența porozității produsului asupra vitezei de liofilizare.**

Prin porozitate, în cazul dat, nu se înțelege proporția volumică de fază nesolidificată, ci mărimea porilor. În acest caz, permeabilitatea la difuzia vaporilor crește o dată cu creșterea porozității, ceea ce se traduce printr-o creștere a vitezei de sublimare (dacă transferul de masă este cel limitant).

Din această cauză, o viteză de congelare lentă a produsului antrenează o viteză de liofilizare rapidă, deoarece cristalele de gheață sunt voluminoase și se transformă în pori după sublimare.

Dacă produsul inițial este lichid, cristalele formate în timpul congelării sunt cu atât mai mici cu cât extractul liofilizat este mai ridicat. Viteza de liofilizare scade dacă extractul liofilizat al produsului crește. [Tofan, 2002]

#### **2.1.5. Desorbția (uscarea secundară)**

În timpul procesului de sublimare, toată gheața dispăre și apa ce trebuie eliminată în această etapă se găsește sub formă legată. Pentru aceasta, se procedează la o evaporare sub vid, păstrând aceeași presiune ca la sublimare, dar o temperatură pozitivă, cuprinsă în intervalul 20÷60 °C. Vidul foarte înaintat și temperaturile foarte ridicate pot duce la pierderea aromelor. Din fericire, difuzivitatea aromelor diminuează sensibil

o data cu scăderea umidității. Un produs care a suferit deja o sublimare primară, la începutul desorbției are o umiditate mai mică de 15%.

Durata procesului de desorbție este la rândul ei aproximativ proporțională cu pătratul grosimii produsului. În practică, durata etapei de desorbție variază în intervalul 2÷6 ore.

### **2.1.6. Întreținerea vidului**

În scopul readucerii camerei de liofilizare (sublimare) la presiunea atmosferică se deschide un orificiu care permite umplerea progresivă a vidului și echilibrarea presiunilor. Întrucât produsele liofilizate au o capacitate foarte mare de absorbție, se recomandă umplerea vidului cu un gaz neutru: azot sau dioxid de carbon.

Ca o măsură de precauție se urmărește realizarea unei presiuni finale, ușor superioară presiunii atmosferice, pentru a facilita refularea spre exterior și nu invers. Umplerea vidului durează în medie 10÷20 minute.

După finalizarea procesului de liofilizare, produsul liofilizat va fi ambalat și depozitat până în momentul utilizării, când acesta va fi rehidratat.

## **2.2. Variante constructiv - funcționale**

Deoarece parametrii proceselor de liofilizare variază mult în funcție de tipul de produs alimentar, există tendința ca instalațiile de liofilizare să fie concepute și realizate în mod diferit ținându-se seama de acest aspect. Astfel există două mari categorii de instalații: destinate liofilizării produselor alimentare lichide sau vâscoase (lactate etc.) și respectiv destinate liofilizării produselor alimentare cu textură (carne, pește etc.).

Pentru produsele alimentare lichide se folosește tot mai frecvent varianta congelării separate, urmată de o mărunțire și o liofilizare continuă în aparate de volume mici, în care produsul rămâne o perioadă scurtă de timp.

Pentru produsele alimentare cu textură se pot utiliza instalații cu funcționare continuă sau cu funcționare discontinuă. Instalațiile de liofilizare cu funcționare continuă sunt constituite dintr-un tunel ce conține unități de liofilizare standard, cuplate în linie sau în formă de U. În același timp, în funcție de structura constructivă a acestora, instalațiile de liofilizare cu funcționare discontinuă pot fi: cu congelare interioară și condensator interior (în aceeași incintă în care are loc procesul propriu-zis), sau cu congelare interioară și condensator exterior. [Banu, 2004]

Instalațiile de liofilizare cu funcționare discontinuă mai pot fi cu congelare exterioară și condensator exterior, fiind utilizate nu numai pentru produse alimentare cu textură, ci și pentru produsele fluide, mărunțite după congelare.

Instalațiile de liofilizare sunt foarte variate, începând de la instalații de capacitate mică până la cele de capacitate mare, de la cele utilizate pentru un anumit tip de produs până la instalațiile de liofilizare universale în care se poate introduce orice produs care se dorește a fi liofilizat.

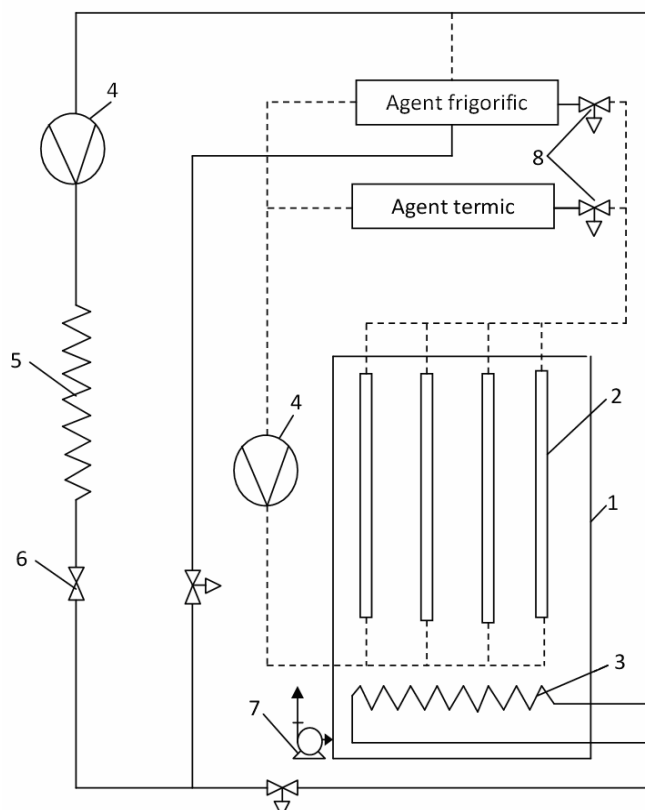
Având în vedere prețurile foarte mari ale instalațiilor și a procesului tehnologic de liofilizare a produselor trebuie avut în vedere alegerea instalațiilor în funcție de cantitatea care trebuie liofilizată, tipul produsului destinat liofilizării și a rentabilității folosirii acestei metode pentru a obține produsul dorit.

Caracterul ciclic al liofilizării, ce se derulează în mai multe faze, favorizează utilizarea instalațiilor cu funcționare discontinuă. În același timp există și variante cu funcționare continuă care, în ultimul timp, tind să se extindă.

O instalație de liofilizare se compune din următoarele elemente:

- o camera de liofilizare în care produsul este dispus pe etajere paralele și orizontale;
- o sursă de căldură;
- o sursă de producere a frigului artificial;
- un condensator;
- o pompă de vid.

În figura 2.2.1 este prezentată schema circulației fluidelor la un liofilizator tipic.



**Figura 2.2.1.** - Schema de principiu a unui liofilizator cu sistem de congelare internă, [Tofan, 2002]

- 1 - camera de liofilizare; 2 - plăci de transfer termic; 3 - condensator;  
4 - compresor; 5 - vaporizator; 6 - ventil de laminare; 7 - pompă de vid; 8 - vană.

Camera de liofilizare – În practică se întâlnesc camere de liofilizare cu secțiune rectangulară sau cilindrică. O cameră cu secțiune rectangulară este de preferat, deoarece permite o mai bună amenajare și, respectiv, exploatare a spațiului interior. Pe de altă parte, forma cilindrică prezintă interes datorită unei mai bune rezistențe la presiune.

Sursa de căldură – Căldura necesară întreținerii procesului de sublimare poate fi introdusă prin plăcile de circulație a fluidelor (2 - fig. 2.2.1). Plăcile pot fi folosite și drept congelatoare cu detentă indirectă. În momentul sublimării, prin plăci circulă apă caldă al cărei debit se reglează automat în funcție de necesități, prin intermediul unei vane automate 8. Sursa de căldură poate fi și o rezistență electrică încorporată direct în plăcile de transfer 2.

În ultimul timp se face tot mai mult apel la transferul termic prin radiație, folosindu-se încălzirea cu raze infraroșii sau cu microunde. Se pot astfel încălzi uniform cele două fețe ale suprafeței produsului. Această sursă de căldură se adaptează mai bine la un liofilizator cu funcționare continuă.

Condensatorul frigorific – Are rolul de a condensa vaporii rezultați în procesele de sublimare și desorbție. Se caracterizează prin suprafața de transfer sau prin capacitatea de condensare care depinde de temperatura și de suprafața de transfer.

Capacitatea de condensare este de ordinul a  $2,2-3 \text{ kg/h}\cdot\text{m}^2$ .

Condensatorul poate fi alimentat direct de către un fluid frigorific sau intermediar.

În practică se întâlnesc liofilizatoare cu condensatoare interne și externe.

Se vorbește despre un condensator intern, atunci când acesta se află în incinta camerei de liofilizare. Această opțiune este interesantă din cel puțin două puncte de vedere: mai întâi, permite o traiectorie mai scurtă a vaporilor și, apoi, o reinversie ușoară a liofilizatorului. Condensatorul intern facilitează deci congelarea internă.

Un condensator extern se află într-o incintă separată față de camera de liofilizare și comunică cu aceasta printr-o vană-ecluză. O astfel de dispoziție se caracterizează printr-o oarecare independență funcțională, putând fi întreținut sau reparat ușor. Aceasta permite de asemenea folosirea alternativă a două condensatoare independente (unul funcționează, în timp ce al doilea se află la dejivrare) și asigură o funcționare continuă a liofilizatorului. În același timp, un condensator extern presupune punerea sub vid a unui spațiu suplimentar.

În practica liofilizării, în funcție de natura produselor liofilizate, se folosesc două mari categorii de instalații, și anume: instalații destinate liofilizării a produselor alimentare fluide (lapte, smântână etc.) și instalații destinate liofilizării produselor alimentare cu textură (carne, pește etc.).



### 2.2.1. Instalații de liofilizare pentru produsele alimentare lichide

Pentru produsele alimentare lichide se folosește tot mai frecvent varianta congelării separate, urmată de o mărunțire și o criodesicare continuă în aparate de volume mici, în care produsul rămâne o perioadă scurtă de timp. [Anghel, 2003c], [Banu, 2004], [Tofan, 2002]

Avantajele acestui tip de instalație decurg din faptul că produsele de care trebuie liofilizate fiind granulate, au o suprafață mare de schimb de masă.

- Îndepărtarea apei din produs este foarte rapidă datorată și mișcării care omogenizează liofilizarea;
- Durata procesului este mică, produsul rămânând în instalație circa 20÷30 minute;
- Permit trecerea ușoară de la liofilizarea unui produs la liofilizarea altuia;
- În cazul unor accidente tehnologice, datorită capacității lor de încărcare, pierderile economice sunt mai mici în raport cu alte tipuri de instalații.

### 2.2.2. Instalații de liofilizare pentru produsele alimentare cu textură

Pentru produsele alimentare cu textură se pot utiliza instalații cu funcționare continuă sau cu funcționare discontinuă. Instalațiile de liofilizare cu funcționare continuă sunt constituite dintr-un tunel ce conține unități de liofilizare standard, cuplate în linie sau în formă de U. În același timp, în funcție de structura constructivă a acestora, instalațiile de liofilizare cu funcționare discontinuă pot fi: cu congelare interioară și condensator interior (în aceeași incintă în care are loc procesul propriu-zis), sau cu congelare interioară și condensator exterior. [Anghel, 2003a], [Banu, 2004], [Tofan, 2002]

#### a) Instalațiile de liofilizare cu congelare interioară și condensator interior

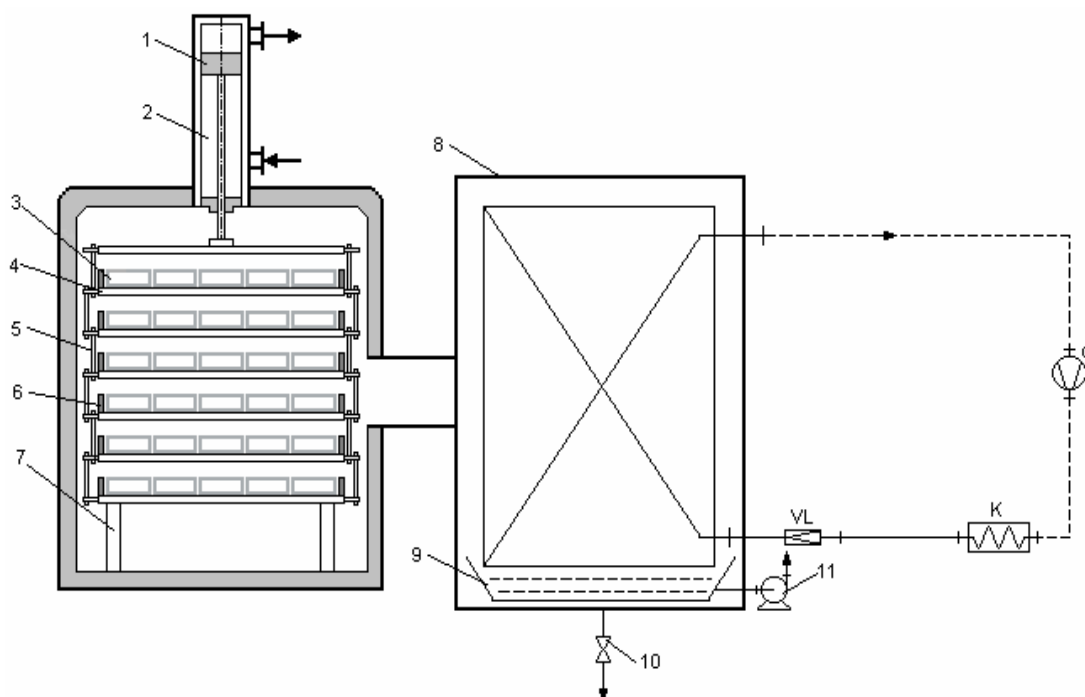
sunt instalații cu funcționare discontinuă și includ în structura lor componente menite să asigure congelarea și condensarea vaporilor în interiorul liofilizatorului.

Principalul avantaj al acestor instalații este evitarea manipulărilor produsului congelat și, deci, posibilitatea de realizare a unor incinte cu volum mare. [Anghel, 2003c], [Banu, 2004]

Aceste instalații prezintă și o serie de dezavantaje, astfel: dacă instalația este concepută pentru mai multe grupe de produse, atunci mărimile instalației frigorifice aferente și a grupului de vidare sunt importante, ceea ce atrage după sine costuri de investiție mari; durata totală a procesului de liofilizare și deci de imobilizare a instalației este foarte mare, dat fiind faptul că în același aparat, în afara uscării propriu-zise, se realizează și celelalte faze ale procesului de liofilizare.

## b) Instalațiile de liofilizare cu congelare interioară și condensator exterior

(figura 2.2.2.) – sunt instalații cu funcționare discontinuă. Congelarea, sublimarea și uscarea se pot face în aceeași instalație utilizându-se un condensator cu plăci. Plăcile servesc alternativ pentru congelare și respectiv pentru încălzire, fiind racordate succesiv la o instalație frigorifică și una termică.



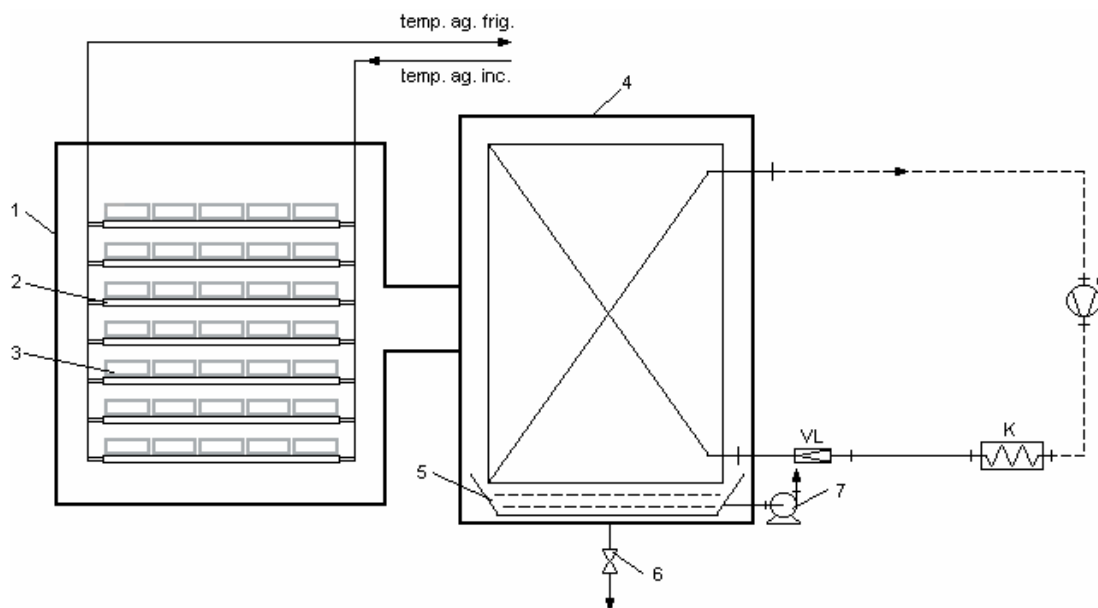
**Figura 2.2.2.** - Schema instalației de liofilizare cu congelare interioară și condensator exterior [Anghel, 2003c], [Banu, 2004], [Tofan, 2002]

- 1 – piston; 2 – cilindru; 3 – produs alimentar supus liofilizării; 4 – placă de răcire-încălzire; 5 – bolț; 6 – corpul liofilizatorului izolat termic; 7 – suport; 8 – condensator exterior; 9 – recipient pentru colectarea condensului; 10 – robinet pentru evacuarea condensului; 11 – pompă de vid; C – compresor; K – condensator; VL – ventil de laminare.

Pentru asigurarea vidului necesar sublimării și uscării se folosește o pompă de vid. Vaporii rezultați la sublimare și uscarea condensează pe suprafața condensatorului extern care este vaporizatorul unei instalații frigorifice. Condensul colectat în recipientul colector este evacuat prin intermediul robinetului de evacuare a condensului.

### 2.2.3. Instalațiile de liofilizare cu congelare exterioară și condensator exterior

Acest tip de instalație poate fi realizată cu o funcționare discontinuă sau semicontinuă. Cele cu funcționare discontinuă sunt prevăzute cu un condensator (figura 2.2.3.) iar cele cu funcționare semicontinuă sunt prevăzute cu două condensatoare la camera de liofilizare.



**Figura 2.2.3.** - Schema instalației de liofilizare cu congelare interioară și condensator exterior [Anghel, 2003c], [Banu, 2004], [Tofan, 2002]

1 – incinta de sublimare și liofilizare; 2 – placă de încălzire; 3 – produs alimentar supus liofilizării; 4 – condensator extern; 5 – recipient pentru colectarea condensului; 6 – robinet pentru evacuarea condensului; 7 – pompă de vid; C – compresor; K – condensator; VL – ventil de laminare.

O astfel de instalație necesită o cameră, un tunel de congelare sau un aparat de congelare pe bandă în care să se realizeze congelarea produsului, în exteriorul liofilizatorului. Aceste instalații pot fi utilizate nu numai pentru produsele alimentare cu textură, ci și pentru produsele fluide, mărunțite după congelare.

Avantajul acestor instalații de liofilizare, cu un sistem de condensare a vaporilor sublimați bine conceput este acela de a permite funcționarea semicontinuă.

Dezavantajul principal îl constituie necesitatea manipulării produselor congelate, ceea ce poate antrena decongelarea parțială a produselor pe parcursul operațiunii de încărcare a liofilizatorului.

#### 2.2.4. Instalații de liofilizare cu funcționare continuă

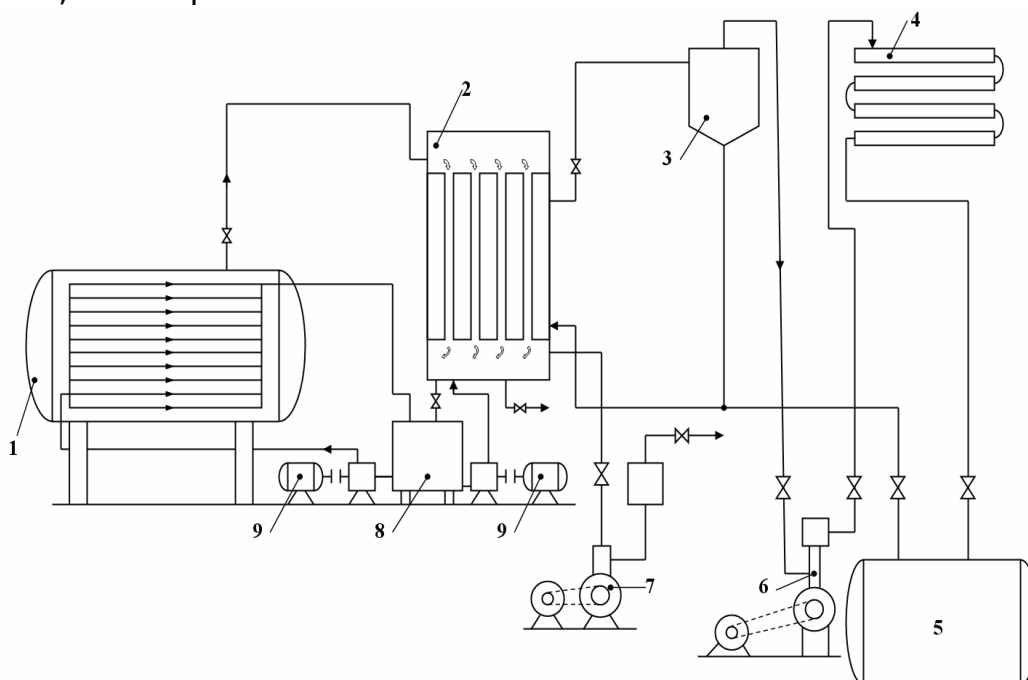
Acest tip de instalație este constituită dintr-un tunel ce conține unități de liofilizare standard, cuplate în linie sau în formă de U. Fiecare unitate este separată de precedenta și de următoarea și este deservită de mai multe condensatoare exterioare care pot fi izolate prin robinete de decongelare fără oprirea instalației.

Produsele alimentare supuse procesului de liofilizare sunt așezate în tăvi dispuse pe cărucioare suspendate, care permit înaintarea progresivă în interiorul tunelului. Pe măsură ce un cărucior iese din tunel prin sasul de ieșire, în locul lui intră altul prin sasul de intrare al instalației de liofilizare.

Ca avantaj, acest tip de instalație se utilizează la producții mari și la același tip de produs liofilizat. [Banu, 2004], [Tofan, 2002]

### 2.2.5. Instalații de liofilizare cu pompe și condensatoare

La acest tip de instalație, camerele de liofilizare pot fi rectangulare și cilindrice, având plăcile de încălzire fixe.



**Figura 2.2.4.** – Schema instalației de liofilizare cu pompe și condensatoare, [Banu, 2008]

- 1- camera de liofilizare; 2 – condensator; 3 – separator de picături;  
 4 – condensator; 5 – rezervor de amoniac; 6 – compresor de amoniac;  
 7 – pompă de vid; 8 – rezervor pentru soluție de spălare; 9 – pompe de circulație

Sistemul de încălzire este format din plăci care pot fi încălzite cu apă, cu vapori de apă, sau ulei mineral. Sistemul de evacuare a vaporilor de apă din sublimator și de realizare a vidului este compus din: pompe mecanice plus condensatoare. Condensatoarele sunt montate la exteriorul camerei de liofilizare.

Schița de principiu a unei astfel de instalații de liofilizare cu pompe și condensatoare este prezentată în figura 2.2.4.

Se pot liofiliza: cărnurile de vită, pasăre, pește (se preferă cărnurile fără grăsime), diferite produse vegetale și fructe sub formă de pireuri etc. Uscarea se face până la un conținut de umiditate de  $2 \div 6$  %, în funcție de produs.

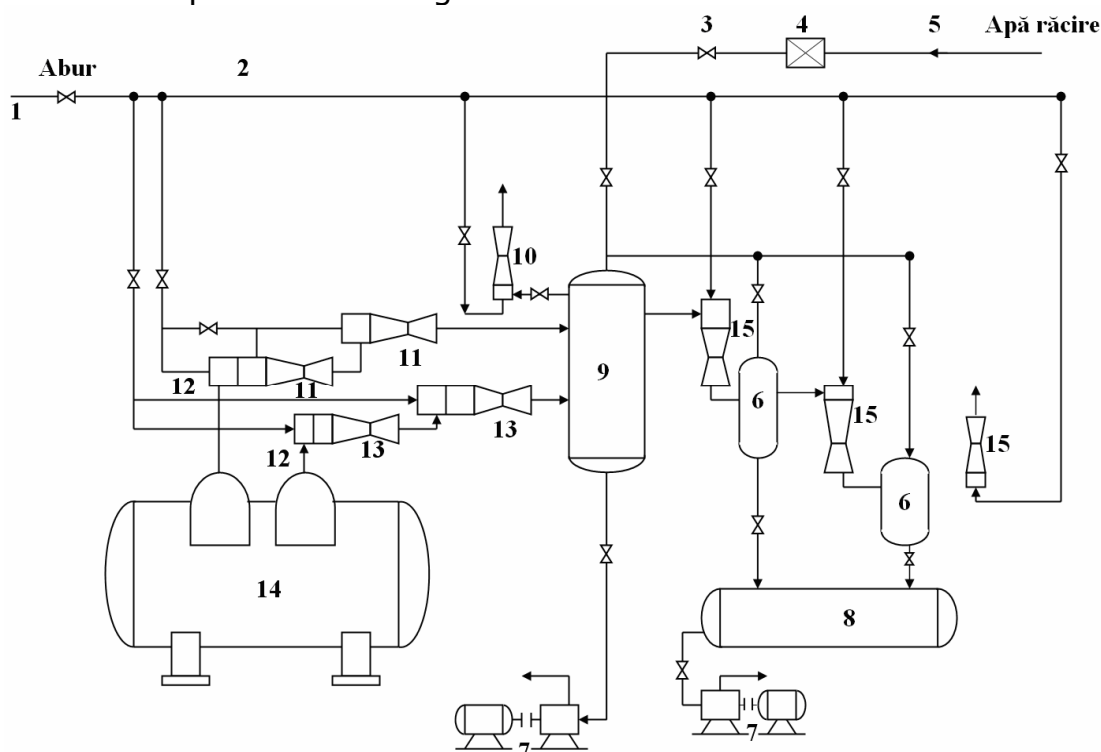
### 2.2.6. Instalații de liofilizare cu ejectoare

La acest tip de instalație, camerele de liofilizare pot fi rectangulare și cilindrice, având plăcile de încălzire fixe sau mobile.

Sistemul de încălzire este format din plăci care pot fi încălzite cu apă, cu vapori de apă sau ulei mineral. Sistemul de evacuare a vaporilor de apă din sublimator și de realizare a vidului este compus din ejectoare plus

condensatoare. Condensatoarele sunt montate la exteriorul camerei de liofilizare.

Schița de principiu a unei instalații de liofilizare care funcționează cu ejectoare este prezentată în figura 2.2.5.



**Figura 2.2.5.** - Schema instalației de liofilizare cu ejectoare: [Banu, 2008]

- 1 – ventil cu solenoid; 2 – magistrale pentru abur viu; 3 – ventil cu solenoid;  
 4 – filtru; 5 – conductă pentru apă de răcire la condensatoare;  
 6 – condensatoare; 7 – pompă; 8 – vas de colectare condens; 9 – condensator  
 cu injecție de apă; 10, 11, 13, 15 – ejectoare; 12 – conductă de colectare vapori  
 de apă din liofilizator; 14 – camera de liofilizare

Se pot liofiliza: cărnurile de vită, pasăre, pește (se preferă cărnurile fără grăsime), diferite produse vegetale și fructe sub formă de pireuri, sucuri concentrate, extracte de ceai, cafea, hidrolizate proteice etc. Uscarea se face până la un conținut de umiditate de  $2 \div 6$  %, în funcție de produs.

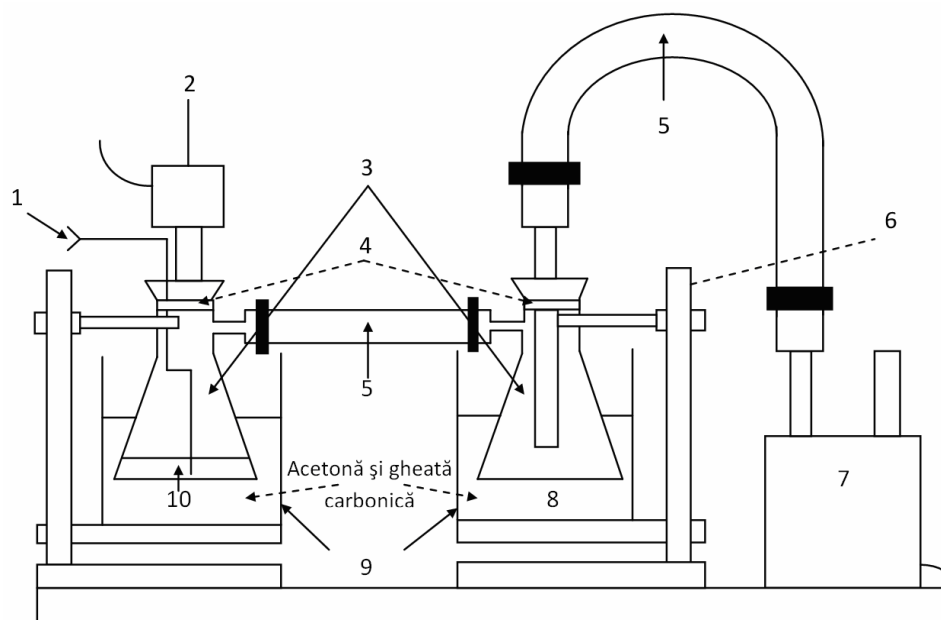
## 2.2.7. Instalații de liofilizare de laborator

Instalațiile de liofilizare de laborator sunt construite pentru cantități mici și foarte mici de produse alimentare fiind utilizate pentru cercetare.

### a) Instalațiile de liofilizare de laborator cu recipiente

În figura 2.2.6. este prezentat un sistem de liofilizare (Freeze Drying System), având în componență un aparat experimental de realizare a liofilizării. Aparatul este constituit, în mare parte, din componente care pot fi găsite în multe din laboratoarele de specialitate, poate cu excepția aparatului de măsurare a vidului sau pompa de vid, care pot să fie

amplasate în exterior. Măsurarea conductivității poate fi realizată cu ajutorul unei termocuple sau a unui aparat de măsură Pirani. În prima situație pot apărea erori de citire (valori superioare), datorită prezenței vaporilor de apă în camera de liofilizare. Desigur, în acest spațiu trebuie să existe și un senzor de temperatură (poate fi și o termocuplă), pentru măsurarea temperaturii rezultate odată cu faza sublimării, din procesului de liofilizare.



**Figura 2.2.6.** – Schema instalației de liofilizare de laborator cu recipiente, [Anghel, 2003c], [\*\*\*, www h]

1 – termocuplă; 2 – aparat măsurare vid; 3 – recipiente vidate (camera de liofilizare); 4 – dopuri de etanșare; 5 – manșă de cauciuc; 6 – suport recipiente; 7 – pompă de vid; 8 – condensator; 9 – recipiente izolați (camera de condensare); 10 – produs alimentar supus liofilizării

Se recomandă o dimensionare adecvată a tubului de cauciuc dintre camera de condensare și camera de liofilizare, astfel încât să fie suficient de gros și de scurt, încât să echilibreze presiunea în tot sistemul.

Pentru refrigerare se poate folosi un amestec de acetone și CO<sub>2</sub> solid.

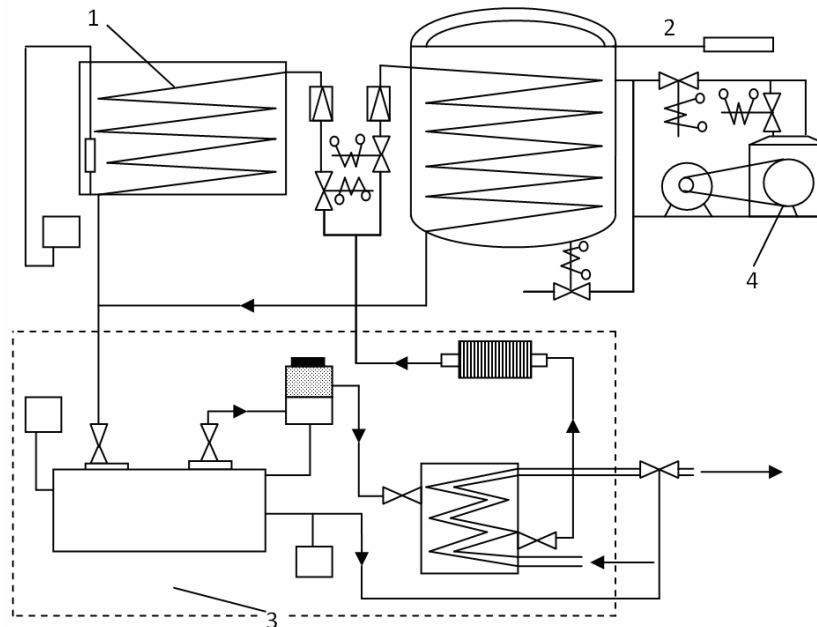
## b) Instalațiile de liofilizare de laborator cu congelare exterioară

Instalația de liofilizare de laborator cu congelare exterioară (figura 2.2.7) se compune dintr-o cameră de congelare (1), cameră de liofilizare (2), agregat de răcire (3) și pompa de vacuum (4).

În comparație cu celelalte tipuri de instalații de liofilizare, aceasta are avantajul de a putea fi utilizată și în industrie, pentru cantități mici de produse alimentare supuse liofilizării.

Variantele constructiv-funcționale prezentate sunt cele mai reprezentative pentru principiile care stau la baza construcțiilor industriale sau pentru cercetările de laborator. Comun pentru toate aceste variante este aspectul insuficient studiat până în prezent, al influențelor pe care le pot

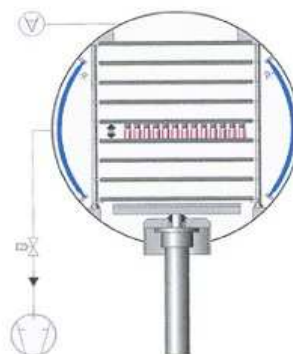
avea materialele (metalice sau nemetalice), aflate în contact cu alimentele, (sau, în general materialele umede) supuse liofilizării. Aplicațiile sunt din ce în ce mai diversificate, cu particularitățile constructive, după specificul materialelor care se supun liofilizării. Amploarea dezvoltării întărește oportunitatea cercetărilor privind optimizarea sistemelor tehnice folosite.



**Figura 2.2.7.** – Schema instalației de liofilizării de laborator cu congelare exterioară, [Anghel, 2003c], [Teleki, 2001]  
 1 – camera de congelare; 2 – camera de liofilizare; 3 – agregat de răcire;  
 4 – pompa de vacuum

## 2.3. Instalații industriale

### 2.3.1. Instalații industriale de liofilizare cu o singură cameră de uscare



**Figura 2.3.1.** - Principiul de bază a unei instalații de liofilizare cu o singură cameră, de liofilizare [\*\*\*, www k]

Instalațiile de liofilizare cu o singură cameră de uscare oferă o mare capacitate de uscare a produselor alimentare la investiții mici, costuri

reduse și consum de energie mic. Ele garantează funcționarea fiabilă și economică de ani de zile. În camera de uscare (liofilizare) sunt rafturi care pot fi așezate la distanțe variabile în funcție de necesități. Aceste instalații sunt echipate cu un condensator de mare capacitate.



**Figura 2.3.2.** – Instalație de liofilizare cu o singură cameră de uscare tip Epsilon 2 - 90, [\*\*\*, www k]

Caracteristici tehnice:

- Camera de liofilizare: max. 8 rafturi 600 x 1350 mm, distanța între rafturi de 45 mm, suprafața raftului 0,84 m<sup>2</sup>;
- Controlul temperaturii în camera de liofilizare: gama de control -55 ÷ +60 ° C, precizie ± 1<sup>0</sup>C;
- Dezghețare fără apă: mediu de transfer termic este utilizat prin intermediul condensatorului special conceput;
- Condensatorul: volum 25 litri, performanță 8 kg/24h, temperatura de -85 °C;
- Controlul procesului: prin interfața LSC (Lyo-Screen-Control). Se poate combina cu, conectarea unui computer la sistemul de control pentru a fi controlat de la distanță;
- Mică și compactă: dimensiuni exterioare: înălțime 1295 mm, lățime 1190 mm, adâncime de 850 mm.



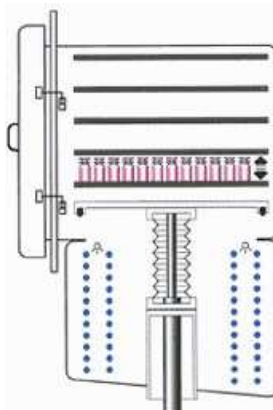
**Figura 2.3.3.** – Instalație de liofilizare cu o singură cameră de uscare tip I Shine BioBase, [\*\*\*, www i]



Instalația de liofilizare cu o singură cameră de uscare tip IIShine BioBase are o capacitate a condensatorului variabilă de la 8 litri până la 2000 litri. Condensatorul este integrat în carcasă. Este complet automatizată, având un motor de urmărire și setare a procesului de liofilizare încorporate în carcasa instalației

### 2.3.2. Instalații industriale de liofilizare cu două camere de uscare

Instalațiile de liofilizare cu două camere de uscare oferă o mare și foarte mare capacitate de liofilizare a produselor alimentare la investiții foarte mici, costuri reduse și consum de energie mic.



**Figura 2.3.4.** - Principiul de bază al unei instalații de liofilizare cu două camere de uscare, [\*\*\*, www k]

În camerele de uscare (liofilizare) sunt rafturi care pot fi așezate la distanțe variabile în funcție de necesități. Aceste instalații sunt echipate cu un condensator de mare capacitate sau cu două condensatoare.



**Figura 2.3.5.** - Instalație de liofilizare cu două camere de uscare tip Epsilon 2 - 220 D, [\*\*\*, www i]

Instalația de liofilizare tip Epsilon 2 – 220 D are 18 m<sup>2</sup> suprafață de depozitare și un condensator de gheață amenajat lateral. Dimensiunile

mari ale supapei intermediare oferă o înghețare rapidă a produsului alimentar. Tot procesul de liofilizare se realizează în aceeași incintă.

Instalația de liofilizare cu două camere de uscare Seria A are sistemul de încălzire și cel de răcire aplicat direct pe pereții camerei de liofilizare. Camera de liofilizare este fabricată din oțel inoxidabil.

Tăvile pot fi confecționate din oțel inoxidabil sau aluminiu. Panoul de control este format dintr-un monitor pe care este afișează temperatura și toate funcțiile active și o tastatură de unde se pot modifica parametrii.



**Figura 2.3.6.** – Instalație de liofilizare cu două camere de uscare Seria A, [\*\*\*, www I]

Camera de liofilizare are patru sonde de temperatură, mobile, care pot fi introduse în probe și citite pe panoul de control temperaturile în orice moment a procesului. Ambele camere de liofilizare au un singur sistem de răcire cu aer. Camerele de liofilizare sunt poziționate una în continuarea celeilalte.

Instalația de liofilizare cu două camere de uscare tip Cuddon FD1500 are o suprafață totală a camerei de liofilizare de 137 m<sup>2</sup>. Capacitatea condensatorului este de 1500 kg de gheață la 24 de ore. Camera de liofilizare este construită din oțel inoxidabil având în interiorul acesteia condensatorul de vapori. În interiorul unei camere de liofilizare se pot introduce șase module de rafturi, fiecare modul având câte 16 tăvi.

**Tabelul 2.3.1.** - Principalele caracteristici ale liofilizatoarelor Seria A

Tipul instalației	A12/30	A12/60	A20/30	A20/60
Dimensiuni de gabarit l x H x L, [m]	2 x 2 x 3.5	2 x 2 x 6.5	2.4 x 2.8 x 6	2.4 x 2.8 x 8
Dimensiunile camerei de liofilizare D x L, [m]	1.25 x 3	1.25 x 6	2 x 3	200 x 6
Volumul camerei de liofilizare [m <sup>3</sup> ]	3.7 m <sup>3</sup>	7.4 m <sup>3</sup>	9.5 m <sup>3</sup>	19 m <sup>3</sup>
Temperatura de condensare în camera de uscare [°C]	-55 °C	-55 °C	-55 °C	-55 °C

Variația de temperatură în camera de liofilizare [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-40 \div +40$ $^{\circ}\text{C}$	$-40 \div +40$ $^{\circ}\text{C}$	$-40 \div +40$ $^{\circ}\text{C}$	$-40 \div +40$ $^{\circ}\text{C}$
Tipul condensării	Gaz fierbinte			
Capacitatea condensatorului [l]	120 litri	2 x 120 litri	200 litri	2 x 200 litri
Agent frigorific	R-507			
Pompa de vacuum	Edwards E2M40	2x Edwards E2M40	Edwards E2M40	2x Edwards E2M40
Sursa de alimentare cu energie electrică [V]	Trifazic 380 V			



**Figura 2.3.7.** – Instalație de liofilizare cu două camere de uscare tip Cuddon FD 1500, [\*\*\*, www I]

Acestea sunt mobile, putând fi mutate. Pompa de vid este cu palete rotative, având sistemul de evacuare cu ieșire în exteriorul clădirii. Sistemul de răcire este cu apă. Temperatura camerei de liofilizare este de la  $-55^{\circ}\text{C}$  ajungând până la  $70^{\circ}\text{C}$ . Sistemul de control conține un panou de comandă montat la exteriorul instalației fiind format dintr-un ecran de monitorizare a parametrilor și tastatura pentru introducerea de noi date.

**Tabelul 2.3.2.** - Principalele caracteristici ale liofilizatorului tip Cuddon FD 1500

Tipul instalației	<b>Cuddon FD 1500</b>
Dimensiuni de gabarit l x H x L, [m]	7,15 x 2,79 x 3.5
Volumul camerei de liofilizare [ $\text{m}^3$ ]	137 $\text{m}^3$
Numărul maxim de tăvi	6 module, fiecare cu 16 tăvii
Temperatura de condensare în camera de uscare [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-40^{\circ}\text{C}$
Variația de temperatură în camera de liofilizare [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-25 \div +70^{\circ}\text{C}$
Capacitatea condensatorului de vapori [kg]	1500
Agent frigorific	glycol
Pompa de vacuum	PVR cu palete rotative
Cerințe de putere	245 kW, 354 A, 50 $\div$ 60 Hz, trifazic, 400V

Calitatea concepției, proiectării și fabricației instalațiilor industriale de liofilizare influențează calitatea produsului alimentar obținut. Aspectul critic pe care se bazează tema prezentei teze este dat nu doar de

condițiile oferite de instalație la punerea în funcțiune, ci și evoluția materialelor care vin în contact cu produsul alimentar, mai ales sub aspectul creșterii vulnerabilității față de alimentul considerat agresiv, precum și a riscurilor de creștere a șanselor de viciere a calității alimentului liofilizat, după mai multe utilizări.

## 2.4. Concluzii

Industria alimentară este veriga care aduce alimentul până în faza condițiilor de consum. Cei care procesează alimentele au ca datorie să fie la înălțimea așteptării consumatorului, anume că produsele pe care le cumpără să fie sigure și conforme cu toate cerințele impuse de lege. [\*\*\*, www s]

Unitățile industriale care se ocupă cu conservarea alimentelor prin liofilizare trebuie să dispună de sisteme moderne de management al calității pentru a asigura calitatea și siguranța produselor pe care le scot pe piață. Trebuie să folosească, cel puțin cele 3 sisteme principale, susținute și prin Directivele Uniunii Europene. Acestea sunt:

- *Bune Practici de Producție - Good Manufacturing Practises (GMP)*. Acestea impun condițiile și procedeele de prelucrare - bazate pe o îndelungată experiență - care s-au dovedit a asigura o calitate constantă și siguranță alimentelor.
- *Analiza riscului și Punctele Critice de Control - Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP)*. În timp ce programele tradiționale de supraveghere a siguranței alimentelor se concentrau pe a identifica problemele în produsul finit, HACCP, o tehnică recentă, proactivă, se concentrează asupra identificării riscurilor potențiale și asupra controlării lor în timpul procesului de producere.
- *Standarde de Asigurare a Calității - Quality Assurance Standards*. Aderarea la standardele stabilite de Organizația Internațională de Standardizare - International Standards Organization (ISO 9000) și de Standardele Europene (ES 29000), care asigură că prelucrarea alimentelor, serviciile de catering și alte industrii legate de alimente sunt conforme cu proceduri prescrise a priori. Eficiența acestor programe este evaluată regulat de către experți independenți.

Aceste sisteme de management a calității, folosite de procesatorii de alimente, includ și relația cu furnizorii (fermieri și vânzatori en-gros de materie primă), agenții de transport, vânzătorii de produse en-gros și en-detail pentru a asigura proceduri de asigurare a calității la fiecare nivel.

Față de avantajele tehnologiei de liofilizare a alimentelor, atenția trebuie îndreptată către nivelul de risc pe care l-ar putea determina această tehnologie.

Prin prezenta teză se întreprind mai multe acțiuni de cercetare experimentală și studii bibliografice, care să conducă la întocmirea unui pachet de propuneri și recomandări pentru mediul industrial, cu privire la

reducerea, sau chiar eliminarea unor factori de risc pe care îi poate induce aplicarea acestei tehnologii de conservare.

Printre poluanții industriali care pot afecta calitatea finală a produselor alimentare se includ și metalele grele. Uniunea Europeană a stabilit standarde referitoare la nivelul contaminării cu metale grele și aceste standarde sunt întotdeauna atent monitorizate.

Spre exemplu și aluminiu se încadrează în grupa metalelor grele, despre care există în ultima vreme multiple critici. În Uniunea Europeană, aluminiul este întâlnit sub denumirea de E 173, responsabil de apariția unor boli ca Alzheimer și Parkinson, osteoporoză, boli cardiovasculare. Fiind neurotoxic, Comisia Europeană dezbate posibilitatea de a fi retras din alimentație, mai ales din alimentația copiilor. E 173 este un colorant întâlnit mai ales în produse bazate pe cereale, ca pâinea, prăjiturile și biscuiții. [\*\*\*, www r]

Optimizarea sistemului de liofilizare a alimentelor trebuie să aibă inclusă în lista criteriilor și siguranța alimentelor, care nu poate deveni un fapt real decât dacă ea constituie o responsabilitate a tuturor celor implicați în domeniul alimentar, de la profesioniști la consumatori. De-a lungul lanțului alimentar, sunt implementate diverse proceduri și mecanisme de control, prin care să se asigure faptul că alimentele care ajung pe masa consumatorului sunt comestibile și că riscul contaminării este redus la minim, în așa fel încât populația să fie mai sănătoasă în urma beneficiilor aduse de alimente sigure și sănătoase. Totuși, riscul zero în alimente nu există și trebuie să fim conștienți de faptul că cea mai bună legislație și cele mai bune sisteme de control nu ne pot proteja întru totul împotriva celor care au intenții rele.

Cel mai bun mod în care se poate pune în practică siguranța alimentelor este să existe o foarte bună informare, referitor la principiile de bază ale producerii alimentelor și a tratării lor, sigure pentru sănătatea umană.

### **Capitolul 3**

## **DETERMINAREA UNUI MODEL SISTEMIC GENERALIZAT DE OPTIMIZARE A SISTEMELOR TEHNICE DE LIOFILIZARE A ALIMENTELOR**

Oportunitatea liofilizării produselor alimentare, ca modalitate de folosire, în condiții de siguranță a alimentelor pe o perioadă mai îndelungată, face necesară o abordare sistemică complexă a liofilizării, luând în considerare toate elementele sistemului tehnic care concurează la îndeplinirea acesteia.

Optimizarea sistemului tehnic destinat liofilizării produselor alimentare devine o problemă de mare actualitate, mai ales din considerarea următoarelor criterii:

- reducerea costurilor, raportate la beneficiile aduse de produse;
- sporirea calității nutritive și de reconstituire a produselor alimentare liofilizate;
- minimizarea efectelor negative reciproce care pot apărea la interfața aliment-material metalic din care este realizată tava suport;
- simplificarea constructivă a instalației.

Criteriile nominalizate nu pot fi tratate independent. De aceea, cercetările privind optimizarea sistemului de liofilizare a alimentelor, vizează toate criteriile mai sus menționate.

Obiectivul principal este de a găsi metodologia după care poate fi determinată perechea optimă de aliment-material metalic suport pentru obținerea unor cât mai bune eficacități și eficiențe ale liofilizării alimentelor, eventual de determinare a unui material de uz universal pentru construcția tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării.

### **3.1. Alegerea indicatorilor de performanță ai sistemelor de liofilizare a alimentelor**

Indicatorii de performanță ai sistemelor de liofilizare a alimentelor se aleg ținând cont, în mare măsură de indicatorii de performanță ai sistemelor de liofilizare moderne, precum și din concluziile desprinse, după experimentarea modelelor realizate și studiate în unele laboratoare de cercetări experimentale din Ungaria (Budapesta și Niziregyhaza), Cehia (Ceske Budejovice), Croația (Zagreb), România (Timișoara).

Gruparea indicatorilor se poate face după câteva caracteristici de bază, cum ar fi:

*A. - caracteristici statice:*

- *mărimile de intrare*: tipul produsului alimentar; cantitățile de produse alimentare (produse umede) supuse uscării; volumul; forma; structura, materialul utilizat în construcția instalației de liofilizare, în special pentru tava suport (tip, formă și dimensiuni); caracteristicile produsului alimentar (starea fizică, concentrația apei și a nutrienților, conținutul de metale grele ș.a.)
- *mărimile de ieșire*: calitatea produsului alimentar liofilizat (umiditatea, concentrația apei și a nutrienților, conținutul de metale grele, capacitatea de rehidratare ș.a.); cantitatea produsului liofilizat; sensibilitatea, starea materialului metalic aflat în contact pe perioada uscării, după liofilizare, economicitatea sistemului de liofilizare; uzura tăvii; tehnologicitatea construcției sistemului tehnic de liofilizare; siguranța în funcționare; costurile liofilizării.

*B. - caracteristici dinamice:*

- viteza de liofilizare, în special de deplasare a frontului de sublimare;
- progresul coroziunii tăvii;
- presiunea.

*C. - caracteristici energetice :*

- consumul de energie necesar funcționării liofilizatorului;
- puterea asociată procesului.

*D. - caracteristici constructive:*

- robustețea instalației, ca rezistență de natură:
  - mecanică (vibrații, șocuri, capacitatea de supraîncărcare);
  - termică, (menținerea uniformității condițiilor de realizare a proceselor);
  - fizică-chimică, stabilizatoare față de condițiile de mediu de lucru, (presiune, umiditate sau prezența altor agenți chimici);
- rezistența la coroziune a materialului metalic aflat în contact cu alimentul pe perioada liofilizării;
- forma și dimensiunile geometrice, cotele de gabarit ale tăvii;
- fiabilitate sistemului tehnic.

*E. - capacitatea de unificare, standardizare:*

- stabilitatea comportării în exploatare pe clase de întrebuințare;
- posibilitatea stabilirii unui material universal pentru construcția tăvii;
- posibilitatea stabilirii unor caracteristici general-valabile, respectiv a unor caracteristici particulare, de utilizare a instalației de liofilizare.

*F. - caracteristici tehnico-economice:*

- alegerea unui material destinat construirii tăvii, care să corespundă cerințelor de liofilizare, cât mai ieftin și cât mai performant energetic și igienic;
- cost general redus al liofilizării, raportat la efectele benefice ale utilizării alimentelor liofilizate.

Acești indicatori se consideră în corelație directă cu mărimile care pot caracteriza starea întregului sistem de liofilizare și sunt relevanți pentru factorii principali care influențează liofilizarea.

Cei mai importanți indicatori de performanță ai sistemului tehnic de liofilizare sunt legați de calitatea materialului alimentar liofilizat, puritatea naturală păstrată neviciată de tehnologia de uscare aplicată.

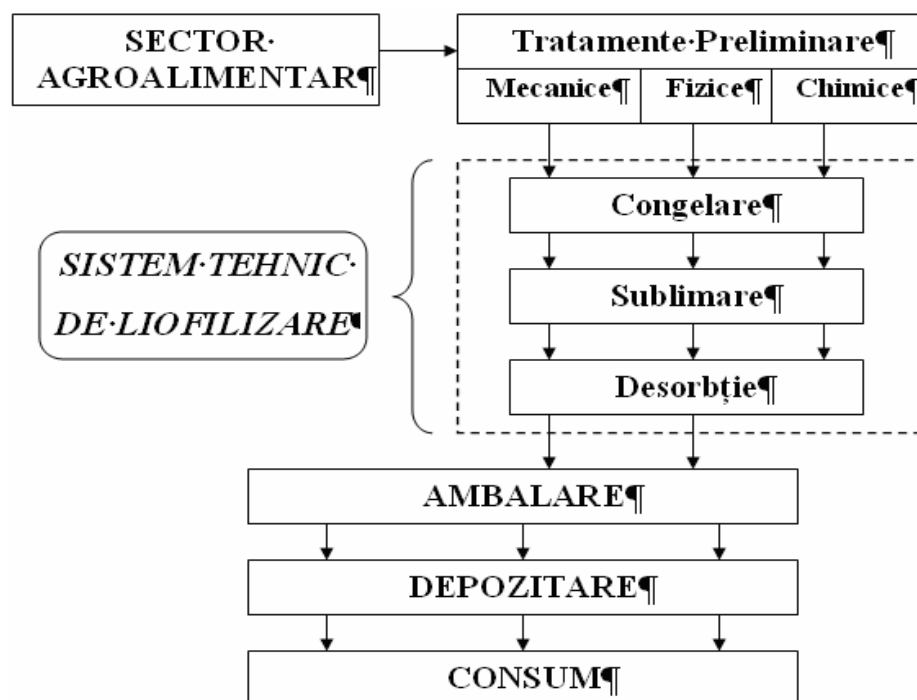
### 3.2. Sistem generalizat de liofilizare a alimentelor

#### 3.2.1. - Logistica liofilizării alimentelor

Pentru tratarea problemei conceperii unui model generalizat (intrări-ieșiri) de liofilizare a alimentelor, se pornește de la o schema logică de valorificare a unor produse agroalimentare ca alimente conservate prin liofilizare (figura 3.2.1). Schema a fost întocmită pe baza informării din mediul industrial internațional, documentării din literatura de specialitate, precum și a experimentelor proprii din laborator.

Schema logică reprezintă succesiunea proceselor și stărilor pe care le traversează produsul alimentar umed, cu disponibilitatea de a fi liofilizat, cu o finalitate a procentului de apă eliminată cât mai apropiată de 100 %.

Se observă poziția centrală ocupată de sistemul tehnic de liofilizare a alimentelor.



**Figura 3.2.1.** – Schema logică de valorificare a unor produse agroalimentare ca alimente conservate prin liofilizare

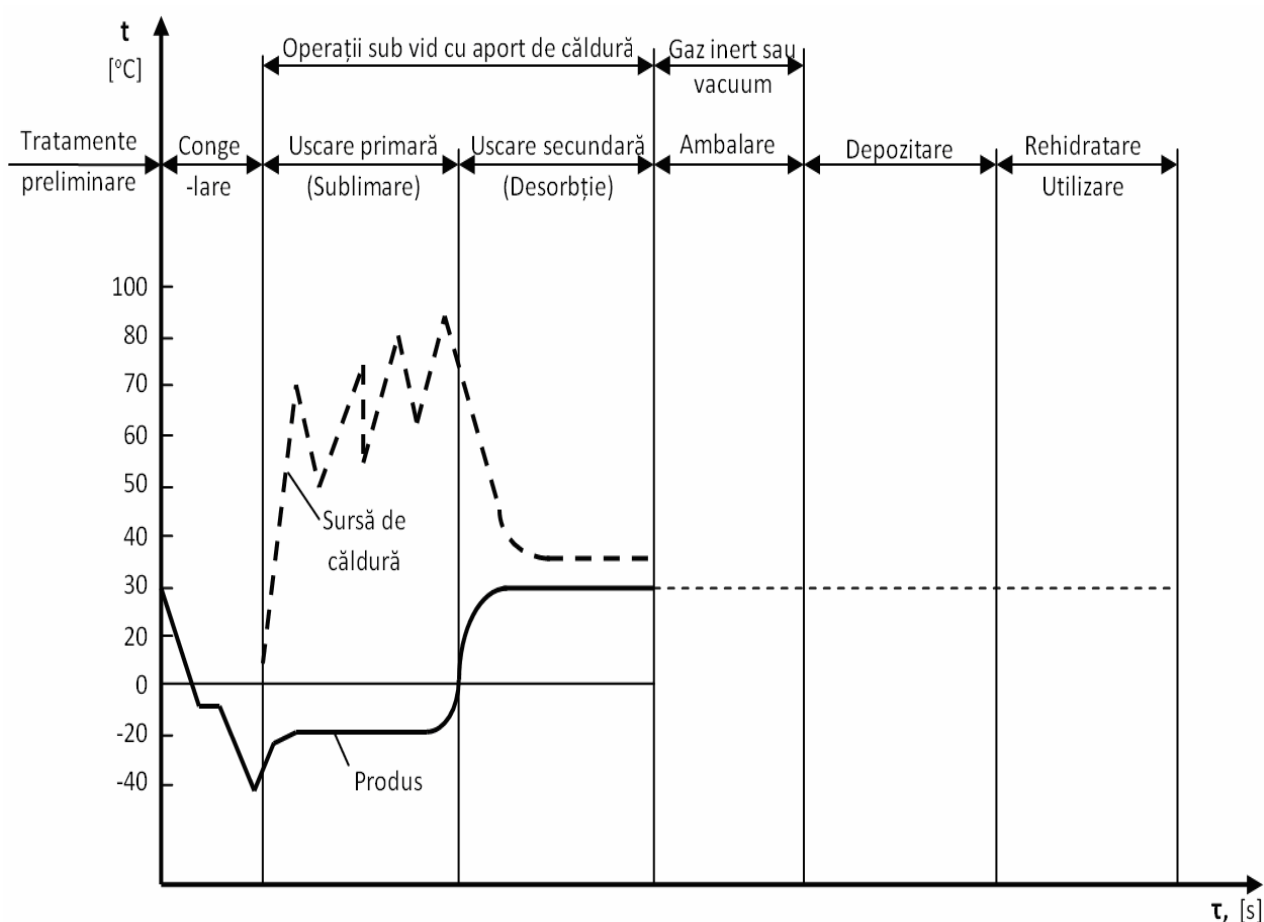


### 3.2.2. Elementele de bază ale procesului de liofilizare

**Liofilizarea** (*criodesicarea*), conferă produselor alimentare proprietăți superioare comparative cu alte procedee de uscare, printr-o mai bună conservare a proprietăților produsului și prin obținerea unei mari capacități de rehidratare a alimentului liofilizat. Însușirile calitative ale produselor nu sunt afectate, forma, volumul și structura acestora care rămân aproape neschimbate. În privința asigurării condițiilor de transport și depozitare, în comparație cu congelarea alimentelor, prin liofilizare a acestora, se elimină principale restricții de temperatură.

Liofilizarea este o operație esențial ciclică, compusă din patru faze principale și trei faze conexe (figura 3.2.2.):

- tratamentele preliminare ale produsului alimentar;
- congelarea;
- sublimarea (uscarea primară);
- desorbția (uscarea secundară);
- condiționarea și ambalarea produsului supus procesului de liofilizare;
- depozitarea produsului supus procesului de liofilizare;
- rehidratarea produsului care a fost supus procesului de liofilizare.



**Figura 3.2.2.** – Schema procesului de liofilizare, [Niculiță, 1998]

### **3.2.3. Analiza globală a modelului sistemic de liofilizare**

Analiza *schemei logistice* (fig. 3.2.1.) conduce la următoarele concluzii:

**A. - INTRĂRILE**, sunt reprezentate de următoarele componente:

*Intrarea substanțială*, reprezentată de tipul alimentului (stare lichidă, solidă sau combinații), cantitatea produsului umed, tipul materialului metalic care vine în contact cu produsul alimentar. Determinante, pentru calitatea informației culese, sunt proprietățile materialelor care intră în componența unui sistem tehnic destinat liofilizării alimentelor, precum și a elementelor de legătură. Unele dintre proprietăți afectează direct calitatea alimentului; caracteristicile mecanice, cum ar fi: rigiditatea, fiabilitatea, dimensiunile de gabarit ș.a.

Intrarea energetică, este relativă, funcție de parametrii de uscare a alimentelor. Astfel, dacă se folosește congelarea exterioară, este necesară transferarea alimentului congelat prin exterior în cuva în care va avea loc sublimarea, adică utilizarea unei energii exterioare; energia de întreținere a sistemului propriu-zis și a sistemului de supraveghere automată. Dacă se folosește varianta de congelare în aceeași incintă cu sublimarea, atunci participarea energetică este mai redusă.

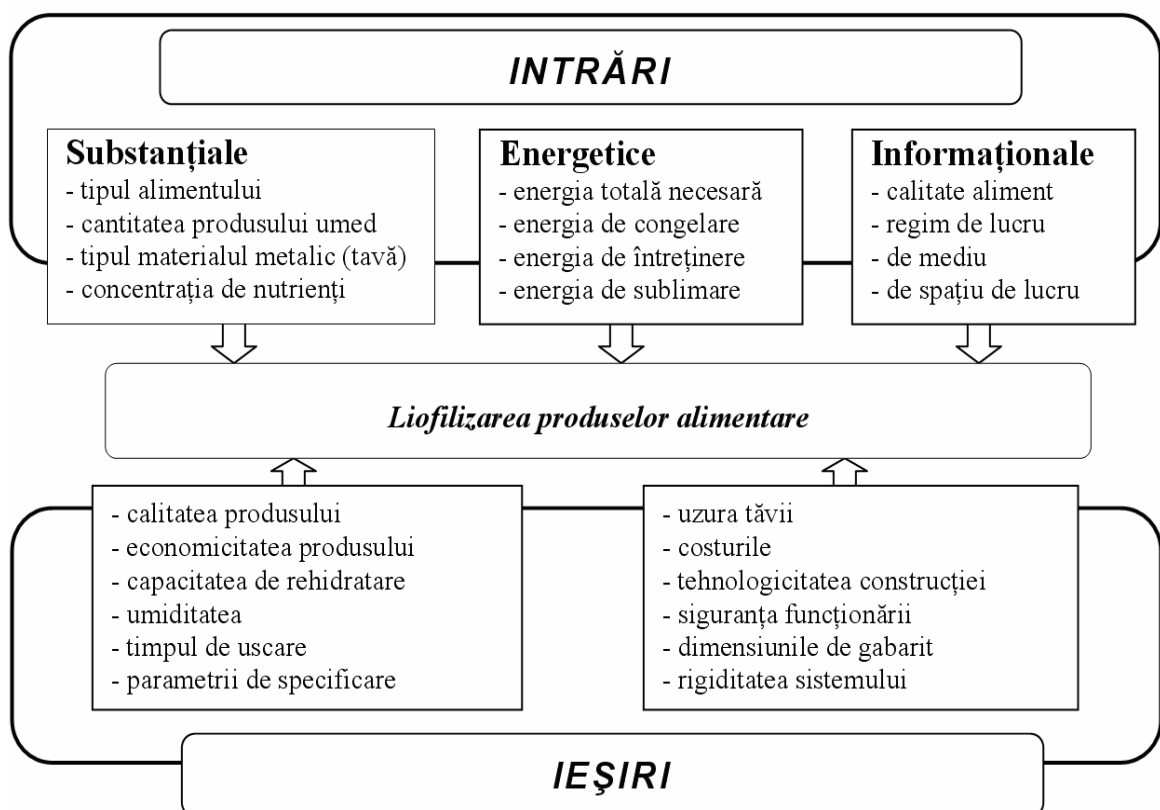
Intrarea informațională, este reprezentată de datele privitoare la condițiile de mediu (temperatură, umiditate, agenți chimici externi) și spațiu în care are loc liofilizarea (cantitățile care urmează să fie uscate).

**B. - IEȘIRILE**, sunt reprezentate de produsul rezultat, definit la rândul lui de un ansamblu de parametri esențiali ca:

1. Tehnologicitatea construcției, caracteristică, mai ales, etapei de proiectare și determinată, în principal, de consumuri materiale și de muncă vie reduse, cheltuieli reduse legate de utilajul tehnologic (dotarea tehnică), adică simplitatea și siguranța prelucrării, asamblării și controlului.
2. Economicitatea produsului, exprimată de o optimizare a raportului între cheltuielile directe și cele indirecte.
3. Precizia execuției, exprimată, de asemeni, ca o optimizare a raportului între calitatea necesară și cea realizată prin fabricație, în condiții impuse de prețurile concurenței de pe piață.
4. Rigiditatea sistemului de liofilizare
5. Parametrii de specificare, care permit corelarea între destinația produsului, tehnologia de execuție și materialele folosite.
6. Dimensiunile de gabarit ale instalației de liofilizare.
7. Siguranța funcționării sistemului de liofilizare, cu existența posibilității de avertizare în cazul modificării de parametri.
8. Costul raportat la calitatea alimentului, gata pentru consum.

Cerințele generale impuse oricăror tipuri de instalații de liofilizare, pentru respectarea condițiilor de corespondență bijectivă între informația de intrare și mărimea de ieșire, sunt următoarele:

- executarea primară a informației;
- asigurarea siguranței în exploatare;
- să prezinte clar domeniul produselor alimentare posibil de liofilizat;
- să admită umidități relative ale produselor alimentare;
- să prezinte o izolare termică și etanșeitate față de mediu în care are loc procesul;
- cote de gabarit și masă - reduse;
- să aibă o construcție modulată cu posibilitatea interschimbabilității componentelor;
- cuplarea și decuplarea agregatelor de răcire, încălzire și vidare să fie facile;
- reglare și întreținere ușoară;
- să nu determine efecte negative față de mediu de lucru, precum și față de mediu înconjurător;
- să asigure condiții de risc minim față de operator și mediu;
- să asigure respectarea normelor de securitate și sănătate în muncă;
- să asigure costuri reduse ale procesului de liofilizare.



**Figura 3.2.3.** Schema logică a utilizării instalației de liofilizare în vederea uscării alimentelor

Având în vedere aceste cerințe și schema logisticii utilizării sistemului de liofilizare în acțiunile de uscare a alimentelor, rezultă importanța deosebită pe care o prezintă acțiunea de *optimizare*.

### **3.2.4. Stabilirea funcțiilor generalizate de optimizare și a restricțiilor aferente**

Pentru o abordare a optimizării sistemului de liofilizare a alimentelor este necesară stabilirea funcțiilor generalizate de optimizare și a restricțiilor aferente, ținând cont de indicatorii de performanță a instalației de liofilizare de laborator și ai materialului metalic.

*Optimizarea utilizării sistemelor de liofilizare a alimentelor*, presupune aplicarea unui ansamblu de acțiuni care să determine încadrarea cât mai bine posibil a instalației de liofilizare de laborator și a materialului metalic utilizat în cerințele impuse, considerând concomitent acțiunile vizând *intrările, ieșirile și legăturile interne*, din sistemul generalizat al utilizării instalației de liofilizare de laborator, ca parte activă, aflată într-o permanentă interacțiune. Aceasta se consideră, la rândul său, ca o succesiune de elemente operatorii, cu caracteristici bine individualizate, corelate și determinate într-o interdependență cu variantele constructive de instalații de liofilizare și a materialelor metalice utilizate.

Pe baza tuturor considerentelor prezentate, se prezintă schema unui model desfășurat pe *intrări-ieșiri*, pentru un sistem generalizat de utilizare a instalației de liofilizare de laborator.

Pentru ușurarea operării în continuare cu variabilele din sistem, acestea au fost notate fiecare cu câte o majusculă, legată de denumirea acestora, având ca indice grupa de variabile din care face parte. Variabilele au fost grupate astfel:

**A.** *Variabilele de intrare*, ( $V_i$ ), considerate ipotetic controlabile și stabilite inițial, se pot împărți în 3 grupe, astfel:

**1.** - *grupa variabilelor legate de instalația de liofilizare de laborator*, în special de construcția tăvii suport a alimentului supus liofilizării, care include caracteristicile considerate cele mai importante în definirea calității acestora:

- tipul și structura materialului metalic în contact cu alimentul -  $T_1$ ;
- rezistența la coroziune -  $R_1$
- masa tăvii -  $M_1$ ;
- factorul de calitate al transferului termic -  $Q_1$ ;
- grosimea tablei -  $G_1$ ;
- suprafața expusă la schimbul termic -  $S_1$ ;
- etanșeitatea incintei la sublimare -  $E_1$ ;

**2.** - *grupa variabilelor legate de alimentele supuse liofilizării*, care include caracteristicile:

- prezența metalelor grele în aliment -  $G_2$
- concentrația nutrienților din aliment -  $N_2$ ;

- concentrația apei din aliment -  $C_2$ ;
- masa alimentului -  $M_2$ ;
- starea alimentului -  $A_2$ ;

**3.** - *grupa variabilelor legate de sistemul de automatizare a instalației de liofilizare:*

- calitatea informațiilor despre valorile temperaturii și presiunii din proces -  $I_3$ ;
- plaja de temperatură care poate fi măsurată -  $T_3$ ;
- gradul de precizie a măsurărilor -  $P_3$ ;
- frecvența minimă de citire a temperaturilor -  $F_3$ ;
- pragul de sensibilitate -  $S_3$ ;

**B. 4.** *Variabile de reglare*, cum sunt:

- durata procesului de liofilizare -  $D_4$ ;
- tehnologicitatea echipamentului -  $E_4$ ;
- temperatura de congelare -  $T_4$ .
- presiunea de liofilizare -  $P_4$  ;
- viteza de congelare -  $V_4$ ;
- modul de așezare a alimentului pe tava de liofilizare -  $A_4$ ;

Variabilele de stare pot fi considerate, de asemenea, din punct de vedere tehnic controlate și comandate, printr-un ansamblu de variabile de legătură, care oferă posibilitatea reglajelor, numite și variabile de ieșire.

**C.** *Variabilele de ieșire*, ( $V_e$ ) care caracterizează funcționarea *instalației de liofilizare de laborator*, în raport cu performanțele atinse, funcție de modificarea variabilelor de intrare. Aceste variabile mai poartă numele de *variabile de stare* și pot fi încadrate în două grupe:

**5.** *Variabile de stare legate de caracteristicile alimentului liofilizat*, care includ:

- prezența metalelor grele în alimentul liofilizat -  $G_5$ ;
- modificări cantitative ale nutrienților alimentului liofilizat -  $N_5$ ;
- umiditatea finală a produsului -  $U_5$ ;
- cantitatea finală de produs uscat -  $M_5$ ;
- capacitatea de rehidratare a alimentului liofilizat -  $R_5$ ;
- stabilitatea higroscopică -  $H_5$

**6.** *Variabile de stare legate de calitatea tăvii în urma procesului de liofilizare:*

- calitatea suprafeței tăvii metalice -  $T_6$ ;
- nivelul de coroziune atins de materialul metalic (tavă) -  $C_6$ ;

**7.** *Variabile legate de performanțele tehnico-economice ale utilizării instalației de liofilizare de laborator:*

- costurile directe ale liofilizării -  $C_7$ ;
- costurile indirecte ale procesului de liofilizare -  $I_7$ ;
- influența procesului asupra mediului -  $M_7$ ;
- fiabilitatea instalației -  $F_7$ ;

Variabilele prezentate mai sus acționează ca mărimi independente, dar pot fi admise, din considerente practice, unele relații de inter-determinare.

În vederea analizării complexe a sistemului, trebuie de la început să fie încadrat într-un sistem de clasificare. S-a aplicat varianta de clasificare dată de S.Bir, [Tucu, 1995], conform căreia, sistemele se împart după următoarele criterii:

- după gradul de nedeterminare: - sisteme deterministe;  
- sisteme probabiliste;
- după gradul de complexitate: - sisteme simple;  
- sisteme complexe;  
- sisteme foarte complexe.

Sistemul supus analizei se încadrează în categoria sistemelor probabiliste, dar cu anumite simplificări, realizate cu scopul ușurării analizei, modelării, iar ulterior, al optimizării, sistemul poate fi adus în condiția unui *sistem determinist*; după gradul de complexitate se încadrează în grupa *sistemelor complexe*, caracterizate de: dimensiuni mari, număr mare de funcții, comportare complexă, cu variate legături directe și inverse, ultimele acționând, fie pozitiv fie negativ, micșorând, sau, respectiv măbind discordanța. [Tofan, 2002]

În următoarea etapă, se determină legăturile și relațiile de determinare dintre variabilele sistemului. Prin sistemul dat, s-au propus:

- $N_i$  - variabile de intrare, unde:

$$N_i = 7 + 5 + 5 = 17 \quad (3.2.1)$$

- $N_e$  - variabile de ieșire, unde:

$$N_e = 6 + 2 + 4 = 12 \quad (3.2.2)$$

- $N_r$  - variabile de reglare, unde:

$$N_r = 6 \quad (3.2.3)$$

Astfel, numărul total al variabilelor propuse prin sistem, este:

$$N_t = N_i + N_e + N_r = 17 + 12 + 6 = 35 \quad (3.2.4)$$

În cadrul variabilelor sistemului este admisă natura vectorială sau tensorială a acestora, în cele mai multe cazuri, cu mai multe dimensiuni. În aprecierea legăturilor dintre variabile au fost consultați 12 experți, reprezentanți ai unor firme producătoare de instalații de liofilizare, din colective de cercetare, din rândul cadrelor didactice și din rândul utilizatorilor de instalații de liofilizare. Legăturile dintre variabile pot fi directe, cu sau fără influența sistemului de liofilizare, unele însă, având chiar o poziție intermediară între cele două extreme. Practic, numărul de legături se stabilește prin cumulare.

**Tabelul 3.2.1.** – Situația legăturilor dintre variabile

<b>Variabile de ieșire (V<sub>e</sub>)</b> <b>Variabile de intrare (V<sub>i</sub>)</b>	<b>G<sub>5</sub></b>	<b>N<sub>5</sub></b>	<b>U<sub>5</sub></b>	<b>M<sub>5</sub></b>	<b>R<sub>5</sub></b>	<b>H<sub>5</sub></b>	<b>T<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>7</sub></b>	<b>I<sub>7</sub></b>	<b>M<sub>7</sub></b>	<b>F<sub>7</sub></b>	<b>Σ</b>
<b>T<sub>1</sub></b>	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	8
<b>R<sub>1</sub></b>	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	8
<b>M<sub>1</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	3
<b>Q<sub>1</sub></b>	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1	0	1	5
<b>G<sub>1</sub></b>	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	0	1	6
<b>S<sub>1</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	11
<b>E<sub>1</sub></b>	0	0	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	8
<b>G<sub>2</sub></b>	1	1	0	1	1	1	1	1	0	0	1	0	8
<b>N<sub>2</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	0	8
<b>C<sub>2</sub></b>	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	9
<b>M<sub>2</sub></b>	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	1	1	6
<b>A<sub>2</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	0	10
<b>I<sub>3</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	4
<b>T<sub>3</sub></b>	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2
<b>P<sub>3</sub></b>	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	4
<b>F<sub>3</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
<b>S<sub>3</sub></b>	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	7
<b>Σ (V<sub>i</sub> → V<sub>e</sub>)</b>	6	7	9	11	7	7	8	8	11	12	11	11	108

Teoretic, sunt posibile legături între toate variabilele, dar, analizând unele ipoteze funcționale, rezultă, pentru studiu, modelare și optimizare, situația legăturilor dintre variabile prezentată în *tabelul 3.2.1*. Existența relației între două variabile a fost notată cu "1", iar inexistența legăturii între două variabile a fost notată cu "0".

Numărul total al legăturilor dintre variabile,  $N_{ie}$  se determină cu relația:

$$N_{ie} = (V_i \leftrightarrow V_e) = \sum (V_i \rightarrow V_e) = \sum (V_e \rightarrow V_i) = 108 \quad (3.2.5)$$

Ponderea legăturilor existente între variabile se calculează cu relația:

$$P_{ie} = \frac{N_{ie}}{N_i \cdot N_e} \cdot 100 = \frac{108}{17 \cdot 12} \cdot 100 = 52,94 \% , \quad (3.2.6)$$

În situația considerării produsului ( $N_i \cdot N_e$ ), reprezintă numărul total de legături posibile de luat în considerație.

Considerând și cele  $\{N_r = 6\}$  - variabile de reglare, rezultă situațiile legăturilor acestora cu variabilele de intrare, respectiv, cu cele de ieșire, prezentate în *tabelele 3.2.2 și 3.2.3.*

Numărul total al legăturilor dintre variabile,  $N_{ri}$ , se determină cu relația:

$$N_{ri} = \sum (V_r \leftrightarrow V_i) = \sum (V_r \rightarrow V_i) = \sum (V_i \rightarrow V_r) = 62 \quad (3.2.7)$$

**Tabelul 3.2.2.** - Situațiile legăturilor variabilelor de reglare cu variabilele de intrare

<b>Variabile de intrare (V<sub>i</sub>)</b> <b>(V<sub>r</sub>)</b> <b>Variabile de reglare</b>	<b>T<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>M<sub>1</sub></b>	<b>Q<sub>1</sub></b>	<b>G<sub>1</sub></b>	<b>S<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>1</sub></b>	<b>G<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>M<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>3</sub></b>	<b>T<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>F<sub>3</sub></b>	<b>S<sub>3</sub></b>	<b>Σ</b>
<b>D<sub>4</sub></b>	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	13
<b>E<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	13
<b>T<sub>4</sub></b>	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0	8
<b>P<sub>4</sub></b>	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	0	0	9
<b>V<sub>4</sub></b>	1	0	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	11
<b>A<sub>4</sub></b>	1	1	0	0	0	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	8
<b>Σ (V<sub>r</sub> → V<sub>i</sub>)</b>	3	2	3	4	4	6	4	5	3	4	5	5	5	3	4	1	1	62

Ponderea legăturilor existente între variabilele de reglare și variabilele de intrare se calculează cu relația:

$$P_{ri} = \frac{N_{ri}}{N_r \cdot N_i} \cdot 100 = \frac{62}{6 \cdot 17} \cdot 100 = 60,78 \% \quad (3.2.8)$$

unde  $(N_r \cdot N_i)$ , reprezintă numărul total de legături posibile de considerat.

Dacă numărul total al legăturilor dintre variabile,  $N_{re}$ , se determină cu relația:

$$N_{re} = \sum (V_r \leftrightarrow V_e) = \sum (V_r \rightarrow V_e) = \sum (V_e \rightarrow V_r) = 52 \quad (3.2.9)$$

Ponderea legăturilor existente între variabilele de ieșire și variabilele de reglare se calculează cu relația:

$$P_{re} = \frac{N_{re}}{N_r \cdot N_e} \cdot 100 = \frac{52}{6 \cdot 12} \cdot 100 = 72,22 \% \quad (3.2.10)$$

unde  $N_r \cdot N_e$ , reprezintă numărul total de legături posibile de considerat.



**Tabelul 3.2.3.** – Situațiile legăturilor variabilelor de reglare cu variabilele de ieșire

<b>Variabile de ieșire (V<sub>e</sub>)</b> <b>(V<sub>r</sub>) Variabile de reglare</b>	<b>G<sub>5</sub></b>	<b>N<sub>5</sub></b>	<b>U<sub>5</sub></b>	<b>M<sub>5</sub></b>	<b>R<sub>5</sub></b>	<b>H<sub>5</sub></b>	<b>T<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>7</sub></b>	<b>I<sub>7</sub></b>	<b>M<sub>7</sub></b>	<b>F<sub>7</sub></b>	<b>Σ</b>
<b>D<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
<b>E<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	10
<b>T<sub>4</sub></b>	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	1	1	6
<b>P<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	10
<b>V<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	6
<b>A<sub>4</sub></b>	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	1	8
<b>Σ (V<sub>r</sub> → V<sub>e</sub>)</b>	5	5	6	6	1	1	4	5	5	4	4	6	52

Făcând o raportare la sistemul global, din rezultatele de mai sus, se pot desprinde următoarele *concluzii*:

- 1- ponderea cea mai mare o au legăturile realizate între variabilele de intrare și cele de ieșire, (66,69 %), prin intermediul procesului propriu-zis, încă insuficient de cunoscut;
- 2- variabilele de reglare ale sistemului de liofilizare, sunt mai legate de variabilele de ieșire, (62,50 %), decât de cele de intrare, (58,82 %), dar ponderile sunt destul de apropiate, dovedind alegerea relativ reprezentativă și echilibrată a variabilelor;
- 3- în vederea stabilirii priorităților și realizării optimizării globale a modelului sistemic propus, datele cuprinse în *tabelele 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3*, constituie reale baze de plecare pentru ierarhizările ulterioare, necesare;
- 4- pentru a realiza o caracterizare globală a sistemului, se determină *ponderea globală* a legăturilor existente, cu relația:

$$P_{gs} = \frac{N_{ie} + N_{ri} + N_{re}}{N_i \cdot N_e + N_r \cdot N_i + N_r \cdot N_e} \cdot 100 = \frac{108 + 62 + 52}{17 \cdot 12 + 6 \cdot 17 + 6 \cdot 12} \cdot 100 = 58,73\%, \quad (3.2.11)$$

De asemenea, valoarea entropiei sistemului, ca mărime ce caracterizează nedeterminarea sistemului, se calculează cu relația:

$$H_S = \sum_{i=1}^1 p(S_i) \cdot \log_2 p(S_i), \quad (3.2.12)$$

unde  $\Sigma$  este numărul total al legăturilor sistemului, iar  $p(S_i) \div p(S_i)$  reprezintă probabilitățile de apariție estimate, ale stării structurale  $S_i$  ale sistemului.

În sistemul considerat, presupunând toate stările echiprobabile, entropia minimă a sistemului se calculează cu relația:

$$H_{S_{\min}} = -\frac{222}{222} \cdot \log_2 \left( \frac{1}{222} \right) = 7,79$$

Dacă se consideră toate legăturile posibile echiprobabile, entropia maximă a sistemului se calculează astfel:

$$H_{S_{\max}} = -\frac{378}{378} \cdot \log_2 \left( \frac{1}{378} \right) = 8,56$$

Organizarea absolută a sistemului, ( $I$ ), se determină prin:

$$I = H_{S_{\max}} - H_{S_{\min}} = 8,56 - 7,79 = 0,77 \quad (3.2.13)$$

Analiza efectuată anterior, prezintă, în primă fază, o oarecare doză de subiectivism; de aceea se constituie ca o etapă de preselecție, precedentă unei noi etape de premodelare, care să permită prelucrarea volumului de informații apriorice, orientative, în sensul stabilirii numărului și rolului factorilor în proces.

### 3.2.5. Stabilirea rolului factorilor esențiali în procesul de liofilizare

Aplicația, s-a bazat pe părerile a 12 experți, reprezentanți ai unor firme producătoare de instalații de liofilizare, din colective de cercetare, din rândul cadrelor didactice și din rândul utilizatorilor de instalații de liofilizare. Experții și-au exprimat părerile, prin ordonarea, pe baza numerelor de ordine, ("ranguri"), (1, 2, 3, ... k; unde  $k$  = numărul factorilor), diferite de la un factor la altul, atribuite de fiecare expert factorilor procesului, funcție de influența pe care aceștia o exercită asupra factorului de stare.

Rezultatele au fost centralizate pe fișe separate, pentru fiecare grupă de variabile de stare și factor de influență, sintetizate în *matricile de ordonare a factorilor*.

În matricea ordonării factorilor, fiecare rând conține numere din șirul natural dispuse diferit;  $x_{ij}$  reprezintă rangul atribuit de specialistul " $i$ " factorului " $j$ ".

În cazul măririi rezoluției determinării, se pot utiliza și numere fracționare, cu respectarea condiției:

$$\sum_{j=1}^k x_{ij} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (k + 1) \quad (3.2.14)$$

Media aritmetică a numerelor dintr-un rând, este:

$$M_a = \frac{(k + 1)}{2} \quad (3.2.15)$$

unde,  $a_j$  este valoarea medie a rangului  $j$ , adică:

$$a_j = \frac{A_j}{m} \quad (3.2.16)$$

unde:

$$A_j = \sum_{i=1}^m x_{ij}, \quad (3.2.17)$$

iar  $m = 12$ , - reprezintă numărul experților.

Astfel, coeficientul de pondere al factorului, este:

$$M_j = \frac{A_j}{\sum_{j=1}^k A_j} \quad (3.2.18)$$

unde,  $k = 6$ , - numărul factorilor, .

Pentru ierarhizarea factorilor de influență asupra variabilelor, ca indicator de semnificație, a factorilor (ISF), în exprimarea grafică, s-a folosit:

$$ISF = \frac{1}{M_j} \quad (3.2.19)$$

Media generală a sumelor  $A_j$ , se determină cu relația:

$$M = \frac{\sum_{j=1}^k A_j}{k} \quad (3.2.20)$$

Abaterile de la această medie,  $\Delta_j$ , sunt date de relația:

$$\Delta_j = \sum_{i=1}^m x_{ij} - M \quad (3.2.21)$$

iar suma pătratelor abaterilor, este dată de relația:

$$\sum_{j=1}^k \Delta_j^2 = \sum_{j=1}^k \left( \sum_{i=1}^m x_{ij} - M \right)^2 \quad (3.2.22)$$

În cazul unei concordanțe perfecte între experți, valoarea maximă a sumei va fi:

$$\left(\sum_{j=1}^k \Delta_j^2\right)_{\max} = \frac{1}{12} \cdot m^2 \cdot k \cdot (k^2 - 1) = 2520 \quad (3.2.23)$$

Pentru aprecierea gradului de concordanță a părerilor experților, se utilizează *coeficientul de concordanță*, ( $W$ ), dat de raportul:

$$W = \frac{\sum_{j=1}^k \Delta_j^2}{\left(\sum_{j=1}^k \Delta_j^2\right)_{\max}} = \frac{\sum_{j=1}^k \Delta_j^2}{1417,5} \in [0,1] \quad (3.2.24)$$

Folosind mărimea *Fisher*, ( $\mathcal{F}$ ), calculată cu relația:

$$\mathcal{F}_c = \frac{1}{2} \ln \frac{(m-1) \cdot W}{1-W} \quad (3.2.25)$$

În etapele de calcul din tabele s-a notat cu  $l$  expresia:

$$l = \frac{(m-1) \cdot W}{1-W} \quad (3.2.26)$$

Numărul gradelor de libertate, ( $\nu_i$ ), sunt determinate cu relația:

$$\nu_1 = \left[ k - 1 - \frac{2}{m} \right]; \quad \nu_2 = (m-1) \cdot \nu_1 \quad (3.2.27)$$

unde  $[x]$  reprezintă parte întreagă din  $x$ .

Valorile calculate se compară cu valorile tabelate, având în vedere părerile experților, utilizându-se ca prag de semnificație  $\alpha = 0,05$ , sau în cel mai rău caz  $\alpha = 0,01$ , pentru un număr de grade de libertate mai sus precizate.

Rezultatele ordonării factorilor se prezintă sub forma unor histograme, cu distribuții, unele liniare altele neliniare.

De la caz la caz se separă factorii a căror influență nu este semnificativă.

Pentru a se putea realiza o ierarhizare a factorilor, s-a considerat, ca termen de comparație valoarea  $1/M_j$ , (v. relația 3.2.18).

Pentru ierarhizarea factorilor, dintre variabilele de reglare, semnificativi față de *tipul și structura materialului metalic în contact cu alimentul* -  $T_1$ , s-au realizat *tabelul A.1. și figura A.1 (Anexa A)*. Variabilele de reglare sunt

considerate, comparativ cu  $T_1$ , cu diferite rate de influență, mai mică sau mai mare, cu o concordanță semnificativă. Se remarcă, în primul rând influența *tehnologicității echipamentului* - ( $E_4$ ) precum și a *vitezei de congelare* -  $V_4$ .

O situație similară se observă și în *tabelul A.2*, respectiv *figura A.2*, (Anexa A), cu prezentarea ierarhizării factorilor de influență dintre variabilele de reglare și *prezența metalelor grele în alimentul liofilizat* -  $G_5$ , dar, cu un nivel de concordanță mai scăzut, însă în limitele pragului de semnificație de  $\alpha < 0,05$ .

Urmărind *tabelul A.3*, respectiv, *figura A.3*, (Anexa A), se observă o situație destul de echilibrată a considerațiilor experților despre importanța fiecărei variabile de reglare asupra variabilei de ieșire *calitatea suprafeței tăvii metalice* -  $T_6$ , în care factorul care influențează cel mai mult este *durata procesului de liofilizare*,  $D_4$ .

Referitor la ierarhizarea factorilor de influență asupra *costurilor directe ale liofilizării* -  $C_7$ , din *tabelul A.4.*, și *figura aferentă A.4.* (Anexa A), se remarcă de asemenea ca factor esențial *durata procesului de liofilizare*,  $D_4$ . Rezultă că, sub aspectul eficienței procesului de liofilizare, durata trebuie să fie cât mai mare, ceea ce determină o creștere a costurilor. Astfel, cercetările trebuie să vizeze reducerea duratei, până la limita scăderii semnificative a calității produsului alimentar liofilizat.

În *tabelul A.5.* și *figura A.5*, din anexa A, unde se reflectă interpretarea datelor experților referitor la măsura influenței unor factori selectați din grupa variabilelor de intrare asupra *prezenței metalelor grele în alimentul liofilizat* - ( $G_5$ ), în principal influența este dată de *tipul și structura materialului metalic în contact cu alimentul* - ( $T_1$ ), urmată de *rezistența la coroziune* -  $R_1$  a materialului.

Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare, asupra *modificărilor cantitative ale nutrienților alimentului liofilizat* - ( $N_5$ ), (Anexa A, *Tabelul și figura A.6*), așează în prima poziție *tipul și structura materialului metalic în contact cu alimentul* - ( $T_1$ ), iar starea alimentului având, din cei șase factori luați în considerare, o importanță mai redusă.

*Umiditatea finală a alimentului liofilizat* ( $U_5$ ), *tabelul A.7*, respectiv, *figura A.7*, (Anexa A), pune în evidență, din grupa variabilelor de intrare, în primul rând factorii: *concentrația apei din aliment* -  $C_2$ , respectiv *starea inițială a alimentului* - ( $A_2$ ).

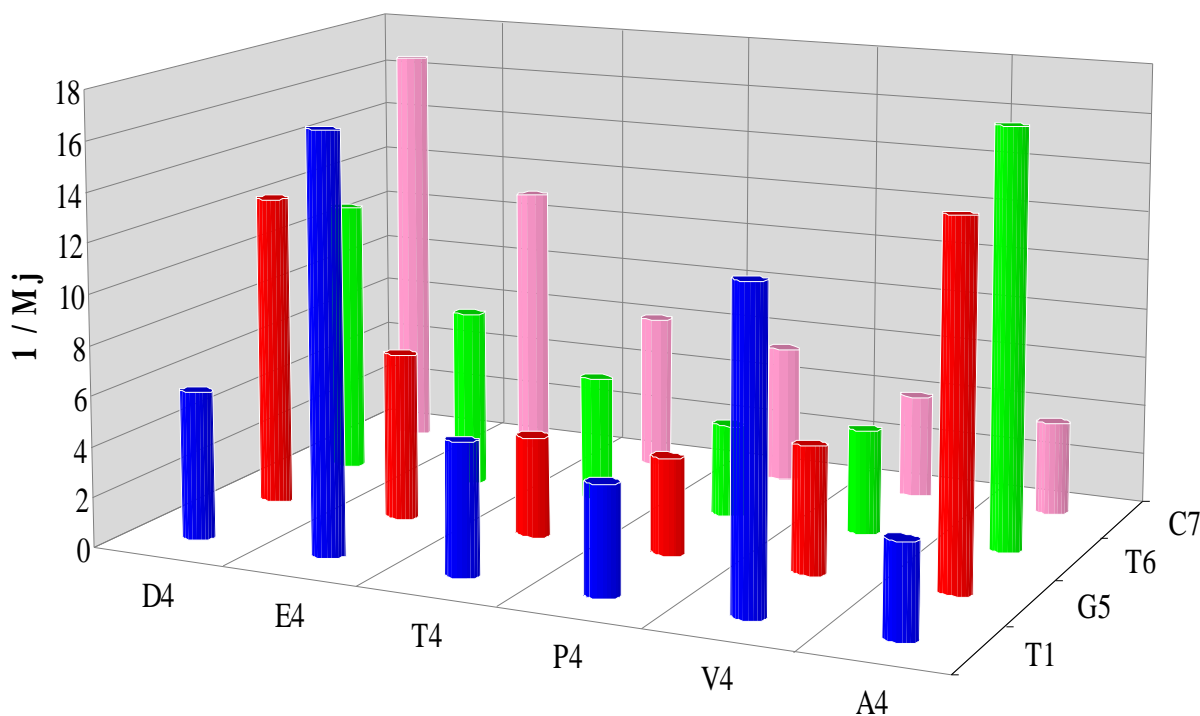
Din *tabelul A.8*, respectiv, *figura A.8*, (Anexa A), se remarcă ierarhizarea principalilor factori din grupa variabilelor de intrare, asupra *nivelului de coroziune atins de materialul metalic (tavă)*, ( $C_6$ ), mai ales a *tipului și structurii materialului metalic în contact cu alimentul* - ( $T_1$ ), respectiv a *rezistenței la coroziune* - ( $R_1$ ).

În vederea corecțiilor tehnologice, este foarte important de a găsi factorii care pot să contribuie la vicierea condițiilor de mediu în care funcționează liofilizatoarele. Astfel, din *tabelul A.9*, respectiv, *figura A.9*, (Anexa A), se observă pericolul situațiilor în care nu sunt închise etanș

incintele de sublimare ( $M_7$ ), mai ales în cazul în care se liofilizează alimente foarte umede.

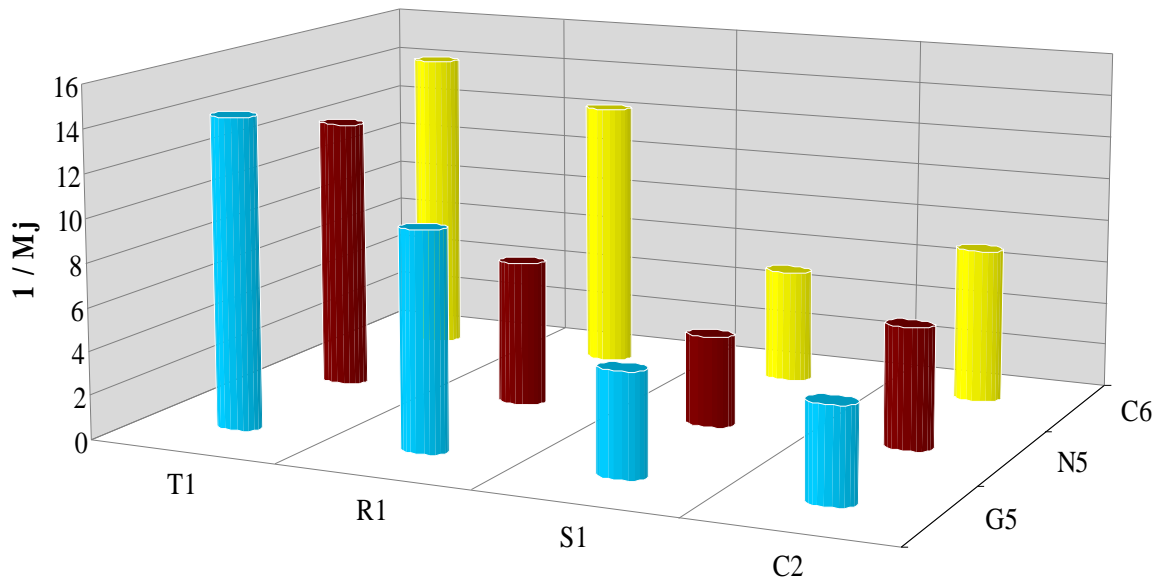
De maximă importanță pentru acuratețea alimentului liofilizat este nedepășirea pragului ne-periculos al concentrației de metale grele. Măsura influenței este aproape egală din partea tipului și structurii materialului metalic ales pentru construcția tăvii, ( $T_1$ ), respectiv a zestrei inițiale de metale grele pe care le avea alimentul înainte de liofilizare.

Reprezentând sintetic interdependențele factorilor de influență din grupa variabilelor de reglare ( $D_4, E_4, T_4, P_4, V_4, A_4$ ), asupra a 4 variabile principale ( $T_1, G_5, T_6, C_7$ ), pentru buna funcționare a unui sistem tehnic de liofilizare a alimentelor (figura 3.2.4.) se observă o destul de redusă influență a factorilor de influență din grupa variabilelor de reglare asupra caracteristicilor sistemului, doar 30% din valorile raportului  $1/M_j$  aferente unor factori depășesc jumătatea intervalelor de valori determinate, remarcându-se detașat importanța tehnologicității echipamentului și modul de așezare a alimentului pe tavă.



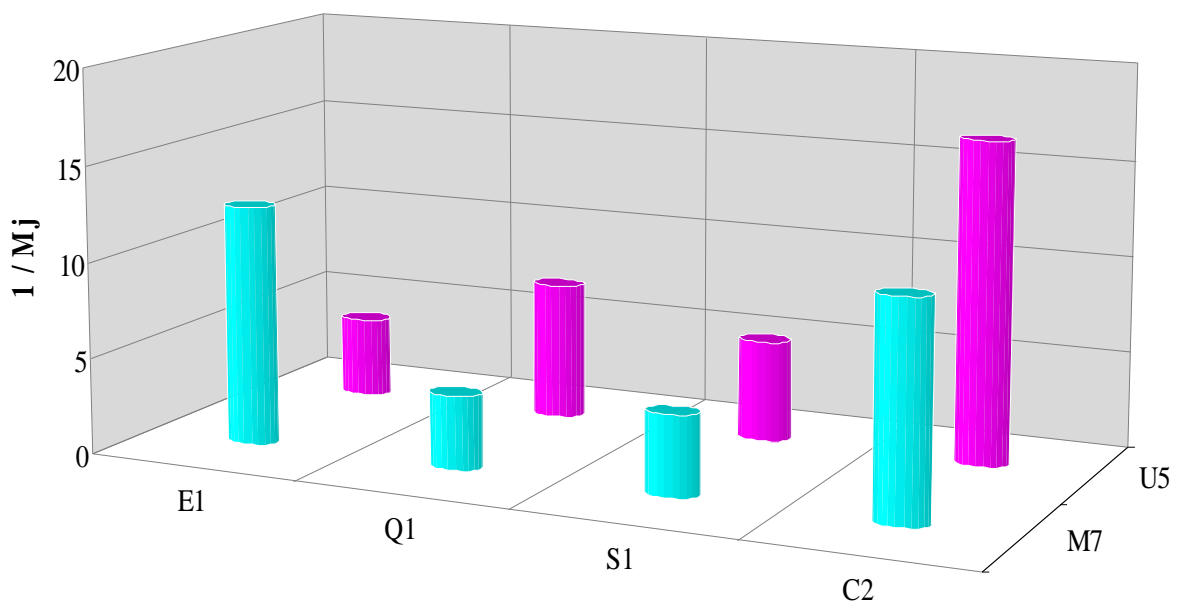
**Figura 3.2.4.** Reprezentarea diagramatică a influenței factorilor din grupa variabilelor de reglare asupra a patru variabile principale

În mare măsură factorii care influențează favorabil nivelul costurilor, defavorizează calitatea produsului. Elementele esențiale regimului de liofilizare *temperatura și presiunea*, nu mai reprezintă o problemă pentru experți, de aceea, se consideră mai necesară cercetarea altor factori, excluzând pe cei de reglare, asigurați într-un echilibru prin sistemele de automatizare a procesului.



**Figura 3.2.5.** Reprezentarea diagramatică a unor interdependențe între factorii de influență asupra procesului de liofilizare

Urmărind reprezentarea diagramatică din figura 3.2.5., se observă o mare influență a tipului și structurii materialului metalic în contact cu alimentul ( $T_1$ ;) precum și a rezistenței la coroziune a acestuia, ( $R_1$ ), asupra eficienței și eficacității liofilizării, reprezentate prin gravitatea excesului de metale grele în alimentul liofilizat, modificări importante ale concentrației de nutrienți din aliment în urma liofilizării și o creștere a nivelului de corodare a materialului metalic din construcția tăvii suport.



**Figura 3.2.6.** Reprezentarea diagramatică a unor interdependențe dintre unii factori de influență asupra nivelului de uscare și influența procesului de liofilizare asupra mediului

Din *figura 3.2.6.*, se deduce o direcție mai amplă de cercetare de perspectivă, a efectelor poluante ale liofilizării asupra mediului de lucru, mai ales în cazul alimentelor mai umede.

Studiul realizat asupra ierarhizării factorilor de influență asupra procesului de liofilizare, pe lângă jalonarea unor direcții de cercetare, a scos în evidență o situație destul de echilibrată a considerațiilor experților despre importanța fiecărei variabile de reglare asupra variabilelor de intrare.

Interesante aspecte au fost remarcate din analiza factorilor de influență directă dintre variabilele de intrare și acele variabile de ieșire, care pot fi astfel influențate. Se observă o concordanță favorabilă, în limitele pragului de semnificație de  $\alpha < 0,05$ , în cazurile  $F_5$ , (cantitatea finală de produs liofilizat) și  $C_7$ , (costurile directe ale uscării) respectiv în limitele pragului de semnificație  $\alpha < 0,1$  pentru cazurile  $G_5$  (prezența metalelor grele în aliment),  $M_7$  (influența procesului asupra mediului) și  $F_7$  (fiabilitatea instalației).

Selectarea variabilelor s-a dovedit corectă, și prin faptul că experții au considerat că fiecare dintre experți au apreciat cu o pondere semnificativă, fiecare variabilă de intrare, ca factor de influență pentru variabilele de ieșire considerate.

### **3.2.6. Optimizări ale componentelor procesului de liofilizare**

După analiza variabilelor, se pot desprinde o serie de concluzii, foarte necesare pentru pregătirea programului de experimentări, în baza unor criterii de optimizare a utilizării instalației de liofilizare de laborator, dar și a principalelor direcții (*funcții*) și restricții pentru programul de optimizare al componentelor procesului, [Anghel, 2003a], [Anghel, 2003b], [Anghel, 2003c], cum ar fi:

1. aprecierea unor valori mai scăzute ale gradelor de concordanță dintre părerile experților privind influențele unor proprietăți ale produselor alimentare, ( e.g.:  $G_2, N_2, C_2$ ), sau ale unor materiale componente ale instalației de liofilizare, (e.g.:  $T_1, R_1, Q_1$ ), asupra mărimilor de reglare, (e.g.:  $D_4, E_4, T_4$ ), coroborată cu considerarea unor influențe mai mici ale acestora asupra variabilelor de ieșire, dovedește mari lipsuri și chiar confuzii cauzate de o insuficientă cercetare experimentală asupra legăturilor de interdependență dintre variabile, utilizarea având un caracter empiric și aleator;
2. părerile apropiate ale experților, asupra dependențelor dintre variabilele de intrare legate de instalația de liofilizare de laborator, cum ar fi:  $E_1, S_1, Q_1$ , sau cele legate de materialele componente ale *instalației de liofilizare de laborator*, cum sunt:  $T_1, R_1$ , ori variabile legate de blocul de comandă și automatizare a instalației, (e.g.:  $I_3, T_3, P_3$ ), cu mărimile de reglare și mai ales cele de ieșire, dovedesc oportunitatea lărgirii gamei de cercetări experimentale în aceste direcții, pentru pronunțarea unor principii sigure de construcție și utilizare a *instalațiilor de liofilizare de laborator*;



3. existența, sau lipsa, unei construcții a întregii instalații formată din componentele principale ale instalației și celelalte componente, se dovedește o problemă încă puțin tratată, în cazul construcției *instalației de liofilizare de laborator*, dar intuită de experți, ca fiind într-o relație de dependență cu variabile de ieșire, cum ar fi:  $G_5$ ,  $N_5$ ,  $T_6$ ,  $C_7$ ;
4. se constată, din unele aprecieri contradictorii, că este necesară, premergător acestor cercetări experimentale privind construcția *instalațiilor de liofilizare de laborator*, un set de studii teoretice asupra unor corelații structurale dintre instalația de liofilizare de laborator și celelalte componente, precum și posibile comportamente în diverse situații de implementare într-un sistem de utilizare a instalațiilor de liofilizare;
5. este previzibilă implicarea, în realizarea studiilor teoretice, precum și în interpretarea rezultatelor experimentărilor, a unor experți proveniți nu doar din rândul reprezentanților unor firme producătoare de instalații de liofilizare, sau a unor colective de cercetare asupra aspectelor legate de instalațiile de liofilizare sau a tehnologiei de liofilizare, sau din rândul cadrelor didactice și a utilizatorilor de instalații de liofilizare, ci, un rol important îl pot juca experți nutriționiști, gastronomi, biologi, chimiști, tehnologi agronomi, care, să colaboreze, aducând, atât informațiile proaspete din domeniul lor, care să poată fi în legătură cu tema, cât și experiența privind unele similitudini comportamentale ale altor materiale, montaje sau aparatură, care să contribuie la eliminarea unor eventuale vicii de procedură sau baze greșite de plecare;
6. unele aspecte tehnologice petrecute în perioada de realizare a experimentelor instalațiilor de liofilizare de laborator, pot avea influențe importante în comportarea instalației de liofilizare de laborator în componența unor sisteme de utilizare a instalațiilor de liofilizare. Acest aspect se observă și din considerentele experților asupra legăturilor dintre variabilele de intrare  $M_1$ ,  $S_1$ ,  $E_1$ , cu variabilele de reglare  $E_4$ ,  $A_4$ ,  $T_4$ , sau a celor din urmă cu variabilele de ieșire  $U_5$ ,  $C_6$ ,  $I_7$ ;
7. cantitatea finală de produs uscat ( $M_5$ ), este în mare măsură dependentă de variabilele  $C_2$ ,  $M_2$ ,  $A_2$ ,  $Q_1$  dar și de variabilele de reglare  $D_4$  și  $E_4$ . Astfel, este necesară o aprofundare a cercetării experimentale în realizarea unor măsurători în condiții diferite de funcționare și utilizare;
8. privit în ansamblu, instalația de liofilizare de laborator va avea o *influență a procesului asupra mediului* ( $M_7$ ), o *fiabilitate ridicată* ( $F_7$ ), în măsura în care construcția va fi adecvată, asigurându-se o montare de precizie a componentelor, după o verificare atentă a fiecăreia dintre acestea, cum ar fi: suprafața expusă la schimbul termic -  $S_1$ , *etanșeitățile incintei de sublimare* ( $E_1$ ), *calitatea informațiilor despre valorile temperaturii și presiunii din proces* ( $I_3$ ),

fără pierderi, cu un *prag de sensibilitate* - ( $S_3$ ) rezonabil și un *mod de așezare a alimentului pe tava de liofilizare* -  $A_4$ , astfel încât să nu fie stratul prea gros, (mărindu-se durata de liofilizare), dar cu o uniformitate de acoperire integrală a suprafeței inferioare a tăvii.

9. aspectele economice ale produselor alimentare uscate cu *instalația de liofilizare de laborator*, sunt în atenția majorității experților, legând un număr mare de factori de costurile directe, ( $C_7$ ), respectiv de cele indirecte, ( $I_7$ ). Evident este avantajul *costul/produs alimentar liofilizat*, prin utilizarea instalației de liofilizare de laborator în locul instalației de liofilizare industrială, mai ales datorită prelucrărilor mult economice a produselor alimentare pentru experimente;
10. de asemenea, proprietățile mecanice cu care pot fi înzestrate instalațiile de liofilizare, într-o multitudine de forme și dimensiuni dorite, pot asigura o *fiabilitate* ( $F_7$ ), destul de ridicată, influențată de o serie de factori, atât dintre variabilele de intrare considerate, cât și dintre variabilele de reglare. Aceasta, poate afecta în mod controlat funcționabilitatea sistemelor de utilizare a instalației de liofilizare de laborator;
11. analizând rolul variabilelor de reglare în legătură cu caracteristicile de funcționare a *instalației de liofilizare de laborator*, se poate aprecia rolul *duratei procesului de liofilizare* -  $D_4$ , precum și *tehnologicitatea echipamentului* -  $E_4$ , în mod special în cazul utilizării *instalației de liofilizare de laborator* într-un sistem de utilizare extinsă a acesteia. De asemenea, un rol important îl are *calitatea informațiilor despre valorile temperaturii și presiunii din proces* -  $I_3$ , mai ales măsura în care asigură repetabilitatea experimentelor, respectiv, în mediul industrial producția de serie.
12. eficiența utilizării *instalației de liofilizare de laborator* este, astfel, dependentă și de aceste costuri indirecte ( $I_7$ ), legate de echipamentele auxiliare, de caracteristicile acestora, precum și condițiile în care acestea pot să-și îndeplinească funcțiunile;
13. deși, mulți experți au legat o serie de factori de *siguranța în funcționare* ( $S_7$ ), a *instalației de liofilizare de laborator*, robustețea acesteia, nivelul ridicat și constant al rigidității instalației pe tot parcursul procesului de liofilizare, determină un interes mărit din partea potențialilor utilizatori pentru aplicații cu acest tip de instalație de laborator, cu extrapolare a principiilor constructiv-funcționale ;
14. se remarcă acordul unanim al experților față de dependențele directe ale performanțelor *instalației de liofilizare de laborator* de unele variabile de intrare, fără să aibă o influență semnificativă a variabilelor de reglare, cum ar fi:  $T_1, R_1, G_2, C_2$ .

Prezentul model sistemic generalizat de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare a alimentelor asigură premisele abordării procesului de optimizare, ca ansamblu de operații care conduce la găsirea unei soluții optime, după criteriile prestabilite.

În cadrul acestei teze se adoptă o activitate de optimizare de tip tehnic și economic, preferențial, de natură calitativă, multicriterială, cu un nivel de informare colectiv, cu un orizont de timp operațional. Se vor stabili maximizări și minimizări ale unor caracteristici ale componentelor sistemului, după principiul satisfacerii nevoilor beneficiarului de aliment liofilizat, în condițiile atingerii pragului de rentabilitate a întreprinzătorului.

Metoda de selecție și ierarhizare a criteriilor se bazează pe gruparea criteriilor, fiind considerate cunoscuți parametrii supuși optimizării.

Activitatea de modelare a fost racordată la procesul de optimizare, modelul determinat este utilizat ca înlocuitor al originalului în procesul experimentării și optimizării.

Procesul de modelare a respectat principiul după care experimentul pe model trebuie să fie mai simplu, mai rapid, în general mai economic decât experimentul pe original, cu o cunoaștere a regulilor de calcul a parametrilor originalului pe baza studiilor făcute pe model.

Problema optimizării este tratată ca o entitate aparte sau integrată într-o abordare sistemică. Abordarea sistemică reflectă mai bine cadrul și condițiile optimizării integrând variabilele de intrare, de ieșire, respectiv de reglare.

Sistemul de liofilizare a alimentelor se dovedește a fi un sistem complex, pentru care optimizarea presupune cuprinderea tuturor aspectelor, de la faza de concepție, proiectare, exploatare și monitorizare a sistemului tehnic. Astfel, strategiile de optimizare vizează întocmirea unui program de măsuri/modificări substanțiale, care să presupună intervenția chiar și în intimitatea sistemului, reproiectarea să se bazeze și pe inovație. Se consideră necesară implementarea unor soluții performante provenite chiar din alte domenii, dar care să aibă semnificații majore în creșterea valorii caracteristicilor indicatorilor de performanță ai sistemului.

### **3.2.7. Stabilirea direcțiilor principale de cercetare experimentală**

În baza restricțiilor, impuse procesului de optimizare a sistemului de utilizare a instalației de liofilizare de laborator pentru produsele alimentare, s-au putut stabili direcțiile principale ale cercetării aferente prezentei teze:

**A.** Cercetarea experimentală a comportamentului materialelor metalice aflate în contact cu alimentele pe perioada procesului de liofilizare:

- Stabilirea tipurilor de materiale metalice care vor fi studiate, care vin în conatct cu alimentele pe parcursul procesului de liofilizare;
- Studiul caracteristicilor materialelor metalice care pot fi utilizate în construcția tăvilor;
- Studiul asupra coroziunii materialelor metalice ce poate avea loc pe durata liofilizării.

**B.** Cercetarea experimentală a comportamentului alimentelor pe perioada procesului de liofilizare:

- Stabilirea alimentelor care vor fi studiate, care vin în contact cu materialele metalice pe parcursul procesului de liofilizare;
- Studiul variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata procesului de liofilizare;
- Studiul efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării
  - Modificări cantitative ale apei și nutrienților din alimentele supuse liofilizării
  - Modificări procentuale ale lipidelor neutre
  - Modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate

**C.** Cercetări experimentale privind efectele liofilizării asupra mediului

**D.** Stabilirea direcțiilor de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare

**E.** Definirea caracteristicilor materialului optim destinat fabricației tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării

### **3.3. Programul cercetărilor experimentale**

Ținând cont de direcțiile de cercetare experimentală stabilite în cuprinsul capitolului anterior (v. Cap. 3.2.7.), se stabilește un program al cercetărilor experimentale, care s-a putut efectua în diferite locații, pe diferite echipamente de laborator, în care s-au realizat liofilizări ale diferitelor tipuri de alimente, așezate pe diferite tipuri de suporturi metalice, sau simulând această așezare, prin punerea în contact, pe durata liofilizării, cu mai multe tipuri de materiale metalice.

Experimentele s-au realizat pe diferite instalații de liofilizare de laborator în mai multe locații, din Ungaria, Cehia, România.



**Figura 3.3.1.** - Instalația de liofilizare de la Universitatea tehnică din Budapesta, Ungaria

Instalația de liofilizare de laborator de la Universitatea tehnică din Budapesta este repusă în funcțiune și adaptată pentru un pachet de experimente, vizând monitorizarea proceselor fizico-chimice care determină transformările de stare și de structură care fac parte integrantă din tehnologia de liofilizare a alimentelor.

Această instalație are două incinte, una de răcire-îngețare iar a doua fiind cea de uscare a produsului, putând fi reglată temperatura și presiunea în aceste camere. Panoul de control are indicatoare de presiune și temperatură putându-se conecta un calculator pentru înregistrarea parametrilor de presiune și temperatură.

Pe această instalație s-a realizat în special studiul variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata procesului de liofilizare.



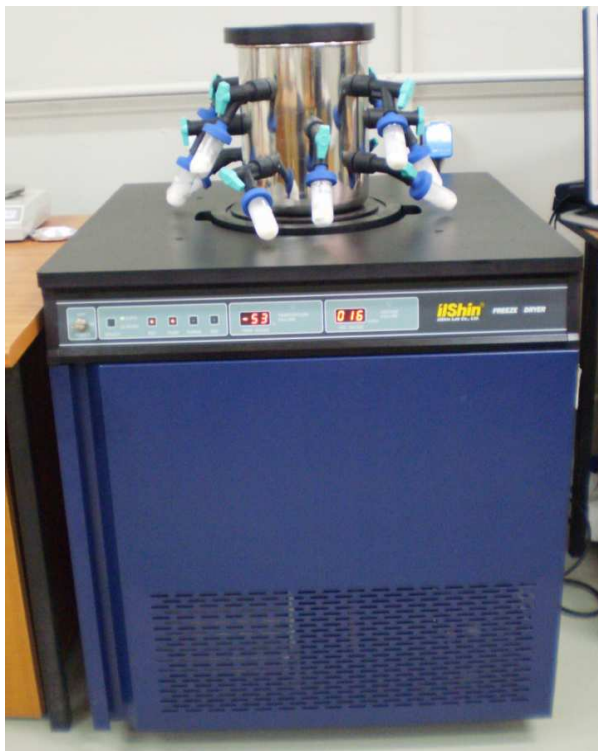
**Figura 3.3.2.** - Instalația de liofilizare marca **Crist ALPHA 1-2** de la Universitatea din Ceske Budejovice, Cehia

Instalația de liofilizare marca **Crist ALPHA 1-2** de la Universitatea din Ceske Budejovice este o instalație de laborator de capacitate mică având o singură incintă unde sunt introduse tăvi pe un suport. Procesul de liofilizare se face în aceeași incintă.

**Tabelul 3.3.1.** - Caracteristicile instalației de liofilizare Crist ALPHA 1-2

Model	Crist ALPHA 1-2
Capacitate pentru 24 h	2 kg/24 ore
Capacitate totală, [kg]	2,5 kg
Temperatura condensatorului, [°C]	< -55 °C
Dimensiuni exterioare, [mm]	315 x 345 x 460
Alimentare electrică	230 V / 50 Hz
Microprocesor	Da
Afișaj pentru temperatura, în [°C]	Da
Afișaj pentru vid, în [mTorr]	Da

Pe această instalație s-a urmărit, în special, studierea efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării.



**Figura 3.3.3.** - Instalația de liofilizare marca **II Shin** tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512. (Laboratorul integrat de analiză, calitate, optimizare și certificare în industria alimentară, Facultatea de mecanică, UPTimișoara)

Cele mai multe liofilizări s-au realizat pe o instalație de liofilizare existentă din septembrie 2008 în *Laboratorul integrat de analiză, calitate, optimizare și certificare în industria alimentară* (sala 102), din cadrul Facultății de Mecanică (Universitatea POLITEHNICA din Timișoara), marca **II Shin Europe**, tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512. (Figura 3.3.3)

Instalația de liofilizare marca II Shin tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512 (figura 3.3.3) este o instalație care este așezată pe podea. Deshidratarea alimentului din instalație are loc în timp ce acesta este înghețat și sub vid. Aceste condiții stabilizează produsul alimentar, minimizează efectele de oxidare și alte procese de degradare. Are un panou de comandă foarte ușor de utilizat (figura 3.3.4).



**Figura 3.3.4.** - Panoul de control al liofilizatorului **II Shin** tip. Floor Model Freeze Dryer FD 5512

Instalația de liofilizare marca **Il Shin** tip Floor Model Freeze Dryers – FD5512 are caracteristicile din tabelul 3.3.2.

**Tabelul 3.3.2.** - Caracteristicile instalației de liofilizare **Il Shin** FD 5512

Model	FD 5512
Capacitate pentru 24 h	10 litri/24 ore
Capacitate totală, [l]	12 litri
Temperatura condensatorului, [°C]	< -55 °C, standard
Compresor, [CP]	3/4 CP
Dimensiuni exterioare, [mm]	805 x 750 x 885
Dimensiuni condensator, [mm]	Ø 300 x 350 mm
Masa condensatorului, [kg]	122
Alimentare electrică	230 V / 50 Hz
Microprocesor	Da
Gaze fierbinți de dezghețare	Da
Afișaj pentru temperatura, în [°C]	Da
Afișaj pentru vid, în [mTorr]	Da
Funcție de eliberare a vidului	Da, cu supapă cu ac (inert gas backfill)
Program <i>AutoRun</i>	Da
Inclusiv pompa de recirculare a uleiului de la pompa de vid, 200, [l/min]	

Liofilizatorul, marca **Il Shin Europe**, tip. Floor Model Freeze Dryers - FD5512, prezintă o capacitate destul de mare a condensatorului de 12 l, ceea ce conferă o mai mare flexibilitate de utilizare, prin dispunerea alimentelor pentru liofilizare pe variante supraetajate.

Unitatea poate fi comandată cu un regim de lucru standard de temperatură de - 55 ° C, cu posibilități de extindere în două etape a răcirii, ajungându-se chiar la - 85°C, pentru cazul prezenței în aliment a unor componente cu un punct de îngheț mai scăzut.

Programul experimentărilor a cuprins o gamă largă de aplicații ale procesului de liofilizare, pe diferite alimente, folosindu-se mai multe tipuri de metale. Cercetarea de bază s-a realizat pe baza unui pachet de experimentări cu combinații ale **7 tipuri de alimente** (cartof, ceapă, tomate, lapte, iaurt, carne de vită și lămâie) cu **5 tipuri de metale** (tablă de aluminiu, tablă de alamă, tablă neagră, tablă zincată și tablă din oțel inoxidabil) ca suport (tăvi).

Pe această instalație s-au realizat un pachet de experimentări, sistematizate după următoarele obiective:

- Cercetarea experimentală a comportamentului materialelor metalice aflate în contact cu alimentele pe perioada procesului de liofilizare, în special a caracteristicilor materialelor metalice care pot fi utilizate în construcția tăvilor, precum și a coroziunii materialelor metalice ce poate avea loc pe durata liofilizării.

- Cercetarea experimentală a comportamentului alimentelor pe perioada procesului de liofilizare, în special a efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării, eventuale modificări cantitative ale apei și nutrienților din alimentele supuse liofilizării, modificări procentuale ale lipidelor neutre, respectiv modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate.

### **3.4. Concluzii**

Ca o premisă la cercetările experimentale vizând studiul comportamentului, atât a alimentului cât și a suportului metalic al acestuia pe durata derulării proceselor care însoțesc liofilizarea alimentelor, definirea unui model sistemic generalizat de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare a alimentelor, este oportună, abordarea sistemică fiind considerată ca fiind cea mai concludentă și acoperitoare pentru întreaga problematică generată de particularitățile acestei tehnologii neconvenționale de conservare a alimentelor.

Indicatorii de performanță ai sistemelor de liofilizare a alimentelor stabiliți, ajută la decizia privind modalitățile de lucru, urmărindu-se de fiecare dată finalitatea interpretării rezultatelor experimentale prin prisma acestor indicatori.

Sistemul generalizat de liofilizare a alimentelor prezentat, reprezintă un material de lucru pe tot parcursul cercetărilor, fiind mai comod de a se stabili o limitare a câmpului problematic de bază, cu o însușire cât mai corectă a inevitabilelor conexiuni cu alte domenii, chiar existând posibilitatea unei orientări concrete către direcțiile necesare de legături cu cercetări din alte discipline.

Astfel, pornind de la logistica liofilizării a alimentelor, considerând elementele de bază ale procesului de liofilizare, s-a putut realiza o analiză globală a modelului sistemic de liofilizare, cu stabilirea funcțiilor generalizate de optimizare și a restricțiilor aferente, precum și a rolurilor factorilor esențiali în procesul de urcare prin congelare.

Parcursul acestor etape, până la stabilirea criteriilor principale de optimizare ale componentelor procesului de liofilizare, reprezintă o pregătire minuțioasă în vederea stabilirii momentelor necesare din programul cercetărilor experimentale.

Prezentul capitol se poate considera un preambul cu un conținut amplu de argumente pentru întreg programul de cercetări experimentale care a fost ulterior derulat. S-au specificat anumite predicții asupra posibilelor rezultate ale cercetărilor, modalități prin care se poate aborda o strategie de optimizare a sistemelor tehnice de liofilizare a alimentelor.

De asemenea, conținutul prezentului capitol se dorește a se considera un model de metodologie originală de abordare a problemei comportamentului perechii **aliment-metal**, care ordonează în mare măsură un sistem integrat, complex, cu multiple conotații interdisciplinare.



## **Capitolul 4**

# **CERCETĂRI EXPERIMENTALE A COMPORTAMENTULUI MATERIALELOR METALICE AFLATE ÎN CONTACT CU ALIMENTELE PE PERIOADA LIOFILIZĂRII**

### **4.1. Studiul caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice**

#### **4.1.1. Considerente constructive**

De-a lungul istoriei omenirii materialele metalice se regăsesc în orice activitate umană, fiind un factor determinant pentru dezvoltarea, în general, a societății. Materialele reprezintă suportul oricărei activități productive (de la agricultură și industria alimentară, până la aeronautică, industria de armament etc), fie că există ca atare în natură, fie că sunt concepute de om prin diverse tehnologii. Se poate considera că ele reprezintă acea parte a materiei universului ce este alcătuită din substanțe ale căror proprietăți le face să fie utile în realizarea mașinilor, dispozitivelor, produselor etc. După ce își îndeplinesc rolul în funcționare, aceste materiale se reîntorc în natură sub formă de deșeuri, care într-un timp mai lung sau mai scurt vor ajunge la starea lor stabilă, de regulă identică cu cea pe care au avut-o inițial (e.g.: metalele se transformă în oxizi, sulfuri etc.) sau sunt reintroduse în procesul de obținere a unor semifabricate noi, procedeu mult mai economic și ecologic.

Datorită consumului mare de energie în procesul de obținere și de prelucrare a materialelor, precum și de cantitatea mare de deșeuri care rezultă în urma prelucrării sau după ieșirea din uz a produselor, în planificarea circuitului materialelor trebuie să se țină cont de interacțiunea **material ↔ energie ↔ mediu** care trebuie păstrată într-un echilibru prin acțiunea unor organisme de decizie și prin găsirea celor mai potrivite soluții tehnologice de exploatare, elaborare, prelucrare, utilizare și recuperare a materialelor. Importanța acestui aspect este cu atât mai mare în ultimii ani, când a crescut interesul pentru protecția mediului, pentru utilizarea rațională a resurselor minerale și economisirea energiei. [Răduță, 1998]

Pe durata proceselor care însoțesc *liofilizarea*, alimentele vin în contact cu componente ale sistemului tehnic, în special cu tava în care este așezat alimentul. Fără îndoială că tava joacă un rol major în desfășurarea proceselor, cu efecte importante asupra calității produsului alimentar liofilizat. Progresele realizate în construcția echipamentelor industriale destinate liofilizării produselor alimentare, (cum ar fi varianta constructivă cu posibilitatea încărcării mecanizate sau automatizate), au însemnat și conceperea, proiectarea și fabricarea unor tăvi cu forme, dimensiuni și materiale diferite.

Alegerea materialelor corespunzătoare pentru o utilizare cât mai eficientă și pentru un timp cât mai îndelungat se face, în primul rând, în funcție de proprietățile materialului ales, care trebuie să fie ales în concordanță cu natura materialului alimentar, considerat cu un potențial agresiv față de materialele alimentare cu care vine în contact. Astfel, trebuie luate în considerare toate caracteristicile materialelor, compoziția chimică, starea structurală, proprietățile tehnologice și, în general proprietățile de întreținere.

Materialele utilizate trebuie să respecte normativele în construcția utilajelor din industria alimentară trebuie să reziste la solicitările ce apar în funcționarea și întreținerea normală a echipamentului destinat liofilizării, solicitări care pot fi, după caz: mecanice, de frecare, coroziune, eroziune, termice, pătrunderea/aderența paraziților, bacteriilor, enzimelor, impurităților dezvoltate de/în mediul produsului alimentar. Părțile active sunt considerate cele care vin în contact direct cu materialul alimentar supus liofilizării. Acestea trebuie să fie inofensive față de materialul alimentar și rezistente la solicitările care apar pe durata proceselor care se petrec pe durata liofilizării.

În general, criteriile care trebuie avute în vedere la alegerea materialelor metalice pentru construcția componentelor utilajului alimentar, sunt:

- stabilitatea condițiilor de funcționare;
- compatibilitatea cu mediul cu care materialul vine în contact (temperatura, agresivitate, condiții impuse de igiena și de procesul tehnologic);
- concordanța cu standardul SR EN 1672-2, (identic cu Standardul European EN 1672-2:1997), intitulat "*Mașini pentru industria alimentară. Noțiuni fundamentale. Partea 2: Cerințe de igienă*". Materialele a căror suprafață intră în contact cu materialul alimentar trebuie să corespundă următoarelor cerințe:
  - să fie rezistente la temperatura de lucru;
  - să fie netoxice;
  - să fie rezistente la coroziune în contact cu materia de proces, cu agenții de curățare și igienizare și cu factorii normali ai mediului de lucru;
  - suprafețele netede, ușor curățabile, igienizabile și rezistente la coroziune sau protejate contra coroziunii;
  - materialele acceptate pentru uz alimentar să fie avizate din punct de vedere igienico-sanitar.

În consecință, aliajele utilizabile la temperaturi înalte trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

- caracteristici mecanice cât mai ridicate (comportare bună la fluaj);
- stabilitate (rezistență) la oxidare sau la alte acțiuni chimice;
- rezistență la șocuri termice sau mecanice (lovituri);
- conductivitate termică;
- dilatare și modul de elasticitate de valori acceptabile;
- preț de cost cât mai scăzut.

Procesele termo-fizice care au loc pe durata tehnologiei de liofilizare [v.cap.2], pot determina oscilații de temperatură cuprinse în intervalul -85

÷ +100 °C, materialele metalice selecționate trebuind să aibe proprietăți adecvate, respectiv să fie rezistente atât la temperaturi scăzute cât și joase.

Limitele de elasticitate și de curgere, respectiv rezistența la oboseală ale materialelor, cresc odată cu scăderea temperaturii. La temperaturi joase însă, dintre caracteristicile mecanice, importanță deosebită prezintă tenacitatea (ductilitatea) – sensibil micșorată, precum și tendința de rupere fragilă (sensibilitatea la efectul de creștătură). Materialele destinate utilizării criogenice trebuie să nu manifeste (decât în cea mai mică măsură posibilă) aceste din urmă tendințe.

Materialele metalice rezistente la temperaturi joase (criogenice) sunt cele destinate a lucra sub -40...-50 °C și care la cele mai joase temperaturi de exploatare își păstrează o reziliență  $KCU_{\min} = 35 \text{ J/cm}^2$  (sau energie de rupere  $KV_{\min} = 27 \text{ J}$ ).

Materialele metalice rezistente la temperaturi ridicate (refractare) se utilizează, în general în construcții de mașini și echipamente termoenergetice (turbine ș.a.), cuptoare, aeronave, utilaje și instalații alimentare, utilaje și instalații chimice etc.

La temperaturi înalte metalele suferă un atac chimic accentuat din partea mediului cu care sunt în contact, intensificându-se astfel – uneori mai mult – corodarea lor (prin oxidare sau în alt mod). Creșterea temperaturii modifică substanțial și comportarea mecanică a metalelor, producând o scădere a rigidității acestora. Sub acțiunea unei solicitări mecanice de durată, ele suferă o deformare plastică (fluaj), deseori apărând concomitent o fragilizare, care poate conduce la rupere.

Luând în considerare exigențele, materialele metalice care au cea mai bună comportare la temperaturi scăzute sunt cele care au o *rețea cristalină cubică cu fețe centrate*, respectiv oțelurile austenitice și aliajele cu bază de aluminiu, deși ele prezintă o anumită tendință la fragilitate și rămân bune conducătoare de căldură.

Toate proprietățile mecanice ale materialelor variază într-o măsură mai mare sau mai mică cu scăderea temperaturii tinzând să se confunde la temperaturi criogenice. Această durificare a aliajelor este legată de reducerea deformării plastice și a densității de dislocații mobile odată cu scăderea temperaturii.

Creșterea limitei de curgere, benefică dintr-un anumit punct de vedere, este însoțită de o diminuare a rezilienței sau a energiei de rupere și deseori chiar a tenacității la rupere  $K_c$ .

Pentru temperaturi scăzute, sub aspectul structurii, se recomandă oțelurile cu matrice feritică, care au un conținut de circa 3,5 %Ni și max. 0,12 %C, rețea cristalină cubică cu volum centrat, conservă bune caracteristici de ductilitate și tenacitate până la temperaturi de - 100 °C. Pot fi supuse unuia din tratamentele termice : normalizare, normalizare + revenire înaltă, călire + revenire înaltă. Temperaturile de austenitizare în vederea normalizării sau călirii sunt cuprinse între 870÷900 °C, iar cele de

revenire între 590÷610 °C. La produsele cu grosimi mari, cele mai ridicate valori ale rezilienței se obțin în urma normalizării.

Astfel, oțeluri cu matrice austenitică pentru temperaturi scăzute – pentru cele mai scăzute temperaturi se utilizează oțeluri inoxidabile austenitice fie de tip Fe-Cr-Ni, fie de tipul Fe-Cr-Mn. Aceste materiale pot fi folosite până la câteva grade Kelvin și în particular, în heliu lichid. Pentru îmbunătățirea caracteristicilor de rezistență mecanică ele sunt aliate suplimentar cu 0,2÷0,6 %N. Cu creșterea conținutului în nichel al acestor oțeluri are loc o mărire a tenacității la rupere, îmbunătățirea rezistenței la oboseală care este foarte bună la temperaturi de - 200 ÷ - 269 °C. Se impune selecția unor oțeluri cu suficientă stabilitate la transformare, deci înalt aliate cu Ni, Mo, Cr, etc. astfel încât să nu se formeze martensită în cursul răcirii până la cele mai scăzute temperaturi.

Alături de caracteristicile ridicate de ductilitate și tenacitate la temperaturi criogenice, oțelurile austenitice prezintă o mare rezistență la coroziune în medii oxidante.

Pentru atingerea obiectivelor prezentei teze, cercetarea experimentală s-a axat pe studiul materialelor metalice destinate construcției tăvilor folosite ca suport pentru materialul alimentar pe durata liofilizării. Din experiența producătorilor de echipamente pentru liofilizarea alimentelor, precum și din considerarea informațiilor din literatura de specialitate, sunt predictibile ca fiind importante pentru prezenta analiză următoarele proprietăți ale materialelor metalice din construcția tăvilor:

- rezistență mecanică (rezistență la rupere, limită de curgere, limită de oboseală);
- ductilitate și tenacitate la o temperatură inferioară celei de lichefiere a azotului, cunoscând faptul că pe măsura scăderii temperaturii se produce o creștere a rezistenței mecanice și o scădere puternică a plasticității;
- stabilitate dimensională și termodinamică convenabilă, fapt care exclude orice transformare de fază;
- proprietăți termice de dilatație și de conducție adecvate;
- un grad redus de porozitate, pentru a se evita apariția scurgerilor în îmbinările sudate sau în piesele turnate;
- rezistență mare la coroziune și o sensibilitate redusă la îmbătrânire;
- competitivitate economică acceptabilă.
- bune caracteristici de rezistență mecanică (rezistență la rupere, limită de curgere, limită de oboseală), de ductilitate și tenacitate la o temperatură inferioară celei de lichefiere a azotului, cunoscând faptul că pe măsura scăderii temperaturii se produce o creștere a rezistenței mecanice și o scădere puternică a plasticității.

În prezent, pentru fabricarea tăvilor se folosesc diverse materiale care continuă să fie utilizate la liofilizarea produselor. Paleta semifabricatelor metalice care servesc construcției tăvilor, variază de la table din materiale feroase și neferoase, cu eventuale acoperiri în scop anticoroziv.

#### 4.1.2. Materiale metalice folosite pentru construcția tăvilor

**Tabla (oțel) laminată la rece** (neagră), subțire, 0.4mm, (EN 10130+A1, SR EN 10131 / EN 10131), este cea mai ieftină, ușor deformabilă, cu condiții de fabricare simple, puțin costisitoare.

Pentru industria alimentară, aliajele fierului ridică unele probleme, datorate și caracterului electronegativ moderat al fierului (potențialul standard  $Fe/Fe^{2+} = -0,44$  V), care determină corodarea materialului [Banu, 2004], în contact cu mediile acide și neutre, trecând în soluție sub formă de ioni  $Fe^{2+}$ , iar în mediu puternic alcalin se corodează cu formare de ferități, nefiind corodat în medii slab alcaline. Peliculele protectoare sunt constituite din oxizi și din hidroxizi de fier. În conductele pentru transportul apelor dure se formează un strat protector de  $CaCO_3$ , astfel că la aceste tăvi coroziunea fierului este mai puțin accentuată ca și în cazul contactului cu apă cu duritate redusă, iar în soluții de cloruri alcaline aerate, viteza de coroziune crește odată cu concentrația soluției, până la o anumită limită, după care ea scade. Rezistența la coroziunea atmosferică depinde de tipul de contact al umezelii cu fierul, natura atmosferei și compoziția chimică a fierului și oțelului, în atmosfera uscată, viteza de coroziune este foarte mică, în timp ce în atmosfera umedă de tip industrial, viteza de coroziune este apreciabilă.

**Tabelul 4.1.1.** - Proprietățile și utilizarea aliajelor fierului în industria alimentară

<b>Aliaje binare Fe - C (teoretic)</b>			
<i>Denumire</i>	<i>Clasificare</i>	<i>Conținut de carbon</i>	<i>Constituenți structurali</i>
<b>Oțeluri</b>	Hipoeutectice	< 0,8 % C	Ferită și perlită
	Eutectoide	0,8 % C	Ferită și perlită
	Hipereutectice	0,8 - 2 % C	Perlită
<b>Fonte albe</b>	Hipoeutectice	2 - 4,3 % C	Perlită și ledeburită
	Eutectice	4,3 % C	Ledebuntă
	Hipereutectice	4,3 - 6,67 % C	Cementită primară și ledeburită
<b>Aliaje folosite la construcția utilajelor din industria alimentară</b>			
<b>Oțel carbon</b>	Proprietăți	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elementele însoțitoare (Si, Mn, P, S) intră numai ca impurități normale</li> <li>- La oțelurile cu &lt; 0,8% C perlita, imprimă rezistență mecanică și duritate mare</li> <li>- La oțelurile cu &gt; 0,8% C cementita, care învelește granulele de perlită, imprimă o fragilitate ridicată</li> </ul>	
	Sortimente folosite la construcția utilajelor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <i>Oțeluri carbon obișnuite</i> - oțeluri fără tratament termic, marcate cu literele OL (oțel laminat), urmate de 2 cifre care exprimă rezistența minimă de rupere la întindere [<math>daN/mm^2</math>]</li> <li>- <i>Oțeluri carbon de calitate</i> - oțeluri nealiat, îngrijit elaborate și cu grad de puritate ridicat. Se pot trata superficial. Se notează cu simbolul OLC urmat de două cifre care indică sutimi de procente ale conținutului mediu de carbon</li> <li>- <i>Oțeluri carbon superioare</i> - oțeluri nealiat, îngrijit elaborate. Se pot trata superficial. Se notează cu simbolul OLC urmat de două cifre care indică sutimi de procente ale conținutului mediu de carbon și litera X</li> </ul>	

	Utilizare	<b>Oțel laminat de calitate</b> - roți dințate, organe de mașini pentru asamblare prin înfiletare, arbori, bolțuri, pârghii, mecanisme etc. Se produc și în sortimente pentru anumite destinații: <b>(K)</b> - oțel carbon de calitate în tablă pentru recipiente sub presiune care lucrează la temperatura mediului ambiant și la temperaturi ridicate; <b>(R)</b> - oțel carbon de calitate în tablă pentru recipiente sub presiune care lucrează la temperatura mediului ambiant și temperaturi coborâte; <b>(OLT)</b> - oțel pentru țevi; <b>(OT)</b> - oțel carbon turnat în piese
<b>Oțeluri aliate</b>	Sortimente	Oțel aliat obișnuit Oțel aliat superior
	Proprietăți	- În compoziția oțelului s-au introdus unul sau mai multe elemente care îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice și fizico-chimice - Oțelul rezistent la coroziune (inoxidabil) are sub 0,3% C și un conținut mare de elemente de aliere
	Utilizare	Construirea utilajelor industriei alimentare: oțel rezistent la coroziune (inoxidabil)
<b>Fonte albe</b>	Proprietăți	- Conțin proporții mici de elemente însoțitoare - Au carbonul legat de fier sub formă de cementită, din care cauză sunt albe în spărtură, dure, fragile, nedeformabile, neprelucrabile prin așchiere
	Utilizare	- Piese rezistente la uzură - Piese care nu mai necesita prelucrare ulterioară turnării
<b>Fonte Pestrițe</b>	Proprietati	-Au carbonul atât legat sub formă de cementită cât și liber sub formă de grafit - Se formează ca straturi intermediare ale pieselor cu crustă dură în fonta albă și miez de fontă cenușie
	Utilizare	Nu are utilizare
<b>Fonte cenușii</b>	Proprietăți	- Conțin peste 1,5% siliciu - Carbonul este sub formă de grafit lamelar sau nodular care este în spărtură de culoare cenușie
	Notare	- <i>Fontele cenușii obișnuite (cu grafit lamelar)</i> se notează cu Fel urmat de valoarea rezistenței minime la tractiune, [daN/mm <sup>2</sup> ] - <i>Fontele cu grafit nodular</i> se notează cu Fgn urmat de rezistența minimă la rupere, [daN/mm <sup>2</sup> ], și de alungirea minimă la rupere, [%]
<b>Fonte maleabile</b>	Proprietăți	Se obțin din fonte albe prin recoacere
	Sortimente	- <i>Fontă maleabilă neagră</i> - în spărtură are culoare neagră deoarece cementita se transformă integral în grafit - <i>Fontă maleabilă albă</i> - în spărtură are culoare albă argintie deoarece se transformă în grafit numai cementita primară - <i>Fontă maleabilă cu structură ferito-perlitică</i> și o culoare gri - cenușie în spărtura proaspătă - se compune din cementită primară și o parte din cea secundară
	Notare	- <i>Fontă maleabilă neagră</i> - se notează cu Fmn urmat de valoarea rezistenței minime la rupere, [daN/mm <sup>2</sup> ] și de alungirea minimă la rupere, [%]

		- Fontă <i>maleabilă albă</i> - se notează cu Fma urmat de valoarea rezistenței minime la rupere, [daN/mm <sup>2</sup> ], precum și de alungirea minimă la rupere, [%]	
<b>Fonte rezistente la coroziune</b>	Proprietăți	Fontă aliată cu Si, Ni, Cr și Cu au rezistență la coroziune mult îmbunătățită	
	Sortimente	Fonte cu Si	- Conțin până la 17% Si - Rezistente la acțiunea acizilor organici din produsele alimentare - Nu sunt rezistente la acțiunea acidului sulfuros
		Fonte cu Cr	- Conțin 20÷35% Cr - Foarte stabile la acțiunea acidului sulfuros, a acizilor organici și acidului sulfuric
		Fonte cu Ni	- Conțin 14÷32% Ni - Rezistentă la acțiunea acidului sulfuric, acetic, oleic și stearic - La >18% Ni sunt foarte puțin atacate de hidroxizi alcalini care le corodează inter-cristalin

\*Date preluate din [Banu, 2004], [Banu, 2008]

Pentru îmbunătățirea calității materialelor metalice feroase se practică folosirea oțelurilor aliate. La alegerea materialelor se are în vedere influența elementelor de aliere asupra proprietăților oțelurilor (tabelul 4.1.2.)

**Tabelul 4.1.2. - Influența elementelor de aliere asupra proprietăților oțelului**

Elementul de aliere/Proprietatea	Si	Oțel perlitic Mn	Oțel austenitic Mn	Cr	Oțel perlitic Ni	Oțel austenitic Ni	Al	W	V	Co	Mo	Cu	S	P
Duritatea	↑	↑	↓↓↓	↑↑	↑	↓	—	↓	↓	↓	↓	↓	—	↓
Rezistența la rupere	↑	↑	↑	↑↑	↑	↑	—	↑	↑	↑	↑	↑	—	↑
Alungirea	↓	*	↑↑↑	↓	*	↑↑↑	—	↓	*	↓	↓	*	↓	↓
Elasticitatea	↓↓↓	↑	—	↑	—	—	—	—	↑	—	—	—	—	—
Rezistența la temperaturi foarte ridicate	↑	—	—	↑	↑	↑↑↑	—	↑↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	—	—
Rezistența la uzură	↓↓↓	↓↓	—	↑	↓↓	—	—	↑↑↑	↑↑	↑↑↑	↑↑	—	—	—
Rezistența la coroziune	—	—	—	↑↑↑	—	↑↑	—	—	↑	—	—	↑	↓	—

↑ crește ; ↓, scade ; \* staționar ; — necunoscut; mai multe săgeți = influența mai puternică.

- **Tabla (oțel) laminată la rece** (neagră) în mediu industrial se folosește extrem de rar pentru confecționarea tăvilor, mai ales datorită potențialului de contaminare prin oxizii de fier ce se formează ușor la suprafața care vine în contact cu alimentul.

- **Tabla zincată**, (conf. SR EN 10327/04 ; marca de oțel: DX51D+Z150-N-A-C), are avantajul unei protecții anticorozive, destul de ieftină, ușor deformabilă, mai ales pentru ambutisarea acesteia în vederea obținerii formei și dimensiunilor tăvii. De asemenea, acest tip de material metalic

prezintă importante riscuri de contaminare a alimentelor. Cu toate acestea, nu sunt obiecții pentru utilizarea lor în liofilizarea altor produse biologice, cum ar fi cele nealimentare (e.g. flori etc.). Totuși, utilizarea acestei categorii de material se justifică prin costuri de fabricație destul de scăzute.

- **Tabla din aluminiu** 1050A conf. EN 485/573, H24, de multe ori încă folosită în industria alimentară, cu avantajul oxizilor aparent inofensivi față de produsele alimentare.

Tăvile de aluminiu, sau aliaje ale acestuia, sunt utilizate la liofilizarea materialelor în vrac. Se preferă datorită și greutateii mult mai scăzute față de alte materiale metalice. Un alt avantaj aparent este dat de rezistența mai mare la coroziune. În plus, ele pot fi colorate (anodizat) pentru a le da o suprafață neagră, care va spori emisivitatea care rezultă din energie radiantă la transferul de energie. Ele pot fi sterilizate în abur, dar nu sunt suficiente date despre rezistența la temperaturi mai ridicate posibile în cadrul procesului, (e.g.  $125 \div 250$  °C). Aluminiul fiind un metal relativ moale, poate avea și un caracter "iritant" (îndepărtarea unui strat de suprafață, în general, sub formă de praf), care se îndepărtează la fiecare răzuire.

În general aluminiul este un metal de culoare albă, ușor, moale, destul de plastic, cu o temperatură de topire de 658°C. Conduce foarte bine căldura și electricitatea. În medii acide aluminiul se dizolvă sub formă de ioni  $Al^{3+}$ , cu degajare de hidrogen, iar în soluții alcaline, manifestă, de asemenea, tendința accentuată de a se dizolva sub forma ionului aluminat  $AlO_2^-$ . Rezistența la coroziune este determinată de comportarea stratului de oxid de aluminiu care se formează spontan și uniform pe suprafața metalului. Pelicula formată natural în contact cu aerul are grosimea de  $0,01 \div 0,03$   $\mu m$ , este compactă, dură, are o foarte bună aderență și are un caracter amfoter. Se dizolvă în soluții puternic acide și puternic bazice, ceea ce permite coroziunea intensă a metalului. În mediile neutre și în apă stratul de oxid este stabil, existând doar posibilitatea coroziunii punctiforme mai ales în soluții de cloruri. Tabelul de mai jos prezintă proprietățile aluminiului și aliajelor sale.

**Tabelul 4.1.3. – Proprietățile aluminiului și aliajelor sale**

<b>Sortimente de aluminiu</b>	Pur	<i>Mai rezistent la coroziune (inter-cristalină și superficială) decât aluminiul tehnic</i>
	Tehnic	- Impurificat cu fier, siliciu, cupru, zinc și titan - Impuritățile au influență mai redusă dacă sunt uniform repartizate, dar la aluminiu elementele străine se așează în cantitate mai mare între cristale decât în rețeaua acestora, explicând coroziunea mai avansată a aluminiului impur față de cel pur
	Impurificat cu fier	Rezistența redusă la coroziune, plasticitate și prelucrabilitate micșorată datorită acțiunii catalitice de distrugere a vitaminelor este neutilizabil în contact cu produsele alimentare la care se urmărește păstrarea vitaminelor (în special vitamina C)
	Impurificat cu Cupru	Rezistența la coroziune mult mai coborâtă decât cel impurificat cu fier



<b>Aluminiul și aliajele sale</b>	Proprietăți	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Densitatea mică (<math>\rho = 2700 \text{ kg/m}^3</math>) influențează favorabil manipularea și transportul produselor ambalate</li> <li>- Maleabilitate, care permite aplicarea procedeelor de deformare plastică folosite în industria ambalajelor (ambutisare, întindere prin presare etc.)</li> <li>- Rezistență mecanică mare a aliajelor</li> <li>- Ambalajele din aluminiu nu sunt supuse coroziunii electrochimice, spre deosebire de ambalajele din tablă cositorită</li> <li>- Produsele coroziunii sunt albe, nu sunt catalitic active, nu sunt toxice, nu influențează gustul, nu distrug vitaminele, iar aluminiul are proprietatea de a apăra produsele alimentare de microorganisme și de a păstra aroma și prospețimea</li> <li>- Foliile de aluminiu asigură etanșeitatea la gaze, opacitate la raze ultraviolete și vizibile, reflectă căldura și lumina</li> </ul>
<b>Utilizarea aluminiului și a aliajelor sale</b>		
<b>Folia de Aluminiu (alfol)</b>	Grosime : 0.004 ÷ 0.2 mm	Substrat pentru ambalarea produselor de tutun, produselor zaharoase, ciocolatei, zahărului pudră, untului, brânzeturilor, înghețatei, concentratelor alimentare, produselor congelate și a altor produse ca: ceai, cafea, piper, boia, cacao, pâine, biscuiți, napolitane, pesmeți etc.
	0.02 ÷ 0.025 mm	Obținerea materialelor complexe destinate ambalării concentratelor de supe deshidratate
	0.02 ÷ 0.05 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Confecționare de capsule pentru butelii din sticlă, în special pentru produse alimentare lichide destinate unei scurte păstrări (lapte, produse din lapte pasteurizat și însămânțat cu culturi pure, suc de portocale etc.)</li> <li>- Confecționare capace pentru închidere sub vid a diverse produse (gemuri, marmelade etc.)</li> <li>- Asociate cu rășini sau hârtie se folosesc la acoperiri interioare sau exterioare pentru ambalarea produselor congelate (carne tocată congelată, specialități de carne etc.)</li> </ul>
	0.12 ÷ 0.2 mm	Confecționare capsule pentru lichide sub presiune sau capsule cu diametru mare
<b>Tabla de Aluminiu (alfol)</b>	Grosime : 0.22 ÷ 0.25 mm	Confecționarea cutiilor de conserve, cutiilor pentru bauturi (bere), capacelor pentru borcane de sticlă utilizate în industria conservelor (tip OMNIA) sau capsulelor filetate pentru diverse) tipuri de butelii (pentru băuturi alcoolice)
	> 1 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ambalaje de dimensiuni mai mari, recipiente, cisterne</li> <li>- Butoaie pentru transportul berii -aliaj Al-Mg-Si sau aliaj mai dur Al-Mn captușite la interior cu Al cu puritate 99,5%</li> <li>- Bidoane pentru păstrare lapte, smântână, frișcă, înghețată și brânză de vaci (nu schimbă gustul și mirosul) -aliaj Al-Si-Mg, sau Al-Si-Mg-Mn căptușite la interior cu Al pur</li> <li>- Bidoane pentru lapte proaspăt - aliaj Al-Mn sau Al-Mg care au duritate suficientă, dar nu rezistă față de laptele acid</li> </ul>

Aliaje cu bază de aluminiu concurează oțelurile inoxidabile la execuția unor componente care funcționează în condiții criogenice. Deși sunt mai puțin rezistente mecanic, rivalizează cu oțelurile tocmai pentru că sunt ușoare, stabile, ductile și tenace. Temperatura cea mai coborâtă la care pot fi exploatate se situează în jurul a câtorva grade Kelvin.

La unele dintre aceste aliaje se constată că pe măsura scăderii temperaturii apare o creștere atât a caracteristicilor de rezistență mecanică cât și a celor de ductilitate și tenacitate.

Totuși aliajele cu bază de aluminiu, îndeosebi aliajele Al-Li, prezintă dificultăți mai mari la sudare comparativ cu oțelurile inoxidabile. Ambele categorii însă se pretează la îmbinări prin lipire, soluție de înlocuire a sudării pentru realizarea unor îmbinări metal-metal sau metal-compozit, capabile să reziste la temperaturi scăzute.

- **Tablă alamă**, grosime: 0,4 mm, dintr-un aliaj Cu-Zn, conform STAS 199/2-86, CuZn37.

În general *cuprul* este un element cu caracter nobil moderat. El poate forma compuși cu ioni monovalenți și bivalenți care, datorită solubilității diferite, exercită o influență importantă în coroziune. În tabelul următor sunt prezentate proprietățile și utilizările cuprului și aliajelor sale în industria alimentară.

**Tabelul 4.1.4.** – *Proprietățile și utilizările cuprului și aliajelor sale în industria alimentară*

<b>Cuprul</b>	Proprietăți	- Rezistent în abur și apă - Corodat în mediu acid între limitele de pH = 0-7 și în mediu puternic alcalin cu pH > 1 - Atacat de oxigen, chiar la temperatură obișnuită - Sub acțiunea umidității și a CO <sup>2</sup> se acoperă cu un strat verde cu efect decorativ (patina cuprului) instabil la acizi
<b>Aliaje Cu-Zn</b>	Proprietăți	- <i>Alamele au până la 72% Cu și tombacurile au peste 80% Cu</i> - Cele mai utilizate sunt <i>alama roșie</i> : 85% Cu - 15% Zn, <i>alama galbenă</i> : 65% Cu - 35% Zn, <i>metalul Muntz</i> , 60% Cu - 40% Zn - Adaosul de elemente (Mn, Al, Pb, Ni) în cantități mici imprimă alamei proprietăți mecanice speciale, rezistență la coroziune față de abur saturat și apa de mare
	Utilizare	Țevi de condensatoare
<b>Aliaje Cu-Sn</b>	Proprietăți	- <i>Bronzurile (bronzuri de staniu) - cele cu maximum 13% Sn sunt relativ ductile, la un conținut mai mare de 13% Sn sunt dure și rigide</i> - Unele bronzuri au în compoziție Zn și Pb
	Utilizare	Lagăre, melci și roți melcate solicitate puternic, axe, armături de presiune, pompe etc.
<b>Aliaje Cu-Al</b>	Proprietăți	- <i>Bronzurile de aluminiu - pot conține Ni sau Fe</i> - Se folosesc numai aliaje cu 7-11% Al, deoarece la un conținut mai mare de Al duritatea este prea mare
	Utilizare	- <i>Bronzul BzA/9T(cu9%Al, turnat)</i> - diferite piese turnate - <i>Bronzul BzAIWFeT</i> - armături rezistente în medii acide și care necesită rezistență mecanică mare - <i>Bronzul BzAI9FeNiT</i> și <i>BzAHOMnT</i> - roți dințate, melci, roți melcate, armături pentru abur supraîncălzit

<b>Aliaje Cu-Si</b>	Proprietăți	- Bronzurile de siliciu – conțin și cantități apreciabile de Zn, Fe, Mn - Si în proporție de până la 4% formează cu Cu o soluție omogenă cu o rezistență mecanică mare
	Utilizare	Construcția aparatelor ce funcționează la presiuni înalte
<b>Aliaje Cu-Ni</b>	Proprietăți	Cel mai utilizat este 70% Cu - 30% Ni
	Utilizare	Construirea condensatoarelor, evaporatoarelor, schimbătoarelor de căldură etc.

La confecționarea reperelor utilajelor se folosesc prefabricate obținute din diverse mărci de oțeluri. Tabelul 4.1.5 prezintă principalele prefabricate folosite la construcția utilajelor și mărcile de oțeluri utilizate pentru obținerea acestora.

**Tabelul 4.1.5. – Mărci de oțel și prefabricatele cele mai folosite la confecționarea utilajelor**

Marca de oțel AISI/SAE ASTMA/STAS	Domeniul de folosire					
	Table groase	Table mijlocii	Materiale de placare a tablelor placate	Semifabricate pentru forjare	Semifabricate pentru șuruburi și piulițe	Jevi
A570GrD/OL37-2K	✓	✓			✓	
A 573 Gr 58/OL37-4K	✓	✓				
R37; R44	✓	✓				
R52	✓	✓		✓	✓	
K47	✓	✓		✓		
K52	✓	✓				
OLT35R;OLT45R				✓		✓
OLT 35 K; OLT 45 K				✓		✓
(M) 1020/OLC20				✓	✓	
(M) 1025/OLC25				✓	✓	
1035/OLC35					✓	
1045/OLC 45 X					✓	
12.Cr.Mo19.5-W. 1.7362	✓	✓				
10.Cr.Mo910-W. 1.7380	✓	✓				
10CM3-W. 1.4006 V	✓			✓	✓	✓
X2CrNi18.9-W.1.4306	✓		✓	✓	✓	✓
X10CrNiTi18.9 W.1.4541	✓		✓	✓	✓	✓
X10CrNiMoTi18.10-W.1.4571	✓		✓	✓	✓	✓
NiCu30Fe-W.2.4306 (Monel 400)	✓		✓	✓	✓	✓

Condițiile impuse de procesele tehnologice din industria alimentară determină folosirea oțelurilor inoxidabile și anticorozive. Tabelul 4.1.6 recomandă unele domenii de utilizare a acestor oțeluri.

**Tabelul 4.1.6. – Domeniile de utilizare a oțelurilor inoxidabile și anticorozive**

Compoziția chimică %				Utilizări
C	Cr	Ni	Alte elemente	
0,15	16-18	3,5-5	Si = 5,7-7,5 N = 0,25	Rezistent în mediu de acid acetic și sulfuric
0,15	17-19	8-10	—	Recipiente și utilaje în industria alimentară, echipamente refrigeratoare, mașini de îmbuteliere
0,15	17-19	8-10	Si = 2- 3	Bolțuri, manșoane, șuruburi, piulițe, arbori, piese la care se impune condiția de minim gripal
0,08	18-20	8-12	—	Butoaie și rezervoare pentru bere, serpentine, refrigeratoare, evaporatoare, țevi fierbătoare, țevi pentru distilatoare, construcții sudate etc.
0,25	24-26	19-22	Si < 1,5	Încălzitoare de aer, schimbătoare de căldura etc.
0,08	16-18	10-14	Mo = 2 - 3	Utilaje pentru industria alimentară, conducte, rezervoare pentru saramură în industria alimentară
0,12	14-18	—	—	Șuruburi și bolțuri, utilaje pentru fabricarea tutunului etc.
0,12	14-18	—	S < 0,15	Șuruburi, bolțuri, piulițe

- **Tablele din oțeluri inoxidabile** (în special austenitic crom-nichel, cu adaos de titaniu, 1.4541/X 6 CrNiTi 18-10/ DIN EN 10088/ DIN 17440, AISI 321/ BS 321 S 31/ SIS 2337), cele mai avantajoase pentru industria alimentară

Oțelurile inoxidabile sunt aliaje Fe-C-Cr-E caracterizate prin C = 0.03÷0.5 % și Cr > 12 % și elemente de aliere în diverse concentrații (Ni = 4÷30 %; Mn = 6÷20 %; Mo = 0,5÷5 %; Al = 5 %; Si = 1÷2 %; Ti = 5 x % C; etc.). [Trușculescu, 1983]

Oțelurile inoxidabile prezintă o rezistență ridicată la coroziune în diverse medii de lucru. Rezistența la coroziune a acestor aliaje nu se bazează pe o inatacabilitate, cum este cazul metalelor prețioase, ci pe așa numita pasivitate. Acesta se caracterizează prin faptul că mediile care cedează oxigen se formează pe suprafața metalului un strat pasiv – compus probabil din oxigen absorbit – care protejează metalul sub acest strat. Un astfel de strat pasiv nu este însă stabil în orice condiții și acesta este în definitiv motivul pentru care rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile își are limitele sale.

În general, oțelurile inoxidabile folosite pentru mașini, instalații și echipamente în industria alimentară sunt:

- Industria berii și a băuturilor alcoolice : AISI/SAE 304L, AISI/SAE 305, 7NiCr180; 7TiNiCr180; AISI/SAE 321; 2MoNiCr175; 12NNiMnCr180; 10TiMoNiCr170; AISI/SAE 316Ti; 10TiMoNiCr180.
- Industria vinului : AISI/SAE 304L; 7NiCr180; 2MoNiCr175; 7TiNiCr180; AISI/SAE 321; AISI/SAE 316Ti.
- Industria laptelui : AISI/SAE 305; 7NiCr180; 2NiCr185; X8CrNb17; 2NbNiCr250; 7NbNiCr180; 2MoNiCr175; 2MoNiCr180; AISI/SAE 316L; AISI/SAE 321; 7TiNiCr180.
- Industria cărnii : 2NiCr185; 2MoNiCr175; AISI/SAE 321; AISI/SAE 316Ti.
- Industria zahărului : AISI/SAE 430; AISI/SAE 410; 90Cr180.

Se specifică faptul că la oțelurile folosite în industria alimentară conținutul de fosfor este de maxim 0,045%, iar de sulf maxim 0,030%.

Structura oțelurilor inoxidabile depinde de raportul dintre echivalentul Cr și cel al Ni =>  $E_{Cr} / E_{Ni}$ .

**Tabelul 4.1.7.** Raportul dintre  $E_{Cr}$  și  $E_{Ni}$

$E_{Cr} / E_{Ni}$	Structura							
	<i>F</i>	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>F+M</i>	<i>M+F</i>	<i>A+F</i>	<i>A+M</i>	<i>A+M+F</i>
0,04 ÷ 1,6			////////					
0,1 ÷ 2				////////				
0,1 ÷ 8		////////						
1,6 ÷ 4								////////
2 ÷ 12					////////			
4 ÷ 13	////////							
4 ÷ 18						////////		
4 ÷ 25							////////	

Oțeluri austenitice inoxidabile, cu 0,03÷0,12 %C; 12÷25 %Cr; 7÷21 %Ni și altele cu subgrupele Cr-Ni (18-8); Cr-Mn (18-14); Cr-Ni-Mn (20-6-10); Cr-Ni-Mo (18-8-1); pot avea structuri pur austenitice sau structuri complexe. Aceste structuri depind în primul rând de compoziția chimică a oțelului și pot fi influențate de regimul de încălzire pentru călirea de punere în soluție. Dacă temperatura de încălzire este mai mare de 1200÷1250 °C se produce creșterea granulației. Precizăm faptul că menținerea un timp îndelungat a oțelurilor austenitice la temperatura de 400÷700 °C favorizează separarea carburilor de crom și scade rezistența la coroziune.

Proprietățile mecanice ale oțelurilor inoxidabile sunt dependente de compoziția chimică (structura de echilibru) și de natura tratamentului termic aplicat.

Alegerea unei mărci de oțel inoxidabil, pentru o utilizare dată, trebuie să pornească de la analiza atentă a condițiilor de întrebuințare și a

mediului în care lucrează materialul, pe baza căreia să se precizeze ansamblul proprietăților ce se cer oțelului ce trebuie folosit.

Table din oțel inoxidabil sunt cel mai frecvent folosite în construcția tăvilor destinate liofilizării, având numeroase avantaje cum ar fi:

- (a), rezistența la coroziune
- (b), rezistența la temperaturi de  $120 \div 250$  °C;
- (c), durabilitate, rezistență mecanică la manipulări repetate
- (d), sunt reutilizabile, (caracteristică compensatorie pentru costurile de fabricație mai ridicat.

Pentru a clarifica criteriile după care se realizează alegerea materialelor cele mai potrivite, trebuie să se țină seama de:

- Proprietățile de întrebuințare și tehnologice, specifice fiecărei mărci (rezistența la coroziune, caracteristici mecanice, deformabilitate, așchiabilitate, sudabilitate, magnetism etc.);
- Concepția constructiv-funcțional și condițiile de realizare a piesei aparatului, mașinii sau instalației;
- Condițiile de lucru (temperatură, presiune, concentrația și natura mediului, impurități etc.);
- Cheltuieli de producție (preț de achiziționare, al operațiilor de prelucrare și întreținere, corelat cu durabilitatea etc.).

Luarea în considerare a acestor criterii și stabilirea priorităților relative sunt variabile, în funcție de datele problemei de rezolvat.

Nu se pot stabili clasificări absolute ale diferitelor mărci pe baza criteriului rezistenței la coroziune, ținând seama de intervențiile simultane ale diverselor procese și de influența factorilor fizici și chimici ce caracterizează interfața metal-mediu (temperatură, presiune, natură, concentrație în impurități, starea suprafeței, gradul de curățire etc.).

Examinarea caracteristicilor mecanice (rezistența la rupere, limita de curgere, alungire, gătuire, reziliență etc.) într-o stare de referință determinată (definite prin standarde) și variația lor în funcție de tratamentul termic sau mecanic (ecruisare), precum și de temperatura de întrebuințare, permite să se aleagă marca cea mai adaptată condițiilor de lucru ale construcției ce se proiectează. Este recomandabil să se aibă tot timpul în vedere că oțelurile inoxidabile sunt înalt aliate, ceea ce le conferă un nivel mediu de caracteristici mecanice, sensibil superior celui al oțelurilor aliate pentru construcții mecanice.

Proprietățile particulare cerute pentru prelucrare (forjabilitate, deformabilitate, sudabilitate, așchiabilitate etc.) servesc și ele la orientarea alegerii mărcii. În final, se pot lua în considerare și unele proprietăți deosebite, cum ar fi: amagnetism, conductibilitate electrică sau termică, dilatabilitate etc.

Noțiunile de randament și eficiență sunt determinate pentru stabilirea formelor și efectuarea calculului de dimensionare a utilajelor și instalațiilor tehnologice industriale. Concepția constructiv-funcțională trebuie să țină seama de toate elementele susceptibile, să influențeze diferitele tipuri de

coroziune (zone de stagnare sau staționare a lichidelor agresive, viteza de circulație a fluidelor, turbulența, eroziunea, fenomenele de cavitație etc.), ceea ce ar putea determina ușoare modificări de formă. Calculul dimensiunilor va trebui, de asemenea, să țină seama de variația caracteristicilor mecanice în funcție de temperatura de întrebuințare și gradul de prelucrare (deformare). Menționăm că tensiunile ce se dezvoltă în condițiile reale de întrebuințare se pot determina.

În programul de experimentări s-au folosit mai multe tipuri de oțeluri inoxidabile, dar pentru studiul comparativ al comportării materialelor metalice în contact cu alimentul supus liofilizării, s-a folosit marca de oțel inoxidabil *10TiNiCr180*, (conform STAS 3583-87), DIN 1.4541(V2A), AISI 321/SAE, DIN 17440 SEW 400, X6CrNiTi18.10, NF A 35-572-75, A 35-578-70 Z 6 CNT 18.10.

Compoziția chimică a aliajului este: C – 0,08% , Fe – 68% , Cr – 18% , Ni – 11% , Mn – 2% , P – 0,045% , S – 0,03% , Si – 1% , Ti – 0,15%. [\*\*\*, www.g]. Rezistă bine la solicitări la oboseală (vibrații).

- ✓ Rezistența la coroziune este nestabilă în mediile care conțin sulf. Nu rezistă în acid clorhidric și sărurile lui, apă de mare;
- ✓ Tratament termic aplicat: recoacere la  $T = 1173 \div 1223$  K, timpul de menținere 4 ore, cu răcire în aer, iar călirea se realizează la  $T = 1293 \div 1343$  K, cu răcire în aer, ulei sau apă;
- ✓ Prelucrarea la cald se poate efectua în intervalul de temperatură de  $1423 \div 1023$  K, cu răcire în aer. După deformare este indicată călirea de punere în soluție pentru a asigura rezistența la coroziune;
- ✓ Sudarea este bună prin toate procedeele uzuale, cu excepția sudării cu flacăra oxigaz.

În general, acest tip de oțel inoxidabil se recomandă la fabricarea pieselor și elementelor componente la utilaje tehnologice pentru industria chimică, alimentară, de materiale de construcții, care lucrează la temperaturi de  $823 \div 953$  K sau în medii corozive.

#### **4.1.3. Studiu comparativ al caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice**

Cercetarea experimentală întreprinsă vizează studiul comportamentului a 5 tipuri de materiale metalice, aflate în contact pe perioada liofilizării cu mai multe categorii de alimente:

- Tablă laminată la rece (neagră), subțire, 0.4mm, EN 10130+A1, SR EN 10131 / EN 10131;
- Tablă zincată conf. SR EN 10327/04 ; marca de oțel: DX51D+Z150-N-A-C;
- Tablă Aluminiu 1050A, conform cu EN 485/573, H24;

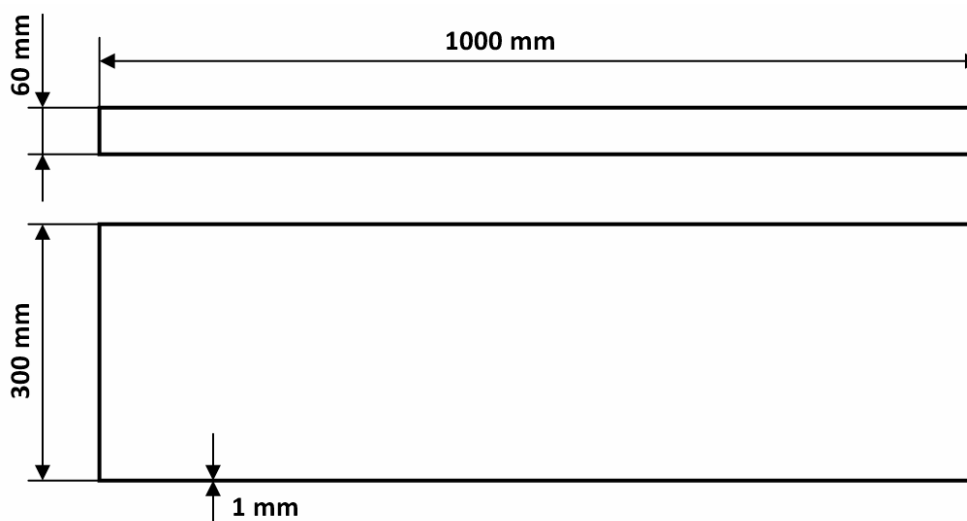
- Tablă alamă, grosime: 0,4 mm, dintr-un aliaj Cu-Zn, conform STAS 199/2-86, CuZn37;
- Tablă din oțel inoxidabil austenitic crom-nichel, cu adaos de titaniu, 1.4541/X 6 CrNiTi 18-10/ DIN EN 10088/ DIN 17440, AISI 321/ BS 321 S 31/ SIS 2337.

În industrie, liofilizarea se face în utilaje foarte diverse și complexe, [v. cap.2.3]. Pentru studiul comparativ se consideră varianta constructivă din figura 4.1.1.



**Figura 4.1.1.** – Utilizarea tăvilor ca suport pentru liofilizare

Dimensiunile tăvilor sunt 1000x300x60, conform figurii 4.1.2



**Figura 4.1.2.** – Schița tăvii considerate pentru a se constitui suport pentru alimentul supus liofilizării

Necesarul de tablă pentru o tavă este 1132x426x1, adică o suprafață de tablă de 0,48 m<sup>2</sup>, respectiv un volum de 48x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.

Pentru selecția tablei optime s-a întreprins un studiu tehnico-economic, în cadrul căreia se ține seama de prețul materialelor, precum și de cheltuielile cu achiziția și fabricația propriu-zisă.



În raport cu densitatea materialelor se determină pentru fiecare caz masa tăvii, [kg]. Considerându-se prețurile a 5 firme românești furnizoare de table metalice, s-au determinat prețurile de achiziție.

Pe baza itinerariilor tehnologice întocmite pentru fabricația tăvilor, în cele 5 variante de materiale metalice s-au determinat costurile de fabricație.

Eficiența nu poate fi redusă doar la aspectele tehnico-economice. În mod deosebit, cantitatea de metal ce trebuie transformată, durata de viață a instalațiilor proiectate și fiabilitatea produselor, de exemplu, intervin și ele în mod determinant referitor la eficiența globală.

În plus, dacă în majoritatea cazurilor se poate admite un anumit grad de uzură și de pierderi, ceea ce permite să se asigure o durată de viață suficientă pentru structura realizată, din contră cotele de migrare prin coroziunea metalului către mediile tehnologice sunt strâns limitate (produse alimentare, farmaceutice sau fotografice etc.) ceea ce conduce la alegerea de mărci de oțel mai costisitoare.

Pentru studiul comportamentului materialului metalic din construcția tăvilor – suport al alimentelor pe durata liofilizării se analizează transferul de căldură care se realizează pe durata proceselor, cu ciclul termic esențial de răcire-încălzire caracteristic tehnologiei.

Se consideră doar rolul pe care compoziția și configurația materialului tăvii îl poate avea asupra proprietăților de transfer termic. Pentru aceasta se precizează următoarele ipoteze și condiții teoretice:

- toate tăvile au aceeași configurație generală (paralelipipedice), iar variabilele sunt legate de masa totală a acestora și caracteristicile de material;
- toate tăvile să conțină același volum de apă;
- în fiecare caz, temperatura la suprafața de depozitare este uniformă și presiunile sunt egale.

Rata de transfer de căldură ( $Q_s$ ) la raft prin peretele din partea de jos a tăvii este dată de "Legea lui Fourier:

$$Q_1 = -A \times \lambda \times \frac{\partial T}{\partial l}, [\text{kW}/1^{\circ}\text{C}] \quad (4.1.1)$$

Având în vedere că are loc o încălzire sau răcire într-o stare instabilă, cantitatea de căldură ( $Q$ ) va fi:

$$Q = -A \times \lambda \times \frac{\partial T}{\partial l} \times t, [\text{kW}/1^{\circ}\text{C}] \quad (4.1.2)$$

Pentru partea inferioară a tăvii, relația (2) devine:

$$Q_s = A \times \lambda \times \frac{(T_s - T_p)}{\delta}, [\text{kW}/1^{\circ}\text{C}] \quad (4.1.3)$$

unde:  $A$  este suprafața totală a tăvii, [ $\text{m}^2$ ];

$$\frac{\partial T}{\partial l} = \frac{T_s - T_p}{\delta} - \text{gradientul termic, } [^{\circ}\text{C}/\text{m}], \text{ sau } [\text{Kelvin}/\text{m}], \quad (4.1.4)$$

unde:

- $\delta$  - grosimea fundului tăvii, [m];
- $T_s$  - temperatura suprafeței pe raft, [ $^{\circ}$ C];
- $T_p$  - temperatura suprafeței interioare a fundului tăvii, [ $^{\circ}$ C];
- $T$  - timp, [s].

Se consideră neglijabilă rezistența de contact dintre raft și tavă, astfel încât temperatura suprafeței exterioare a fundului tăvii este egală cu temperatura raftului.

Se poate considera faptul că gradientul de temperatură are o singură direcție, perpendiculară pe suprafața fundului tăvii. În regiunile cu o suprafață de contact bună a fundului tăvii, cu suprafața de depozitare se realizează, de asemenea, un bun transfer de căldură. În regiunile în care contactul nu este perfect apare o impedanță termică pentru transferul de căldură între raft și partea de jos a tăvii. Această impedanță este dată de mediu existent (gaz la presiune foarte scăzută și densitate scăzută), între raft și partea de jos a tăvii și va crește pe măsură ce presiunea scade. În consecință, transferul de căldură este redus în aceste regiuni. Dar mecanismul transferului de căldură este mai complicat.

Gradientului de temperatură normal (perpendicular pe raft) i se poate adăuga și alte direcții, datorate altor diferențe de temperatură dintre diferite puncte (poziții).

Masa tăvii se va calcula cu relația:

$$M = V_m \cdot \rho, [\text{kg}] \quad (4.1.5)$$

unde:  $V_m$  – volumul tablei pentru construcția tăvii, [ $\text{m}^3$ ]  
 $\rho$  – densitatea, [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

Cantitatea de energie ( $Q$ ), necesare doar pentru a schimba temperatura tăvii cu  $1^{\circ}\text{C}$  ( $\partial T = 1$ ), poate fi exprimată ca fiind:

$$Q = M \cdot c_p \cdot \partial T, [\text{kJ}] \quad (4.1.6)$$

Urmărind comparativ caracteristicile termo-fizice ale materialelor metalice studiate, se pot face următoarele remarci:

- Se poate vedea că pe măsură ce crește  $A$ , conductivitatea termică în tavă influențează mai mult procesul de transfer. Astfel, vor exista variații ale gradientului de temperatură dintre raft și tavă, acesta fiind direct proporțional cu grosimea tăvii și invers proporțional cu lungimea parcursului acestuia. Se deduce importanța mare pe care o are precizia execuției prelucrărilor pentru realizarea tăvii.
- O comparație arată că, conductivitatea termică ( $\lambda$ ) a oțelului din care este realizată tabla neagră este de trei ori mai mare decât cea a oțelului inoxidabil. Pentru o tavă construită din oțel inoxidabil, se va transfera doar 33% din energia transmisă în cazul tăvii fabricată din tablă neagră, laminată la rece.

- Deoarece masa tăvii din oțel inoxidabil va fi mai mare decât cea realizată din tablă neagră, cantitatea de energie necesară pentru a schimba temperatura tăvii cu 1 °C, (Q), va fi mult mai mare decât cea pentru tabla neagră.
- Datorită diferențelor dintre conductivitatea termică pentru aliajul de aluminiu este de 2,23 ori mai mare decât cea a tablei negre (oțelului presat la rece) și 6,88 ori mai mare decât conductivitatea termică a tăvii din oțel inoxidabil, rata de transfer de căldură pentru o tavă de aluminiu ar fi de 2,23 ori mai mare decât pentru tava fabricată din tablă neagră și de 6,88 ori mai mare decât pentru o tavă din oțel inoxidabil.
- Deși căldura specifică pentru aluminiu este de aproximativ două ori mai mare decât pentru tabla neagră și oțel inoxidabil, astfel, va fi nevoie de mai puțină energie pentru creșterea temperaturii sale 1 °C, în fapt, în comparație cu oțel inoxidabil pentru care va fi nevoie cu 68% mai multă energie.

În mod sintetic caracteristicile celor 5 tipuri de materiale metalice supuse studiului comparativ, sunt prezentate în tabelul 4.1.4.

**Tabelul 4.1.8.** - Caracteristici ale materialelor metalice supuse studiului

Caracteristică \ Tip tablă	Masa tăvii [Kg]	Preț* achiziție [lei]	Costuri prelucrare** [lei]	Total costuri*** [lei]	$\lambda$ [W/m °C]	$C_p$ [kJ/kg °C]	$Q_s$ [kW/1 °C]	$Q$ [kJ/1 °C]
Tablă (oțel) laminată la rece	3,84	10,52	11,54	24,25	45,60	0,47	9,575	1,76
Tablă zincată	3,64	23,04	21,06	46,35	52,14	0,41	10,950	1,48
Tablă aluminiu	1,35	48,96	41,40	98,50	104,15	0,88	21,869	1,19
Tablă alamă	4,03	121,25	35,78	168,75	154,23	0,39	32,387	1,57
Tablă oțel inoxidabil	3,65	89,38	57,65	159,25	16,10	0,50	3,394	1,86
Mărimi favorabile	Minim	Minim	Minim	Minim	Maxim	Minim	Maxim	Minim

\*după media prețurilor pieței, mai 2010

\*\*după itinerariile tehnologice corespunzătoare fiecărui tip de material, fabricație în serie mijlocie

\*\*\*considerându-se și regiile aferente

Datele din tabel conduc la concluzii destul de echilibrate privind utilizarea materialelor metalice în construcția tăvilor. Dacă se consideră mărimea favorabilă pentru fiecare caracteristică semnificativă, se constată următoarele:

- masa tăvii (criteriu ergonomic) – valoarea minimă – tabla de aluminiu;
- total costuri de fabricație (economia construcției) – valoare minimă – tabla neagră;
- rata de transfer termic (criteriu tehnologic privind procesul de liofilizare) – valoare maximă – tabla de alamă;

- energia necesară pentru transferul termic (economia energetică) – tabla de aluminiu

După o apreciere superficială a acestor rezultate, luând în considerare 2 criterii atinse din 4, alegerea tablei de aluminiu se dovedește a fi varianta optimă, iar oțelul inoxidabil se plasează într-o poziție aproape opusă.

Dar, în general, pentru industria alimentară condițiile impuse din punct de vedere igienico-sanitar schimbă ierarhia eficacității materialelor. În cazul tehnologiei de liofilizare, calitatea alimentului liofilizat este hotărâtoare.

## 4.2. Studiul asupra coroziunii materialelor metalice

### 4.2.1. Considerații teoretice

În contact cu alimentele, materialele metalice pot suferi anumite modificări, mai ales la suprafață, în mare măsură datorită coroziunii. Alimentele pot avea un caracter agresiv față de metale.

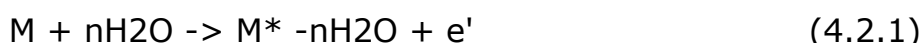
În general, **coroziunea** reprezintă fenomenul de distrugere parțială sau totală a materialelor în urma unor reacții chimice sau electrochimice. După mecanismul de desfășurare a procesului se deosebesc două tipuri de coroziune.

**Coroziunea chimică** - este procesul de distrugere a metalelor și aliajelor în urma reacției eterogene ce se desfășoară la suprafața acestora în contact cu un gaz corosiv sau în ne-electroliti. Produsele de coroziune (în special oxizi) rămân pe suprafața metalului sub formă de pelicule. Peliculele reduc viteza de înaintare a procesului de coroziune dacă sunt continue și dacă volumul oxidului rezultat este cu puțin mai mare decât volumul metalului din care provine (pelicule protectoare).

**Coroziunea electrochimică** - este procesul de distrugere a metalelor în prezența unui electrolit; se formează curent propriu de coroziune generat de procesele electrochimice desfășurate la limita celor două faze.

Procesul electrochimic de coroziune presupune desfășurarea a două reacții pe suprafața metalică:

- *procesul anodic* de ionizare (oxidare) a metalului, adică procesul de distrugere propriu-zisă prin trecerea ionilor de metal în soluție:



- *procesul catodic* de reducere a unui agent capabil să accepte electronii eliberați în procesul anodic și lăsați în metal. Procesul catodic consta în:

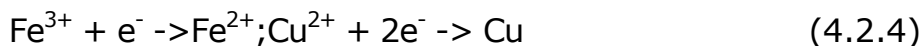
- o reducerea ionilor de hidrogen în mediu acid:



- o reducerea oxigenului dizolvat în electrolit în mediu alcalin:



- o reducerea unui oxidant în soluție neutră:



**Coroziunea chimică** este influențată de următorii **factori**:

- *natura metalului* care determină stabilitatea termodinamică și proprietățile peliculei de oxid ce se formează pe suprafața metalului (cromul, nichelul, molibdenul conferă oțelurilor rezistență la oxidare prin formarea straturilor de oxid protectoare);
- starea *suprafeței și structura metalului*, și anume:
  - o rugozitatea mare favorizează coroziunea;
  - o sudarea și tratamentele termice creează tensiuni interne remanente care favorizează coroziunea fisurantă;
- *temperatura* ridicată intensifică viteza procesului de oxidare și difuziunea agentului oxidant;
- *comportarea mediului agresiv*

**Coroziunea electrochimică** este influențată de următorii **factori**:

- *natura metalului*;
- cu cât metalul este mai pur și mai omogen, cu atât este mai rezistent la coroziune.

Aliajele cu structura omogenă (soluție solidă) conțin un component care exercită o acțiune protectoare manifestată în salturi și anume în cazul în care fracțiunea atomică a acestui element de aliere constituie  $n/8$  din numărul total de atomi ai ambelor metale ( $n$  - număr întreg cuprins între 1 și 7). La atingerea unei astfel de trepte de rezistență, viteza de coroziune scade în salturi. De exemplu, la oțelurile cu crom treptele de rezistență sunt corespunzătoare fracțiilor atomice  $1/8$ ,  $2/8$ ,  $3/8$ . Deci, scăderea vitezei de coroziune apare când conținutul de crom este 12,5; 25; 37,5 atom-procente, adică 11,8; 23,7 și 35,8% în greutate; neomogenitatea chimică a aliajelor mărește viteza de coroziune; structura microcristalină formează coroziunea locală.

*Gradul de prelucrare a suprafeței metalelor mărește rezistența la coroziune.* Suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă la coroziune; după acoperirea cu o peliculă oxidică protectoare naturală rezistentă la coroziune se mărește.

Natura soluției agresive poate fi dată de concentrația ionilor de hidrogen (pH-ul) influențează în două moduri coroziunea metalelor: mărirea acidității mediului favorizează, pe de o parte, coroziunea, iar pe de altă parte modifică gradul de solubilitate al produselor de coroziune și acestea se depun pe suprafața metalului, protejându-l. Astfel, la metalele amfotere (Zn, Al, Sn), care se dizolvă în mediu acid și mediu bazic, viteza

de coroziune este scăzută în mediu neutru, iar la metalele solubile (Ni, Mg) stabilitatea lor crește cu creșterea valorii pH-ului numai în mediu acid. Fierul se dizolvă în medii cu  $\text{pH} > 13$ , suferind o coroziune inter-cristalină; oxigenul molecular prezent în majoritatea lichidelor tehnologice are două acțiuni: pe de o parte accelerează coroziunea prin procesele electrochimice desfășurate la limita celor două faze, pe de alta parte mărește rezistența la coroziune datorită formării peliculelor oxidice protectoare.

*Temperatura* influențează coroziunea în două moduri: intensifică pe de o parte procesul de ionizare a metalului și accelerează difuzia ionilor prin soluție, iar pe de altă parte modifică solubilitatea oxigenului dizolvat în soluție, favorizând formarea peliculelor oxidice protectoare.

*Creșterea presiunii determină creșterea solubilității oxigenului și diminuarea formării peliculelor oxidice protectoare.*

*Viteza de curgere* la valori mici, mărește aportul oxigenului la suprafața metalică formând pelicule protectoare, iar la valori mari îndepărtează mecanic (coroziune) pelicula protectoare favorizând înaintarea în profunzime a procesului de coroziune.

#### 4.2.2. Indici de apreciere a coroziunii

Rezistența la coroziune a metalelor se apreciază prin doi indici:

**Indicele gravimetric  $V_{cor}$**  reprezintă variația masei probei datorate coroziunii în unitatea de timp și pentru unitatea de suprafață. Se exprimă în  $\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ .

**Indicele de penetrație  $P$**  este dat de adâncimea medie a penetrație produsă de coroziune în masa metalului:

$$P = V_{cor} \times \frac{8,760}{\rho}; [\text{mm}/\text{an}] \quad (4.2.5)$$

unde: -  $\rho$  - este densitatea metalului, în  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  
- 8,760 - numărul de ore într-un an.

Aprecierea gradului de rezistență a materialelor se face comparând comportarea acestora în contact cu mediul agresiv cu valori cuprinse în diferite scări convenționale. Cea mai folosită scară este cea în grade zecimale.

La dimensionarea utilajelor se are în vedere că indicele de penetrație să nu depășească 0,1 mm/an, iar pentru utilajele confecționate din aliaje ale fierului,  $P$  să fie mai mic de 0,2 mm/an, considerând durata de funcționare de 10-15 ani.

În industria alimentară, în special în cazul oțelurilor inoxidabile, se manifestă coroziunea punctiformă.

**Tabelul 4.2.1.** - Scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune a metalelor

Grupul	Gradul rezistenței la coroziune	Indicele de penetrare	Indicele gravimetric al unor metale și al aliajelor acestora, $V_{con}$ [g/m <sup>2</sup> h]			
			Fier	Cupru	Nichel	Aluminiu
		$P_r$ [mm/an]				
I	1	<, 0,001	< 0,0009	< 0,001	<0,001	< 0,0003
II	2	0,001-0,005	0,009-0,0045	0,001-0,0051	0,001-0,005	0,0003-0,0015
	3	0,005-0,01	0,0045-0,009	0,005-0,01	0,005-0,01	0,0015-0,003
III	4	0,01-0,05	0,009-0,045	0,01-0,05	0,01-0,05	0,003-0,015
	5	0,05-0,1	0,045-0,09	0,05-0,1	0,05-0,1	0,015-0,031
IV	6	0,1-0,5	0,09-0,45	0,1-0,5	0,1-0,5	0,031-0,154
	7	0,5-1,0	0,45-0,9	0,5-1,0	0,5-1,0	0,154-0,31
V	8	1,0-5,0	0,9-4,5	1,0-5,1	1,0-5,0	0,31-1,54
	9	5,0-10,0	4,5-9,1	5,1-10,2	5,0-10,0	1,54-3,1
VI	10	>10,0	>9,1	>10,2	>10,0	>3,1

Scara pentru aprecierea coroziunii punctiforme:

- Numărul de ciupituri;
- Mărimea ciupiturii;
- Intensitatea atacului.

#### 4.2.3. Factorii de influență ai rezistenței la coroziune

Principalii factori care pot afecta comportarea unui material la coroziune sunt:

- parametrii mediului corosiv;
- parametrii de proiectare;
- caracteristicile materialului.

În ceea ce privește mediul în care materialul este plasat, fenomenul de coroziune va fi influențat de interfața cuplului celor două elemente, respectiv de starea suprafeței; de aceea, cu excepția câtorva cazuri particulare, rezistența la coroziune este o proprietate de suprafață.

Parametrii mediului de lucru includ:

- compoziția chimică și prezența impurităților;
- starea fizică (solid, lichid, gazos sau combinații);
- aerarea, conținutul în oxigen și ionizarea;
- conținutul de bacterii.

La materialele metalice, cel mai semnificativ factor de control al probabilității coroziunii atmosferice este legat de **proveniența electrolitului apos**. Astfel, în condiții glaciale, uscate sau foarte calde,

atacul coroziv se produce cu viteză mai mică decât în condiții de umiditate.

Viteza de coroziune a structurilor exploatate în contact cu alimentele umede este influențată de **cantitatea de oxigen dizolvat**, de săruri dizolvate și de particule aflate în suspensie. Întrucât oxigenul pătrunde în apă prin dizolvare din aer, concentrația sa variază în funcție de adâncime și de viteza de curgere. În general, apa moale în stare proaspătă este mai corozivă decât cea dură care precipită un carbonat protector pe suprafața de coroziune. Existența unor substanțe organice în alimente, cum sunt bacteriile, diminuează viteza de coroziune, dar produce zone de aerare locală în care atacul chimic va fi intensificat.

Ridicarea temperaturii alimentului mărește de regulă viteza de coroziune. În instalațiile chimice, atacul mediului depinde de temperatură, concentrație, viteza fluidului, gradul de aerare, puritate și tensiunile aplicate.

Printre parametrii de proiectare care influențează viteza atacului coroziv se menționează: forma piesei, microgeometria suprafeței, tensiunile de serviciu, temperatura de lucru, procedeele de asamblare, condițiile de imersie în mediul corosiv.

Luând în considerare factorii legați de material este necesar să se facă o distincție clară între materialele metalice și cele nemetalice. Aceste două categorii de materiale se diferențiază prin structura atomică și aceasta se reflectă în conductibilitatea electrică și în mecanismul coroziunii. La materialele metalice, procesele electrochimice de coroziune se datoresc prezenței electronilor liberi în structura atomică. În schimb, materialele nemetalice sunt în general rele conducătoare de electricitate și datorită legăturilor ionice sau covalente sunt foarte stabile chimic. Totuși, există anumiți parametri importanți care influențează rezistența la coroziune și anume: compoziția chimică, gradul de puritate, natura și distribuția constituenților microstructurali, istoria de prelucrare etc.

Luând în considerare ansamblul celor trei categorii de factori, se ajunge la concluzia că nu există un material perfect inalterabil prin coroziune. Un anumit material poate fi considerat rezistent la coroziune numai cu precizarea mediului corosiv și a condițiilor de utilizare; dar chiar și în aceste condiții o serie de factori legați de procesul tehnologic de fabricație și de condițiile de exploatare pot să modifice considerabil calitatea anticorozivă a materialului.

*Forme de coroziune.* Coroziunea se poate manifesta sub diferite forme care pot să identifice fie prin examinare vizuală, fie pe cale microscopică: lupă binoculară, microscopie optică, microscopie electronică cu baleaj etc. Sunt cunoscute următoarele forme de coroziune:

- a) *Coroziunea generalizată sau punctiformă.* Corespunde unei dizolvări regulate și uniforme a suprafeței materialului și în consecință caracteristicile de rezistență mecanică scad proporțional cu diminuarea grosimii, respectiv cu pierderea în greutate a produsului. Măsurarea pierderilor de greutate sau de grosime permite aprecierea vitezei de



atac și a gradului de coroziune, necesare stabilirii în proiectare a supragrosimii de coroziune care să conserve suficiente caracteristici de rezistență mecanică în asemenea condiții de exploatare. Această formă de coroziune este cea mai puțin periculoasă deoarece procesul este controlabil și produsul poate fi înlocuit la timp.

- b) *Coroziunea localizată sau de tip pitting*. Ea afectează în special metalele pasivabile: doar în anumite porțiuni ale suprafeței apar adâncituri sub formă de ace sau de crater. Viteza acestui atac localizat poate fi important, fapt care poate conduce la o perforare a pereților de recipienti, reactori chimici sau conducte de canalizare. Mecanismul acestui fenomen conține două etape:
- *etapa de amorsare* a craterului în cursul căreia se produce o rupere locală a stratului pasivat. Toate defectele de suprafață, eterogenitatea de structură sau de compoziție chimică vor constitui zone de amorsare;
  - *etapa de propagare* a micro-craterului care corespunde dezvoltării acestei coroziuni localizate; zona atacată constituie un micro-anod care va suferi o dizolvare mai mult sau mai puțin rapidă. Anumite cupluri material-mediu sunt foarte sensibile la această formă de coroziune: astfel oțelul AISI 321 se corodează prin pitting când este imersat într-un mediu clorurat acid; alierea suplimentară cu molibden (oțel AISI 316Ti) mărește rezistența la acest atac.
- c) *Coroziunea inter-cristalină*. Ca urmare a tratamentelor termice a operațiilor de sudare, în anumite materiale (oțeluri inoxidabile austenitice și feritice, aliaje ușoare etc.) se poate produce o precipitare inter-granulară de carburi metalice și chiar de compuși intermetalici. În consecință, va apare o modificare a compoziției chimice a matricei metalice în vecinătatea limitelor dintre grăunții cristalini. Se provoacă o scădere a conținutului în crom din matricea austenitică și deci o pierdere a pasivității stabile. Această decromizare din vecinătatea limitelor dintre grăunți antrenează așa-numitul fenomen de coroziune inter-cristalină. Deși nu apare o pierdere sensibilă a greutateii și uneori nici suprafața nu suferă o alterare vizibilă, proprietățile mecanice sunt afectate puternic și materialul se poate rupe la cel mai mic efort. [Nistoran, 2004]
- d) *Coroziunea selectivă*. Se manifestă printr-o dizolvare preferențială a unuia sau mai multor componente dintr-o soluție solidă metalică. Acest tip de coroziune poate fi considerată ca o formă particulară a celei intercristaline la materialele cu structură microscopică eterogenă.
- e) *Coroziunea sub tensiune*. Apare sub acțiunea conjugată a tensiunilor mecanice de întindere și a unui mediu agresiv specific. Degradarea se manifestă printr-un fenomen de fisurare transcristalină, intercristalină sau mixtă. Procesul se derulează în două etape succesive:
- *etapa de amorsare*: are loc o depasivare mecanică prin ruperea locală a filmului pasiv sub acțiunea tensiunilor de întindere. În continuare se produce o competiție între repasivare și dizolvarea localizată a zonei

astfel exfoliate; amorsarea fisurii va fi posibilă când factorul de intensitate a tensiunilor atinge o valoare critică;

- etapa de propagare: fisura se dezvoltă sub acțiunea combinată a mediului și a tensiunilor.

Principalele modalități de prevenire a acestei forme de coroziune sunt:

- eliminarea mediilor chimice riscante;
- eliminarea sau reducerea tensiunilor reziduale printr-un tratament de detensionare;
- aplicarea unui tratament de suprafață;
- selecția unui material rezistent la coroziune sub tensiune în condițiile de întreținere considerate.

f) *Coroziunea-eroziune*. Destrămarea oxizilor de suprafață sau a produselor de coroziune care pot să constituie un film protector poate fi provocată de un fluid care circulă cu viteză ridicată. Materialele metalice pasivabile precum și cele cu duritate mai puțin ridicată sunt sensibile la această formă de coroziune. Pe suprafețele de atac apar mici cratere sau ciupituri alungite în sensul de scurgere a fluidului.

*Materiale rezistente la coroziunea gazoasă*. În cazul coroziunii gazoase (uscate) agentul chimic este un gaz sau un amestec de gaze. Principalele gaze întâlnite industrial sunt:

- gazele oxidante: aer, gaz de combustie cu exces de aer;
- gazele reducătoare: gaz de combustie cu insuficiență de aer, gazeificarea carbonului;
- atmosferele carburante: reactori răciți prin gazul carbonic, anumite tratamente termice;
- atmosferele nitrurante;
- atmosferele hidrogenate: hidrogenare, anumite tratamente termice.

Metalele și aliajele utilizate în aceste condiții formează, după caz, oxizi sau sulfuri, iar uneori pot suferi o modificare a structurii lor interne (carburare, formare de metan) care le fragilizează.

Creșterea straturilor de oxizi poate fi descrisă prin formarea unui strat de câțiva ångstromi urmată de o creștere locală datorată particularităților cristalografice ale oxidului, apoi de o creștere laterală pornind de la aceste poziții locale.

Calitățile protectoare ale acestor straturi de oxizi sunt legate de următoarele elemente:

- structura straturilor succesive;
- raportul volumic dintre oxid și metal;

- rezistența oxizilor la decojire și la fisurare;
- coeficientul lor de dilatație termică.

Comportarea oxizilor în condițiile variației ciclice a temperaturii și rezistența lor la eroziune în gaze sau la abraziune în particule solide sunt factori importanți pentru o aplicație dată.

Produsele de coroziune uscată sunt uneori volatile (clorurile de fier), sau fuzibile la temperatură scăzută (sulfurile de nichel).

În cazul aliajelor și în particular a celor cu crom este posibil ca elementul protector să difuzeze în straturile de oxizi producând o sărăcire a matricei metalice în acest element.

La depășirea unei anumite temperaturi oxizii se fisurează sau se decojesc iar procesul de oxidare se reia pornind de la o matrice sărăcită în elementul protector. În acest fel cinetica coroziunii se accelerează puternic.

Pentru atmosfere oxidante, la fiecare material există o temperatură critică, de la care începând viteza de oxidare devine catastrofală.

Selecția materialelor pentru o aplicație dată va avea în vedere rezistența la coroziune uscată și caracteristicile mecanice.

#### **4.2.4. Influența coroziunii asupra soluțiilor constructive și de exploatare a utilajelor**

Fiabilitatea utilajelor poate fi mult mărită dacă la proiectare și exploatare se au în vedere factorii care influențează viteza de coroziune:

- eliminarea la proiectare și execuție a șanselor de intensificare a procesului de coroziune cum sunt: contactul metalelor de natură diferită, sudurile, zonele cu tensiuni remanente, fisuri și rosturi înguste, spații de stagnare a lichidelor agresive;
- exploatarea în condiții uniforme de lucru fără a alterna medii oxidante și reducătoare, acide și bazice, calde și reci;
- menținerea omogenității mediului de lucru evitând variațiile locale în concentrația soluțiilor;
- evitarea repartizării neuniforme a temperaturii;
- dimensionarea corectă, astfel încât să se evite curgerea turbulentă și fenomenul cavitației; crearea condițiilor pentru aducerea metalului în starea de pasivitate. Pasivitatea este o stare de rezistență mare la coroziune a metalelor și aliajelor (în condițiile în care ele sunt active din punct de vedere termodinamic) provocată de micșorarea vitezei procesului anodic sub acțiunea deplasării în sens pozitiv a potențialului.

Prin buna lor rezistență la coroziune, oțelurile inoxidabile aduc o soluție modernă și eficace problemelor pe care le ridică întoarcerea spontană a metalelor și aliajelor obișnuite la starea lor combinată, stabilă din natură, de regulă sub formă de oxizi. Coroziunea, care exprimă această tendință, poate evolua după procese diferite (coroziune intercrystalină, cavernoasă (fisurantă), prin puncte (pitting), sub tensiune,

de contact sau galvanică) ce depind, în mod fundamental, de parametrii electrochimici ai cuplului metal-mediu.

Oțelurile inoxidabile prezintă o rezistență ridicată la coroziune în diverse medii de lucru și cu durități de exploatare în siguranță. Rezistența la coroziunea acestor aliaje nu se bazează pe o inatacabilitate, cum este cazul metalelor prețioase, ci pe așa numita pasivitate. Acesta se caracterizează prin faptul că mediile care cedează oxigen se formează pe suprafața metalului un strat pasiv – compus probabil din oxigen absorbit – care protejează metalul sub acest strat. Un astfel de strat pasiv nu este însă stabil în orice condiții și acesta este în definitiv motivul pentru care rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile își are limitele sale.

Având în vedere că materialele utilizate în construcția utilajelor din industria alimentară trebuie să reziste la solicitările ce apar în funcționarea și întreținerea normală a utilajului, aceste solicitări pot fi, după caz: mecanice, de frecare, coroziune, eroziune, termice, pătrunderea paraziților sau impurităților din mediul înconjurător. Părțile active ale utilajului trebuie executate din oțeluri inoxidabile, iar pentru părțile cu rol secundar se acceptă oțeluri carbon cu acoperiri de protecție executate corespunzător. [Nistoran, 2004]

Aspectele teoretice, selectate și extrase din literatura de specialitate precum și considerentele personale menționate stau la baza analizelor microscopice care se prezintă în continuare, unele aspecte determinate având chiar un important grad de noutate.

### 4.3. Analiza microscopică a probelor metalice

Analiza microscopică s-a realizat în două situații:

- microscopie optică a probelor metalice cu ajutorul unui microscop optic OLYMPUS SYX7, în laboratoarele de Știința materialelor ale Facultății de Mecanică.



**Figura 4.3.1.** - Microscop optic Olympus SZX7

Microscopul optic OLYMPUS SYX7 asigură o magnitudine cuprinsă între 8x – 56x, rezoluție de 600 perechi de linii/mm, zoom 7:1, cu afișare pe monitor standard, cu diagonala de 22" LCD.

S-au supus analizei microscopiei probe metalice, conform tabelului 4.3.1.

**Tabelul 4.3.1.** - Tabelul perechilor de aliment – metal investigate prin analiză microscopică

Aliment Metal	Probă Martor	Carne Vită	Lapte	Iaurt	Ceapă albă	Cartofi albi	Tomate	Lămâie
T <sub>al</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x
T <sub>am</sub>	x	x	x	x	x	x	x	x
T <sub>ol</sub>	x	-	x	x	x	x	x	x
T <sub>zn</sub>	x	-	x	x	x	x	-	-
T <sub>ix</sub>	x	x	x	x	x	x	x	-

- microscopie electronică a probelor metalice cu ajutorul unui microscop electronic de baleaj INSPECT S, în laboratorul specializat al Institutului Național de Electrochimie și materiale Condensate din Timișoara.



**Figura 4.3.2.** - Microscopul electronic de baleiaj **Inspect S**.

(Institutul Național de Electrochimie și materiale Condensate din Timișoara)

*Microscopul* poate asigura rezoluții pornind de la 3.0 nm (pe specimenul standard cu particule de aur separate pe substrat de carbon, la 30 kV în ambele moduri de operare: *high-* și *low-vacuum*), respectiv 10 nm (la 3 kV în modul *high-vacuum*), respectiv mai mică decât 12 nm la 3 kV în modul *low-vacuum*. *Domeniul de focalizare* este cuprins în intervalul: 3-99 mm

S-a putut baleia pentru *mărimi* cuprinse între: de 6 ori (la cea mai mare distanță de lucru) până la 1000000 de ori, cu afișare pe monitor standard, cu diagonala de 19" LCD.

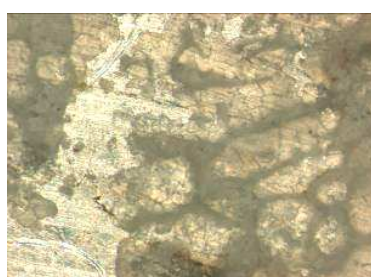
Tehnica de microanaliză aplicată este cu radiații X (**EDAX**), folosind radiațiile X generate de o probă bombardată cu electroni pentru a identifica componenții elementari din compoziția chimică a probei. Această tehnică permite obținerea unui spectru de emisie în domeniul radiațiilor X, în care maximele corespund energiilor caracteristice pentru fiecare element. Spectrometru este cu dispersie după energii (EDS).

S-a realizat și o analiză metalografică a probelor metalice cu ajutorul microscopiei optice, în laboratoarele de Știința materialelor ale Facultății de Mecanică.

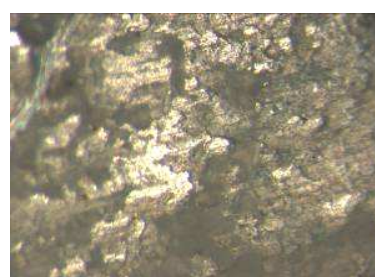
#### 4.3.1. Analiza microscopică a tablelor de Aluminiu 1050A ( $T_{Al}$ ), grosime: 1 mm, conform cu EN 485/573, H24;

##### **Microscopie optică (MO)**

În cazul probelor metalice a căror grad de prelucrare a suprafețelor de contact a fost mai mare, (mai ales la tablele de aluminiu), s-a dovedit ca având o rezistență mai mare la coroziune. În cazul în care unele suprafețe au fost proaspăt prelucrate (șlefuite cu hârtie abrazivă în vederea curățirii de oxizi și alte depuneri (pelicule) de natură biologică, s-a observat o mai mare vulnerabilitate, ceea ce confirmă ipoteza prin care, după acoperirea suprafeței unui material metalic cu o peliculă oxidică, aceasta mărește rezistența la coroziune.



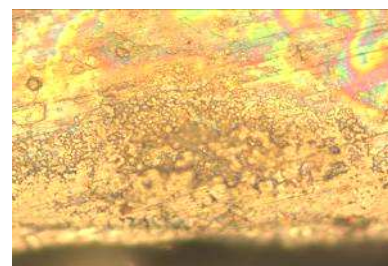
a) MO 20x



b) MO 50x



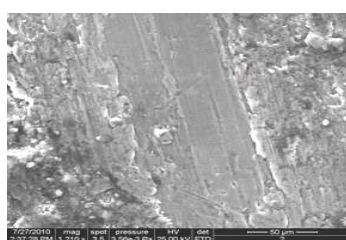
c) MO 200x



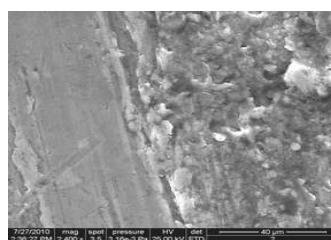
d) MO 500x

**Figura 4.3.3.** – Reprezentări microscopice (MO) ale tablei de aluminiu în contact cu laptele în timpul liofilizării

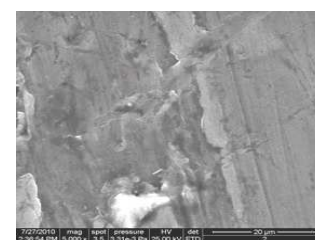
##### **Microscopie electronică (ME)**



a) ME 1210x

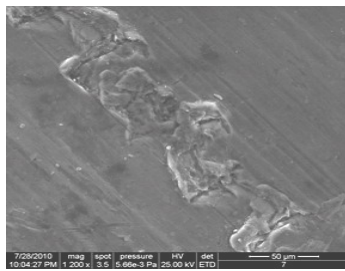


b) ME 2400x

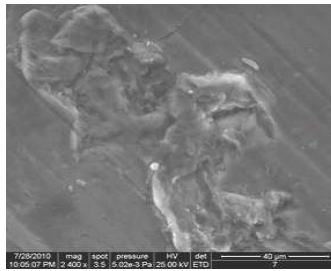


c) ME 5000x

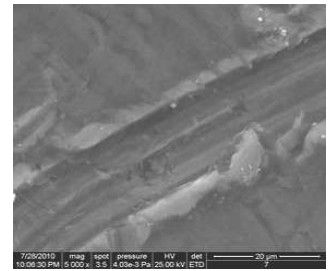
**Figura 4.3.4.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu - Probă martor



a) ME 1200x

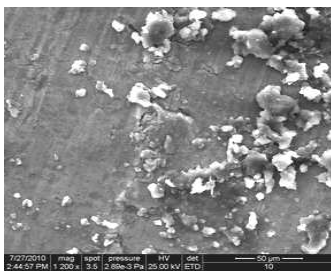


b) ME 2400x

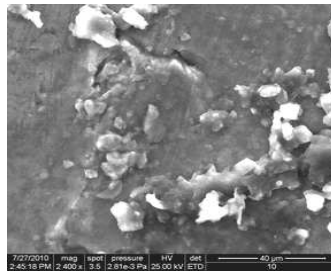


c) ME 5000x

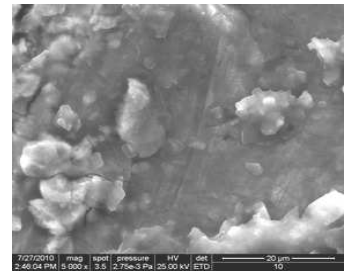
**Figura 4.3.5.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării



a) ME 1200x

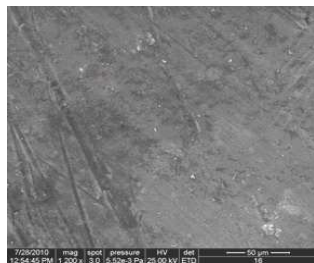


b) ME 2400x

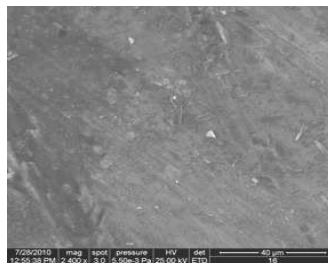


c) ME 5000x

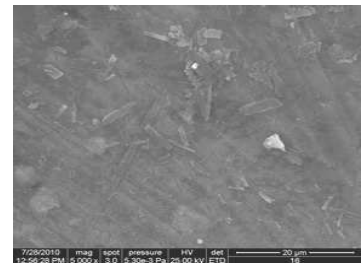
**Figura 4.3.6.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu laptele în timpul liofilizării



a) ME 1200x

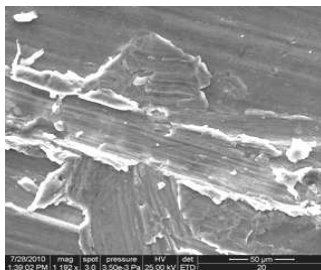


b) ME 2400x

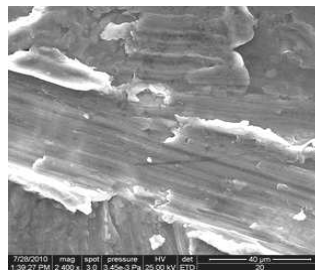


c) ME 5000x

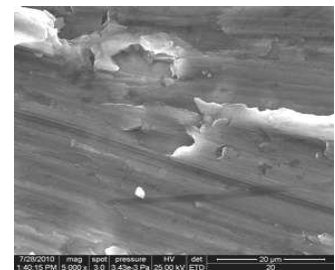
**Figura 4.3.7.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu iaurtul în timpul liofilizării



a) ME 1192x

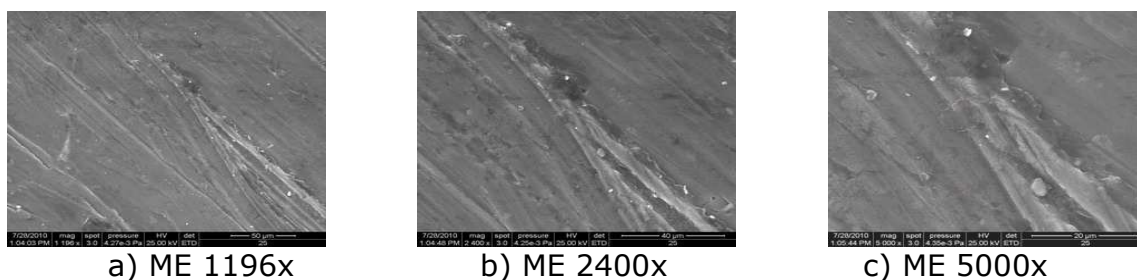


b) ME 2400x

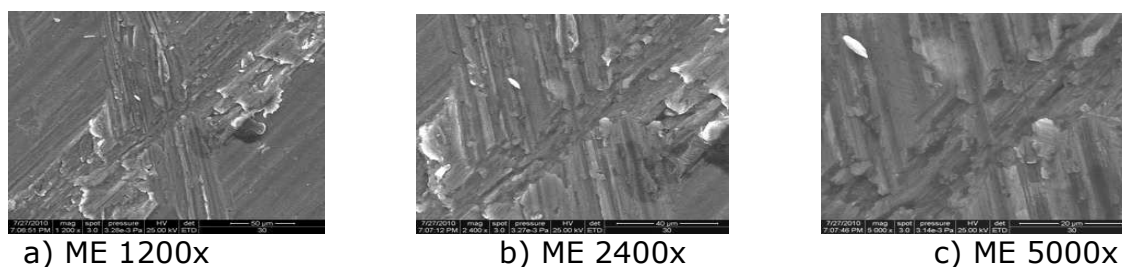


c) ME 5000x

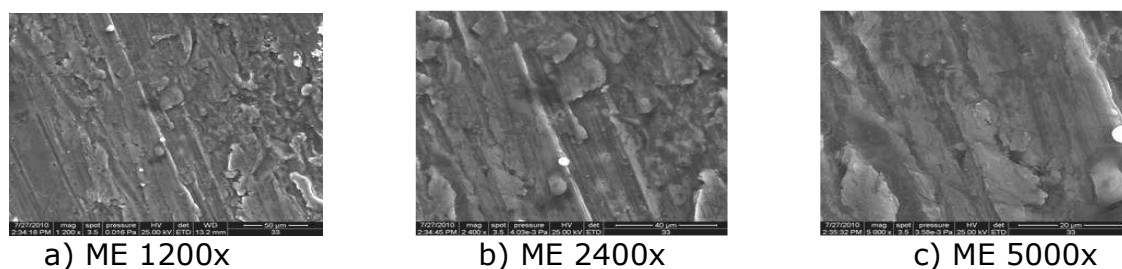
**Figura 4.3.8.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu ceapa în timpul liofilizării



**Figura 4.3.9.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu cartofii în timpul liofilizării



**Figura 4.3.10.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu tomatele în timpul liofilizării

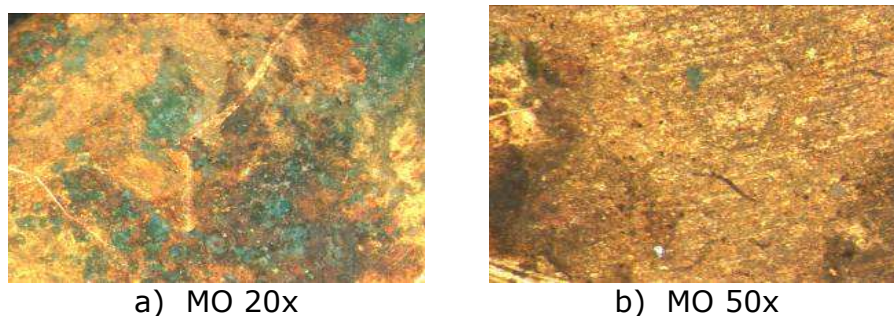


**Figura 4.3.11.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de aluminiu în contact cu lămâie în timpul liofilizării

Coroziunea: întâlnită în cazul tablei de aluminiu aflată în contact cu produsele lactate (lapte, iaurt) prezintă un caracter local, destul de pronunțat, penetrant asupra peliculei de oxid cu o localizare în craterele formate a unor particule fine de natură biologică, caracteristice alimentului de contact

#### 4.3.2. Analiza microscopică a tablelor de alamă, grosime: 1 mm, dintr-un aliaj Cu-Zn, conform STAS 199/2-86, CuZn37;

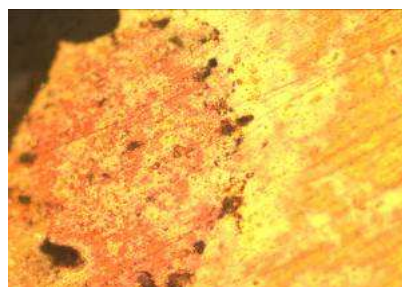
##### Microscopie optică (MO)







c) MO 200x

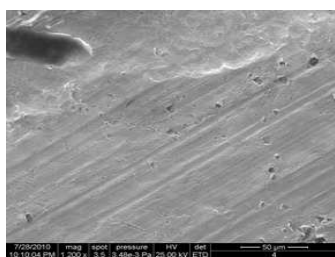


d) MO 500x

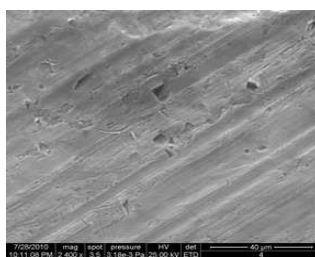
**Figura 4.3.12.** – Reprezentări microscopice (MO) ale tablei de alamă în contact cu laptele în timpul liofilizării

Din analiza probelor din tablă de alamă, se remarcă anumite oxidări la suprafață, dezvoltarea unor microfisuri în apropiere de suprafața tablei. De asemenea, în zonele cu urme ale prelucrărilor anterioare, sau în cavitații rezultate din dezvoltarea unor microcratere anterioare, se fixează particule sedimentate din laptele liofilizat. Acestea se îndepărtează greu datorită peliculelor care se formează la suprafață, pelicule rezultate din oziyii formați, precum și o peliculă de natură biologică rezultată din laptele supus liofilizării. Aceste pelicule determină o fixare mai puternică, ceea ce face mai dificilă igienizarea suprafețelor. Prin investigarea realizată prin microscopie electronică, apar evidente încărcări cu depuneri de natură biologică a imperfecțiunilor de suprafață. Din reacțiile chimice pe care acestea le pot avea cu mediu umed, precum și cu particulele fine de cupru sau zinc pot rezulta formațiuni mai complexe, care să rămână periculoase prin repetarea liofilizării folosind aceleași tăvi, fără o curățire suficientă anterioară.

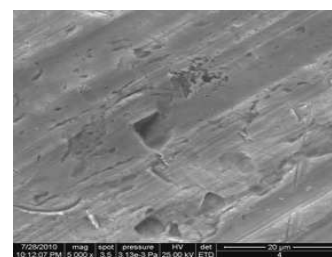
### **Microscopie electronică (ME)**



a) ME 1200x

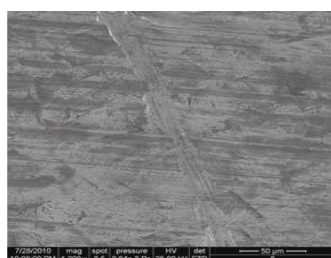


b) ME 2400x

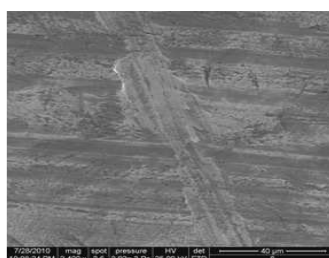


c) ME 5000x

**Figura 4.3.13.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă - Probă martor



a) ME 1200x

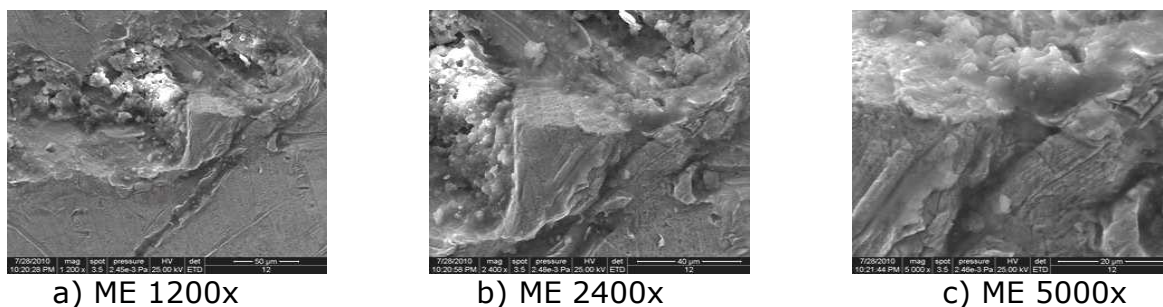


b) ME 2400x

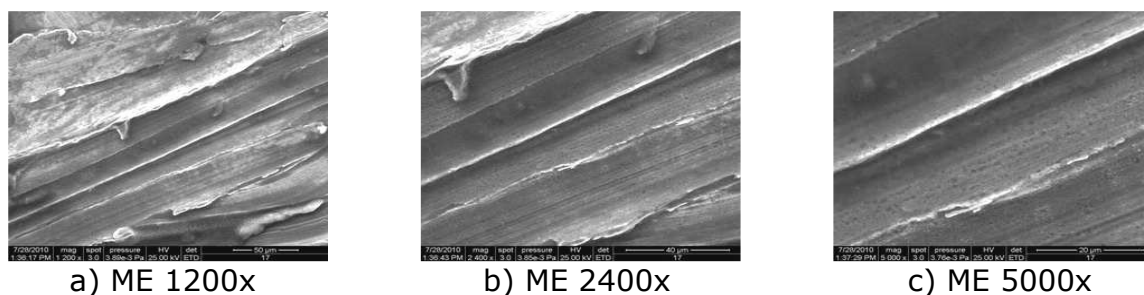


c) ME 5000x

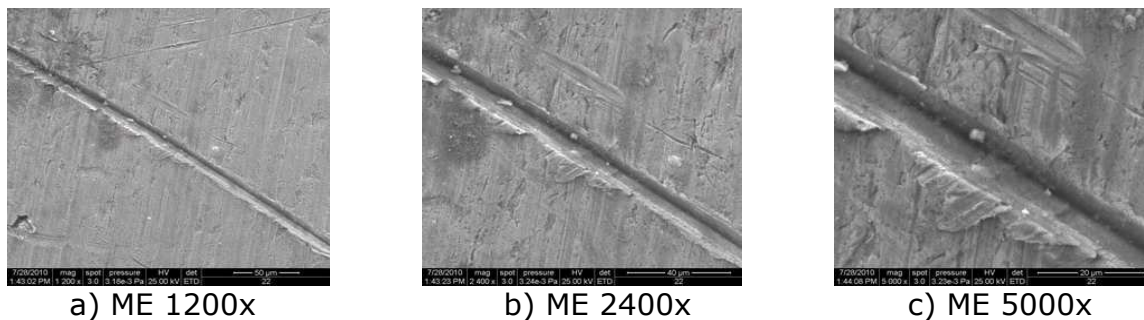
**Figura 4.3.14.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării



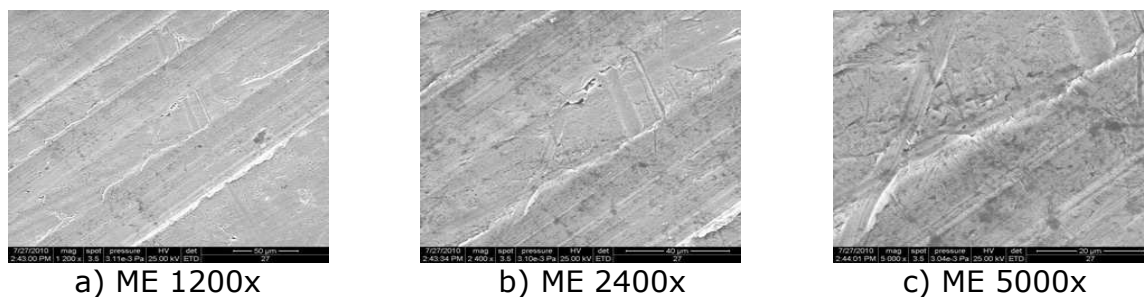
**Figura 4.3.15.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu laptele în timpul liofilizării



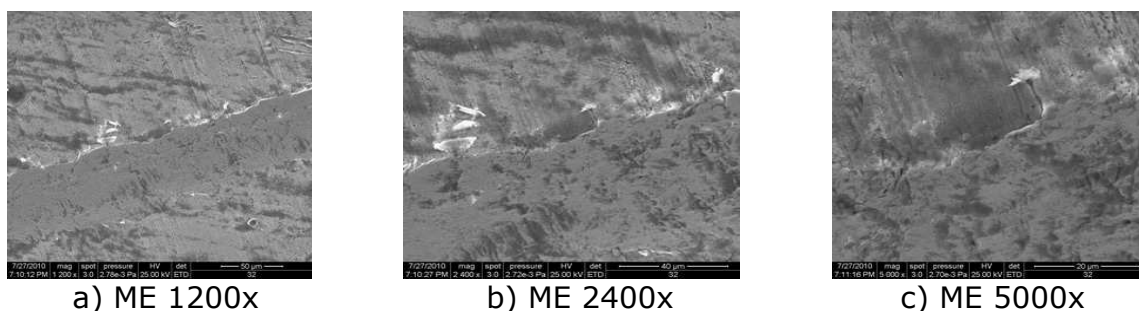
**Figura 4.3.16.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu iaurtul în timpul liofilizării



**Figura 4.3.17.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu ceapa în timpul liofilizării



**Figura 4.3.18.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu cartofii în timpul liofilizării



**Figura 4.3.19.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu tomatele în timpul liofilizării



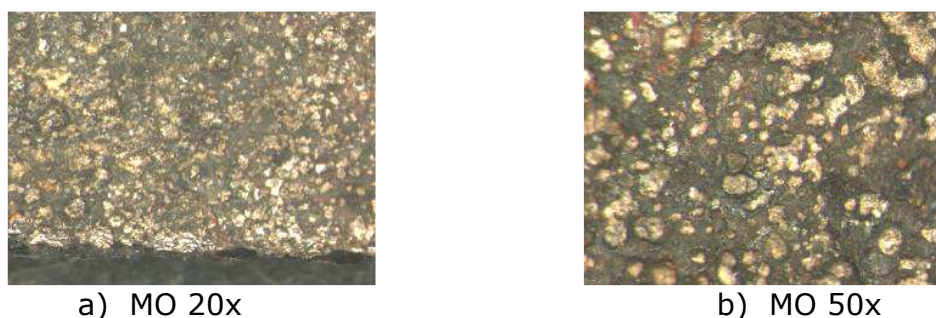
**Figura 4.3.20.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei de alamă în contact cu lămâia în timpul liofilizării

Tabla de alamă se constată că este dezavantajoasă și sub aspectul coroziunii, prezentând sensibilități considerabile la toate alimentele supuse liofilizării, în special la tomate și lămâie, unde se remarcă atât coroziune de tip „pitting”, cât și mărimi a unor cratere anterioare. De asemenea, în multe locuri se observă străpungeri ale peliculei de oxid, existent la suprafața materialului, cu o formă de depunere a unei pelicule fine de natură biologică, specifică alimentului liofilizat, în special la alimentele lichide, sau mai umede la suprafața de contact cu tava.

#### **4.3.3. Analiza microscopică a tablelor laminate la rece (neagră), subțire, 1 mm, EN 10130+A1, SR EN 10131 / EN 10131**

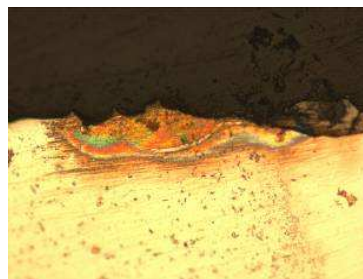
Pentru dimensionarea tăvii-suport, ținând cont de interesul unei grosimi cât mai reduse, tabla neagră și cea din tablă zincată se recomandă mai puțin, datorită grosimilor mari pe care ar trebui să le aibă, datorită indicelui de penetrație destul de mare.

#### **Microscopie optică (MO)**

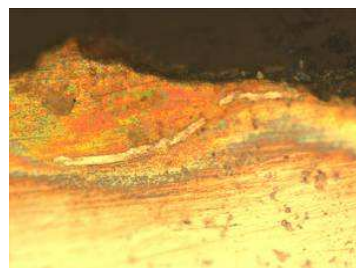


a) MO 20x

b) MO 50x



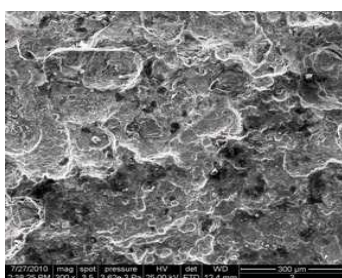
c) MO 200x



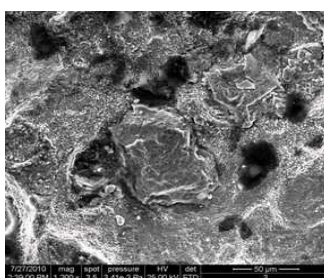
d) MO 500x

**Figura 4.3.21.** – Reprezentări microscopice (MO) ale tablei negre în contact cu laptele în timpul liofilizării

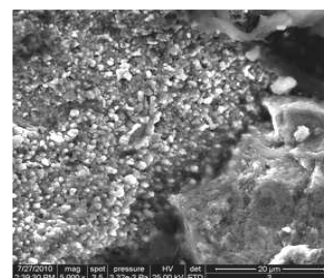
### **Microscopie electronică (ME)**



a) ME 300x

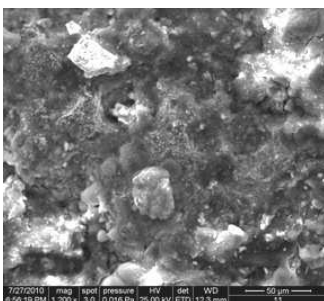


b) ME 1200x

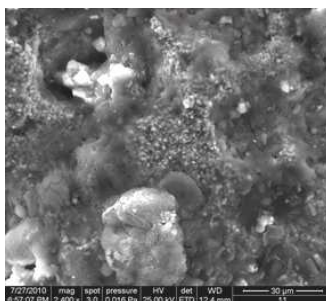


c) ME 5000x

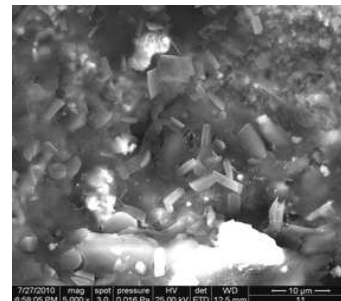
**Figura 4.3.22.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre - Probă martor



a) ME 1200x

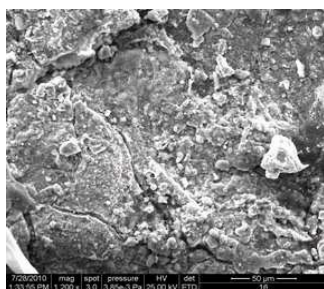


b) ME 2400x

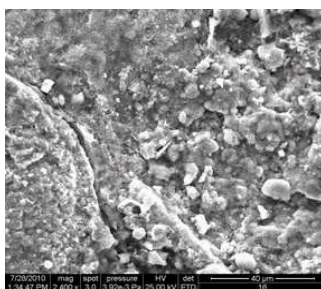


c) ME 5000x

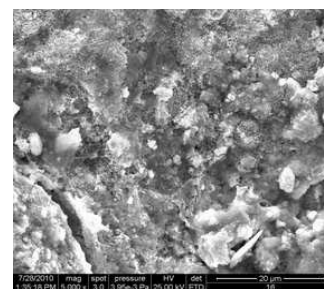
**Figura 4.3.23.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu laptele în timpul liofilizării



a) ME 1200x



b) ME 2400x

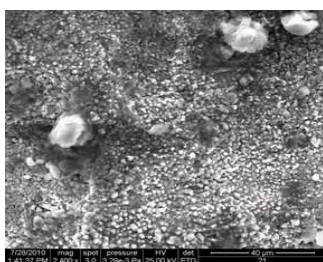


c) ME 5000x

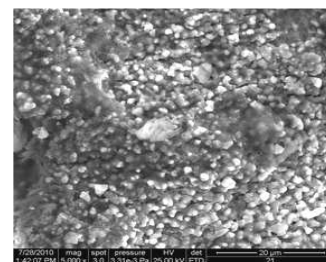
**Figura 4.3.24.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu iaurtul în timpul liofilizării



a) ME 1200x

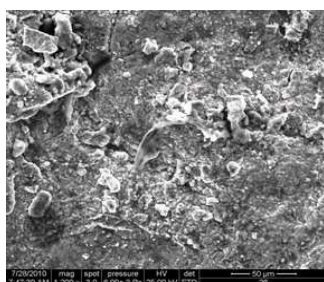


b) ME 2400x

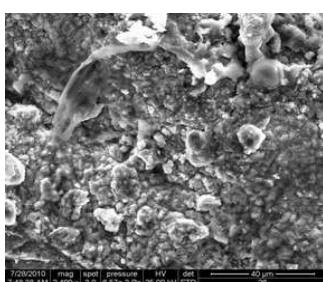


c) ME 5000x

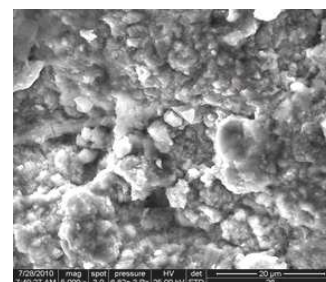
**Figura 4.3.25.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu ceapa în timpul liofilizării



a) ME 1200x

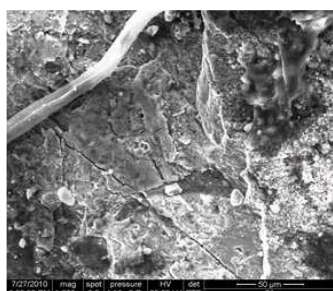


b) ME 2400x

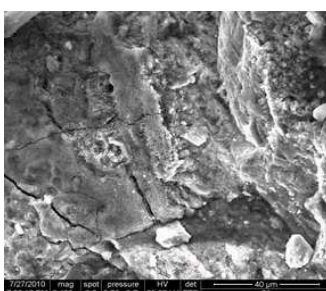


c) ME 5000x

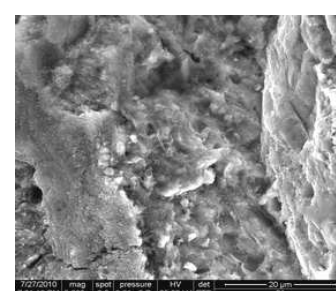
**Figura 4.3.26.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu cartofii în timpul liofilizării



a) ME 1200x

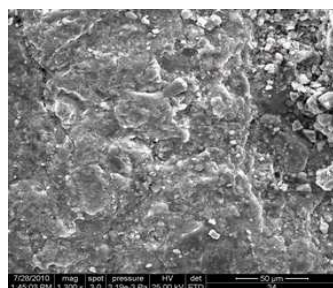


b) ME 2400x

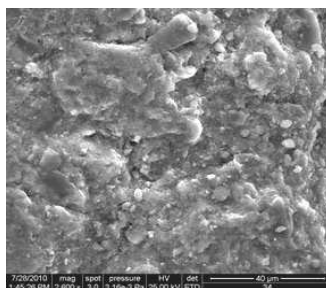


c) ME 5000x

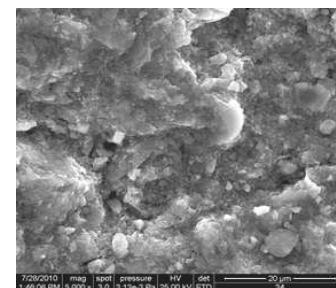
**Figura 4.3.27.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu tomatele în timpul liofilizării



a) ME 1300x



b) ME 2600x



c) ME 5000x

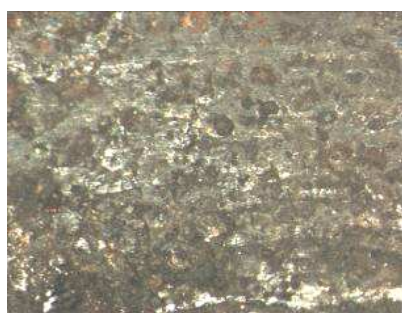
**Figura 4.3.28.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei negre în contact cu lămâie în timpul liofilizării

Din studiul microscopic se remarcă o influență a ciclului termic.

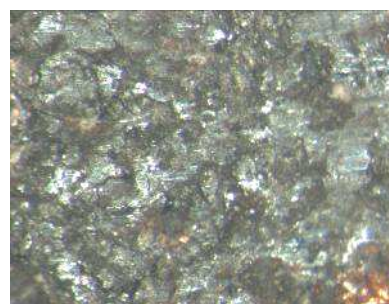
#### 4.3.4. Analiza microscopică a tablelor zincate conform SR EN 10327/04 ; marca de oțel: DX51D+Z150-N-A-C

##### Microscopie optică (MO)

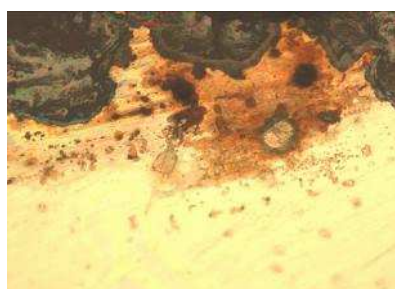
Formațiunile metalice precum și ale oxizilor formați, care sunt existente la suprafața tablelor zincate încă dinaintea liofilizării, crează zone propice fixării concomitente cu pelicula de natură biologică a unor sedimente din lapte liofilizat, creîndu-se o mare dificultate la curățarea fizico-chimică a tăvilor.



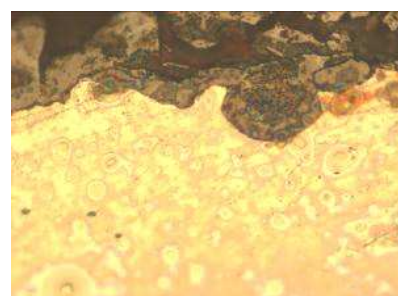
a) MO 20x



b) MO 50x



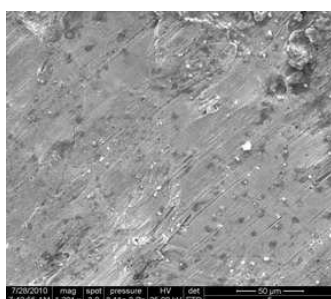
c) MO 200x



d) MO 500x

**Figura 4.3.29.** – Reprezentări microscopice (MO) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării

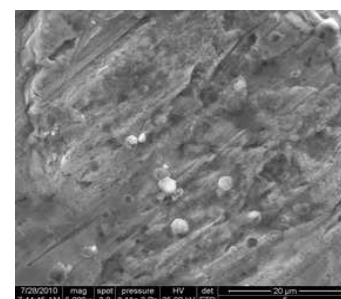
##### Microscopie electronică (ME)



a) ME 1201x

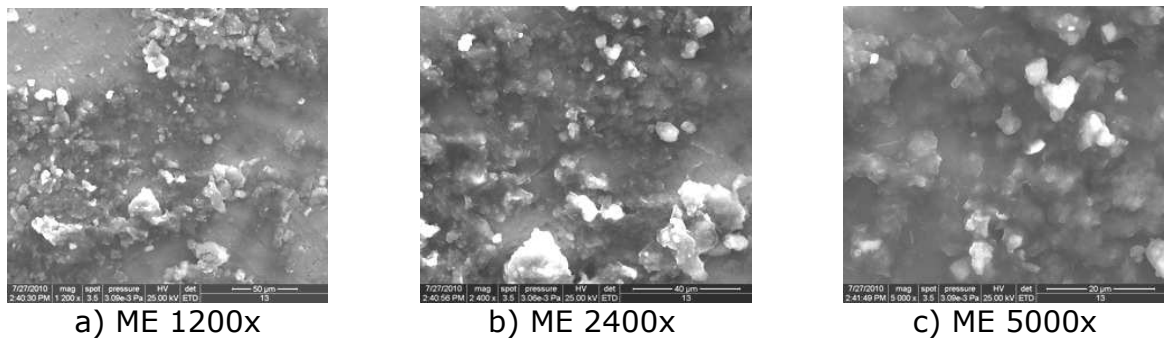


b) ME 2400x

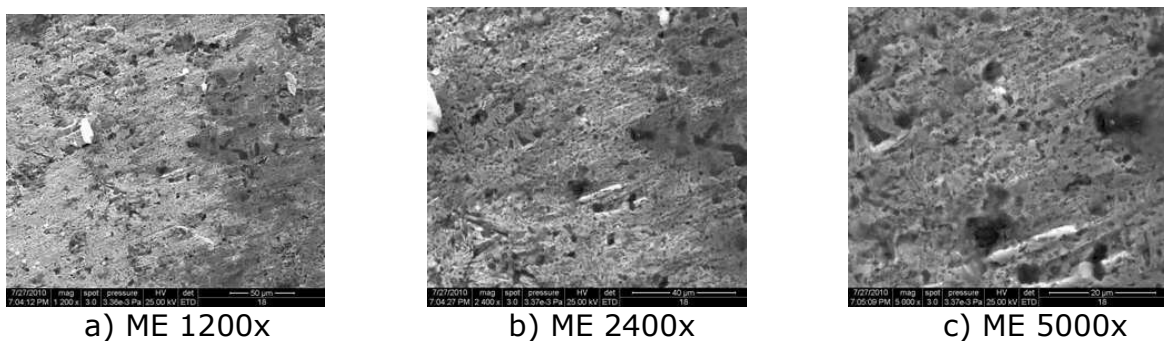


c) ME 5000x

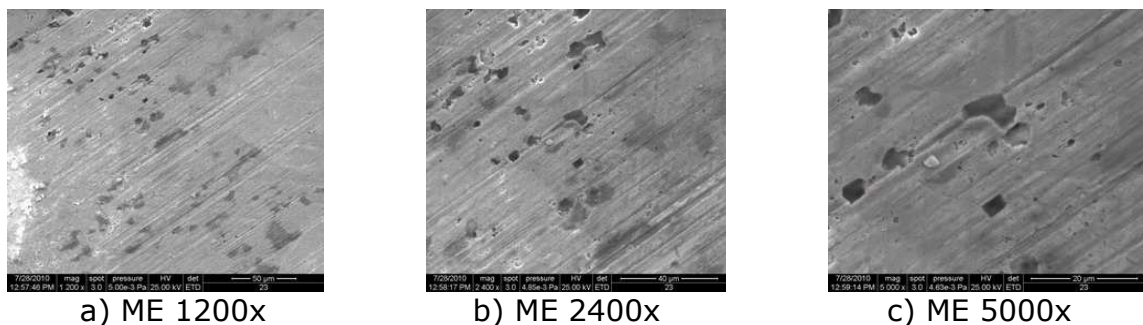
**Figura 4.3.30.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate - Probă martor



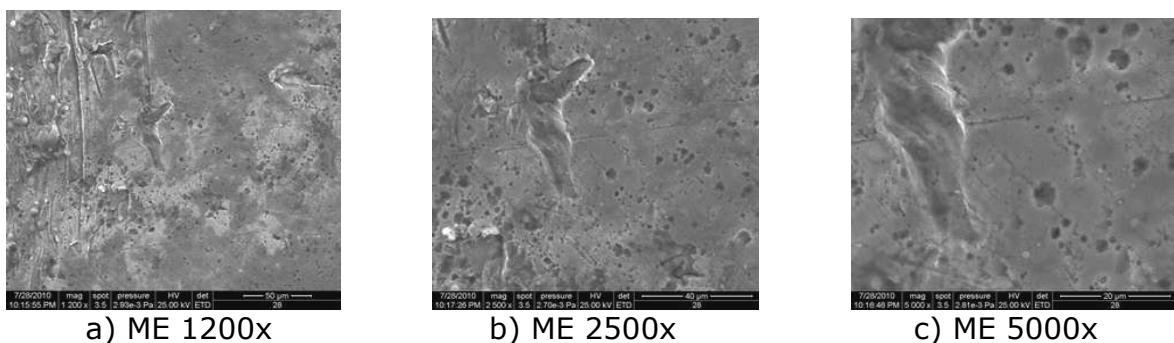
**Figura 4.3.31.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării



**Figura 4.3.32.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu iaurtul în timpul liofilizării



**Figura 4.3.33.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu ceapa în timpul liofilizării



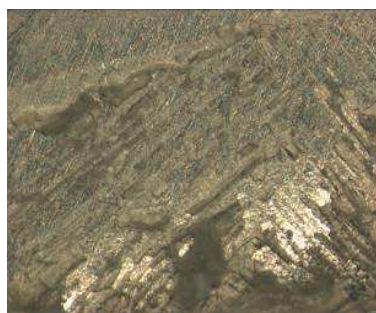
**Figura 4.3.34.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei zincate în contact cu cartofii în timpul liofilizării

Procesele interfaciale de natură fizico-chimică pot avea la origine interacții de tipul REDOX (reducere oxidare).

#### 4.3.5. Analiza microscopică a tablelor din oțel inoxidabil austenitic crom-nichel, cu adaos de titan, 1.4541/X 6 CrNiTi 18-10/ DIN EN 10088/ DIN 17440, AISI 321/ BS 321 S 31/ SIS 2337

##### Microscopie optică (MO)

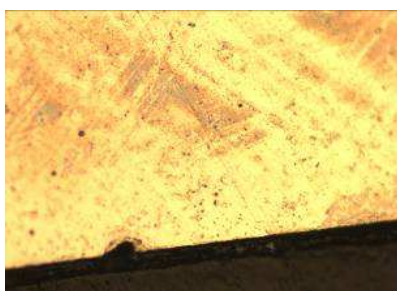
Dintre materialele studiate s-a remarcat oțelul inoxidabil, austenitic, ca având gradul de rezistență la coroziune cel mai ridicat, sub 0,001 mm/an.



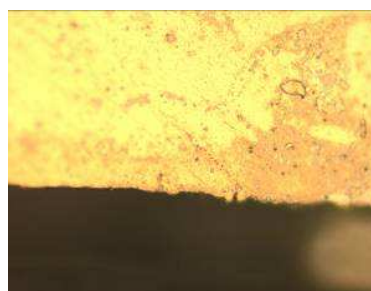
a) MO 20x



b) MO 50x



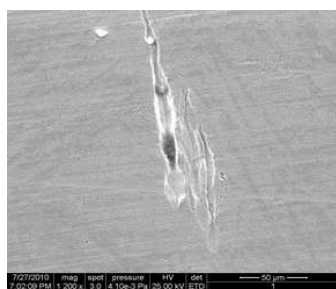
c) MO 200x



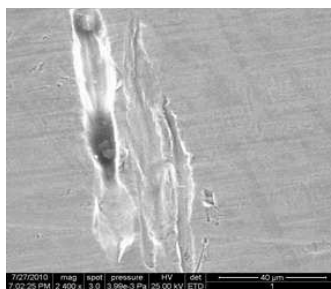
d) MO 500x

**Figura 4.3.35.** – Reprezentări microscopice (MO) ale tablei zincate în contact cu laptele în timpul liofilizării

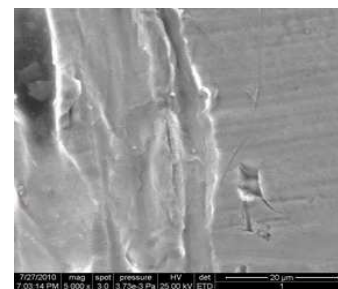
##### Microscopie electronică (ME)



a) ME 1200x



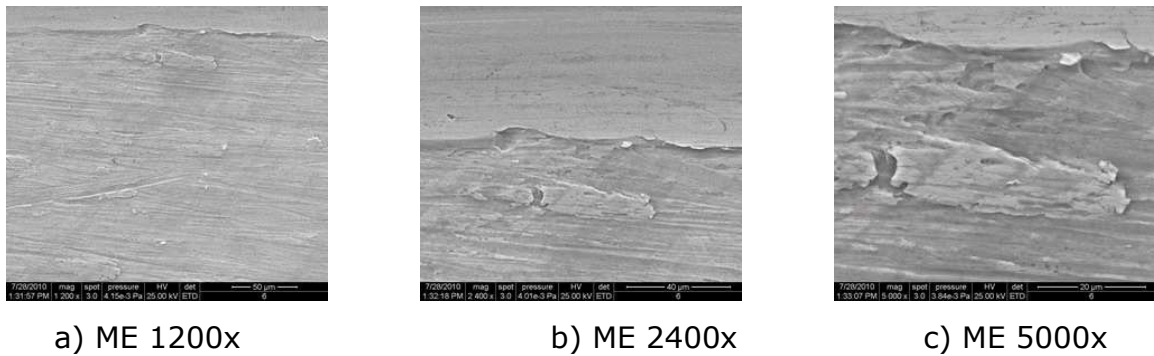
b) ME 2400x



c) ME 5000x

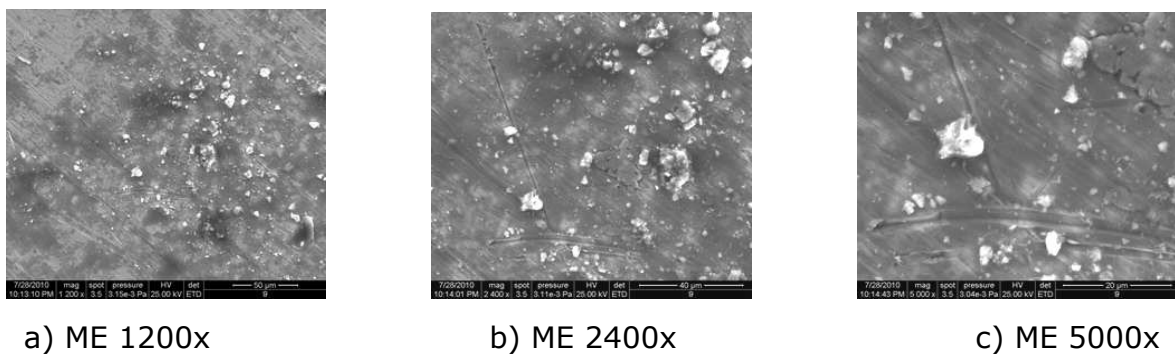
**Figura 4.3.36.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil - Probă martor



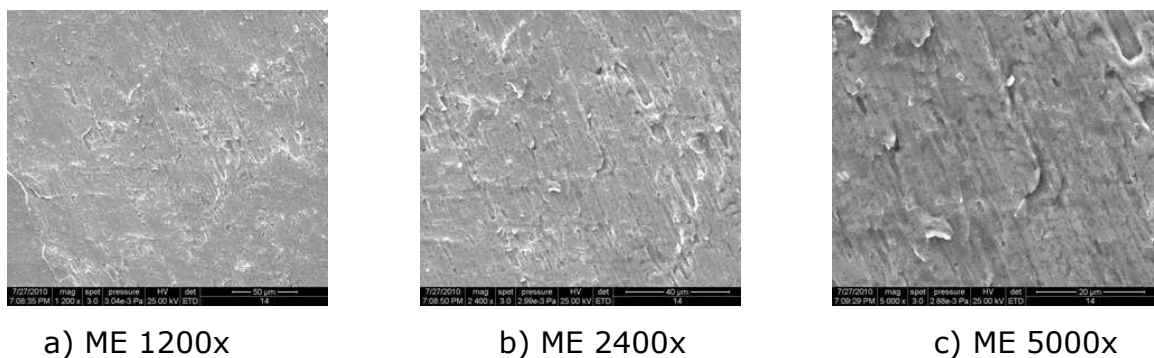


**Figura 4.3.37.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu carnea de vită în timpul liofilizării

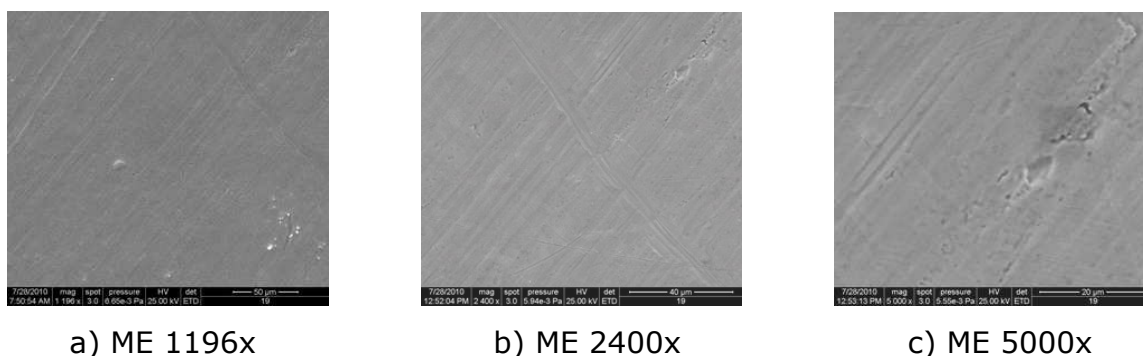
Etapa de propagare a micro-craterului care corespunde dezvoltării acestei coroziuni localizate; zona atacată constituie un micro-anod care va suferi o dizolvare mai mult sau mai puțin rapidă. Anumite cupluri material-mediu sunt foarte sensibile la această formă de coroziune: astfel oțelul AISI 321 se corodează prin pitting când este imersat într-un mediu clorurat acid; alierea suplimentară cu molibden (oțel AISI 316Ti) mărește rezistența la acest atac.



**Figura 4.3.38.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu laptele în timpul liofilizării

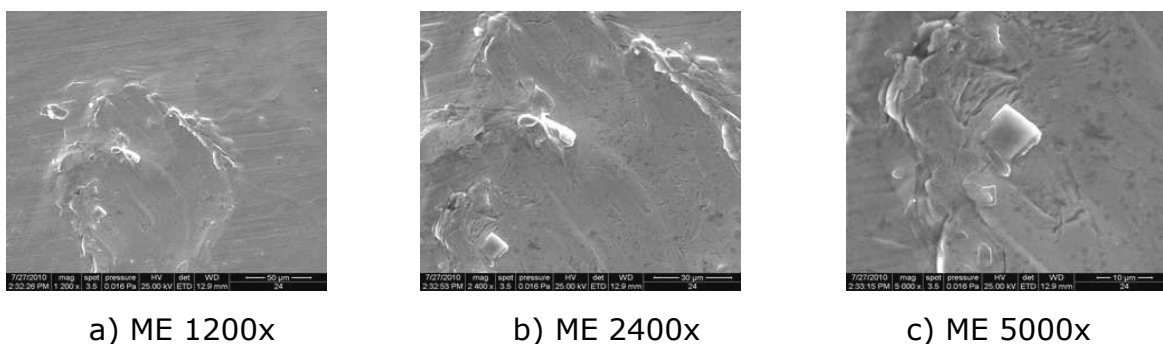


**Figura 4.3.39.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu iaurtul în timpul liofilizării

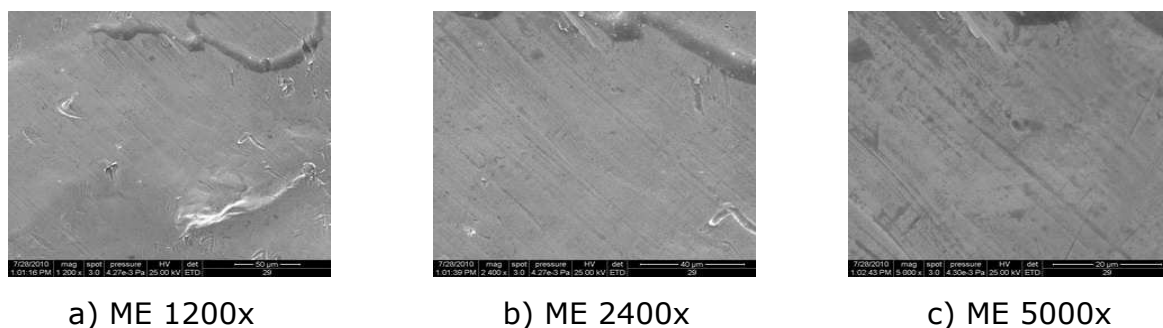


**Figura 4.3.40.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu ceapa în timpul liofilizării

Aceasta nu se remarcă printr-un număr mare de ciupituri, ci prin prezența acestora mai ales în preajma zgârieturilor, sau a unor imperfecțiuni de suprafață. În această zonă se observă chiar ciupituri de mărime mai mare, mai ales în cazul unor alimente mai agresive, cum ar fi lămâia, brânza, tomatele. Nu s-au remarcat atacuri prea intense, dar suficiente pentru a determina o uzură care să reducă considerabil numărul de refoșiri a tăvilor, chiar realizate din oțeluri inoxidabile austenitice, recomandate de literatura de specialitate, pentru industria alimentară.



**Figura 4.3.41.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu cartofii în timpul liofilizării



**Figura 4.3.42.** – Reprezentări microscopice (ME) ale tablei din oțel inoxidabil în contact cu tomatele în timpul liofilizării

Aceste aspecte microscopice induse de procesele degradative la interfața material metalic – produs biologic (aliment) sunt extrase ca reprezentative dintr-un număr mai mare de investigații microscopice.

Rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile se remarcă și prin intensitatea mai redusă a coroziunii, la suprafață, dar cu o dezvoltare în zonele care prezintă imperfecțiuni de suprafață. La aceste oțeluri și pelicula de oxid, mai rezistentă, în cazul altor aliaje, aici prezintă o grosime foarte mică, cu un caracter pasiv și instabil, destul de vulnerabilă la atacul biologic, dovedindu-se și prin prezentele investigații microscopice a-și prezenta limitele.

Un aspect general, care trebuie luat în considerare în exploatarea echipamentelor de liofilizare a alimentelor, este al fixării diferitelor particule biologice pe suprafața tăvii, mai ales în urmele provocate de coroziune, care rezistă la operațiile de igienizare, sau chiar particule sedimentate din substanța chimică cu care se face igienizarea. Aceste aglomerări, chiar minuscule, se pot dezvolta, constituind adevărate focare microbiene în evoluții nedorite. Desigur, la reutilizarea tăvilor, șocul termic al congelării ar putea reduce riscul, dar nu-l elimină definitiv. La o analiză mai detaliată, poate scoate în evidență elemente particulare de mai mare însemnătate pentru comportamentul perechii *aliment-metal*, investigat. Prezentul studiu a vizat doar dovedirea existenței fenomenului, nu atât manifestărilor și efectelor probabile, aspecte care pot face obiectivul altor cercetări separate.

#### 4.4. Concluzii

Studiul comportamentului materialelor metalice aflate în contact cu alimentele pe perioada procesului de liofilizare este realizat ținând cont atât de condițiile reale, din unitățile industriale, cât și de particularitățile instalațiilor de laborator pe care s-a realizat liofilizarea alimentelor.

Studiul caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice scoate în evidență complexitatea considerentelor care stau la baza selecționării materialelor optime, după mai multe criterii. Considerentele constructive au fixat de fapt condițiile/restricțiile necesare pentru fabricația tăvilor. S-a întreprins un studiu al materialelor metalice care pot fi folosite pentru construcția tăvilor, majoritatea regăsindu-se deja în aplicații.

Pentru a realiza o selecție cât mai aproape de optim, s-a realizat un studiu comparativ al caracteristicilor tehnico-economice ale materialelor metalice, din care a reieșit că tabla de aluminiu ar fi cea mai utilă, desigur, ignorând aspectele de siguranță a alimentației.

Deoarece cel mai frecvent efect negativ asupra materialului metalic aflat în contact cu alimentul supus liofilizării este coroziunea, a fost necesară o analiză a tuturor posibilităților de coroziune (reflectate în literatura de specialitate actuală), care pot fi rezultate pe durata liofilizării. Studiul asupra coroziunii materialelor metalice s-a realizat pornind de la considerațiile teoretice, în baza cărora se consideră indicii de apreciere a coroziunii. Pentru a studia influența coroziunii asupra soluțiilor constructive și de exploatare a tăvilor, s-au luat în considerare factorii de influență ai rezistenței la coroziune.

Analiza microscopică a probelor metalice, investigate cu ajutorul celor mai performante echipamente, atât folosind microscopia optică, cât și cu ajutorul microscopiei electronice. S-a putut remarca prezența coroziunii prin multiple forme de manifestare, adăugându-se unele aspecte neașteptate. S-au determinat anumite forme, destul de reduse, a eroziunii inter-cristaline, mai ales la materialele mai moi (tabla neagră, alama, tabla zincată). La aceste materiale metalice, de asemenea, s-au observat forme de coroziune punctiformă. La probele din oțel inoxidabil, preponderent au fost observate forme de coroziune localizată (tip „pitting”). În situația refolosirii tăvilor, aceste forme de coroziune, pot să fie amorsate și/sau propagate, accentuându-se astfel degradarea suprafeței.

Ca aspect de noutate este sesizarea prezenței a două tipuri de pelicule, pelicula protectoare, formată din oxizi ai metalului de bază, precum și pelicule de natură biologică, caracteristică fiecărui tip de aliment. Pelicula biologică se observă inclusiv în zonele de imperfecțiune a suprafețelor, cratere anterioare, zgârieturi, urme de la prelucrări anterioare.

Situația stării de coroziune, mai pronunțate (la unele materiale: tabla neagră, alama, tabla zincată, aluminiu), sau mai puțin vizibile (la tabla din oțel inoxidabil), constituie o amenințare în cazul reutilizării tăvilor, mai ales în situația în care igienizarea nu se poate realiza cu suficientă acuratețe. De aici observația că trebuie stabilit numărul maxim acceptat de reutilizări, în limita apariției contaminării alimentului. Și în urma acestor investigații rezultă pericolul folosirii tablelor de aluminiu, destul de vulnerabile la agresiunea compozițiilor alimentelor, la nivel intim al materialului, cu riscul efectelor de viciere a calității alimentului liofilizat.

**Capitolul 5**  
**CERCETĂRI EXPERIMENTALE**  
**A COMPORTAMENTULUI ALIMENTELOR**  
**PE PERIOADA PROCESULUI DE LIOFILIZARE**

**5.1. Studiul variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata procesului de liofilizare**

Studiul variației de temperatură în interiorul produselor alimentare lichide în timpul liofilizării, prezintă interes sub raport teoretic și aplicativ, fiind important în cunoașterea eficienței uscării prin această metodă.

Particularitățile liofilizării alimentelor lichide se manifestă și prin modul de deplasare a frontului de sublimare, în masa alimentului. Gheața din alimentul lichid congelat sublimă direct în vapori de apă, fără topirea acesteia. Materiale liofilizate se deteriorează puțin, devenind foarte poroase, prin porii superficiali eliminându-se până la finalizarea procesului vaporii de apă. Odată cu eliminarea apei din aliment, nu se micșorează prea mult volumul, nu se va pierd substanțele biologice active (din categoria aromatizanților) și se menține textura. Aceste aspecte sunt întâlnite în majoritatea metodelor de uscare. Sublimarea se petrece în condiții de temperatură și presiune specifice produsului lichid alimentar supus uscării. Pentru a stabili condițiile optime de liofilizare este foarte important să se cunoască variația de temperatură în timpul acestui proces.

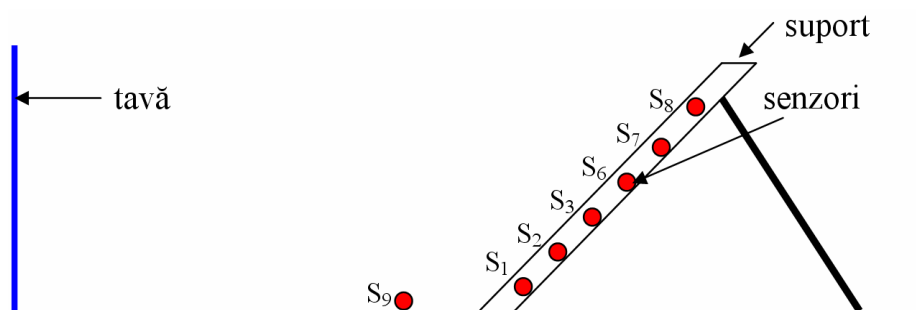
Spre deosebire de tehnologiile convenționale de uscare a căror mecanism de uscare este de evaporare a apei, liofilizarea folosește sublimarea gheții ca mecanism principal de uscare. Apa este fixată într-o locație spațială în cursul etapei de pre-congelare și apoi eliminată prin sublimare în cursul etapei primare de uscare la o condiție a parametrilor de temperatură și presiune necesară pentru funcționare, sub punctul triplu al apei (temperatura de 273,16 K și presiunea 611 Pa). Temperatura și presiunea scăzute, precum și datorită lipsei de apă și oxigen, determină în aliment o stabilizare a structurii porilor, cu avantajul reducerii degradării termice și chimice a conținutului de nutrienți prezenți în aliment.

Metoda de studiere a variației temperaturii utilizată prezintă două aspecte:

- determinarea temperaturii în diferite puncte în timpul sublimării gheții;
- urmărirea deplasării gradientului de temperatură, (prin simulare).

Prin experimentul realizat s-a urmărit distribuția temperaturii în timpul procesului de liofilizare, cu stocarea secvențială a valorii temperaturilor în memoria calculatorului, prin intermediul unei plăci de achiziție, în mai multe nivele din înălțimea lichidului aflat în vasul de depozitare. Distribuția temperaturilor indică în mod clar caracteristicile multidimensionale de liofilizare.

În figura 5.1.1 este prezentată schema de principiu a sistemului de măsurare a temperaturii „T”, la distanțe diferite, în produsul alimentar lichid supus procesului de liofilizare. În acest caz, datele înregistrate în tabelul 5.1.1. corespund liofilizării laptelui proaspăt de vacă.



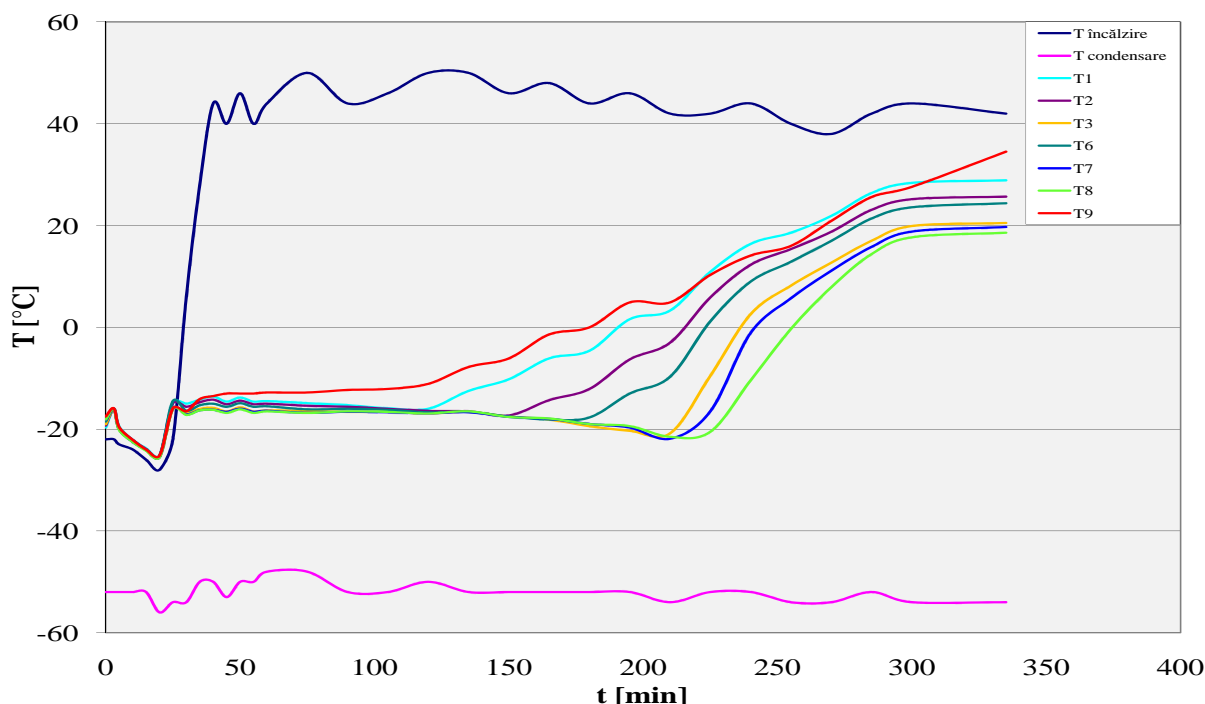
**Figura 5.1.1.** – Schema de principiu a sistemului de măsurare a temperaturii în tava de sublimare a laptelui

Pentru măsurarea temperaturii s-au folosit 9 senzori de temperatură ( $S_1, S_2, \dots, S_9$ ), fixați pe un suport înclinat și conectați la o placă pentru achiziția de date direct la un calculator.

**Tabelul 5.1.1.** - Variația temperaturii înregistrate de senzorii pentru temperatură, în cazul liofilizării laptelui

t [min]	Teperatura [°C]		m [g]	Temperaturile înregistrate de senzori, [°C]						
	încălzire	condensare		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>8</sub>	T <sub>9</sub>
0	-22	-52	425,3	-19,7	-19,3	-19	-18,5	-18,2	-18,1	-17,5
20	-28	-56	409,5	-25,2	-25,3	-25,5	-25,4	-25,5	-25,5	-25,2
40	44	-50	394,5	-13,6	-14,2	-15,8	-15	-16,2	-16,2	-13,5
60	44	-48	366,8	-14,5	-15	-16,3	-15,5	-16,4	-16,5	-12,8
120	50	-50	289,1	-16	-16,4	-16,9	-16,7	-16,9	-16,9	-11,1
150	46	-52	258	-10,2	-17,3	-17,5	-17,5	-17,6	-17,6	-6,1
180	44	-52	228	-4,6	-12,1	-19,4	-17,7	-19	-19	0
240	44	-52	182,9	16,4	12,3	2,6	9	-1,1	-10,4	14,1
270	38	-54	172,5	21,9	18,8	12,7	17	11,1	7,9	20,9
350	42	-54	158,8	28,9	25,7	20,5	24,4	19,7	18,6	34,5

În figura 5.1.2 se prezintă forma grafică a variațiilor de temperatură, date care au fost înregistrate în tabelul 5.1.1. pe parcursul procesului de liofilizare. Variația temperaturii de sublimare nu este liniară, aceasta variind în funcție de poziția radială a senzorului de temperatură. Acest aspect este cauzat de mai mulți factori, cum ar fi: modul transferului de căldură prin pereții tăvii, diferența de viteză de interfață, precum și distribuția elementelor de rezistență la transferul de masă.



**Figura 5.1.2.** –Graficul variației de temperatură pe durata liofilizării laptelui

De asemenea, s-au putut determina prin calcul:

- Coeficientul de conductivitate termică,
- Căldura de sublimare,
- Coeficientul de transfer de masa,

Pentru o interpretare corectă a rezultatelor a fost necesară abordarea problemei legate de procesul sublimării, optimizarea acestuia realizându-se în condițiile atingerii următoarelor obiective:

- Sublimarea frontală liberă;
- Maximizarea ratei de uscare și de creștere a producției;
- Prevenirea degradării chimice și structurale;
- Furnizarea de produse liofilizate uniform în întregul aliment;
- Anticiparea timpului de liofilizare pentru uscarea primară și secundară, etape la nivelele dorite de concentrație a apei.

Temperatura a fost măsurată la diferite poziții și apoi combinate pentru a produce instantaneu distribuțiile de temperatură în flacon. Din studiul evoluției temperaturii în volumul alimentului supus liofilizării au rezultat concluzii privind diferențierea dintre frontul de sublimare, frontul de uscare și porozitatea alimentului liofilizat. Datele experimentale arată efectul multi-dimensional al distribuției neregulate de temperatură și o sublimare după suprafețe curbe a căror profile depind de direcția și uniformitatea transferului de căldură.

Monitorizarea variației de temperatură în timpul procesului de liofilizare este necesară pentru a se optimiza procesul de liofilizare în vederea creșterii calității alimentelor uscate. [Songa, 2005]

## 5.2. Studiul efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării

### 5.2.1. Modificări cantitative ale nutrienților

Pentru studiul structurii materialelor alimentare liofilizate s-au realizat mai multe determinări. Pentru investigarea probelor experimentale a fost folosită spectroscopia de emisie, ICP-AES („Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy” - Plasma Cuplată Inductiv – Spectroscopie cu Emisie Atomică). ICP-AES reprezintă un tip de spectroscopie de emisie în care utilizează o plasmă cuplată inductiv, pentru a produce o agitare a atomilor care emit radiații electromagnetice la o lungime de undă caracteristică de un element special. Intensitatea acestui indicativ de emisie este de concentrație a elementului din probă.

De asemenea, pentru a se putea studia alimentele liofilizate, pentru cât mai multă exactitate, s-a realizat o analiză spectrometrică prin fluorescență cu raze X (XRF - „X-ray fluorescence”), una dintre cele mai bune metode analitice aplicabilă elementelor în orice tip de probe, lichide, solide sau pulberi. Metoda XRF combină precizia și acuratețea de înaltă performanță cu simplitatea preparării probelor pentru analiza elementelor, de la Beriliu (Be) la Uraniu (U), în concentrații de la 100% în jos, până la nivel de sub-ppm („ppm”- „părți per milion”. În datele uzuale abrevierea „ppm” reprezintă  $10^{-6}$  din unitatea de măsură luată în studiu). Spectrometria prin fluorescență cu raze X, depinde de principiile fundamentale care sunt comune mai multor alte metode instrumentale, care implică interacțiuni între fascicule de electroni și raze X, cu probe, inclusiv: spectroscopie de raze X (de exemplu, SEM - EDS), difracție de raze X (XRD), și spectroscopie lungime de undă dispersivă (WDS microsonda).

S-a realizat o analiză a elementelor majore și s-a urmărit în materialele analizate prin XRF, comportamentul unor atomi, atunci când interacționează cu radiații.

Atunci când materialele sunt încărcate cu un grad ridicat de energie, radiațiile de lungime de undă scurtă (de exemplu, razele X), pot deveni ionizate. În cazul în care energia radiației este suficientă pentru a desprinde un electron din interior, atomul devine instabil și un electron exterior înlocuiește golul creat de lipsa de electroni din interior. Când se întâmplă acest lucru, energia este eliberată datorită energiei scăzute a electronilor de pe orbitalele interioare în comparație cu unul exterior. Radiațiile emise de energia primară a razelor X incidente sunt mai mici, numite și radiații fluorescente. Deoarece energia fotonului emis, este o tranziție caracteristică între electronii orbitali specifici într-un anumit element, rezultă razele X fluorescente care pot fi folosite pentru a detecta abundența de elemente care sunt prezente în eșantion.

Analiza elementelor majore din alimentele liofilizate prin XRF este posibilă datorită comportamentului atomilor, atunci când interacționează cu radiațiile X. Principiul unui spectrometru XRF este bazat pe faptul că, dacă un eșantion este iluminat de un fascicul intens de raze X, cunoscut



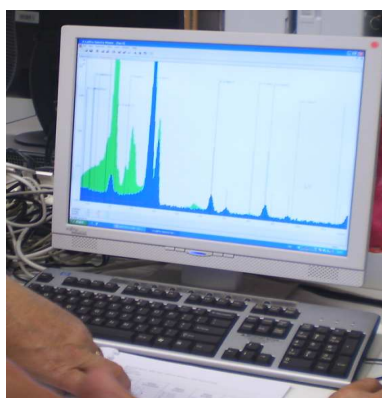
ca fasciculul incident, o parte din energie este împrăștiată, iar o parte se absoarbe în eșantion într-un mod care depinde de chimia sa. Când acest fascicul primar de raze X iluminează proba, este declarat corespunzător. Eșantionul activat, la rândul său, emite raze X de-a lungul unui spectru de lungimi de undă caracteristice tipurilor de atomi prezenți în eșantion. Atomii din eșantion absorb raze X ionizante de energie, fiindelectronii de la ejectarea mai mică (de obicei, nivelele de energie K și L). Electronii ejectați sunt înlocuiți de electroni de pe orbitale din exterior, cu valori de energie mai mari. Când se întâmplă acest lucru, energia este eliberată datorită energiei care a scăzut de pe orbitalele electronilor interiori în comparație cu unul exterior.

Această energie eliberată este de forma unor emisii caracteristice de raze X care indică tipul de atom prezent. Dacă un eșantion are multe elemente prezente, ceea ce se întâmplă cel mai frecvent în cazul substanțelor complexe, utilizarea unui spectrometru care permite separarea unui complex de raze X emise spectrului de frecvențe în lungimi de undă caracteristice pentru fiecare element prezent. Intensitatea energetică măsurată prin aceste detectoare este proporțională cu abundența elementului în eșantion. Valoarea exactă a acestei proporționalității, pentru fiecare element este determinată prin comparație cu standardele din eșantioanele alimetare liofilizate.

Cercetarea experimentală s-a realizat în condițiile supunerii tehnologiei de liofilizare, unor alimente, succesiv, singulare, apoi în contact cu cele 5 materiale metalice stabilite prin programul experimental (v. cap. 3.3):

- cartofilor (soiul „Desiree”),
- tomatelor (soiul „Magnus”)

Analizele s-au realizat într-un laborator specializat de la *Institutul de Cercetări Agricole și Moleculare al Colegiului din Nyíregyháza (Ungaria)*, fiind certificate prin documentul din anexa F.



a) Achiziția de date



b) Introducerea probelor în spectrometru

**Figura 5.2.1.** – Imagini din timpul analizelor spectrometrice cu aparatul Spectro Xepos

Prelucrarea datelor experimentale s-a bazat pe principii ale *xenobiochimiei*, definită ca fiind „știința care studiază compoziția și structura xenobioticelor chimice și transformările fizico-chimice la care

sunt supuse în organism în spațiu și timp (biotransformarea xenobioticelor).”[Gârban, 2005].

Dintre xenobioticele chimice, o importanță specială o suscită xenobioticele de interes alimentar - care însoțesc adesea principiile nutritive (nutrienții) din alimentele consumate de om. În general problemele referitoare la metabolizarea nutrienților (principiilor nutritive) și biodegradarea xenobioticelor fac obiectul de studiu al *biochimiei/xenobiochimiei dinamice*. În cadrul acesteia au fost cercetate și, explicitate mecanismele de biodegradare și biosinteză din materia vie.

În urma proceselor de biotransformare se formează "xenobioderivați reziduali". Aceștia pot fi produși biologic-inactivi sau, în unele cazuri, se pot forma produși biologic-activi, cu activare consecutivă biotransformării.

În alimentație, problema fundamentală rezidă în acoperirea trebuințelor (necesarului) de nutrienți cu aport trofic și energetic. Doar astfel se pot desfășura în condiții optime - fără a afecta starea de sănătate - procesele de morfogeneză și energogeneză. La originea acestor procese se află transformările care interesează metabolizarea nutrienților (catabolismul - anabolismul), menite a asigura menținerea continuă a statusului morfofiziologic al organismului.

Constituenții chimici ai alimentelor, care - în urma metabolizării în organism - asigură statusul morfofiziologic al acestuia și energia necesară proceselor vitale, sunt cunoscuți sub diverse denumiri, (e.g.: "principii nutritive", "principii alimentare", "trofine" sau "nutrienți").

O alimentație adecvată - în cadrul căreia se asigură trebuințele nutritive - este propice pentru dezvoltarea fizică și psihică a individului, adaptarea la mediu și la condițiile de activitate profesională, creșterea rezistenței generale în raport cu agenții patogeni, menținerea stării de sănătate.

Într-un context general se impune a reaminti legătura existentă între nutriția plantelor și implicațiile acesteia asupra distribuției bioelementelor (elemente biogene) în organismele plantelor, animalelor și omului. O astfel de abordare se face în accepția translocării bioelementelor în lanțul trofic sol-plantă-animal-om.

Cu referire la nutrienți (principii nutritive) se reiterează faptul că aceștia se pot grupa în:

- macronutrienți (glucide, lipide, protide);
- micronutrienți (biominerale, vitamine);
- alți nutrienți (apă, fibre alimentare, substanțe bioactive).

*Macronutrienții*, constituie o grupă de principii nutritive, din diverse produse alimentare, în care se includ:

- a) glucide;
- b) lipide;
- c) proteine.

*Micronutrienții*, reprezintă grupa de principii nutritive (nutrienți), în care se includ:

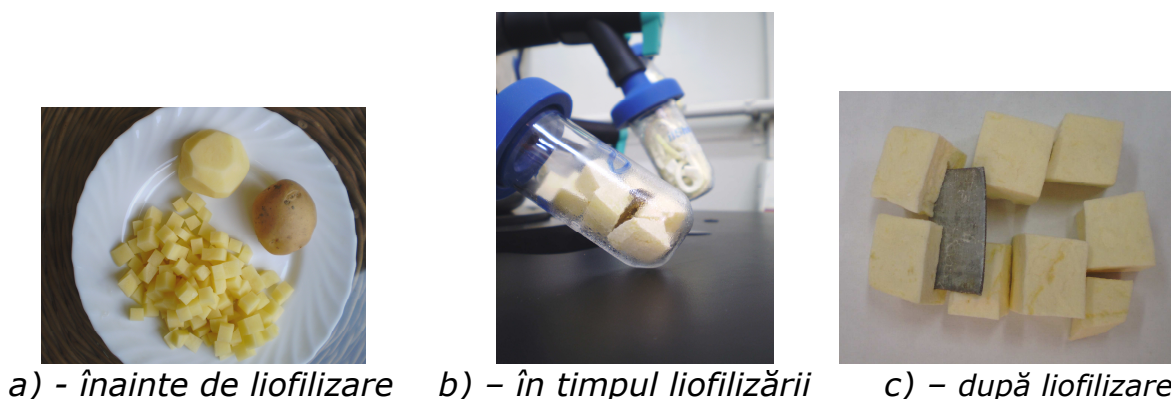
- compușii minerali biocompatibili (așa numitele "minerale de interes biologic");
- vitaminele.

Discutarea relației **aliment – metal** (aflat în contact pe durata liofilizării), în speță *nutrienți - contaminanți* (posibil din partea componentelor metalice din construcția liofilizatoarelor), are în vedere un vechi principiu lansat pentru prima dată în domeniul chimioterapiei și exprimat prin enunțarea lapidară "*primum non nocere*". Această formulare postulează dezideratul firesc că, alimentul să nu dăuneze sănătății. [Gârban, 2005]

În mod concret, s-au urmărit modificările de concentrație a apei, a macro-nutrienților și a unor micro-nutrienți din compoziția alimentelor liofilizate. Din grupa micronutrienților, s-au luat în considerație două vitamine hidrosolubile: acidul ascorbic (vitamina C), respectiv acidul folic (vitamina B<sub>9</sub>).

### 5.2.1.1. Modificări cantitative ale nutrienților la cartofi

Cartofii albi din soiul „*Desiree*” X 1965”, s-au curățat de coajă și s-au tăiat în cubulețe, pregătindu-se câte 10 eșantioane a câte 14,7±0,5 g fiecare, după capacitatea celor 12 recipiente ai liofilizatorului (figura 5.2.2.). S-au supus liofilizării, în instalația de liofilizare *Il Shin Europe*, tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512, [v. cap.3.3]. Liofilizarea s-a realizat în regim de: temperatură de -55°C, timp de 24 ore și o presiune de 5 mtorr.



**Figura 5.2.2.** – Liofilizarea cartofilor

**Tabelul 5.2.1.** – Situația modificărilor cantitative generale la liofilizarea probelelor cu conținut de cartofi

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Masa produsului, [g]		Produs liofilizat [%] $\bar{X}$	Apă eliminată [%] $\bar{X}$
			inițial $\bar{X}$	final $\bar{X}$		
Cartofi albi	C	10	14,51	2,49	17,16	82,84
Cartofi / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	14,63	2,38	16,27	83,73
Cartofi / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	14,78	2,42	16,37	83,63
Cartofi / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	14,59	2,28	15,63	84,37
Cartofi / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	15,20	2,86	18,80	81,20
Cartofi / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	14,28	2,49	17,44	82,56

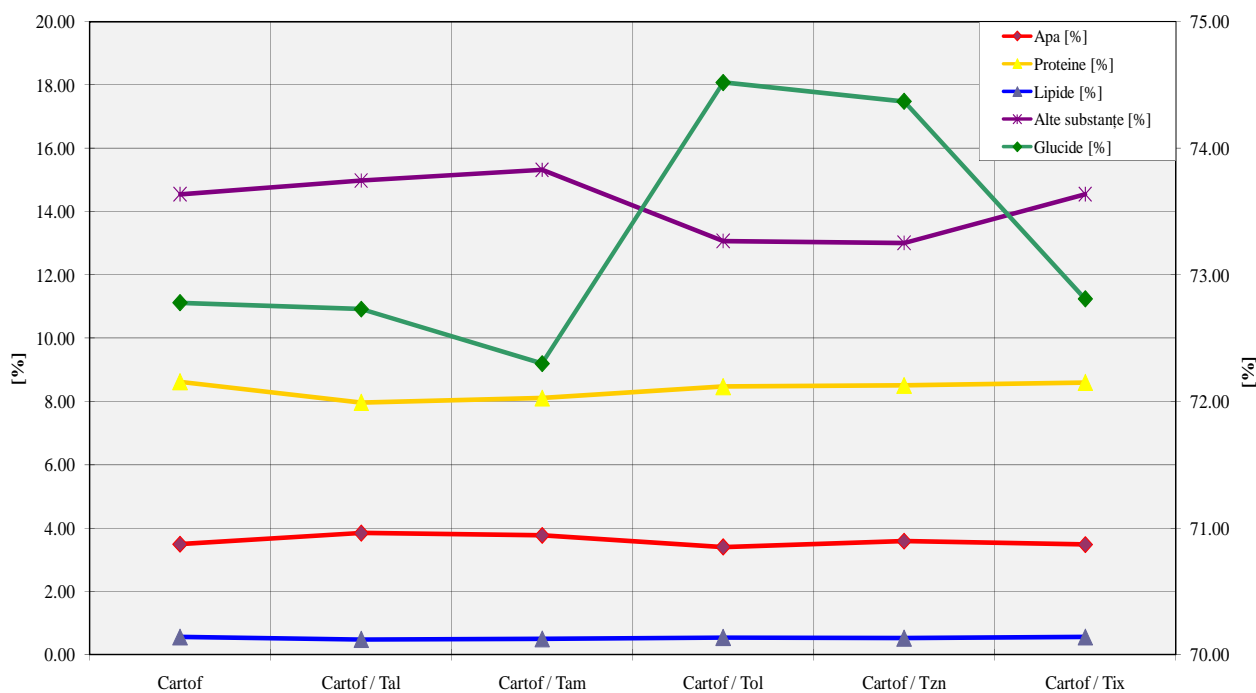
T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil

Probele liofilizate au fost mărunțite fin, după care au fost investigate cu ajutorul spectrometriei de emisie, rezultatele legate de nutrienți fiind consemnate în tabelele 5.2.2 și 5.2.3. Se observă prezența unor modificări atât a concentrației apei și a procentelor de macronutrienți (tabelul 5.2.2), cât și a concentrație unor micro-nutrienți vitaminici (tabelul 5.2.3), cu diferențe în raport cu metalul însoțitor.

**Tabelul 5.2.2.** - Modificări de concentrație a apei și macronutrienților, consecutive liofilizării la probele cu conținut de cartofi

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Apă [%] $\bar{X}$	Glucide [%] $\bar{X}$	Proteine [%] $\bar{X}$	Lipide [%] $\bar{X}$	Alte substanțe [%] $\bar{X}$
Cartofi	C	10	3,49	72,78	8,62	0,56	14,55
Cartof / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	3,84	72,73	7,97	0,48	14,98
$\Delta E_1 = C - E_1$			- 0,35	0,05	0,65	0,08	- 0,43
Cartof / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	3,77	72,30	8,11	0,50	15,32
$\Delta E_2 = C - E_2$			- 0,28	- 0,48	0,51	0,06	- 0,77
Cartof / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	3,40	74,52	8,47	0,54	13,07
$\Delta E_3 = C - E_3$			0,09	- 1,74	0,15	0,02	1,48
Cartof / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	3,59	74,37	8,51	0,52	13,01
$\Delta E_4 = C - E_4$			- 0,10	- 1,59	0,11	0,04	1,54
Cartof / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	3,48	72,81	8,60	0,56	14,55
$\Delta E_5 = C - E_5$			-0,01	- 0,03	0,02	0,00	0,00

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil



**Figura 5.2.3.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație induse asupra macronutrienților la probele cu conținut de cartofi

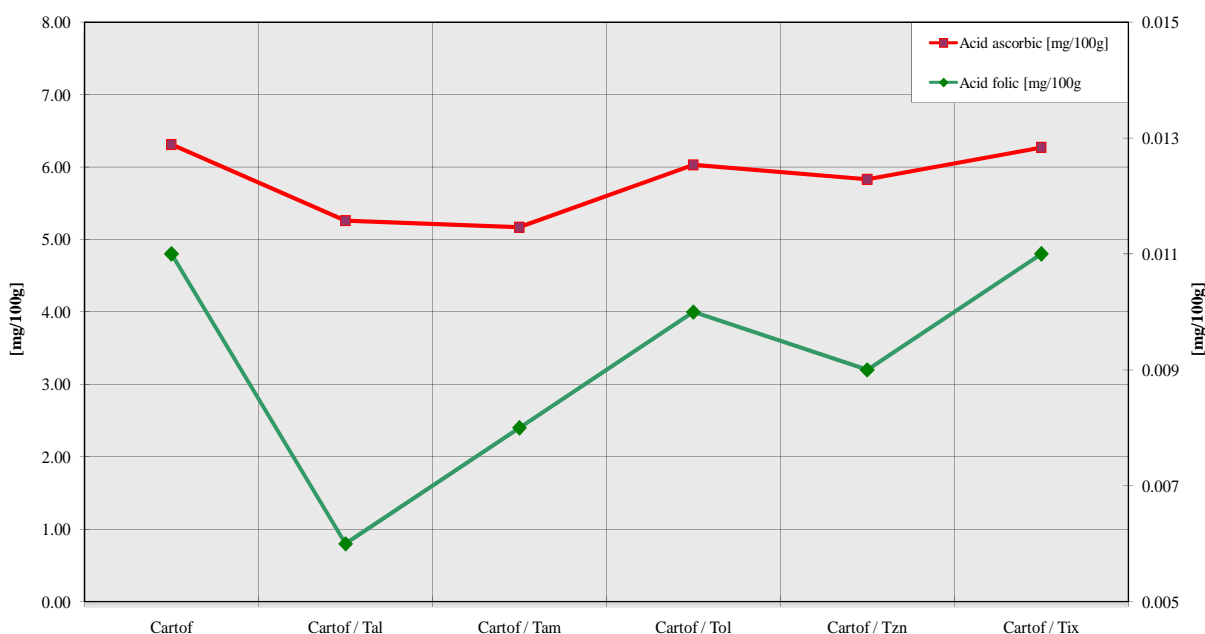
Mai ales din reprezentările diagramatice se observă comportările diferite, cum ar fi situația glucidelor, cu valori puțin mai scăzute în cazul existenței contactului cu tabla de alamă, iar în cazul oțelurilor mai vulnerabile (tabla neagră și cea zincată), ponderea fiind ridicată semnificativ față de situația absenței vreunui metal. (figura 5.2.3.)

**Tabelul 5.2.3.** - Modificări de concentrație unor micronutrienți vitaminici, consecutive liofilizării la probele cu conținut de cartofii

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Acid ascorbic [mg/100g] $\bar{X}$	Acid folic [mg/100g] $\bar{X}$
Cartofi	C	10	6,31	0,011
Cartof / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	5,26	0,006
$\Delta E_1 = C - E_1$			1,05	0,005
Cartof / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	5,17	0,008
$\Delta E_2 = C - E_2$			1,14	0,003
Cartof / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	6,03	0,010
$\Delta E_3 = C - E_3$			0,28	0,001
Cartof / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	5,83	0,009
$\Delta E_4 = C - E_4$			0,48	0,002
Cartof / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	6,27	0,011
$\Delta E_5 = C - E_5$			0,04	0,000

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil

Analizând situația modificărilor micro-nutrienților vitaminici (v. tabelul 5.2.3., respectiv figura 5.2.4.), scoate în evidență o devitaminizare mai intensă în prezența tablei de aluminiu, apoi de alamă și a celei zincate. Diminuarea cea mai accentuată se produce în cazul contactului cu aluminiu, când concentrația de acid folic (vitamina B<sub>9</sub>) scade de la 0,011 mg/100g la 0,006 mg/100g).

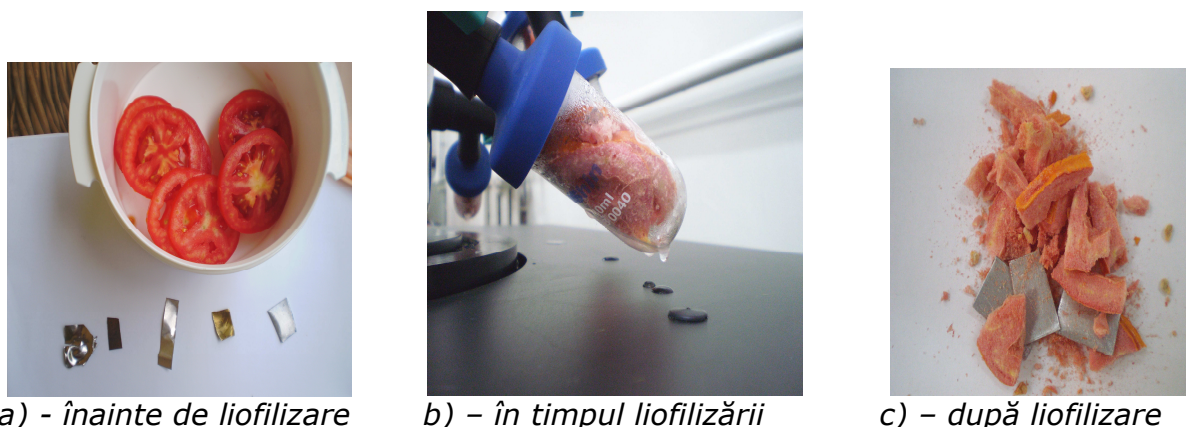


**Figura 5.2.4.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale micronutrienților din probele cu conținut de cartofi

De reținut este și faptul că aceste modificări ale concentrației micronutrienților vitaminici luați în studiu sunt foarte mici în cazul contactului cu tabla de oțel inoxidabil.

### 5.2.1.2. Modificări cantitative ale nutrienților la tomate

Tomatele din soiul „Magnus” s-au feliat, pregătindu-se câte 10 eșantioane a câte  $20,5 \pm 0,5$  g fiecare, după capacitatea celor 12 recipiente ai liofilizatorului (figura 5.2.5.).



**Figura 5.2.5.** – Liofilizarea tomatelor

S-au supus liofilizării, în instalația de liofilizare **Il Shin Europe**, tip. Floor Model Freeze Dryers – FD5512, [v. cap. 3.3]. Liofilizarea s-a realizat în regim de: temperatură de  $-55^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 ore și o presiune de 5 mtorr.

**Tabelul 5.2.4.** – Situația modificărilor cantitative generale la liofilizare la probele cu conținut de tomate

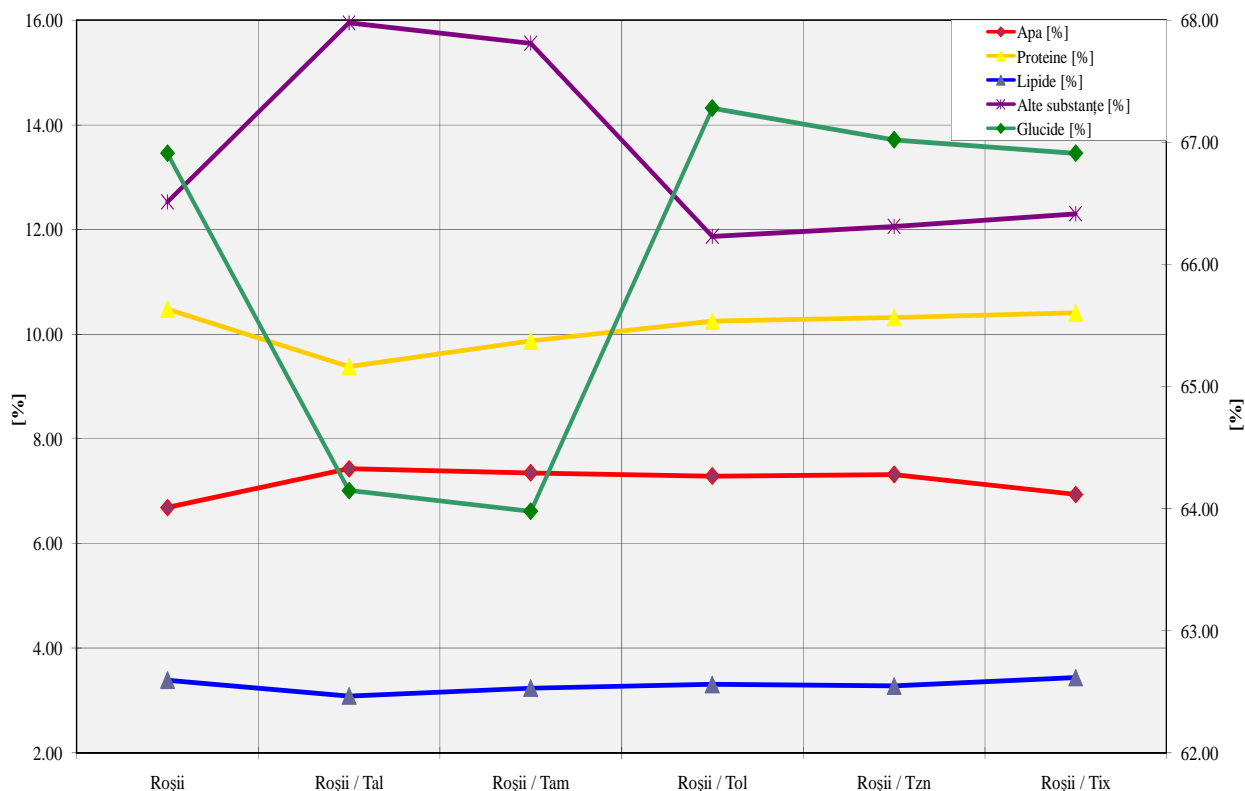
Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Masa produsului, [g]		Produs liofilizat [%] $\bar{X}$	Apă eliminată [%] $\bar{X}$
			inițială produs $\bar{X}$	finală produs $\bar{X}$		
Tomate	C	10	20,940	2,340	11,17479	88,82521
Tomate / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	20,980	2,810	13,39371	86,60629
Tomate / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	20,900	2,370	11,33971	88,66029
Tomate / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	20,670	2,730	13,20755	86,79245
Tomate / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	20,300	2,570	12,6601	87,3399
Tomate / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	20,970	2,820	13,44778	86,55222

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil

**Tabelul 5.2.5.** - Modificări de concentrație a apei și macronutrienților, consecutive liofilizării la probele cu conținut de tomate

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Apă [%] $\bar{X}$	Glucide [%] $\bar{X}$	Proteine [%] $\bar{X}$	Lipide [%] $\bar{X}$	Alte substanțe [%] $\bar{X}$
Tomate	C	10	6,69	66,91	10,48	3,39	12,53
Tomate / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	7,43	64,15	9,38	3,09	15,95
$\Delta E_1 = C - E_1$			- 0,72	2,79	1,16	0,30	- 3,42
Tomate / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	7,35	63,98	10,57	3,24	15,56
$\Delta E_2 = C - E_2$			- 0,66	2,93	- 0,09	0,15	- 3,03
Tomate / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	7,29	67,28	10,25	3,31	11,87
$\Delta E_3 = C - E_3$			- 0,60	- 0,37	0,23	0,08	0,66
Tomate / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	7,32	67,02	10,32	3,28	12,06
$\Delta E_4 = C - E_4$			- 0,63	- 0,11	0,16	0,11	0,47
Tomate / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	6,94	66,91	10,49	3,44	12,30
$\Delta E_5 = C - E_5$			- 0,25	0,00	- 0,01	- 0,03	0,23

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil



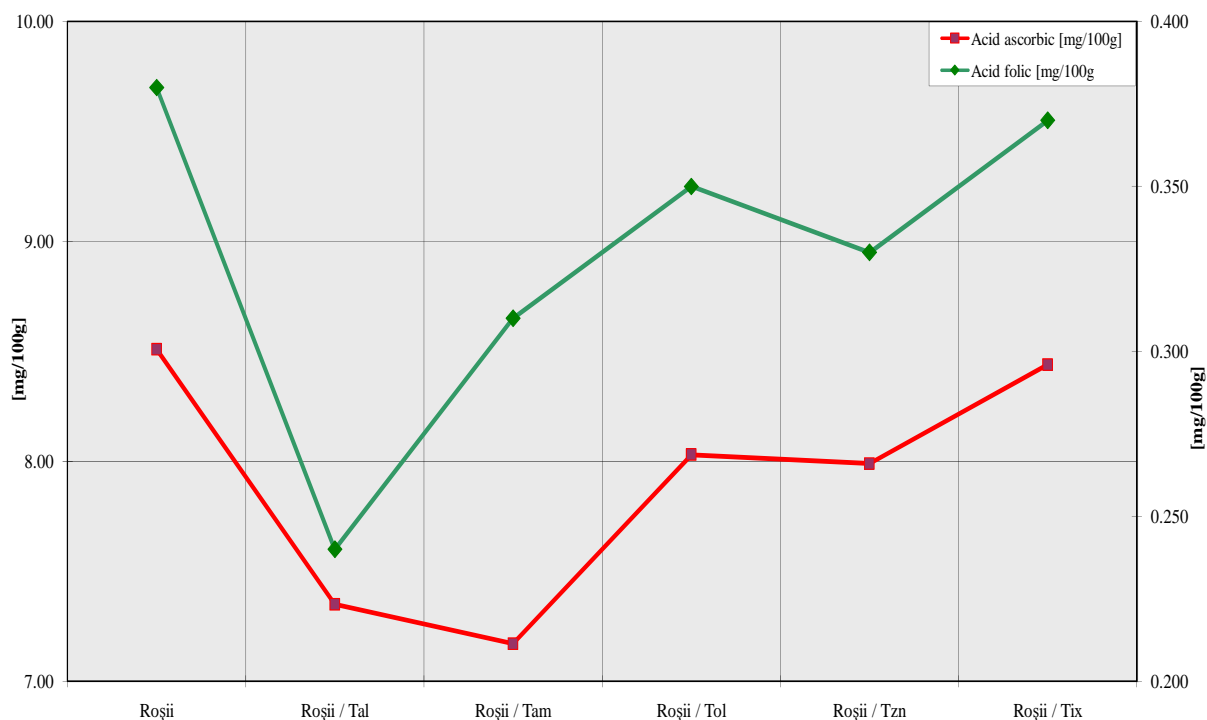
**Figura 5.2.6.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale apei și macronutrienților la probele cu conținut de tomate

Probele liofilizate au fost mărunțite fin, după care au fost investigate cu ajutorul spectrometriei de emisie, rezultatele legate de nutrienți fiind consemnate în tabelele 5.2.4 și 5.2.5. Mai mult, în cazul tomatelor, față de cazul cartofilor, se observă prezența unor modificări semnificative, atât a concentrației apei și a procentelor de macronutrienți (tabelul 5.2.5.), cât și a concentrație unor micronutrienți vitaminici (tabelul 5.2.6), cu diferențe în raport cu metalul însoțitor.

**Tabelul 5.2.6.** - Modificări de concentrație unor micronutrienți vitaminici, consecutive liofilizării la probele cu conținut de tomate

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Acid ascorbic [mg/100g] $\bar{X}$	Acid folic [mg/100g] $\bar{X}$
Tomate	C	10	8,51	0,38
Tomate / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	7,35	0,24
$\Delta E_1 = C - E_1$			1,16	0,14
Tomate / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	7,17	0,31
$\Delta E_2 = C - E_2$			1,34	0,07
Tomate / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	8,03	0,35
$\Delta E_3 = C - E_3$			0,48	0,03
Tomate / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	7,99	0,33
$\Delta E_4 = C - E_4$			0,52	0,05
Tomate / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	8,44	0,39
$\Delta E_5 = C - E_5$			0,07	- 0,01

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil





**Figura 5.2.7.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație ale micronutrienților din probele cu conținut de tomate

Mai ales din reprezentările diagramatice se observă comportările diferite, cum ar fi situația glucidelor, cu valori puțin mai scăzute în cazul existenței contactului cu tabla de aluminiu și alamă. Liofilizarea se realizează mai lent în cazul prezenței metalelor, iar în cazul aluminiului și proteinele au o concentrație mai redusă. (figura 5.2.6.)

Analizând situația modificărilor micro-nutrienților vitaminici (tab.5.2.6., respectiv figura 5.2.7.), scoate în evidență o de-vitaminizare profundă în prezența tablei de aluminiu, apoi alamă și a celei zincate. Diminuarea cea mai spectaculoasă există în cazul contactului cu aluminiu, când concentrația de acid folic (vitamina B<sub>9</sub>) scade cu aproape 40% (de la 0,38 mg/100g la 0,24 mg/100g).

De reținut este și faptul că aceste modificări ale concentrației nutrienților și a apei sunt foarte mici în cazul contactului cu tabla de oțel inoxidabil.

### 5.2.2. Modificări procentuale ale lipidelor neutre

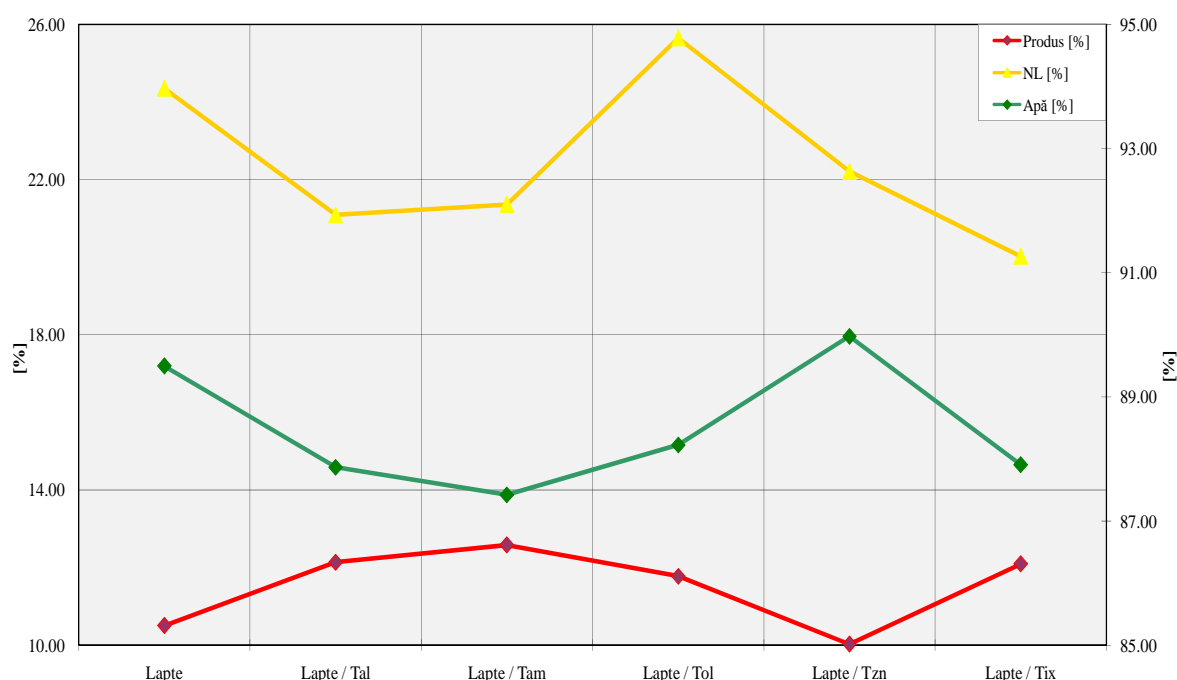
Lipidele sunt substanțe organice grase, insolubile în apă, dar solubile în majoritatea substanțelor organice, ce conțin grupa hidro-carbon. Acestea joacă un rol important în viața materiei vii.

Din tabele 5.2.7. și 5.2.8. se remarcă importante modificări ale concentrației de lipide neutre („neutral lipids” – NL), incluzând, în general compuși din clasa lipidelor simple, în prezența metalelor, chiar și în prezența oțelului inoxidabil cu procente semnificative, (e.g. la lapte de vacă cu 4 %). Pericolul prezentat de aluminiu pentru contaminarea laptelui se remarcă și în tabelul 5.2.7. cu influențe asupra procentului de lipide simple.

**Tabelul 5.2.7.** - Modificări de concentrație a lipidelor neutre în cazul laptelui liofilizat

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Produs liofilizat [%] $\bar{X}$	Apă [%] $\bar{X}$	NL [%] $\bar{X}$
Lapte	C	10	10,505	89,495	24,355
Lapte / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	12,135	87,865	21,090
$\Delta E_1 = C - E_1$			- 1,630	3,230	3,265
Lapte / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	12,580	87,420	21,360
$\Delta E_2 = C - E_2$			- 2,080	3,675	2,995
Lapte / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	11,775	88,225	25,650
$\Delta E_3 = C - E_3$			- 1,270	1,87	- 1,295
Lapte / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	10,025	89,975	22,210
$\Delta E_4 = C - E_4$			0,480	0,020	2,145
Lapte / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	12,095	87,905	20,020
$\Delta E_5 = C - E_5$			- 1,590	2,190	4,335

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil



**Figura 5.2.8.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație a lipidelor neutre în cazul laptelui, liofilizat

De asemenea, se constată faptul că trebuie exclusă posibilitatea de utilizare în construcția tăvilor din tabla neagră, care poate vicia calitatea alimentului liofilizat, în tabelul 5.2.8., lipidele simple având valori procentuale diferite față de iaurtul supus liofilizării.

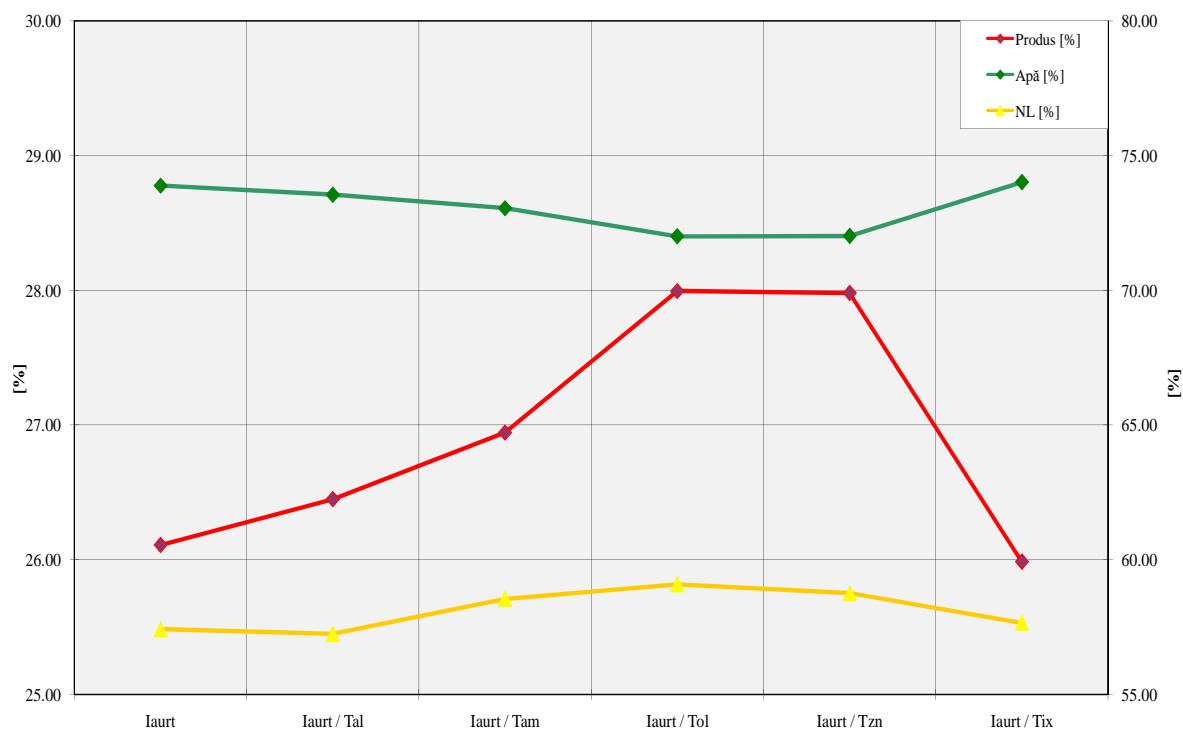
**Tabelul 5.2.8.** - Modificări de concentrație a lipidelor neutre în cazul iaurtului liofilizată

Probe studiate	Grup de probe	Număr probe [n]	Produs liofilizat [%] $\bar{X}$	Apă [%] $\bar{X}$	NL [%] $\bar{X}$
Iaurt	C	10	26,110	73,890	57,420
Iaurt / T <sub>al</sub>	E <sub>1</sub>	10	26,450	73,550	57,250
$\Delta E_1 = C - E_1$			- 0,340	0,340	0,170
Iaurt / T <sub>am</sub>	E <sub>2</sub>	10	26,945	73,055	58,550
$\Delta E_2 = C - E_2$			- 0,835	0,835	- 1,130
Iaurt / T <sub>ol</sub>	E <sub>3</sub>	10	27,995	72,005	59,090
$\Delta E_3 = C - E_3$			- 1,885	1,885	- 1,670
Iaurt / T <sub>zn</sub>	E <sub>4</sub>	10	27,980	72,020	58,760
$\Delta E_4 = C - E_4$			- 1,870	1,870	- 1,340
Iaurt / T <sub>ix</sub>	E <sub>5</sub>	10	25,985	74,015	57,660
$\Delta E_5 = C - E_5$			0,125	- 0,125	- 0,240

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil

În diagramele din anexa E, referitoare la structura acizilor grași din compoziția laptelui de vacă liofilizat, se observă mari diferențe între

procente, ceea ce dovedește faptul că materialul metalic suport are efecte perturbatorii asupra structurii și compoziției alimentului supus liofilizării.



**Figura 5.2.9.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor de concentrație a lipidelor neutre în cazul iaurtului liofilizat

De asemenea, s-au realizat investigații în laboratoarele din Ceske Budejovice (Cehia), asupra conținutului de proteine brute la probele supuse liofilizării. Astfel, în cazul contactului laptelui cu oțelul inoxidabil au existat diferențe destul de mari între probe, realizate după folosirea repetată a suportului (tava), procentul proteinelor brute scăzând de la 23,69 %, la 13,85 %, liofilizarea realizată în aceleași condiții. La fel și în cazul aluminiului, procentul proteinelor brute este mult mai mare (23,68 %) în cazul iaurtului, decât în cazul laptelui aflat în contact cu aluminiu (19,66 %), materia primă fiind aceeași.

### 5.2.3. Modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate

În categoria metalelor grele intră o serie de elemente chimice, cu mare toxicitate pentru organismele vii. Efectul toxic se manifestă la depășirea unui anumit prag, sub care unele metale, cum ar fi Co, Cu, Ni, Zn, Fe, pot fi chiar componente esențiale ale unor proteine implicate în diferite căi metabolice. Metalele toxice pot fi: biometale toxice prin exces de conținut (e.g. Co, Cu, Zn, Fe etc.), respectiv metale cu potențial toxicogen (e.g. Hg, Cd, Pb etc.). Dacă alimentele ar fi complet lipsite de metale atunci ar apărea anumite deficiențe nutriționale. [Lee, 1990]

Metalele grele se găsesc în diferite concentrații în sol, apă, aer, alimente de origine vegetală sau animală, în funcție de diferiți factori care determină poluarea acestora. De asemenea, o importantă sursă de contaminare cu metale grele a alimentelor poate fi contactul cu mașinile, instalațiile sau utilajele de prelucrare, păstrarea în conserve a produselor alimentare.

În vederea investigării gradului de modificare a prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate, s-au supus analizei probele liofilizate (tabelul 5.2.9), în cadrul *Laboratorului de control reziduuri, Platforma de formare și cercetare interdisciplinară „Agricultura ecologică, durabilă și siguranța alimentară” (USAMVB Timișoara)*. La intrarea în laborator, probele liofilizate au fost identificate și inscripționate, în vederea determinării conținutului de microelemente metalice. Pentru analiza metalelor, a fost necesară mineralizarea probelor în cuptorul cu microunde, la temperatură și presiune controlată și în prezența acidului azotic concentrat. În acest scop, s-a cântărit la balanța analitică o cantitate de aproximativ 0,5000 g de probă, care s-au introdus în flaconul de teflon al mineralizatorului. S-a adăugat un volum de 3 ml acid azotic cu concentrație de 65% p.a. și aproximativ 2 ml apă, s-a fixat flaconul în scutul de protecție, apoi în mineralizator. Programul de temperatură ales a permis obținerea unor soluții clare, fără reziduuri, care s-au diluat cu apă distilată la un volum de 15 ml. Din această soluție, s-au făcut diluții la nevoie, care s-au analizat cu spectrofotometrul cu absorbție atomică de tip AAnalyst 800- Perkin Elmer.

Metalele Al și Cr, s-au determinat în urma atomizării electro-termale în cuptor de grafit, dotat cu corecție Zeeman a zgomotului de fond, folosind ca și modificador de matrice un amestec de  $\text{PdCl}_2$  și  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , care s-a injectat simultan cu proba.

Metalele Cu, Fe și Zn, s-au determinat prin atomizare în flacără aer-acetilenă, folosind pentru controlul ionizării în flacără  $\text{LaCl}_2$ .

La analiza în flacără, respectiv în cazul analizei în cuptor de grafit, s-a verificat precizia prin citirea probei în condiții de repetabilitate, iar exactitatea citirii s-a verificat prin analiza unor soluții de standarde de control.

După analiza soluțiilor cu conținut de metale, pe baza masei de probă care s-a supus mineralizării, s-au determinat concentrațiile de metale din matricile liofilizate în unitățile de măsură consacrate pentru aceste aprecieri, [mg/g] și [ $\mu\text{g/g}$ ].

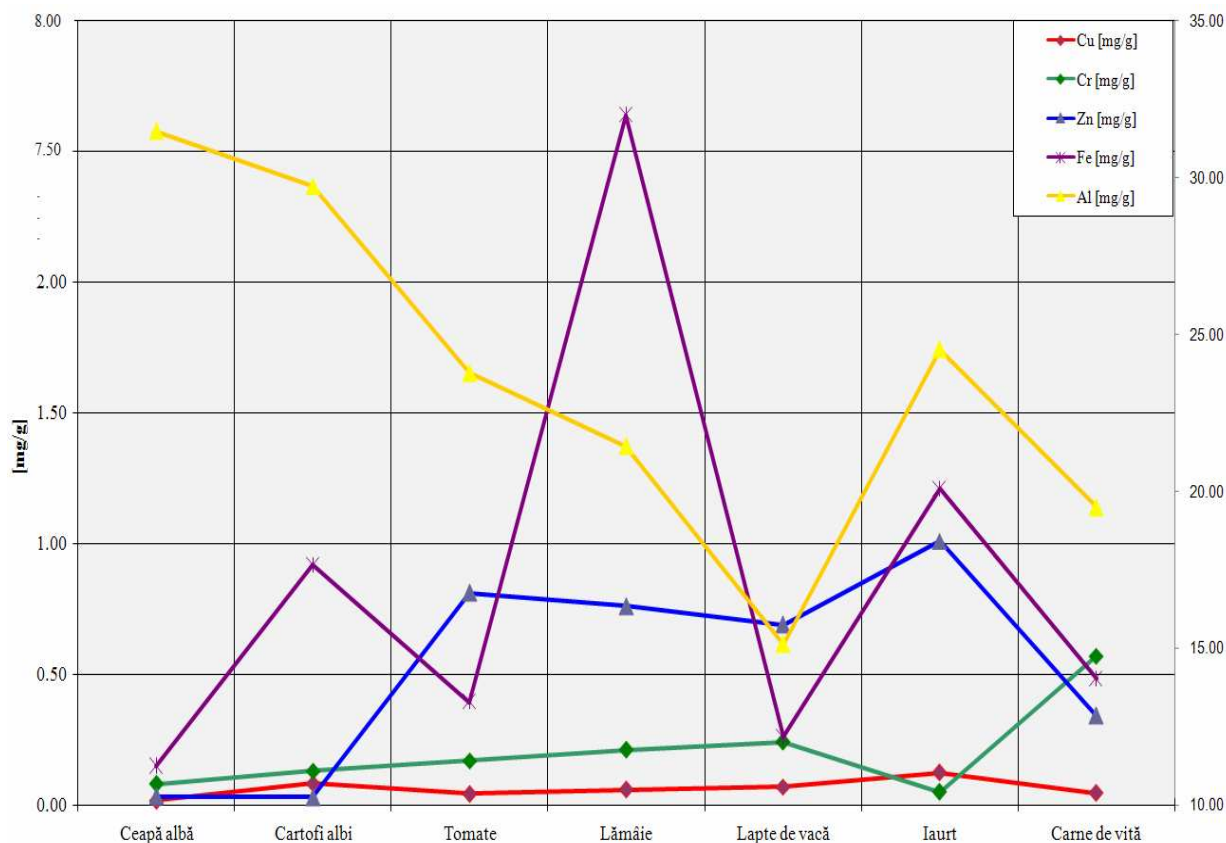
Pentru cercetarea acestui aspect s-a realizat liofilizarea alimentelor din tabelul 5.2.9., în prezența unor metale, care au fost suspectate de a difuza prin contact atomi metalici către alimentele liofilizate.

Datorită proprietăților pe care le posedă aluminiul, se preconizează ca secolul XXI să fie considerat secolul aluminiului. [Sporea, 2009]. Dar, aplicațiile din industria alimentară, bazate, mai ales, pe prelucrabilitatea destul de bună și pe stabilitatea oxidului de aluminiu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) format la suprafață, au atras în ultima vreme multe dispute legate de pericolele mari pe care le poate determina aluminiul pentru sănătatea umană.

**Tabelul 5.2.9.** - Modificări ale prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate

Nr. probei	ID probă	Cu [mg/g]	Fe [mg/g]	Zn [mg/g]	Al [μg/g]	Cr [μg/g]
Metoda	SR EN ISO 14083:2003, SR EN ISO 14084:2003					
<b>Ceapă albă</b>						
1	Ceapa / T <sub>al</sub>	-	-	-	31,49	-
2	Ceapa / T <sub>am</sub>	0,016	-	-	-	-
3	Ceapa / T <sub>ol</sub>	-	0,149	-	-	-
4	Ceapa / T <sub>zn</sub>	-	-	0,031	-	-
5	Ceapa / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	<0,15
<b>Cartofi albi</b>						
6	Cartofi / T <sub>al</sub>	-	-	-	29,73	-
7	Cartofi / T <sub>am</sub>	0,082	-	-	-	-
8	Cartofi / T <sub>ol</sub>	-	0,917	-	-	-
9	Cartofi / T <sub>zn</sub>	-	-	0,029	-	-
10	Cartofi / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	< 0,15
<b>Tomate</b>						
11	Tomate / T <sub>al</sub>	-	-	-	23,77	-
12	Tomate / T <sub>am</sub>	0,042	-	-	-	-
13	Tomate / T <sub>ol</sub>	-	0,394	-	-	-
14	Tomate / T <sub>zn</sub>	-	-	0,81	-	-
15	Tomate / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	0,17
<b>Lămâie</b>						
16	Lămâie / T <sub>al</sub>	-	-	-	21,43	-
17	Lămâie / T <sub>am</sub>	0,059	-	-	-	-
18	Lămâie / T <sub>ol</sub>	-	7,64	-	-	-
19	Lămâie / T <sub>zn</sub>	-	-	0,76	-	-
20	Lămâie / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	0,21
<b>Lapte de vacă</b>						
21	Lapte / T <sub>al</sub>	-	-	-	15,13	-
22	Lapte / T <sub>am</sub>	0,069	-	-	-	-
23	Lapte / T <sub>ol</sub>	-	0,260	-	-	-
24	Lapte / T <sub>zn</sub>	-	-	0,69	-	-
25	Lapte / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	0,24
<b>Iaurt</b>						
26	Iaurt / T <sub>al</sub>	-	-	-	24,52	-
27	Iaurt / T <sub>am</sub>	0,123	-	-	-	-
28	Iaurt / T <sub>ol</sub>	-	1,21	-	-	-
29	Iaurt / T <sub>zn</sub>	-	-	1,01	-	-
30	Iaurt / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	< 0,15
<b>Carne de vită</b>						
31	Carne vită / T <sub>al</sub>	-	-	-	19,49	-
32	Carne vită / T <sub>am</sub>	0,045	-	-	-	-
33	Carne vită / T <sub>ol</sub>	-	0,483	-	-	-
34	Carne vită / T <sub>zn</sub>	-	-	0,34	-	-
35	Carne vită / T <sub>ix</sub>	-	-	-	-	0,57

T<sub>al</sub> – tablă aluminiu, T<sub>am</sub> – tablă alamă, T<sub>ol</sub> – tablă neagră, T<sub>zn</sub> – tablă zincată, T<sub>ix</sub> – tablă oțel inoxidabil

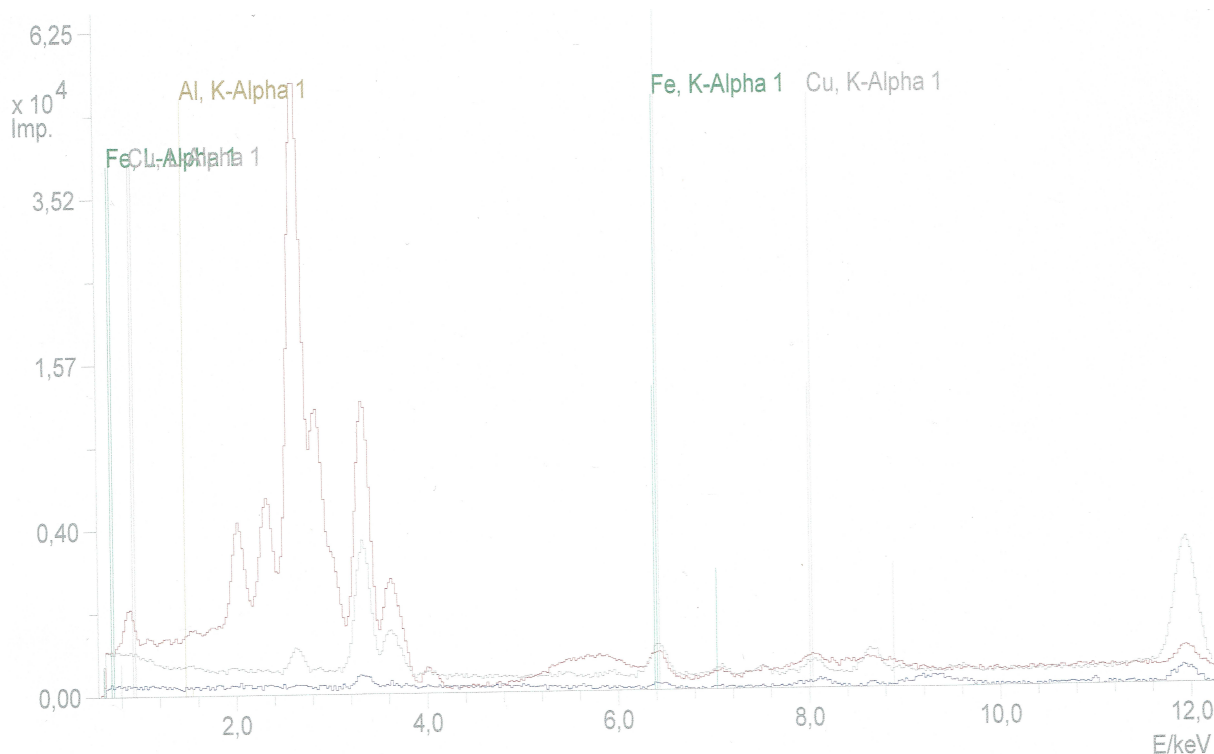


**Figura 5.2.10.** - Reprezentare diagramatică a modificărilor prezenței metalelor grele în alimentele liofilizate

La nivel european, s-a dat alarma cu privire la prezența în exces a aluminiului în alimentație. Deși pare greu de crezut, aluminiul e responsabil de multe dereglări și în organismul oamenilor, cea mai cumplită fiind demența, afecțiune de care suferă milioane de persoane în lume. În ultima vreme, specialiștii au constatat o concentrație crescută de aluminiu în organismul oamenilor, mai ales al copiilor, intoxicația putând ajunge săptămânal la 2÷3 mg de aluminiu per kilogram, în condițiile în care cantitatea tolerabilă este de cel mult un miligram. [\*\*\*, www r].

Din tabelul 5.2.9. și din figura 5.2.10. se constată că pericolul deosebit de mare pe care îl poate avea aluminiul în construcția tăvilor destinate echipamentelor de liofilizare a alimentelor, datorită creșterii extreme a procentului de aluminiu din aliment pe durata liofilizării: 31,49  $\mu\text{g/g}$  la ceapă și 3,77  $\mu\text{g/g}$  la tomate este definitiv.

Această remarcă este întărită și în figura 5.2.11., în care se prezintă o spectrogramă a prezenței metalelor grele la o probă de tomate cu suport de aluminiu. Se remarcă o creștere a procentului de aluminiu față de nivelul înregistrat la proba martor.



**Figura 5.2.11.** - Reprezentare spectrometrică a prezenței metalelor grele la o probă de tomate investigate pe tavă - suport de aluminiu

### 5.3. Cercetări experimentale privind efectele liofilizării alimentelor asupra mediului

Progresul științei și tehnologiei nu trebuie să afecteze sănătatea oamenilor, ci să contribuie la creșterea calității vieții, a speranței de viață, a nivelului general al sănătății populațiilor.

Necesitatea conservării alimentelor a determinat dezvoltarea unei adevărate industrii. Datorită nevoilor de păstrare a alimentelor pe durate diferite de timp, metodele și tehnicile de conservare s-au diversificat. De multe ori operația de conservare afectează negativ mediul și/sau alimentelor supuse conservării. Liofilizarea alimentelor aduce o serie de avantaje, eliminarea apei asigurând mai mari șanse de păstrare.

Programul experimental destinat studierii tehnologiilor de liofilizare a cuprins și cercetări experimentale privind influența procesului tehnologic de liofilizare asupra mediului, atât în ceea ce privește atmosfera din incinta în care se desfășoară activitatea, cât și a lichidului rezultat din condensarea vaporilor evacuați ca rezultat al sublimării.

S-au efectuat măsurători ale emisiilor poluante – speciile  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  și  $C_nH_m$  – în gazele de ardere, cu ajutorul Gazo-analizatorului TESTO 350 XL.

Testo 350 XL	Testo t350 XL
SN: 00600714 /D	SN: 00600714 /D
UPT / LAȚIEȚIN Bv. Mihai Viteazu Timisoara	UPT / LAȚIEȚIN Bv. Mihai Viteazu Timisoara
Valori masurate	Valori masurate
12.03.10 11:34:36	12.03.10 11:20:25
Fuel: nat. gas	Fuel: nat. gas
20.6 °C Flue temp.	21.0 °C Flue temp.
21.06 % Oxygen	21.00 % Oxygen
15 ppm CO	0 ppm CO
0 ppm NO	0 ppm NO
0.0 ppm NO2	0.0 ppm NO2
0 ppm NOx	0 ppm NOx
0 ppm SO2	0 ppm SO2
----- % CO2	----- % CO2
0 ppm CxHy	0 ppm CxHy
144 ppm H2	0 ppm H2
----- Lambda	----- Lambda
22.8 °C Amb. temp.	22.2 °C Amb. temp.
3.0 % O2ref	3.0 % O2ref
11.9 % CO2max	11.9 % CO2max
1.08 l/m Pump flow	1.27 l/m Pump flow
Heat carrier te: --- °C	Heat carrier te: --- °C
www.mediu.ro	www.mediu.ro

a) Aluminiu

b) Tablă neagră

**Figura 5.3.1.** – Înregistrări ale valorilor măsurate de emisii poluante în mediul de lucru al liofilizatorului (**II Shin Europe** - FD5512)

S-a măsurat concentrația emisiilor masice de carbon. În urma măsurătorilor efectuate au rezultat efecte nesemnificative asupra mediului, toate valorile determinate fiind sub limitele unor pericole.

De asemenea, au fost realizate determinări ale concentrației de compuși organici volatili (COV) în mediul de lucru (Laboratorul 102, Facultatea de Mecanică) în care este amplasată instalația de liofilizare (tabelul 5.3.1). Pentru aceasta s-a utilizat un gazo-analizor TESTO FID 123.

**Tabelul 5.3.1.** – Înregistrări ale valorilor concentrației de compuși organici volatili (COV) în mediul de lucru al instalației de liofilizare (**II Shin Europe** - FD5512)

Timp [s]	COV [ppm]	COV [mg/m <sup>3</sup> ]
09:45:56	1,936	3,111
09:46:06	2,812	4,519
09:46:16	1,634	2,627
09:46:26	1,806	2,903
09:46:36	1,893	3,041
09:46:46	1,905	3,061
09:46:56	1,654	2,658
09:47:06	1,338	2,150
09:47:16	0,888	1,427
09:47:26	0,921	1,480
09:47:36	1,461	2,347
...	...	...
09:51:46	-0.740	-1.189
09:51:56	1.458	2.344



09:52:26	0.041	0.066
09:52:36	-0.244	-0.392
09:52:46	-0.804	-1.291
09:52:56	-0.277	-0.445
09:53:06	-0.599	-0.962
09:53:16	-0.574	-0.923
09:53:26	-1.198	-1.925
09:53:36	-0.877	-1.410
...	...	...
09:57:06	2,385	3,833
09:57:16	2,719	4,369
09:57:26	2,614	4,201
09:57:36	2,400	3,857
09:57:46	2,497	4,013
09:57:56	2,452	3,941
09:58:06	2,225	3,575
09:58:16	2,826	4,542
09:58:26	2,141	3,440
09:58:36	2,270	3,648
09:58:46	2,301	3,698
09:58:56	2,201	3,537
09:59:06	2,512	4,036
09:59:16	1,842	2,960
09:59:26	1,804	2,899
09:59:36	1,991	3,200
09:59:46	2,116	3,400
09:59:56	1,826	2,935
10:00:06	1,708	2,745
10:00:16	1,846	2,967
10:00:26	1,749	2,811
10:00:36	1,851	2,975
10:00:46	1,616	2,597

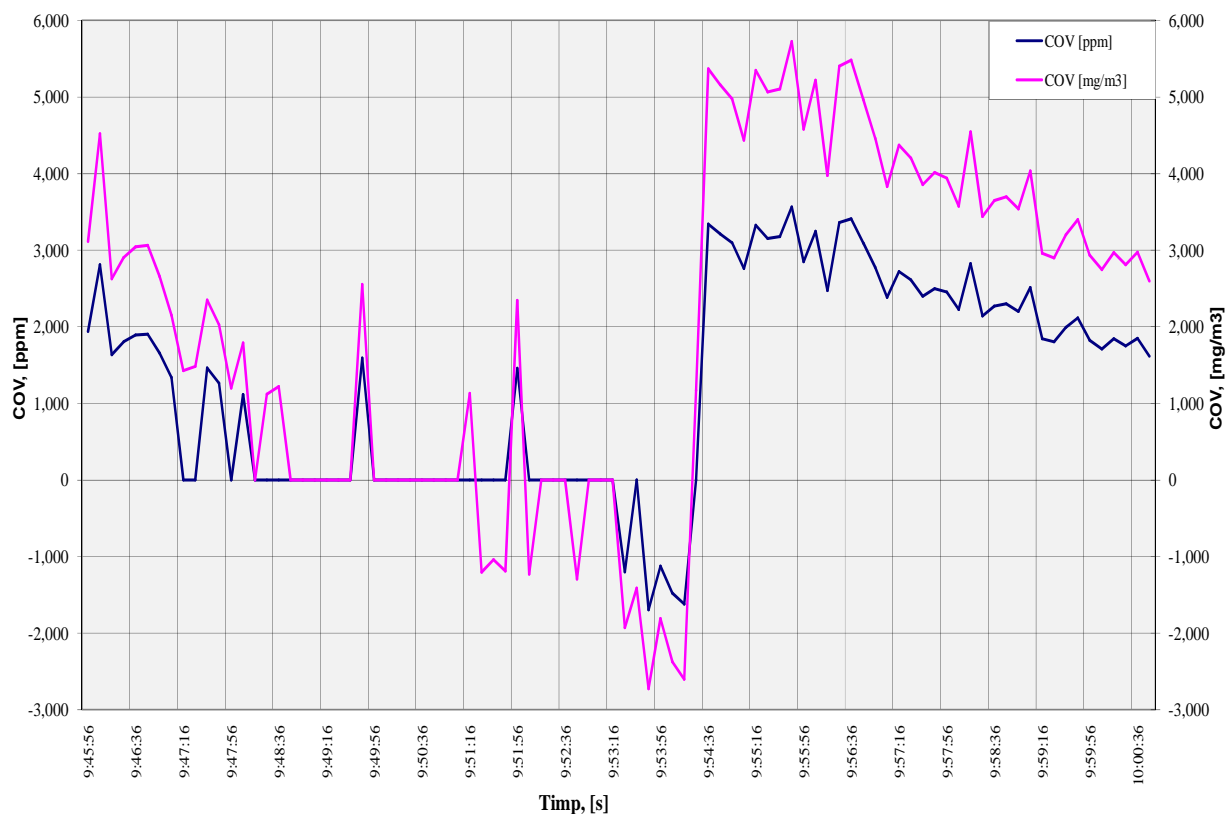
Din măsurătorile efectuate s-au înregistrat valori mici ale noxelor, care să afecteze sănătatea umană, fără a exista astfel, un pericol nici pentru mediul înconjurător.

Un aspect foarte interesant a vizat lichidul rezultat din condensarea vaporilor extrași în faza de sublimare, la liofilizarea mai multor alimente.

Investigarea prezenței metalelor în lichidul rezidual s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând Spectrometrul de absorbție atomică Varian SpectrAA 280 FS. Amoniul a fost determinat prin metoda fotocolorimetrică cu reactiv Nessler, utilizând Spectrofotometrul UV-VIS Varian Cary 50.

Rezultatele măsurătorilor au fost consemnate în tabelul 5.3.2.

Au fost supuse liofilizării: lapte proaspăt de vacă, legume, fructe și carne de vită. Liofilizarea s-a realizat cu alimente în prezența metalelor specificate în definirea experimentului principal (vezi cap. 3.3): tablă de aluminiu, tablă de alamă, tablă neagră, tablă zincată și tablă din oțel inoxidabil.



**Figura 5.3.2.** – Reprezentare diagramatică a valorilor concentrației de compuși organici volatili (COV) în mediul de lucru a instalației de liofilizare (**II Shin Europe - FD5512**)

**Tabelul 5.3.2.** – Concentrația metalelor din lichidului rezidual de condens

<b>Lichid rezidual</b>	<b>Proba</b>	<b>U.M.</b>	<b>Cupru</b>	<b>Zinc</b>	<b>Fier</b>	<b>Crom</b>	<b>Nichel</b>	<b>Amoniu</b>
Lapte de vacă	a	[mg/L]	0.013	0.60	0.13	0.033	0.045	33.00
	b		0.016	0.30	0.15	0.041	0.036	29.5
	c		0.44	0.24	0.18	0.044	0.037	33.01
	d		0.011	0.16	0.11	< 0.02	0.057	27.09
	e		0.047	1.17	1.25	< 0.02	0.168	28.11
Legume	f	[mg/L]	0.056	0.25	0.75	0.024	0.026	34.15
	g		< 0.02	< 0.02	0.75	< 0.02	0.016	39.26
Fructe	h	[mg/L]	< 0.02	0.012	< 0.02	< 0.02	0.016	32.16
	i		< 0.02	0.057	0.03	< 0.02	0.010	27.42
	j		0.059	0.48	0.05	< 0.02	0.035	25.06
Carne vită	k	[mg/L]	0.058	< 0.02	0.11	< 0.02	0.024	33.09
	l		0.164	< 0.02	0.14	< 0.02	0.033	32.01

Scopul acestor determinări a fost pentru a sesiza utilizatorii tehnologiei de liofilizare, faptul că acest lichid rezidual nu este numai apă, ci are un conținut complex, în raport cu alimentele supuse liofilizării, precum și a metalelor cu care sunt în contact.

Acest lichid, înainte de eliminare, trebuie analizat microbiologic, pentru a evita contaminarea mediul în care sunt deversate. Acest lichid poate conține și substanțe toxice, rezultate ca extract din alimente (mai ales legume, fructe), care să provină din substanțe chimice de tratare a acestora pentru stimularea creșterii, sau cu alte scopuri.

## 5.4. Concluzii

Obiectivul principal al cercetărilor cuprinse în prezenta teză îl reprezintă nivelul de calitate finală a produsului liofilizat.

Pe perioada liofilizării alimentelor alimentele suferă multiple transformări, nu doar de stare, ci și structurale

Studiul variației de temperatură în lichidele alimentare pe durata procesului de liofilizare, a scos în evidență unele particularități ale efectelor transferului termic în volumul alimentelor. Se remarcă anumite întâzieri ale frontului de uscare a alimentului, în funcție de starea alimentului (lichidă sau solidă), precum și forma (în cazul produselor solide) și a conținutului în diverși nutrienți.

Pot fi considerate surprinzătoare unele observații, în urma diferitelor investigații întreprinse asupra efectelor metalelor asupra alimentelor cu care s-au aflat în contact pe durata liofilizării. Astfel, există modificări ale concentrațiilor de nutrienți, (macro- și micro- nutrienți), ale apei, ale unor componente xeno-biologice.

Foarte importante sunt rezultatele în urma măsurătorilor efectuate privind efectele liofilizării alimentelor asupra mediului. Din măsurătorile efectuate s-au înregistrat valori mici ale concentrațiilor de gaze periculoase, fără a însemna un pericol pentru mediul înconjurător și implicit pentru sănătatea umană.

Atenționările reieșite din determinările efectuate reprezintă dovezi ale existenței unor riscuri, în cazul folosirii unor materiale metalice, stabilite numai pe criterii tehnologice (mecanice), luându-se mai puțin în considerare reacțiile chimice care însoțesc procesul, efectele microbiologice, care pot afecta caracteristica de performanță fundamentală a unui sistem tehnic destinat liofilizării alimentelor, calitatea finală a produsului liofilizat.

## **Capitolul 6**

### **OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE LIOFILIZARE**

#### **6.1. Elemente de optimizare a sistemului tehnic de liofilizare**

În urma cercetărilor experimentale efectuate, a interpretărilor și a considerentelor argumentate în capitolele anterioare, se stabilesc măsurile strategice privind optimizarea sistemului tehnic de liofilizare a alimentelor care să conducă la perfecționarea tehnologiei de liofilizare a produselor alimentare, la creșterea eficienței folosirii acesteia, în condițiile impuse de siguranță și igienă a alimentelor liofilizate.

După selectarea factorilor s-a realizat modelarea procesului de liofilizare a produselor alimentare realizată prin analiza de regresie, utilizând experimentul și metodele statisticii matematice și punând accentul, în primul rând, pe concordanța dintre model și datele experimentale. [Anghel, 2003a], [Anghel, 2004]

Paralel cu această analiză, s-au inventariat și unele probleme specifice, care au constituit restricții pentru un program complex de optimizare a procesului de fabricație, bazat pe principiul soluției cele mai convenabile după criteriile și condițiile de restricție menționate și în subcapitolul 3.2.

*Indicatorii de optimizare* s-au ales în urma studiilor analitice prezentate în capitolele anterioare, pe baza programului de experimentări sistematice.

În mare măsură, indicatorii de optimizare au fost stabiliți și în conformitate cu aprecierile experților (v. cap. 3.2), unde au fost identificate principalele funcții (criterii) de optimizare generalizate, componente ale sistemului generalizat de utilizare a instalației de liofilizare de laborator.

În tabelul 6.1., se prezintă sintetic strategiile de optimizare, precizându-se criteriul de optimizare aferent specificului fiecărui indicator. Ordonarea acestora în tabel este făcută ținând cont și de aprecierile celor 12 experți consultați pe perioada elaborării tezei. Această ordonare a respectat principiul primordial al satisfacerii consumatorului de aliment liofilizat.

Teza prezintă în conținut mult mai multe detalii legate de construcția tăvii, respectiv de comportamentul fiecărui tip de aliment supus liofilizării, care pot sta la baza punerii în practică a măsurilor de optimizare.

Abordarea strategiei de optimizare se va face considerând sistemul tehnic de liofilizare în integritatea lui, cu efecte directe la nivelul ansamblului, subansamblelor, dar mai ales componentelor sistemului.

Indicatorii de optimizare considerați sunt foarte diferiți, ceea ce determină un grad de dificultate destul de ridicat într-o tentativă de cuantificare, a rolului și a importanței față de atingerea obiectivului

principal al tezei, acela de a găsi metodologia după care poate fi determinată perechea optimă de aliment-material metalic suport pentru obținerea unor cât mai bune eficacități și eficiențe ale liofilizării alimentelor, de determinare a unui material de uz universal pentru construcția tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării. (v.3.1).

**Tabelul 6.1.1.** – Indicatorii de optimizare ai sistemului de liofilizare a alimentelor

Nr. Crt.	Denumire indicator	Criteriu de optimizare
1.	Prezența metalelor grele în exces în alimentul liofilizat	Minim
2.	Modificări cantitative defavorabile ale nutrienților alimentului liofilizat	Minim
3.	Grad de uscare a alimentului	Maxim
4.	Nivelul de coroziune atins de materialul metalic (tavă)	Minim
5.	Domenii de utilizare a liofilizării	Maxim
6.	Influența negativă asupra mediului	Minim
7.	Capacitatea de rehidratare	Maxim
8.	Gradul de curățare posibil după liofilizare	Maxim
9.	Consum de energie în timpul funcționării	Minim
10.	Calitatea informațiilor despre valorile temperaturii și presiunii din proces	Maxim
11.	Costuri directe și indirecte, ale construcției instalației de liofilizare de laborator	Minime
12.	Siguranță în funcționare	Maxim
13.	Rigiditate	Maxim
14.	Fiabilitate	Maxim
15.	Costul produsului alimentar liofilizat	Minim
16.	Cote de gabarit	Minim
17.	Stabilitate termică	Maxim

Indicatorii de performanță optimi, stabiliți îndeplinesc condițiile de *sensibilitate* la corecțiile aplicate condițiilor de liofilizare, *insensibilitate* la anumite efecte provenite din mediului de lucru, precum și informative, privind efectele asupra costurilor efective

Varianta de optimizare prezentată va sta la baza reproiectării sistemelor tehnice de liofilizare, realizarea unui prototip, care să se constituie ca o variantă constructiv-funcțională fezabilă, care va fi supusă unei evaluări finale privind conformitatea cu indicatorii precizați, precum și de atingere a gradului de optimizare scontat. Apoi sistemul tehnic de liofilizare va fi supus monitorizării.

Monitorizarea procesului de liofilizare reprezintă acțiunea, bazată pe evaluarea concluziilor desprinse de identificare a *ieșirilor* valorilor caracteristice proceselor în afara limitelor de funcționare normală a sistemului, acțiune care să cuprindă cele două laturi, *însușirea respectiv evaluarea informațiilor*;

Metoda de monitorizare aleasă, va fi orientată către calitatea produsului liofilizat, dependentă de tipul și calităților materialului metalic din construcția tăvii.

Acest aspect, aparent derivat din indicatori de performanță menționați, se detailează la nivelul caracteristicilor dovedite ca fiind optime pentru liofilizarea alimentelor, prin folosirea industrială a tăvilor foarte subțiri din oțel cu rol de reducere a riscului de depreciere a calității alimentelor.

Studiile realizate și prezentate în prezenta teză pot sta și la baza abordării sistemice a altor domenii de activitate.

Soluția de optimizare a sistemului tehnic destinat liofilizării alimentelor asigură în mare măsură următoarele aspecte:

- *Elaborarea optimă a unui program de reproiectare a instalațiilor de liofilizare de laborator*, atingând următoarele deziderate, identificate anterior cercetărilor:
  - construcție simplificată;
  - structura dobândită de instalația de liofilizare cu efecte favorabile procesului ;
  - rezistența la influența prin contact a alimentului supus liofilizării, precum și a altor factori externi.
  
- *Optimizarea metodologiilor constructive de realizare a instalației de liofilizare de laborator*, prin:
  - varianta constructivă nouă a tăvilor suport;
  - alegerea variantei principale integrate (congelarea și sublimarea în aceeași incintă) de utilizare a instalației de liofilizare.
  
- *Utilizarea optimă a instalației de liofilizare de laborator în cadrul diverselor aplicații*, prin:
  - experimentări deja exersate pe diferite tipuri de materiale metalice posibil de utilizat în construcția tăvilor;
  - studiul real al influenței principalelor materiale metalice asupra alimentelor de liofilizat și a alimentelor asupra materialelor metalice cu care vin în contact.

În baza cercetărilor efectuate se confirmă predicția prin care efectele negative ale procesului de liofilizare sunt minime în relația *aliment-suport metalic* când se utilizează oțelul cu marca AISI 321.

De asemenea analiza sistematică a domeniilor de influență a factorilor ierarhizați, cu contribuția experților consultați, poate sta la baza unor reconsiderări ale principiilor constructive și funcționale ale

instalațiilor, precum și a tehnologiei de liofilizare propriu-zisă a alimentelor.

Varianta constructivă optimizată a sistemului tehnic de liofilizare a alimentelor asigură o reducere a ponderii dezavantajelor metodei, în favoarea multiplelor avantaje pe care le are, în raport cu nevoile de sănătate a populațiilor beneficiare de alimente liofilizate, interesul față de acestea fiind dovedit într-o semnificativă creștere.

## 6.2. Caracteristicile materialului optim destinat fabricației tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării

În vederea stabilirii caracteristicilor unui material optim destinat fabricației tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării, se consideră posibilitatea folosirii și a unor materiale nemetalice.

Astfel, s-au continuat considerentele privind transferul termic din capitolul 4, (v. cap. 4.1.1.), sintetizând rezultatele calculelor, și pentru materiale nemetalice cum ar fi: sticla, materialul plastic PETG (PoliEtilena Tereftalata Glycol), Tavă tip Lyoguard.

Aceste materiale considerate sunt dovedite a prezenta un risc mult mai scăzut de viciere a calității alimentelor în contact pe intervalul de temperatură  $-85^{\circ}\text{C} \div +85^{\circ}\text{C}$ .

**Tabelul 6.2.1.** - Caracteristici ale materialelor pentru fabricația tăvilor

Caracteristică Tip tablă	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\lambda$ [W/m °C]	$c_p$ [kJ/kg°C]	$Q_s$ [kW/1°C]	$Q$ [kJ/1°C]
Tablă aluminiu	98,50	104,15	0,88	21,869	1,19
Tablă oțel inoxidabil	159,25	16,10	0,50	3,394	1,86
Sticlă	2300	0,83	0,75	0,080	0,996
Material plastic, PETG	1270	0,1676	1,089	0,547	0,792
Tavă tip Lyoguard (grosimea = 0,2mm)	910÷940	0,32- 0,5028	1,88	1,207	0,170÷0,176
Mărimi favorabile	<b>Minim</b>	Maxim	Minim	<b>Maxim</b>	<b>Minim</b>

Cel mai nou și mai performant material susținut și de membrii ai Societății Internaționale de Liofilizare – Uscare prin congelare (International Society of Lyophilization - Freeze Drying Inc. – ISL FD), este lansat de firma producătoare de echipamente destinate liofilizării WL Gore & Associates, Inc. [\*\*\*, www d]

Firma a realizat recent tăvi destinate liofilizării cu următoarele caracteristici:

- grosimea 0,2 mm, astfel materialul fiind suficient de flexibil pentru a se conforma la suprafața raftului, cu garantarea contactului de suprafață între tavă și raft de peste 90 %;
- partea de jos a tăvii este fabricată din polietilenă. Conductivitatea termică ( $\lambda$ ) din polietilenă variază de la  $0,32 \div 0,50 \text{ W} / (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ . Ca urmare, rata de transfer de căldură ( $Q_s$ ) (presupunând că pentru aceasta tavă este estimat la  $0,50 \text{ [W} / (^\circ\text{C} \cdot \text{m})]$ , va fi  $2,514 \cdot A \text{ [kW]}$  pentru o diferență de temperatură de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . O comparație a ( $Q_s$ ) pentru această tavă arată că rata de transfer de căldură va fi de 15 ori până la 18 ori mai mare decât era de așteptat, fie pentru tava din sticlă sau din plastic. Cu toate acestea, în comparație cu cea a tăvii de metal este mult mai mică, (e.g.,  $Q$  va fi  $1/6$  că, pentru tava din oțel inoxidabil). Căldura specifică a polietilenei este  $1,88 \text{ kJ} / (\text{kg } ^\circ\text{C})$  [Băcăuanu, 2006], în timp ce densitatea este dată ca fiind  $940 \text{ [kg/m}^3]$ . Din cauza masei relativ scăzute din partea de jos a tăvii, cantitatea de energie necesară pentru a crește temperatura din polietilenă de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  este extrem de redusă.

Forma constructivă a tăvilor de tip *Lyoguard*, este de fapt aproximativ paralelipipedică, cu conexiune directă la pompa de vid. Datorită prețului extrem de scăzut al materialului și a costurilor foarte reduse de prelucrare, sunt întrebuințate în condiții de unică folosință.

Acest material, este aplicat în prezent pentru liofilizări (uscarea prin congelare) la nivelul unor clinici cu destinația fabricației farmaceutice.

În concluzie, prin prezenta teză, pentru **fabricația tăvilor** suport pentru alimentele supuse liofilizării, ținând cont de toate restricțiile determinate în capitolele anterioare, **caracteristicile materialului** și a fabricației optime sunt:

- construcția dintr-un material compozit, care să fie obținut ca o combinație între două sau mai multe materiale diferite din punct de vedere chimic, cu o interfață între ele. Matricea poate fi realizată dintr-o polietilenă, polipropilenă, eventual politetrafluoretilenă (ePTFE), sau alt material nou creat, iar armătura poate fi metalică, care să asigure o rezistență mecanică necesară construcției ;
- să nu determine nici o contaminare a alimentelor,
- respectarea condițiilor de asigurare a calității, în conformitate cu ANSI / ASQC Z1.4-1993
- rezistență la coroziune pe intervalul de temperatură  $-85^\circ\text{C} \div +85^\circ\text{C}$  ;



- pentru a se realiza un contact în procent cât mai apropiat de 100 %, al fundului tăvii cu suprafața raftului pe care se așează pe durata liofilizării, suport prin intermediul căreia se realizează transferul termic, materialul trebuie să fie foarte flexibil, cu grosime cuprinsă între 0,15÷0,30 mm,
- conductivitate termică cât mai mare de 10 W/(m °C), pentru a asigura o rată de transfer ridicată,  $\lambda > 10 [W/m^{\circ}C]$
- căldura specifică cât mai redusă, pentru a se consuma o energie minimă pentru modificarea temperaturii tăvii,  $c_p < 1, [kJ/kg^{\circ}C]$
- caracteristicile termice să asigure creșterea randamentelor de uscare, [kg/h]
- scăderea costurilor de curățire a tăvilor, între 2 utilizări ;
- reducerea riscului de contaminare a produsului și expunerea lucrătorilor;
- o structură a matricei microporoasă permite o răcire mai rapidă și o rată înaltă de transfer de vapori, care poate reduce la minimum timpul ciclului de liofilizare;
- să fie compatibile cu majoritatea alimentelor.

## **Capitolul 7**

### **CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE**

Cercetările privind optimizarea sistemelor de liofilizare (uscare prin congelare) a alimentelor s-au realizat și în scopul contribuției la consolidarea strategiilor de dezvoltare a utilizării acestui procedeu de conservare a produselor alimentare. Direcțiile de cercetare stabilite au fost transpuse în practică, mai ales după stabilirea legăturilor cu cele mai reprezentative cercuri de cercetători în domeniu, mulți membri ai Societății Internaționale de liofilizare – Uscare prin Congelare (ISL-FD - International Society of Lyophilization - Freeze Drying Inc.).

După selectarea factorilor de influență s-a realizat modelarea procesului de liofilizare a produselor alimentare realizată prin analiza de regresie, utilizând experimentul și metodele statisticii matematice și punând accentul, în primul rând, pe concordanța dintre model și datele experimentale.

Paralel cu această analiză, s-au inventariat și unele probleme specifice, care au constituit restricții pentru un program complex de optimizare a procesului de fabricație, bazat pe principiul soluției cele mai convenabile după criteriile și condițiile de restricție stabilite.

În urma unor studii analitice pe baza programului de experimentări sistematice, s-au ales indicatorii de optimizare. Indicatorii de optimizare au fost stabiliți și în conformitate cu aprecierile experților, unde au fost identificate principalele funcții (criterii) de optimizare generalizate, componente ale sistemului generalizat de utilizare a instalației de liofilizare de laborator.

S-au stabilit strategiile de optimizare, precizându-se criteriul de optimizare aferent specificului fiecărui indicator. Ordonarea a respectat principiul primordial al satisfacerii consumatorului de aliment liofilizat.

Teza prezintă în conținut mult mai multe detalii legate de construcția tăvii, respectiv de comportamentul fiecărui tip de aliment supus liofilizării, care poate sta la baza punerii în practică a măsurilor de optimizare.

Abordarea strategiei de optimizare s-a realizat considerând sistemul tehnic de liofilizare în integritatea lui, cu efecte directe la nivelul ansamblului, subansamblelor, dar mai ales componentelor sistemului.

Indicatorii de optimizare considerați sunt foarte diferiți, ceea ce determină un grad de dificultate destul de ridicat într-o tentativă de cuantificare, a rolului și a importanței față de atingerea obiectivului principal al tezei, acela de a găsi metodologia după care poate fi determinată perechea optimă de aliment-material metalic suport pentru obținerea unor cât mai bune eficacități și eficiențe ale liofilizării alimentelor, de determinare a unui material de uz universal pentru construcția tăvilor suport pentru alimentele supuse liofilizării.

Studiul privind optimizarea sistemului de liofilizare a alimentelor conduce la stabilirea strategiei de dezvoltare a utilizării procesului de

lioofilizare a produselor alimentare. Direcțiile de cercetare stabilite se transpun în practică, cu îmbunătățirea condițiilor tehnologice, constructive și funcționale.

În baza cercetărilor efectuate se confirmă predicția prin care efectele negative ale procesului de lioofilizare sunt minime în relația aliment-suport metalic când se utilizează oțelul inoxidabil cu marca 1.4541/X 6 CrNiTi 18-10/ DIN EN 10088/ DIN 17440, AISI 321/ BS 321 S 31/ SIS 2337).

De asemenea analiza sistematică a domeniilor de influență pot sta la baza unor reconsiderări ale principiilor constructive și funcționale ale instalațiilor de lioofilizare, precum și a tehnologiei de lioofilizare propriu-zisă a alimentelor.

## 7.1. Concluzii finale

- ⇒ Optimizarea *sistemelor de lioofilizare a alimentelor* este deosebit de complexă, însemnând o orientare convergentă pe multiple direcții de cercetare din domenii diverse, integrate într-o tipologie de tehnologii de uscare a alimentelor, într-o continuă perfecționare;
- ⇒ Abordarea globală a optimizării *sistemelor de lioofilizare a alimentelor* începe de la stabilirea unui *model sistemic generalizat* pentru acest proces, care să permită particularizarea în aplicații cât mai diverse a uscării alimentelor, în condiții de maximă siguranță a alimentelor și eficiență economică;
- ⇒ Condițiile utilizării *sistemelor de lioofilizare a alimentelor* nu se pot sintetiza într-un sistem cibernetic, datorită numărului mare de variabile aferente. De aceea, este necesară, la începutul determinării modelului sistemic, o *selecție a variabilelor*, bazată la început pe aprecieri subiective, iar ulterior, pe metode obiective, experimente și calcule;
- ⇒ Etapa ulterioară finalizării modelului sistemic generalizat, o constituie determinarea *legăturilor existente* între variabile și/sau grupe de variabile;
- ⇒ Legăturile determinate stau la baza stabilirii condițiilor generale și particulare, de definire a unei mulțimi limitate de funcții de transfer, care să definească materialele cele mai potrivite pentru construcția tăvilor care vin în contact cu alimentul, în variantă optimă, a *lioofilizării alimentelor*, pentru o metodă optimizată de supraveghere automată a unui proces de fabricație;
- ⇒ Pe perioada analizării condițiilor de stare a modelului sistemic propus, a rezultat concluzia unei imposibilități, deocamdată, în stabilirea unor date complete și categorice pentru o optimizare globală a utilizării materialelor metalice în construcția lioofilizatoarelor, utilizând metode multicriteriale;
- ⇒ Baza de informații din literatura de specialitate, sau din discuțiile cu diverși specialiști au scos în evidență, în mare măsură, doar *acțiuni unilaterale*, de îmbunătățire a performanțelor calitative ale materialelor

metalice care vin în contact cu alimentele pe perioada liofilizării, sau de eficientizarea economică a tehnologiilor de elaborare a acestora, sau a metodelor de verificare și control a unor caracteristici, sau de diversificare a variantelor constructive a instalațiilor de liofilizare a alimentelor, dar nicidecum informații cuprinzătoare care să vizeze aspecte directe ale posibilității de utilizare a materialelor metalice din construcția liofilizatoarelor;

- ⇒ Dacă pe domeniul condițiilor impuse materialelor metalice care vin în contact cu alimentele pe durata liofilizării se introduc restricții, (determinate de condițiile de transfer termic, de rezistență la coroziune, de stare a suprafeței care vine în contact, stabilitate structurală la schimbări bruște de temperatură, presiune, de costuri alocate uscării prin acest procedeu ș.a.), iar pe aceste subdomenii se introduc restricții speciale ale posibilităților de implementare cu o bază de dotare minimă de valorificare a avantajelor procedurii, mai ales a celor care oferă exclusivitatea garantării calității alimentului liofilizat, în urma prezentei cercetări există acum *posibilitatea reală de definiție a unor funcții obiective ale optimizării*;
- ⇒ Astfel, se desprinde concluzia finală asupra *utilității modelului sistemic propus* în soluționarea unor probleme de compatibilizare a perechilor optime de aliment-metal, cu efecte minime sau nule unul asupra celuilalt, cu definirea chiar a unui model de material, cu un grad de compatibilitate cât mai aproape de 100%. În prezenta cercetare s-au definit principiile după care să se poată proiecta un material compozit optim pentru a fi folosit ca suport (tavă) pentru orice tip de aliment supus procesului de uscare prin liofilizare.

## 7.2. Contribuții originale ale lucrării

Prezenta teză de doctorat, cuprinde elemente definitorii pentru o anumită variantă de abordare a problematicii optimizării, utilizării materialelor metalice în procesul de liofilizare a alimentelor, în care aspectele de cercetare fundamentală s-au îmbinat cu laturile cercetării aplicative, proces din care se pot desprinde câteva contribuții originale ale autoarei.

### 7.2.1. Contribuții teoretice

- ⇒ Studiul *tipologiei variantelor de principiu și constructiv-funcționale ale sistemelor tehnice destinate liofilizării alimentelor*, existente pe plan mondial, în vederea elaborării unui sistem global de identificare a materialului optim destinat construcției tăvilor suport al alimentelor supuse liofilizării, cu crearea unei rețete de înlocuire a materialelor metalice cu un material compozit specializat pentru această aplicație;

- ⇒ Realizarea unei *sinteze teoretice multidisciplinare*, corelându-se performanțe ale specialiștilor nutriționiști, tehnologi, biologi, biochimisti, fizicieni, mecanici, termiști, automatiști, statisticieni, în legătură directă sau îndirectă cu problematica temei prezentei teze;
- ⇒ Analiza principalelor *modificări pe care le pot suferi materialele metalice aflate în contact cu alimentul pe perioada liofilizării*, cu posibilitatea cuantificării pierderii calităților inițiale, mecanice, microstructurale și de suprafață, în funcție de agresivitatea alimentului față de metal, în vederea găsirii unei *variante optime*, aplicabile pentru majoritatea variantelor constructive, existente în mediul industrial, care să asigure parametrii calitativi, pentru obținerea alimentelor uscate, curate, fără scăderea valorilor nutritive, fără adăugiri de elemente xeno-biologice, elemente care să afecteze sănătatea umană, și/sau creșterea vulnerabilității metalului suport față de alimentul supus liofilizării;
- ⇒ Pe baza unui program de experimentări și considerații teoretice, elaborarea unui *model sistemic generalizat*, optimizabil, de analiză a posibilităților de aplicație a tehnologiei de liofilizare a alimetelor;
- ⇒ Realizarea unei *ierarhizări ai factorilor esențiali* în alegerea materialelor metalice destinate construcției tăvilor suport;
- ⇒ *Studiul interdisciplinar al alimentelor liofilizate, cu evaluarea depreciilor calitative micro-, chiar nano- structurale și/sau dobândirii în compoziție a unor metale care să pericliteze sănătatea consumatorilor* privind: compoziția chimică, parametrii tehnologici aplicați în uscare, modificări ale concentrației de nutrienți, prezența metalelor grele, modificări ale concentrațiilor de aminoacizi, în scopul creșterii valorilor nutritive și de protecție a sănătății umane;
- ⇒ Utilizarea unui *aparat fizico- și chimico- matematic* în vederea fundamentării unor direcții de principiu în *proiectarea* sistemelor tehnice destinate liofilizării, solicitate atât în regim coroziv, cât și la nivel microstructural, datorat ciclurilor termice care însoțesc procesul de liofilizare;
- ⇒ Adoptarea unor metode moderne de investigare a calității alimentelor liofilizate, cu alegerea *variantei optime de creare a unui material optim pentru fabricarea tăvilor suport*;
- ⇒ Reconsiderarea importanței rugozității suprafețelor care vin în contact cu alimentul pe durata liofilizării, fapt care obligă șlefuirea suprafețelor după fiecare utilizare.

### 7.2.2. Contribuții în domeniul cercetării experimentale

- ⇒ Asimilarea metodelor de *analiză cu ajutorul spectroscopiei cu Emisie Atomică*, și a spectrometriei prin fluorescență cu raze X *pentru investigarea* alimentelor liofilizate;

- ⇒ Stabilirea *caracteristicilor microstructurale ale materialelor metalice suport (tăvilor)* prin investigarea probelor, în diverse condiții de atac, precum și cu tehnici diferite, cum ar fi: microscopului metalografic, microscop optic și a unui microscop electronic racordat la un calculator, cu un soft adecvat analizelor microstructurilor;
- ⇒ Stabilirea efectelor materialelor metalice asupra *calității alimentelor uscate* în micro- și nano- structura alimentelor liofilizate;
- ⇒ Stabilirea, pe baze experimentale, cu modalități originale, a *modificărilor concentrațiilor nutrienților, a apei și a altor componente xenobiologice* demonstrându-se veridicitatea unor teorii cunoscute în literatura de specialitate, aducându-se și multe aspecte de noutate;
- ⇒ Caracterizarea alimentelor uscate, pe baze experimentale, sub aspectul *prezenței și/sau modificărilor concentrațiilor de metale grele* determinate în microstructură;
- ⇒ Prin analiza microscopică electronică s-au pus în evidență două tipuri de pelicule, pelicula protectoare, formată din oxizi ai metalului de bază, precum și pelicule de natură biologică, caracteristică fiecărui tip de aliment. Pelicula biologică poate determina riscuri crescute în cazul refolosirii tăvilor, fără o prelucrare prealabilă a suprafețelor, prin șlefuire, pentru a se evita dezvoltarea, mai ales în zonele de imperfecțiune a suprafețelor totale ale tăvii, a craterelor anterioare, a zgârieturilor, a urmelor rezultate de la prelucrări anterioare, a unor centrii de infestare microbiană a alimentelor.
- ⇒ Realizarea unui stand experimental destinat studiului asupra vitezei și direcției de deplasare a frontului de sublimare și a celui de uscare, pentru cazul liofilizării alimentelor lichide. Cu ajutorul acestui stand au fost ridicate curbe caracteristice procesului, din care se pot deduce diferite particularități funcție de alimentul liofilizat;
- ⇒ Atenționarea producătorilor de alimente liofilizate, în baza unor analize experimentale micro-biologice, cu aspecte negative, prezentate de unele urme de difuziune a metalelor către aliment, inclusiv în cazul oțelurilor inoxidabile, mai ales în cazul reutilizărilor multiple ale acestora, precum și datorate evoluțiilor unor imperfecțiuni de suprafață ale suprafeței metalice inferioare de pe interiorul tăvii;
- ⇒ Verificarea experimentală a influențelor uzurii tăvilor, în cazul reutilizărilor multiple, printr-o monitorizare a evoluției stării suprafețelor care vin în contact cu alimentele supuse liofilizării, ca urmare a aplicării metodologiilor de investigație, urmată de culegerea și prelucrarea informațiilor ca urmare a experimentelor întreprinse;
- ⇒ Studiul comportamentului perechilor aliment - material metalic suport, comparativ, prin intermediul urmării variației indicatorilor de performanță, cu ajutorul unui model de aliment uscat, în condiții de laborator, cu suport de sticlă specială;
- ⇒ Determinarea caracteristicilor optime ale unui material optim destinat construcției tăvilor, realizat din material compozit.

- ⇒ Lansarea problematicii de cercetare a efectelor liofilizării asupra mediului, cu realizarea unor investigații a lichidului rezultat prin condensarea vaporilor extrași prin sublimare.

### **7.2.3. Contribuții în implementarea industrială a rezultatelor cercetării**

- ⇒ Cercetările autoarei, pentru elaborarea prezentei teze au început la cererea industriei, atât din partea firmelor cu intenție de a asimila în fabricație a tehnologiei de liofilizare a alimentelor, într-o gamă mai largă de aplicații, cât și din partea altor firme doritoare de implementare în construcția diverselor echipamente a unor componente care să asigure costuri mai scăzute și aliment uscat mai sigur pentru sănătatea consumatorilor;
- ⇒ O parte din alimentele liofilizate au fost testate organoleptic în formă uscată, cât și după rehidratere;
- ⇒ Prin cercetările efectuate și rezultatelor obținute, în legătură cu compoziția lichidului condensat din vaporii extrași prin sublimare, se realizează o atenționare a liofilizatorilor din mediul industrial asupra valorificării componentelor din conținutul acestui lichid, eventual analiza și purificarea acestuia înainte de eliminare din spațiile productive;
- ⇒ Varianta metodologică și practică, prezentată în teză, cu privire la studiul modificărilor microstructurale și de suprafață a materialelor metalice a fost verificată de autoare în cadrul întâlnirilor cu alți specialiști cu prilejul diverselor conferințe internaționale unde a participat, precum și prin consultarea membrilor Societății mondiale a liofilizatorilor (ISL-FD, care cuprinde peste 2200 de membrii din întreaga lume);
- ⇒ Posibilitatea de oferire, tuturor interesaților din mediul de afaceri de aplicare a tehnologiei de liofilizare, a unui catalog de produse alimentare liofilizate, care conține aproape 50 de exemple, majoritatea testate de autoare;
- ⇒ Rezultate parțiale ale cercetărilor efectuate au fost puse la dispoziția unor firme și colective de cercetare, cu șanse de a deschide noi cooperări interuniversitare;
- ⇒ Cercetările cuprinse în prezenta teză se doresc a fi continuate de autoare într-o etapă de cercetare aplicativă, finalizată prin omologările unor soluții constructive de liofilizoare mai eficiente, precum și de lărgire a sferei de cercetare, folosind echipamentul din dotarea laboratorului de specialitate de la Facultatea de Mecanică.
- ⇒ Rezultatele cercetărilor efectuate pot constitui o adevărată platformă pentru noi direcții de cercetare, legate de tehnologia de liofilizare, de structura și conținutul alimentelor, de abordare a altor cercetări folosind metodologiile experimentale existente în prezenta teză.

## BIBLIOGRAFIE

1. [Alexandru, 1997], ALEXANDRU, I., ș.a. – *Alegerea și utilizarea materialelor metalice*, Editura didactică și pedagogică, R.A., București, 1997;
2. [Anghel, 2002], **ANGHEL, Gabriela**, TELEKI, L., MNERIE, D., ȚUCU, D., (2002) – *Non-conventional mechanical aspects about lyophilization systems*, Revista de tehnologii neconvenționale, Editura Augusta, Timișoara, nr. 1/2002, pg. 117÷118;
3. [Anghel, 2003a], **ANGHEL, G.**, TUCU, D., MNERIE, D., (2003), *Elements of mechanical engineering for lyophilization techology*, 1602-1605, 3<sup>rd</sup> International Conference, "Research and Development in Mechanical Industry", RaDMI 2003, pg. 19-23, September 2003, Herceg Novi, Serbia and Montenegro, pg 1602-1605, CD;
4. [Anghel, 2003b], **ANGHEL, G.V.**, TUCU, D., MNERIE, D., (2003), *Opportunities of research by freeze-drying the food*, International Conference SIPA'03, Timisoara, 20-23.11.2003, Integrated Systems for agri-food production, Ed. Orizonturi Universitare, Timisoara, pg. 173-178, ISBN 973-638-066-1;
5. [Anghel, 2003c], **ANGHEL, Gabriela**, (2003), *Constructive option for a laboratory lyophilizator*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production - SIPA'03", 20-22 november, Proceodings of the International Conference, Timișoara, pg. 183-188, 2003;
6. [Anghel, 2003d], **ANGHEL, Gabriela**, SPOREA, I., VIRAG, Letiția, (2003), *Considerations about structural transforms of metallic materials during foods lyophilization*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production - SIPA'03", 20-22 november, Proceodings of the International Conference, Timișoara, pg. 79-82;
7. [Anghel, 2003e], **ANGHEL, Gabriela**, SPOREA, I., ȚUCU, D., MNERIE, D., (2003), *Unele considerații privind instalațiile de liofilizare folosite în industria alimentară*, Conferința Științifică cu participare internațională, Baia Mare, Buletin științific, Seria C, Volumul XVII, pg. 1÷4, 2003;
8. [Anghel, 2003f], **ANGHEL, Gabriela**, (2003), *Stadiul actual al sistemelor de uscare prin congelare a alimentelor*, Referat numărul 1, 2003;



9. [Anghel, 2003g], **ANGHEL, Gabriela**, (2003), *Ingineria integrată a sistemelor de uscare prin congelare a alimentelor*, Referat numărul 2, 2003;
10. [Anghel, 2004], **ANGHEL, Gabriela**, (2004), *soluții de optimizare a sistemelor de uscare prin congelare a alimentelor*, Referat numărul 3, 2004;
11. [Anghel, 2005a], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, D., ȚUCU, D., (2005), *Mechanical engineering aspects for food's lyophilization technology*, Annual session of scientific papers „ITM ORADEA-2005”, Annals of the Oradea University, Fascicle of management and technological engineering, CD/ROM edition, volume IV (XIV), Editura Universitatii din Oradea, ISSN 1583-0691, pg. 562-565;
12. [Anghel, 2005b], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, Dumitru, ȚUCU, Dumitru, OPREA, Mihnea, (2005), *The lyophilization using in the studies of cereals*, 1<sup>st</sup> International and 18<sup>th</sup> Croatian congress of technologists for Post-Harvest technology „ZRNCO '04”, November 17-18, 2004, Stubicke Toplice, Croatis, pg. 12, 52;
13. [Anghel, 2005c], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, Dumitru, ȚUCU, Dumitru, SPOREA, Ion, (2005), *The lyophilization integrated part in foods conservation engineering*, International conference on integrated engineering C2I 2005, 16-18 october, Timisoara-Romania, Editura Politehnica Timișoara, ISBN 973-625-259-0, pg. 69-70;
14. [Anghel, 2005d], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, ȚUCU, Dumitru, MNERIE, Dumitru, ROTĂRESCU, Vasile, (2005), *Asupra unor oportunități pentru afaceri inovative în domeniul liofilizării produselor alimentare*, Simpozionul Transfer tehnologic și afaceri inovative „INMATEH 2005-I”, București;
15. [Anghel, 2006], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, D., ȚUCU, D., SLAVICI, T., MNERIE, A.V., (2007), *Organisation of the Influence Factors System for Foodstuffs Lyophilization*, Special Issue: Zrnko 2006, 2nd International and 19th Croatian Congress of Technologists for Post-harvest Technology, November 22 - 23, 2006, Tuheljske Toplice, Croatia, Agric. conspec. sci. 72(4):361-365;
16. [Anghel, 2007], **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, D., SITO, Stjepan, ȚUCU, D., (2007), *Some aspects about the prunes lyophilization*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference “Integrated systems for agri-food production – durable development”

- SIPA'07", november, 22-24<sup>th</sup>, Sibiu, 2007, ISBN: 978-973-638-348-9, pg. 39-42;
17. [Banu, 2004], BANU C., (coordonator), (2004), *Principiile conservării produselor alimentare*, Ed. AGIR, Bucuresti;
  18. [Banu, 2008], BANU Constantin (coordonator) (2008) *Tratat de industrie alimentară. Probleme generale*, Editura ASAS, București 2008, ISBN 978-973-7725-63-9;
  19. [Banu, 2009], BANU C., (coordonator), (2009), *Tratat de industrie alimentara – Tehnologii alimentare*, Editura ASAB, Bucuresti;
  20. [Baressi, 2007], BARESSI, Antonello, VELARDI, Salvatore, RASETTO, Valeria, PISANO, Roberto, (2007), *Innovative software device to monitor the primary drying phase of freeze-drying processes*, 4th International Conference on Lyophilization and Freeze Drying, Dublin, Ireland, 17-19 october;
  21. [Băcăuanu, 1991], BĂCĂOANU, Ana, (1991), *Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită*, Simpoz. de aparate și automatizări în industria chimică, Vol. I, 1991, Timișoara;
  22. [Băcăuanu, 1997], BĂCĂOANU, Ana, (1997), *Operații și utilaje în industria chimică și alimentară*, curs Universitatea Tehnică Iași;
  23. [Băcăuanu, 2006] BĂCĂUANU, Ana, **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, MNERIE, D., (2006), *The influence of freezing stage on transport properties and drying process*, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological engineering, CD-ROM Edition, vol. V(XV), pg. 302 (CNCSIS B);
  24. [Boye, 2004] BOYE Joyce, (2004), *Development of functional value-added soy products*, Agriculture and Agri-Food Canada, Food Research and Development Centre, St Hyacinthe, Quebec;
  25. [Bruttini, 1999], BRUTTINI, R., (1999), *Freeze Drying, Pharmaceuticals Encyclopaedia of Bioprocess Technology Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation*, Ed. John Wiley and Sons Inc., New York, 1999, pg. 1276 – 1289;
  26. [Carapelle, 2001], CARAPELLE, A., HENRIST, M., RABECKI F., (2001), *Drying Technology*, 19, pg. 1113-1124;

27. [Călin, 2008], CĂLIN, Laurențiu, (2008), *Contribuții la optimizarea sistemelor tehnologice de uscare a produselor cerealiere*, Teză de doctorat, Editura Politehnica, 2008, Seria 8: Inginerie Industrială, nr. 10, Timișoara, ISBN 978-973-625-534-2;
28. [SONG, 2005], SONG, Chi Sung, NAM, J.H., KIM C.-J. RO, S.T., (2005), *Temperature distribution in a vial during freeze-drying of skim milk*, Journal of Food Engineering 67 (2005) 467–475;
29. [Chakraborty, 2006], CHAKRABORTY, R., SAHA, A.K., BHATTACHARYA, P., (2006), *Modeling and simulation of parametric sensitivity in primary freeze-drying of foodstuffs*, Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), ELSEVIER, Separation and Purification Technology 49 (2006) pg. 258–263;
30. [Damian, 1997], DAMIAN Valeriu, VASILESCU Constantin (1997), *Congelarea criogenică a produselor din carne*, Ed. EVRIKA, Brăila;
31. [Domșa, 2002], DOMȘA Ș., (2002), *Materiale inginerești speciale avansate*, Casa Cărți de Știință, Cluj Napoca;
32. [Dushman, 1962], DUSHMAN, S., (1962), *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, second edition (J. M. Lafferty, ed.) John Wiley & Sons, Inc. New York;
33. [Fontaine, 1999], FONTAINE, J., RATTI, C., (1999). *Lumped-parameter approach for prediction of drying kinetics in foods*, Journal of Food Process Engineering 22 4, pg. 287–305;
34. [Frunzăverde, 2007], Frunzăverde D., Brandl W., (2007), *Metalografie practică*, Editura Orizonturi Universitare, ISBN 978-973-638-321-2, pg.181;
35. [Gârban, 2005], GARBAN, Z., (2005), *XENOBIOCHIMIE tratat comprehensiv*, Editura Eurobit, Timisoara, ISBN 973-620-020-5;
36. [Jennings, 1995], JENNINGS, T. A., DUAN H., (1995), *Calorimetric Monitoring of Lyophilization*, Journal of Parenteral Science and Technology, Vol. 49, No. 6 pg. 272-282;
37. [Jennings, 1999], JENNINGS, T. A., (1999), *Lyophilization - Introduction and Basic Principles*, Interpharm Press, Buffalo Grove, IL;
38. [Jennings, 2001], JENNINGS, Thomas A., (2001), *Getting Started in Lyophilization*, Volume 4, no. 1, January 2001, Issues of INSIGHT;

39. [Karmas, 1992], KARMAS, R., BUERA, M.P. and KAREL, M., (1992). *Effect of glass transition on rates of no enzymatic browning in food systems*. Journal of Agriculture Food Chemistry 40, pg. 873-879;
40. [Kochs, 1991], KOCHS, M., KÖRBER, CH., NUNNER, B. and HERSCHEL, I., (1991), *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1991, 34, pg. 2395-2408;
41. [Kompany, 1991], KOMPANY, E., ALLAF, K., GUIGON, J. M., MAUREAUX, (1991), P. *Drying`91*, A.S. Mujumdar I eds. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, pp. 499-506;
42. [Krokida, 1997], KROKIDA, M.K. and MAROULIS, Z.B., (1997). *Effect of drying method on shrinkage and porosity*. Drying Technology 15 10, pg. 2441-2458;
43. [Kwaasi, 2002] KWAASI, A. A. A., HARFI, H. A, PARHAR, R. S., SALEH, S., COLLISON, K. S., PANZANI, R. C., AL-SEDAIRY, S. T., AL-MOHANNA, F. A., (2002), *Cross-reactivities between date palm (Phoenix dactylifera L.) polypeptides and foods implicated in the oral allergy syndrome*, Allergy, Volume 57, Issue 6, pg. 508-518;
44. [Lee, 1990], LEE, M. Susan, 1990 - *Metals in foods. A literature survey*, No. 12, The British Food, Manufacturing Industries Research Association, Surrey, UK;
45. [Liapis, 1995], LIAPIS, I., and BRUTTINI, R., (1995), in (A.S. Mujumdar ed.), *Handbook of industrial Drying*, vol.1, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York and Basel, 1995, pg. 309 - 343;
46. [Litchfield, 1982], LITCHFIELD, R.J. and LIAPIS, A.I., (1982), *Chem. Eng. Sci.* 1982, 37, pg. 45-55;
47. [Livesey, 1987], LIVESEY, R.G. and ROVE, T.W.G., (1987), *J. Parenteral Sci. Technol.*, 1987, 41, pg.169-171;
48. [MacKenzie, 1975], MACKENZIE, A.P. (1975), *Collapse during freeze drying-qualitative and quantitative aspects. in Freeze-Drying and Advanced Food Technology*, edited by S.A. Goldblith, L. Rey and W. Rothmayr, Academic Press, New York;
49. [Marinescu, 1976], MARINESCU, Ion, SEGAL, Brad, GEORGESCU, Alexandra, CIOBANU, Aurel, OLARU, Maria, HOBINCUI, Alice, (1976), *Tehnologii moderne în industria conservelor vegetale*, Ed. TEHNICĂ, București;

50. [Mascarenhas, 1997], MASCARENHAS, W. J., AKAY, H. U., PIKAL, M. J., (1997), *Computer methods in Applied Mechanics and Engineering*, 148, 1997, pg. 105 – 125;
51. [McPeak, 1997], McPEAK, D.W., IDZIAK E., SMYRL, T.G., (1987), *Can. Inst. Food. Sci.Technol. J.*, 20, pg.176-178;
52. [Melnik, 2009], MENLİK, Tayfun, KIRMACI, Volkan and USTA, Hüseyin, (2009), *Modeling of freeze drying behaviors of strawberries by using artificial neural network*, *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 29, 2, 11-21, 2009, *J. of Thermal Science and Technology*, ©2009 TIBTD Printed in Turkey, ISSN 1300-3615, pg. 11-21;
53. [Mihăilă, 1982], MIHĂILĂ, Cornel, CALUIANU, Vasile, MARINESCU, Mircea, DĂNESCU, Alexandru, (1982), *Procese și instalații industriale de uscare*, Ed. TEHNICĂ, București;
54. [Mitelea, 1999], MITELEA, I., ș.a., (1999), *Știința materialelor în construcția de mașini*, Editura SUDURA, Timișoara;
55. [Mitelea, 2010], MITELEA, Ion, VLAICU, Marius ,(2010), *Selecția materialelor și a proceselor de fabricație*, Editura Politehnica Timișoara, ISBN 978-606-554-058-3;
56. [Mnerie, 1997], MNERIE, D., (1997), *Contribuții la optimizarea utilizării materialelor piezoceramice în construcția traductoarelor de forță*, Teză de doctorat, Cond. șt. Prof.dr.doc.șt.ing.dhc. Aurel Nanu, UPT, Timișoara;
57. [Mnerie, 1999], MNERIE, Dumitru, ȚUCU, Dumitru, (1999), *Food industry technologies and nourishment*, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2000, Colecția Tehnologii, ISBN 973-9400-54-X;
58. [Mnerie, 2000a], MNERIE, D., SZENDREY, R., TELEKI, L. (2000), *Tehnologii neconvenționale de uscare rapidă a materialelor sensibile*, International Conference in Non-conventional technologies, CITN-2000, vol.1, Brasov, 2-3 November, Editura PRINTECH Bucharest, ISBN 973-634-2, pg. 229-232;
59. [Mnerie, 2000b], MNERIE, D., SZENDREY, R., TELEKI, L., (2000), *Tehnologii neconvenționale de uscare rapidă a materialelor sensibile*, Tehnologii Neconvenționale, CITN-2000, vol.1, Brașov, 2-3 noiembrie, 2000, Editura PRINTECH București, ISBN 973-634-2, pg.229-232;

60. [Mnerie, 2002] MNERIE, D., TELEKI, L. (2002). *Integrated engineering elements applied for obtain foods preserved by drying*, International Conference on Integrated Engineering, C21 2002, 25-26 April 2002, Timisoara, Editura Politehnica, Timisoara, ISBN 973-8247-92-6, pg. 163-164;
61. [Mnerie, 2006], MNERIE, D., **ANGHEL, Gabriela-Victoria**, (2006), *About Hyerarchization of Technological Factors in The Lyophilization Process*, 2<sup>nd</sup> International and 19<sup>th</sup> Croatian Congress of Technologists for post Harvest Technology „ZRNKO 2006”, pg.49, pg.120;
62. [Mnerie, 2007], MNERIE, Dumitru, **ANGHEL, Gabriela Victoria**, MNERIE, Alin Vasile, CHEVERESAN, Constantin, (2007), *A Comparison of Factors that Influence the Lyophilization Process*, Special Issue: Zrnko 2006, 2nd International and 19th Croatian Congress of Technologists for Post-harvest Technology, November 22 - 23, 2006, Tuheljske Toplice, Croatia, Agric. conspec. sci. 72(4):367-370;
63. [Mnerie, 2008a] MNERIE, D., **ANGHEL, Gabriela Victoria**, (2008), *Some applications of lyophilization in agriculture*, Proceedings of the 36, International Symposium on agricultural engineering, Actual Tasks on Agricultural Engineering, Opatija. Croatia, 11-15, february, 2008, ISSN 1333/2651, pg. 491-496;
64. [Mnerie, 2008b], MNERIE, D., **MNERIE, G. V.**, (2008), *Some applications of liophilization in agriculture*, Proceedings of the 36 internatinal symposium on agricultural engineering, Actual Tasks on Agricultural engineering, Opatija, Croatia, 11-15 february 2008, Current Contents Proceedings, ISI - Index to Scientific & Technological Proceedings, CAB International - Agricultural Engineering Abstract, Cambridge Scientific Abstracts - Conference Papers Index, InterDok, pg. 491-496, ISSN 133-2651;
65. [Mnerie, 2009a], MNERIE, D., **MNERIE, G. V.**, (2009), *Lyophilization in agriculture*, Agro buletin AGIR, A, pg. 65, Secțiunea: Industrie alimentară, anul I, nr. 2/2009 - Editat de cercul de Inginerii Agricole Timiș, ISSN 2066-6471;
66. [Mnerie, 2009b], MNERIE, D., **MNERIE, Gabriela Victoria**, (2009), *Tehnologii avansate destinate nutriției omului modern*, Simpozionul internațional, EDUCAȚIA nutrițională și provocările lumii contemporane, Ediția I, ISBN- 978 -973-7878-41-0;

67. [Mnerie, 2009c], **MNERIE, Gabriela Victoria**, SPOREA, I., BĂEȚAN, A. V., MNERIE, D., (2009), *Study on the temperature variation in liquid food during of the lyophilization process*, The 6th International Conference Integrated Systems for Agri-Food Production, SIPA 09, Proceedings SIPA09, Nyíregyháza, Hungary, pg. 93, ISBN 978-963-9909-40-3;
68. [Murgatroyd, 2007], Murgatroyd Kevin, (2007), *The Cleaning of Freeze Dryers – An introduction*, The Pharmaceutical and Healthcare Science Society, Technical Monograph #13, Science Engineering Ltd., Dublin, October;
69. [Nastaj, 2009], NASTAJ, J.F., WITKIEWICZ, K., (2009), *Mathematical modeling of the primary and secondary vacuum freeze drying of random solids at microwave heating*, ELSEVIER, International Journal of Heat and Mass Transfer 52 (2009), pg. 4796–4806;
70. [Niculiță, 1998], NICULIȚĂ, P., (1998), *Tehnica și tehnologia frigului în domeniul agroalimentare*, Editura Didactică și Pedagogică, București;
71. [Nistoran, 2004], NISTORAN Mihaela Botiș, (2004), *Controlul coroziunii și al acoperirilor anticorozive*, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, ISBN 973-638-103-X;
72. [Pop, 2003], POP, A., FADER, T., **ANGHEL, G.V.**, MNERIE, D., (2003), *Experimental, research regarding an automated installation for dehydrating fruits*, International Conference SIPA'03, Timisoara, 20-23.11.2003, Integrated Systems for agri-food production, Ed. Orizonturi Universitare, Timisoara, pg. 163-168, ISBN 973-638-066-1;
73. [Răduță, 1998], RĂDUȚĂ, A., (1998), *Elemente de știința și ingineria materialelor*, Editura Politehnica, Timișoara;
74. [Rowe, 1978], ROWE, T., SNOWMAN, J., (1978), *Edwards Freeze-drying Handbook*, Crawley, Sussex, England;
75. [Sagara, 1994], SAGARA, Y., ICHIBA, J., *Drying Technol.*, 12, (1994), pg. 1081-1103;
76. [Sagara, 2001a], SAGARA, Y., *Drying Technol.*, 2001, 19, pg. 281 – 296;
77. [Sagara, 2001b], SAGARA, Y., *Food Sci. Technol. Res.*, 7 (2001), pg. 183-190;

78. [Songa, 2005], SONGA, Chi Sung, NAMB, J.H., KIMB, C.-J., RO, S.T. (2005), *Temperature distribution in a vial during freeze-drying of skim milk*, Journal of Food Engineering 67, pg. 467-475;
79. [Sporea, 2009], SPOREA, Ion, BORDEAȘU, Ilare, MANDEK Francisk, (2009), *Aliaje de aluminiu refractare turnate în pistoane de motoare termice*, Editura Politehnica, Colecția Monografii, Timișoara, ISBN 978-973-625-627-1;
80. [Strumitto, 1984], STRUMITTO, Czeslaw, (1984), *Bazele teoriei și tehnicii uscării*, Ediția a II-a, Editura TEHNICĂ, București;
81. [Șerban 2010], ȘERBAN, Viorel-Aurel, RĂDUJĂ, Aurel (2010), *Știința și ingineria materialelor*. Ediție revizuită și adăugită, Editura Politehnica Timișoara, ISBN 978-606-554-044-6;
82. [Taloi, 1987], TALOI, D., (1987), *Optimizarea proceselor tehnologice. Aplicații în metalurgie*, Editura Academiei RSR, București;
83. [Teleki, 2000], TELEKI, L., MNERIE, D., (2000), *Tehnologii neconvenționale de uscare a alimentelor*, Academia Română – Filiala Timișoara, ARTN, "Tehnologii neconvenționale – prezent și perspective", din lucrările susținute la aX-a Conferință internațională de tehnologii neconvenționale, pg.235, CITN X, ISBN 973-8184-84 3;
84. [Teleki, 2001], TELEKI, L., MNERIE, D., (2001), *Nonconventional drying of foods*, Revista de tehnologii neconvenționale, nr.3/2001; Ed. Augusta, Timișoara, ISSN-1454-3087, pg.82;
85. [Teleki, 2002], TELEKI, L., MNERIE, D., (2002), *Integrated engineering elements applied for obtain foods preserved by drying*, *International Conference on Integrated Engineering*, C21 2002, 25-26 aprilie, Timișoara, Editura Politehnica, Timișoara, pg. 163-164;
86. [Teleoacă, 1992], TELEOACĂ, R., PETCULESCU, E., ONOFREI, I., (1992), *Procese și aparate în industria alimentară* - Editura Didactică și Pedagogică, R. A, București;
87. [Tofan, 2002], TOFAN, I., ș.a., (2002), *Utilizarea frigului artificial la procesarea, depozitarea și comercializarea produselor alimentare perisabile*, Seria "INGINERIE ALIMENTARĂ", Editura AGIR, București, ISBN 973-8130-79-4;
88. [Trașcă, 2003], TRAȘCĂ, T.I., *Operații, aparate și utilaje în Industria Alimentară*, Ed. Agroprint Timișoara, 2003;



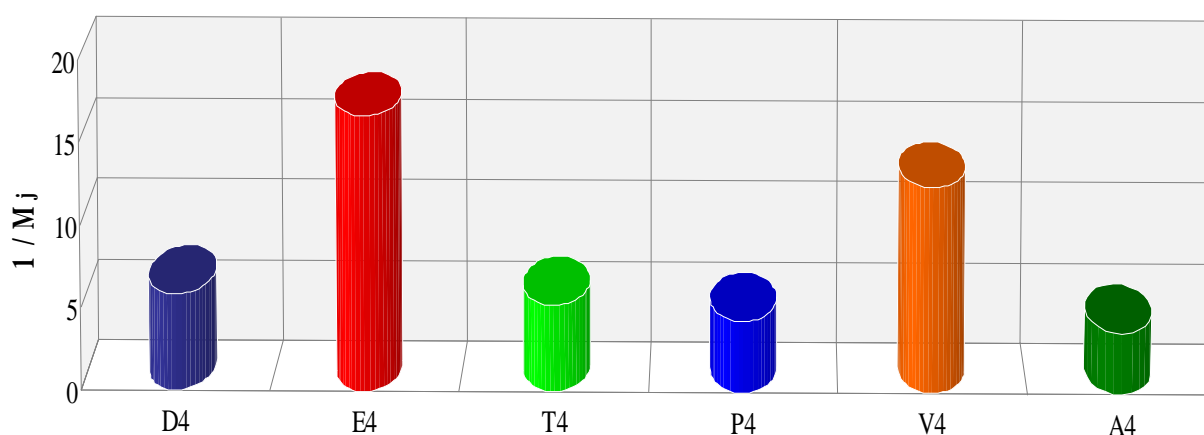
89. [Trușculescu, 1983], TRUȘCULESCU, M., ș.a., (1983), *Oțeluri inoxidabile și refractare*, Editura FACLA, Timișoara;
90. [Țucu, 1995], ȚUCU, D., (1995), *Contribuții la optimizarea tehnologiei de fabricație a tuburilor flexibile*, Teză de doctorat, Cond. șt. Prof.dr.doc.șt.ing.dhc. Aurel Nanu, UPT, Timișoara;
91. [Țucu, 2000], ȚUCU, Dumitru, MNERIE, Dumitru, (2000), *Elemente de gastronomie*, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara, 2000, ISBN 973-8109-01-9;
92. [Țucu, 2001], ȚUCU, Dumitru, MNERIE, Dumitru, (2001), *Tehnologiile culinare și gastronomia*, Editura Politehnica, Timișoara, 2001, Colecția Tehnologie, ISBN 973-8247-23-3;
93. [Țucu, 2003], ȚUCU, D., MNERIE, D., (2003), *Integrated systems for agri-food production*, Proceedings of the International Conference, Editura Orizonturi Universitare, Timișoara;
94. [Țucu, 2010], ȚUCU, Dumitru, (2010), *Optimizarea costurilor calității*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2010, ISBN 978-606-569-076-9;
95. [Varjonen, 1996], VARJONEN, E., BJÖRKSTÉN, F., SAVOLAINEN, J., (1996), *Stability of cereal allergens*, Clinical & Experimental Allergy, Volume 26, Issue 4, pg. 436-443;
96. [Vizireanu, 1992], VIZIREANU, Camelia, (1992), *Influența ultrasunetelor asupra substraturilor biologice*, Referat doctorat, Conducător științific prof. dr. ing. Constantin BANU, Galați;
97. [Vizireanu, 2003], VIZIREANU, Camelia, (2003), *Procedee de conservare folosite în industria alimentară*, Buletinul AGIR nr. 3/2003, iulie – septembrie, pg. 45-49;
98. [Weber, 1999], WEBER F., (1999) *Încercarea oțelurilor la temperaturi scăzute*, Editura MIRTON, Timișoara;
99. [\*\*\*, 1984] Handbook of Chemistry and Physics 65th edition (Robert C. Weast, ed), CRC Press, Inc., Boca Taton, Florida 1984;
100. [\*\*\*, 1995] Dictionary of Food and Nutrition, (1995). Oxford University Press, © A.E. Bender and D.A. Bender;
101. [\*\*\*, www a], [http://members.aol.com/newimageplastics /PETG.html](http://members.aol.com/newimageplastics/PETG.html), vizitat februarie 2010;
102. [\*\*\*, www b], <http://www.azom.com>, vizitat februarie 2010;

103. [\*\*\*, www c], <http://www.gea-ps.com/>, vizitat martie 2010;
104. [\*\*\*, www d], <http://www.gore.com/lyoguard/aboutlyoguard.html>, vizitat mai 2010;
105. [\*\*\*, www e], <http://www.matweb.com>, vizitat mai 2010;
106. [\*\*\*, www f], <http://www.oriel.com>, vizitat mai 2010;
107. [\*\*\*, www g], <http://www.LyophilizationTechnology.com>, vizitat mai 2010;
108. [\*\*\*, www h], <http://www.islyophilization.org/index.html>, vizitat mai 2010;
109. [\*\*\*, www i], <http://www.madehow.com/Volume-2/Freeze-Dried-Food.html>, vizitat iunie 2010;
110. [\*\*\*, www j], <http://www.citizendia.org>, vizitat iulie 2010;
111. [\*\*\*, www k], <http://www.freezedryingsolutions.co.uk>, vizitat iulie 2010;
112. [\*\*\*, www l], <http://www.freezedriers.com>, vizitat august 2010;
113. [\*\*\*, www m], <http://www.lenntech.com>, vizitat august 2010;
114. [\*\*\*, www n], [www.ilshineurope.com](http://www.ilshineurope.com), vizitat august 2010;
115. [\*\*\*, www o], <http://codexalimentarius.info>, vizitat august 2010;
116. [\*\*\*, www p], [www.ptn.ro/altele/aluminiul-si-sanatatea](http://www.ptn.ro/altele/aluminiul-si-sanatatea), vizitat august 2010;
117. [\*\*\*, www r], <http://www.romalimenta.ro>, vizitat septembrie 2010;
118. [\*\*\*, www s], <http://www.sciencedirect.com/science>, vizitat septembrie 2010;
119. [\*\*\*, www t], [www.phase-technologies.com/html/publications.html](http://www.phase-technologies.com/html/publications.html), vizitat septembrie 2010;
120. [\*\*\*, www u], [technalysis.us/freeze\\_dry\\_software.aspx](http://technalysis.us/freeze_dry_software.aspx), vizitat septembrie 2010.

## Anexa A IERARHIZAREA FACTORILOR DE INFLUENȚĂ

**Tabelul A.1.-** Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și structura materialului metalic în contact cu alimentul - **T<sub>1</sub>**

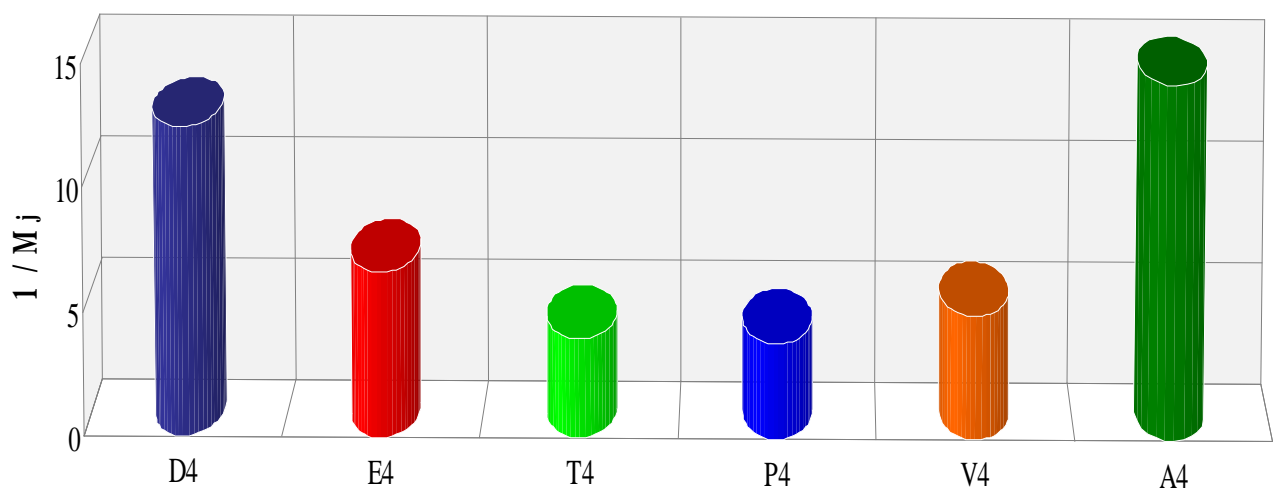
Variabile de reglare Expert	$D_4$	$E_4$	$T_4$	$P_4$	$V_4$	$A_4$	
1	3	1	4	5	2	6	
2	4	2	3	5	1	6	
3	3	1	4	5	2	6	
4	3	1	5	4	2	6	
5	3	1	4	5	2	6	
6	4	1	3	5	2	6	
7	4	2	3	5	1	6	
8	5	1	4	3	2	6	
9	3	1	4	6	2	5	
10	3	1	4	5	2	6	
11	4	2	5	3	1	6	
12	3	1	4	6	2	5	
$A_j$	42	15	47	57	21	70	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,17	0,06	0,19	0,23	0,08	0,27	
$1/M_j$	5,88	16,66	5,26	4,35	12,5	3,70	
$\Delta_j$	0	-27	5	15	-21	28	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	0	729	25	225	441	784	$\Sigma \Delta_j^2 = 2204$
<b>W = 0,87</b>	<b>I = 73,62</b>		<b><math>\xi_c = 2,15</math></b>		<b><math>u_2 = 4</math></b>		<b><math>u_2 = 44</math></b>



**Figura A.1.-** Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și structura materialului metalic în contact cu alimentul - **T<sub>1</sub>**

**Tabelul A.2.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și prezența metalelor grele în alimentul liofilizat -  $G_5$

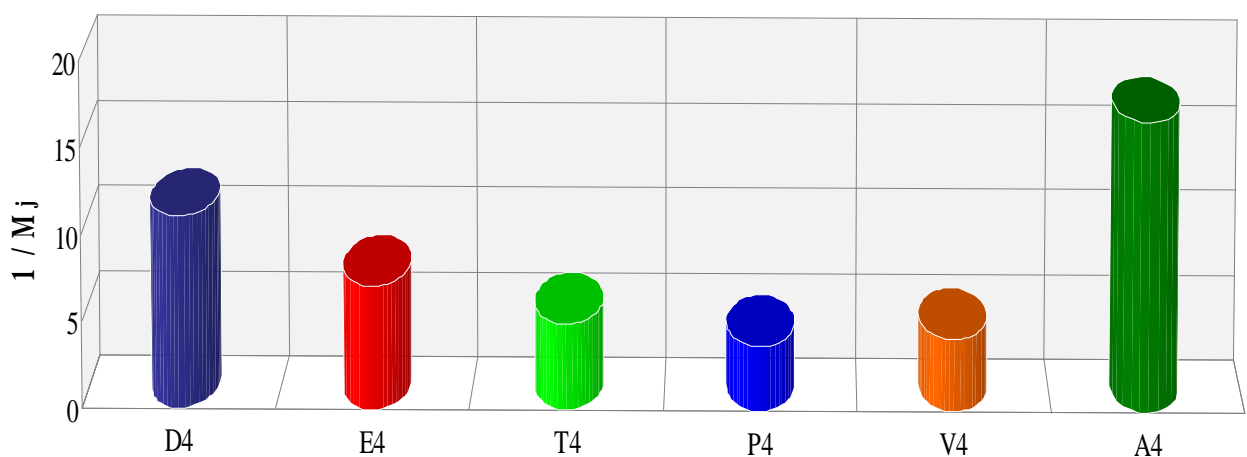
Variabile de reglare	$D_4$	$E_4$	$T_4$	$P_4$	$V_4$	$A_4$	
Expert							
1	2	3	6	5	4	1	
2	1	3	4	6	5	2	
3	2	4	6	5	3	1	
4	1	3	6	5	4	2	
5	1	3	5	6	4	2	
6	2	4	5	6	3	1	
7	1	3	4	6	5	2	
8	2	3	5	4	6	1	
9	3	2	6	5	4	1	
10	1	3	5	6	4	2	
11	2	3	4	6	5	1	
12	2	3	6	5	4	1	
$A_j$	20	37	62	65	51	17	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,08	0,15	0,25	0,26	0,20	0,07	
$1/M_j$	12,50	6,67	4,00	3,85	5,00	14,29	
$\Delta_j$	-22	-5	20	23	19	-25	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	484	25	400	529	361	625	$\Sigma \Delta_j^2 = 2424$
$W = 0,96$	$I = 264$		$\bar{z} = 2,79$		$u_2 = 4$		$u_2 = 44$



**Tabelul A.2.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și prezența metalelor grele în alimentul liofilizat -  $G_5$

**Tabelul A.3.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și calitatea suprafeței tăvii metalice -  $T_6$ ;

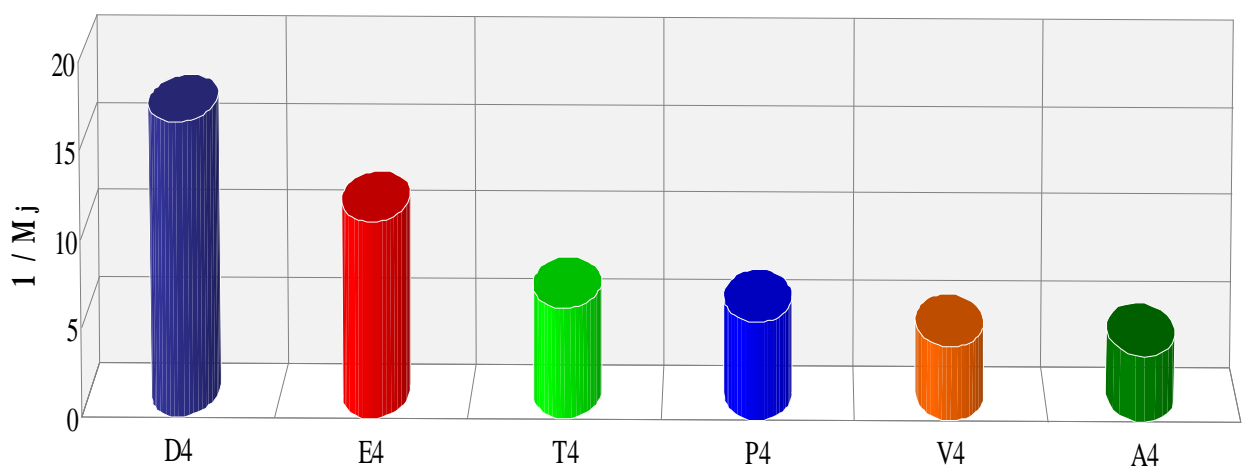
Variabile de reglare	$D_4$	$E_4$	$T_4$	$P_4$	$V_4$	$A_4$	
Expert							
1	2	3	4	6	5	1	
2	1	4	3	6	5	2	
3	2	3	4	5	6	1	
4	1	3	6	5	4	2	
5	2	3	4	6	5	1	
6	2	3	5	6	4	1	
7	1	4	3	5	6	2	
8	2	3	4	5	6	1	
9	3	2	4	6	5	1	
10	1	3	4	6	5	2	
11	3	2	4	5	6	1	
12	2	3	5	6	4	1	
$A_j$	22	36	50	67	61	16	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,09	0,14	0,20	0,27	0,24	0,06	
$1/M_j$	11,11	7,14	5,00	3,70	4,17	16,67	
$\Delta_j$	-20	-6	8	25	19	-26	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	400	36	64	625	361	676	$\Sigma \Delta_j^2 = 2162$
$W = 0,86$	$I = 67,57$		$\xi = 2,11$		$u_2 = 4$		$u_2 = 44$



**Figura A.3.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și calitatea suprafeței tăvii metalice -  $T_6$ ;

**Tabelul A.4.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și costurile directe ale liofilizării -  $C_7$ ;

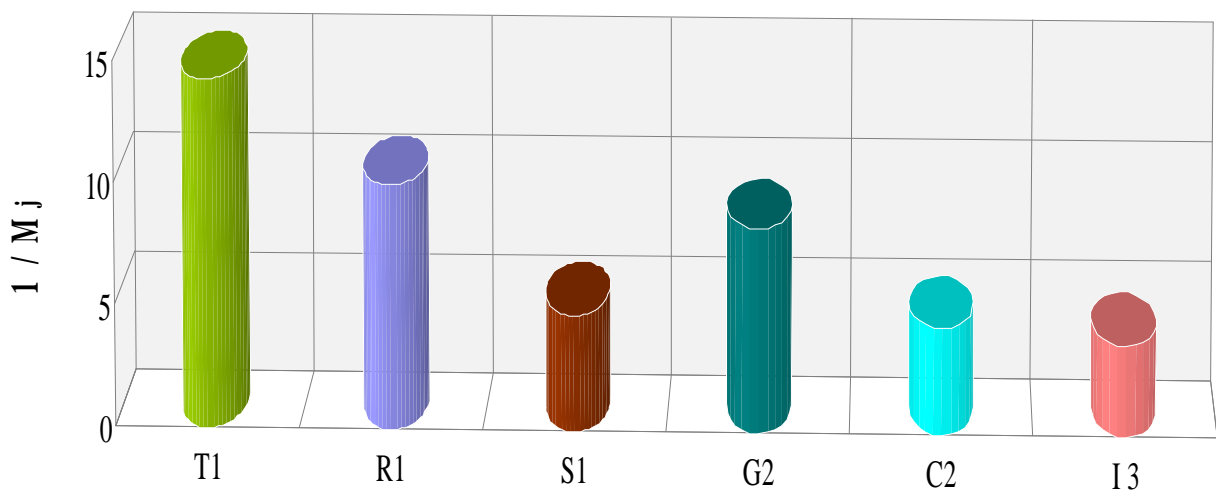
Variabile de reglare Expert	$D_4$	$E_4$	$T_4$	$P_4$	$V_4$	$A_4$	
1	1	2	3	4	5	6	
2	2	1	3	5	4	6	
3	1	3	2	5	6	5	
4	1	2	4	3	4	6	
5	1	2	4	3	5	6	
6	1	2	3	5	4	6	
7	1	2	3	4	6	5	
8	2	1	3	4	5	6	
9	1	2	4	3	5	6	
10	1	2	4	3	5	6	
11	1	2	4	3	5	6	
12	2	1	3	4	6	5	
$A_j$	15	22	40	46	60	69	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,06	0,09	0,16	0,18	0,24	0,27	
$1/M_j$	16,67	11,11	6,25	5,55	4,17	3,70	
$\Delta_j$	-27	-20	-2	4	18	27	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	729	400	4	16	324	729	$\Sigma \Delta_j^2 = 2202$
$W = 0,87$	$I = 73,62$		$\xi_c = 2,15$		$u_2 = 4$	$u_2 = 44$	



**Tabelul A.4.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de reglare și costurile directe ale liofilizării -  $C_7$ ;

**Tabelul A.5.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și prezența metalelor grele în alimentul liofilizat -  $G_5$ ;

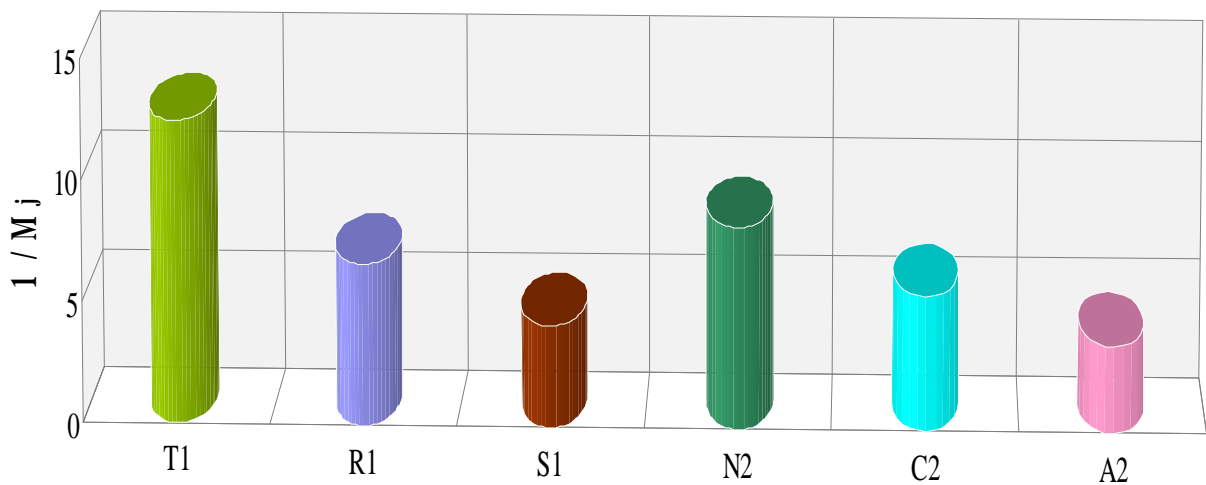
Variabile de reglare Expert	$T_1$	$R_1$	$S_1$	$G_2$	$C_2$	$I_3$	
1	1	1	2	4	3	5	
2	2	2	3	4	1	6	
3	3	1	4	3	2	5	
4	4	1	2	5	3	4	
5	5	2	1	4	3	5	
6	6	1	3	5	2	4	
7	7	1	2	6	3	5	
8	8	1	2	5	3	4	
9	9	3	1	4	2	5	
10	1	3	4	2	6	5	
11	2	1	5	3	4	6	
12	1	2	5	3	4	6	
$A_j$	17	26	54	30	57	68	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,07	0,10	0,21	0,12	0,23	0,27	
$1/M_j$	14,29	10,00	4,76	8,33	4,35	3,70	
$\Delta_j$	-25	-16	12	-12	15	26	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	625	256	144	144	225	676	$\Sigma \Delta_j^2 = 2070$
$W = 0,82$	$I = 50,11$		$\xi_c = 2,96$		$u_2 = 4$		$u_2 = 44$



**Figura A.5.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și prezența metalelor grele în alimentul liofilizat -  $G_5$ ;

**Tabelul A.6.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și modificări cantitative ale nutrienților alimentului liofilizat - **N<sub>5</sub>**;

Variabile de reglare Expert	T <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	
1	2	3	6	1	4	5	
2	3	4	5	1	2	6	
3	1	3	5	2	4	6	
4	2	3	5	1	4	6	
5	1	3	4	2	5	6	
6	2	3	5	1	4	6	
7	3	2	4	1	5	6	
8	2	4	5	1	3	6	
9	1	3	5	2	4	6	
10	1	3	5	2	4	6	
11	2	4	5	1	3	6	
12	1	3	6	2	4	5	
A <sub>j</sub>	21	38	60	17	46	70	ΣA <sub>j</sub> = 252
M <sub>j</sub>	0,08	0,15	0,24	0,07	0,18	0,28	
1/M <sub>j</sub>	12,50	6,67	4,17	8,33	5,56	3,57	
Δ <sub>j</sub>	- 21	- 4	18	- 25	4	28	ΣΔ <sub>j</sub> = 0
Δ <sub>j</sub> <sup>2</sup>	441	16	324	625	16	784	ΣΔ <sub>j</sub> <sup>2</sup> = 2206
<b>W = 0,88</b>	<b>I = 80,67</b>		<b>ƒ<sub>c</sub> = 2,19</b>		<b>u<sub>2</sub> = 4</b>		<b>u<sub>2</sub> = 44</b>

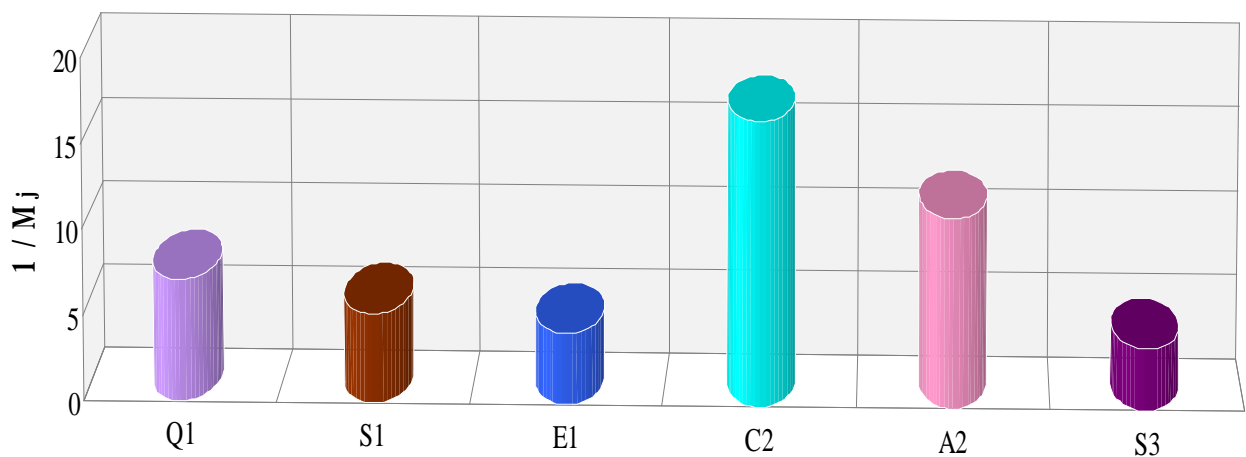


**Figura A.6.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și modificări cantitative ale nutrienților alimentului liofilizat - **N<sub>5</sub>**;



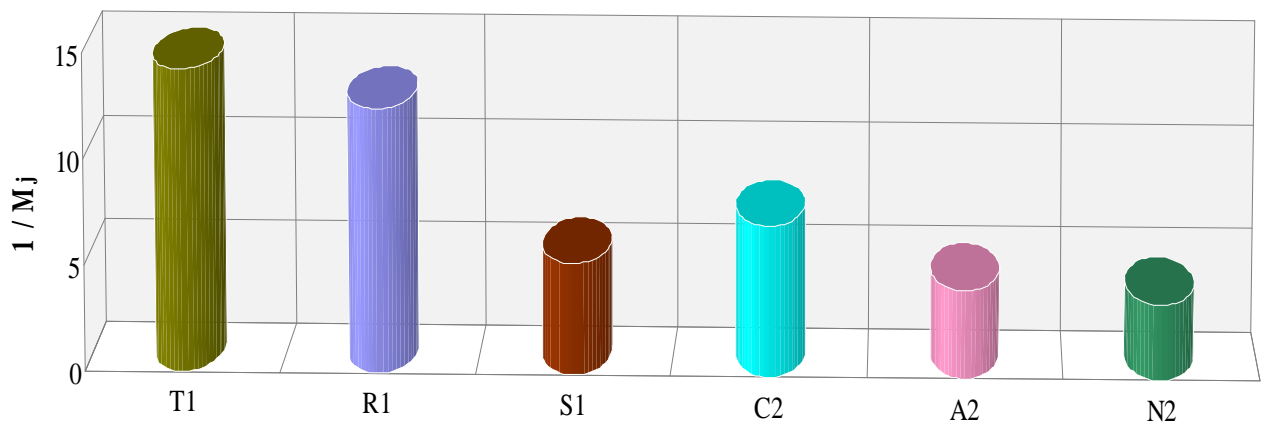
**Tabelul A.7.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și umiditatea finală a produsului -  $U_5$ ;

Variabile de reglare	$Q_1$	$S_1$	$E_1$	$C_2$	$A_2$	$S_3$	
Expert							
1	3	4	5	1	2	6	
2	3	5	4	1	2	6	
3	3	4	6	2	1	5	
4	4	3	5	1	2	6	
5	3	4	5	1	2	6	
6	2	4	6	1	3	5	
7	3	4	5	1	2	6	
8	4	3	5	1	2	6	
9	3	5	4	1	2	6	
10	3	4	5	2	1	6	
11	2	4	5	1	3	6	
12	3	4	5	1	2	6	
$A_j$	36	48	60	14	24	70	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,14	0,19	0,24	0,06	0,09	0,28	
$1/M_j$	7,14	5,26	4,17	16,67	11,11	3,57	
$\Delta_j$	- 6	6	18	- 28	- 18	28	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	36	36	324	784	324	784	$\Sigma \Delta_j^2 = 2288$
$W = 0,91$	$I = 111,22$	$\xi = 2,36$	$u_2 = 4$	$u_2 = 44$			

**Figura A.7.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre variabilele de intrare și umiditatea finală a produsului -  $U_5$ ;

**Tabelul A.8.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre *variabilele de intrare* și nivelul de coroziune atins de materialul metalic (tavă) - **C<sub>6</sub>**;

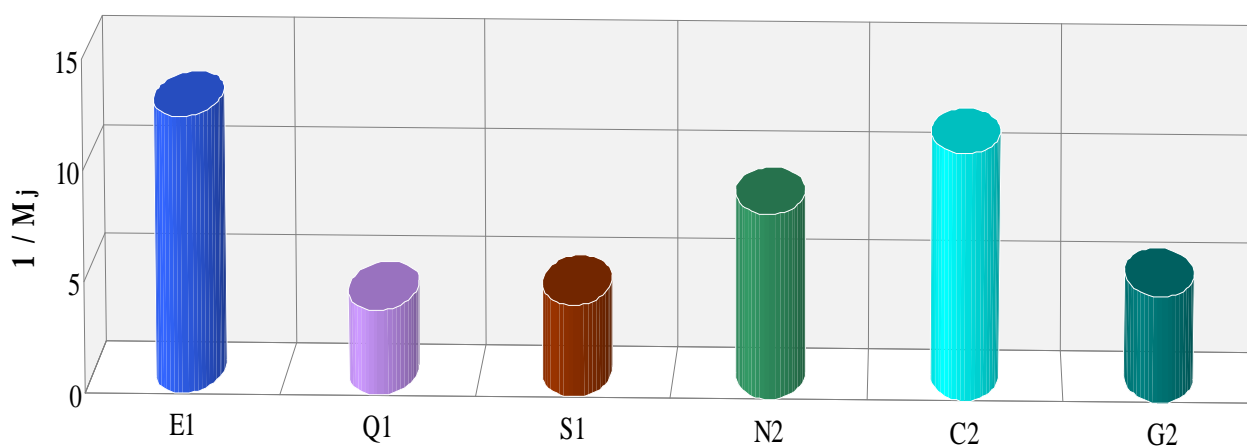
<i>Variabile de reglare</i>	$T_1$	$R_1$	$S_1$	$C_2$	$A_2$	$N_2$	
<i>Expert</i>							
1	2	1	4	3	5	6	
2	2	1	5	3	4	6	
3	1	2	3	4	6	5	
4	2	1	4	3	5	6	
5	2	3	4	1	5	6	
6	3	1	4	2	5	6	
7	1	2	5	3	4	6	
8	1	2	3	4	5	6	
9	2	1	4	3	5	6	
10	1	2	5	3	4	6	
11	1	3	4	2	6	5	
12	1	2	4	3	5	6	
$A_j$	19	21	49	34	59	70	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,07	0,08	0,19	0,14	0,24	0,28	
$1/M_j$	14,29	12,50	5,26	7,14	4,17	3,57	
$\Delta_j$	- 23	- 21	7	- 8	17	28	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	529	441	49	64	289	784	$\Sigma \Delta_j^2 = 2156$
<b>W = 0,86</b>	<b>I = 67,57</b>		<b><math>\xi_c = 2,11</math></b>		<b>u<sub>2</sub> = 4</b>		<b>u<sub>2</sub> = 44</b>



**Figura A.8.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre *variabilele de intrare* și nivelul de coroziune atins de materialul metalic (tavă) - **C<sub>6</sub>**;

**Tabelul A.9.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre *variabilele de intrare* și influența procesului asupra mediului -  $M_7$ ;

Variabile de reglare Expert	$E_1$	$Q_1$	$S_1$	$N_2$	$C_2$	$G_2$	
1	1	6	5	3	2	4	
2	1	5	4	2	3	6	
3	3	6	4	2	1	5	
4	1	4	6	3	2	5	
5	2	5	6	1	3	4	
6	2	6	4	3	1	5	
7	1	6	5	4	2	3	
8	3	6	4	1	2	5	
9	1	6	5	3	2	4	
10	2	5	6	3	1	4	
11	2	6	3	4	1	5	
12	1	6	5	2	3	4	
$A_j$	20	67	57	31	23	54	$\Sigma A_j = 252$
$M_j$	0,08	0,26	0,24	0,12	0,09	0,21	
$1/M_j$	12,50	3,85	4,17	8,33	11,11	4,76	
$\Delta_j$	- 22	25	15	- 9	- 21	12	$\Sigma \Delta_j = 0$
$\Delta_j^2$	484	625	225	81	441	144	$\Sigma \Delta_j^2 = 2000$
$W = 0,79$	$I = 41,38$		$\bar{\varepsilon} = 1,86$		$u_2 = 4$		$u_2 = 44$



**Figura A.9.** - Ierarhizarea factorilor de influență dintre *variabilele de intrare* și influența procesului asupra mediului -  $M_7$ ;

**Anexa B**  
**ANALIZE METALOGRAFIE OPTICĂ**

**Oțel inoxidabil**



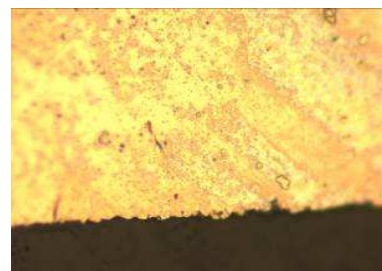
Iaurt - MO 20x



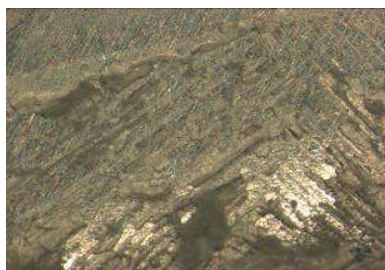
Iaurt - MO 50x



Iaurt - MO 200x



Iaurt - MO 500x



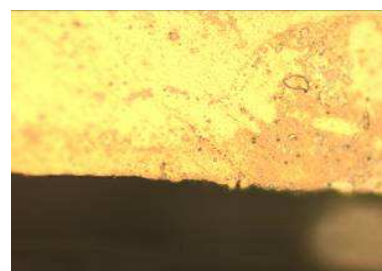
Lapte - MO 20x



Lapte - MO 50x



Lapte - MO 200x

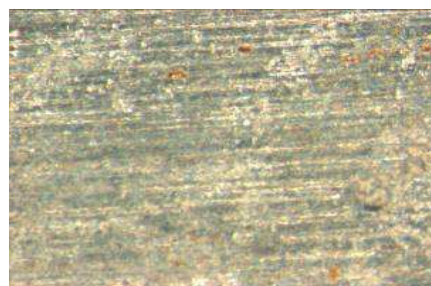


Lapte - MO 500x

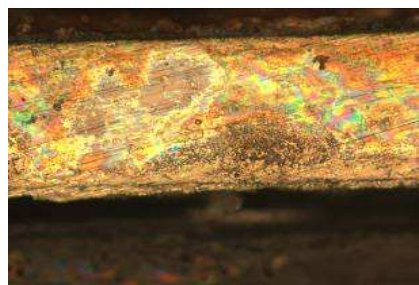
**Aluminiu**



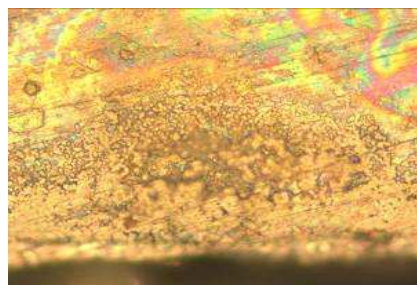
Iaurt - MO 20x



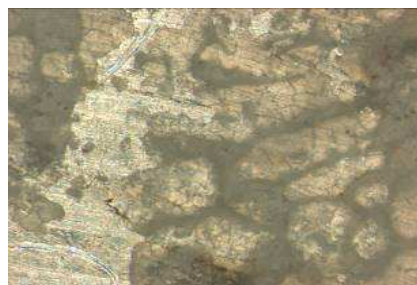
Iaurt - MO 50x



Iaurt - MO 200x



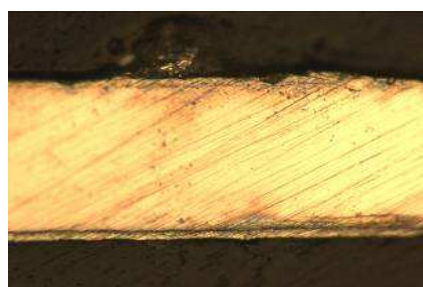
Iaurt - MO 500x



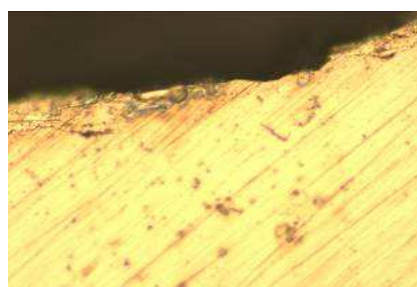
Lapte - MO 20x



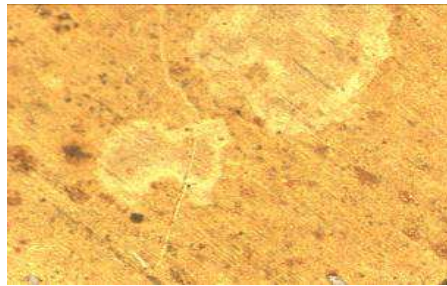
Lapte - MO 50x



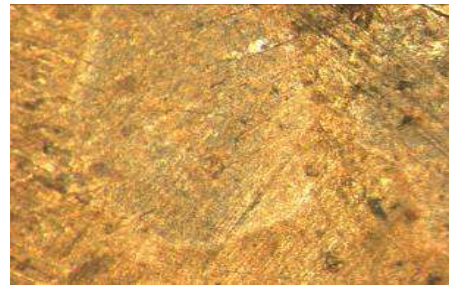
Lapte - MO 200x



Lapte - MO 500x

**Alamă**

Iaurt - MO 20x



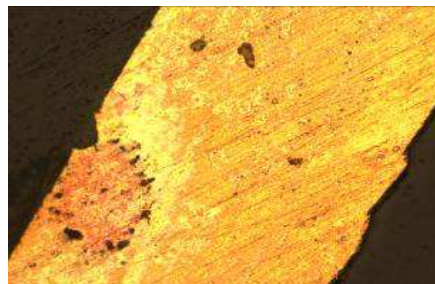
Iaurt - MO 50x



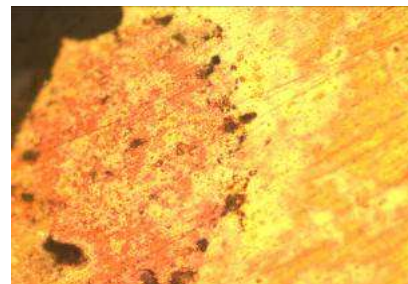
Iaurt - MO 200x



Iaurt - MO 500x



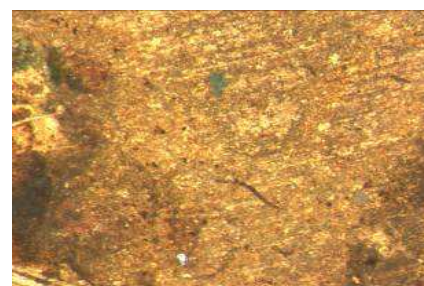
Lapte - MO 200x



Lapte - MO 500x

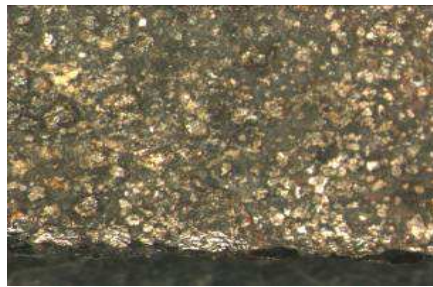


Lapte - MO 20x

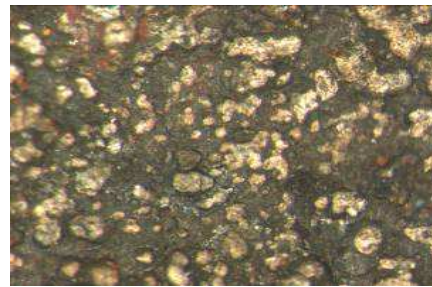


Lapte - MO 50x

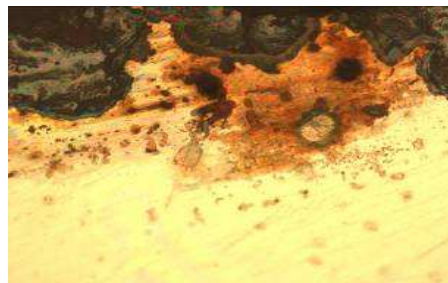
**Tablă neagră**



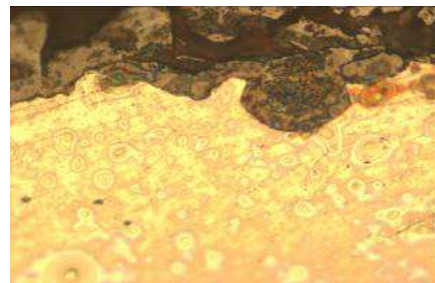
Iaurt - MO 20x



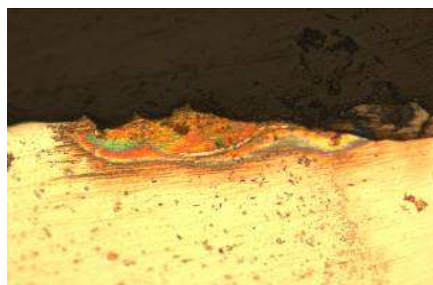
Iaurt - MO 50x



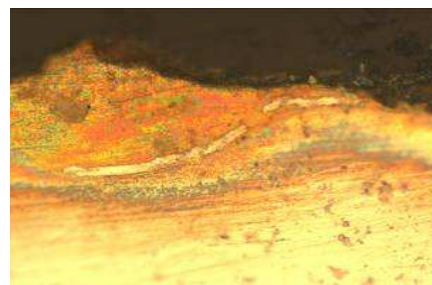
Iaurt - MO 200x



Iaurt 500x



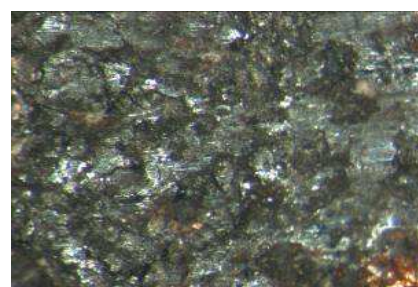
Lapte - MO 200x



Lapte - MO 500x



Lapte - MO 20x



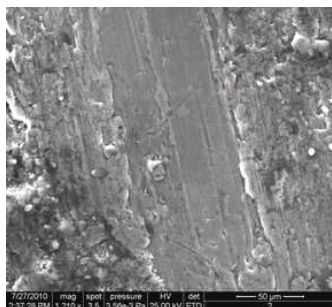
Lapte - MO 50x

# Anexa C

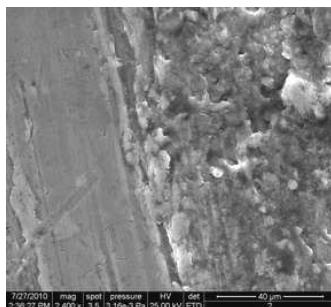
## ANALIZE METALOGRAFIE ELECTRONICĂ

### Aluminiu

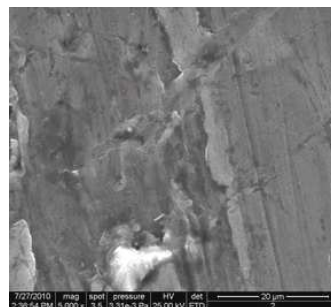
Proba martor



ME 1210x

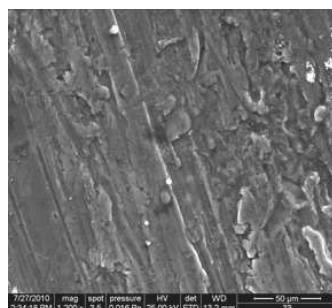


ME 2400x

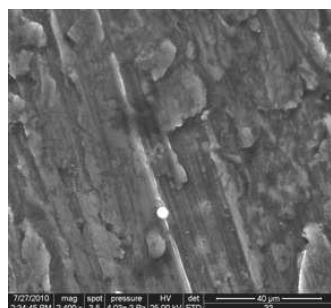


ME 5000x

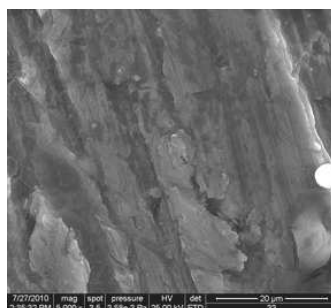
Lămâie



ME 1200x

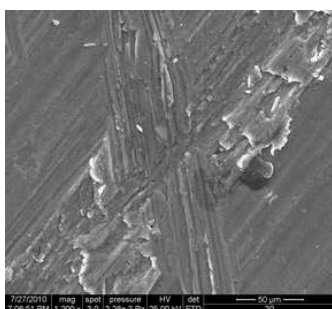


ME 2400x

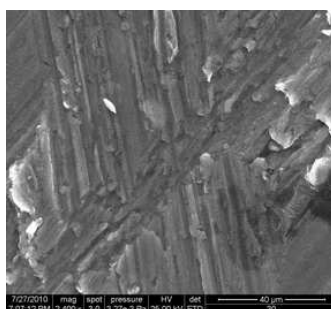


ME 5000x

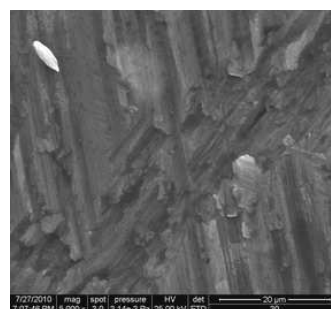
Tomate



ME 1200x



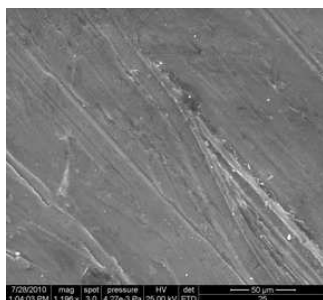
ME 2400x



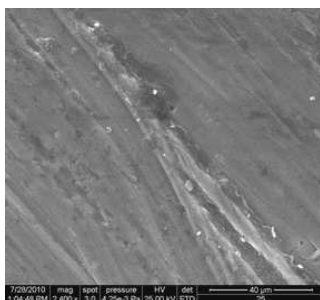
ME 5000x



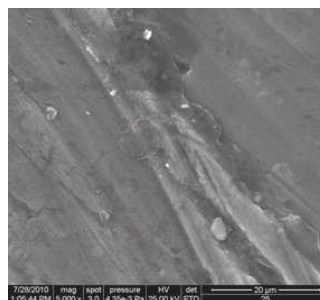
Cartofi albi



ME 1196x

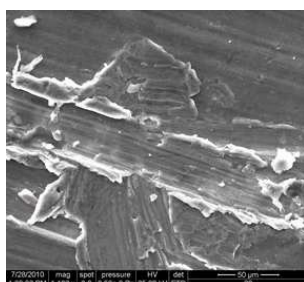


ME 2400x

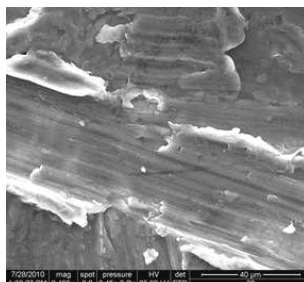


ME 5000x

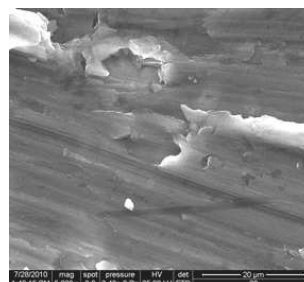
Ceapa albă



ME 1192x

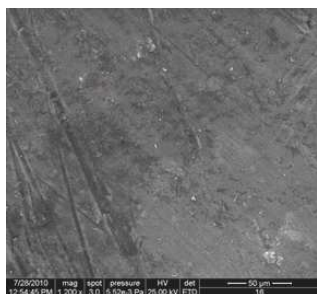


ME 2400x

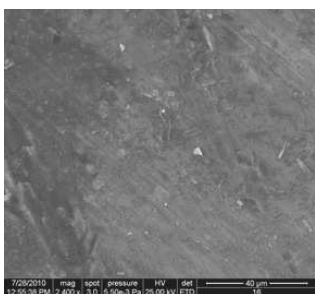


ME 5000x

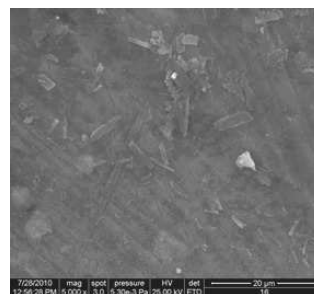
Iaurt



ME 1200x

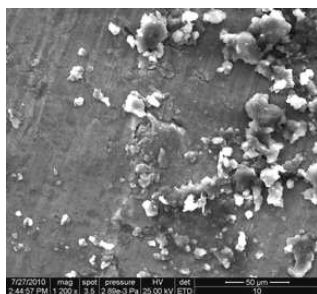


ME 2400x

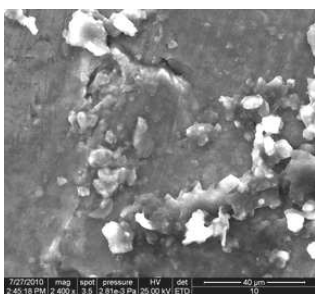


ME 5000x

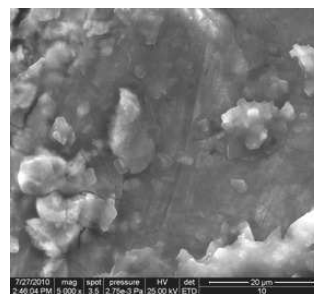
Lapte de vacă



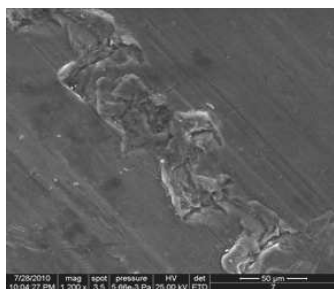
ME 1200x



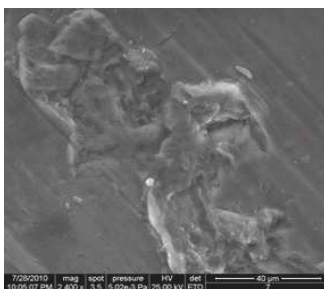
ME 2400x



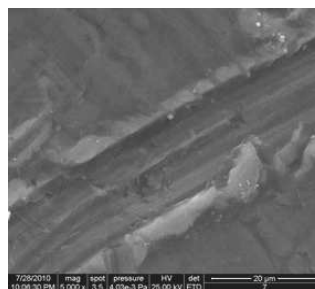
ME 5000x

**Carne vită**

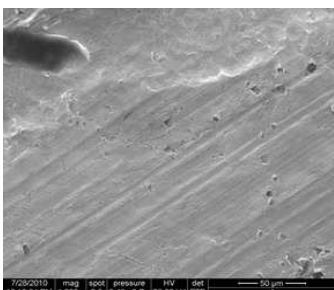
ME 1200x



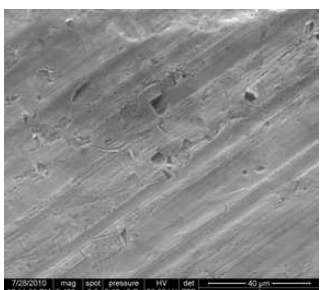
ME 2400x



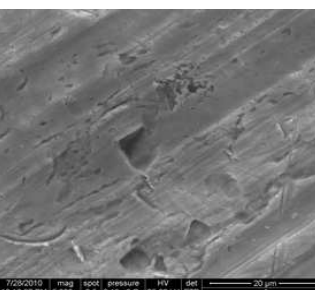
ME 5000x

**Alamă****Probă martor**

ME 1200x



ME 2400x



ME 5000x

**Lămâie**

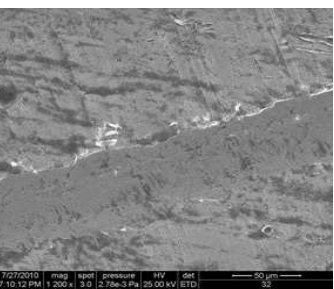
ME 1200x



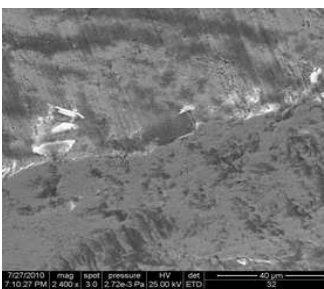
ME 2400x



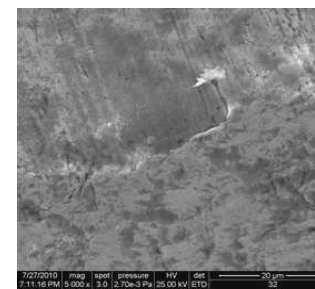
ME 5000x

**Tomate**

ME 1200x

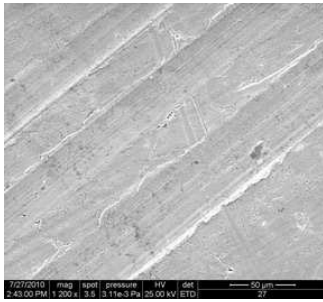


ME 2400x



ME 5000x

Cartofi albi



ME 1200x



ME 2400x



ME 5000x

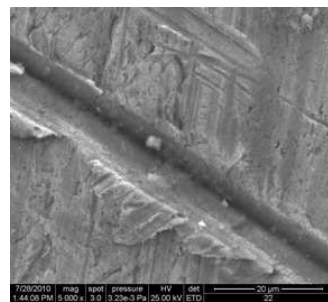
Ceapă albă



ME 1200x

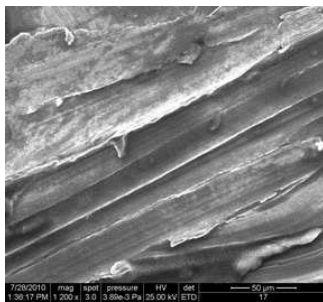


ME 2400x

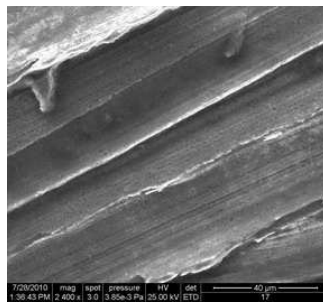


ME 5000x

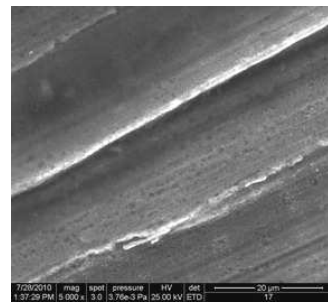
Iaurt



ME 1200x

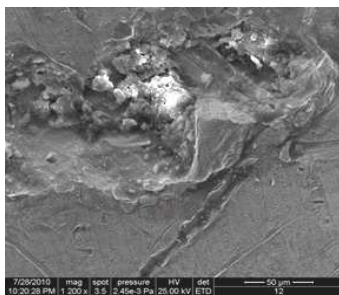


ME 2400x

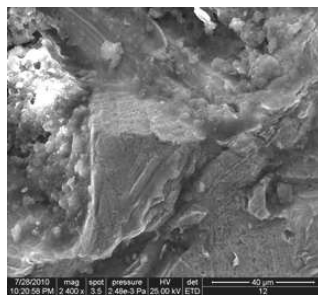


ME 5000x

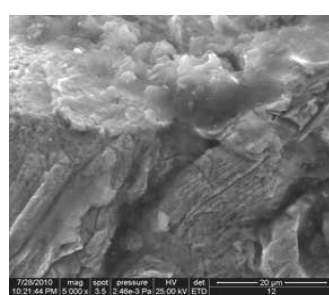
Lapte de vacă



ME 1200x

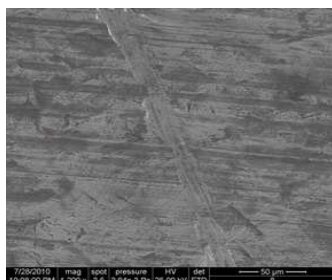


ME 2400x

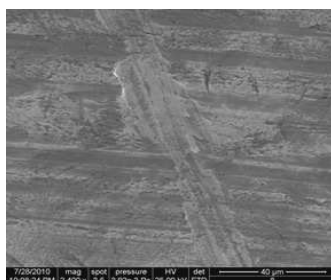


ME 5000x

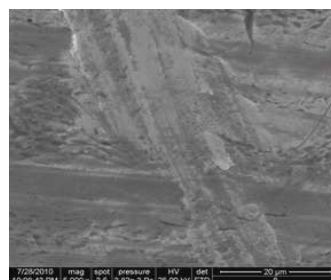
## Carne vită



ME 1200x



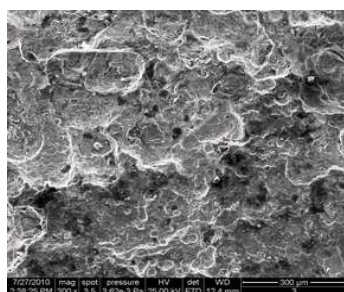
ME 2400x



ME 5000x

**Tablă neagră**

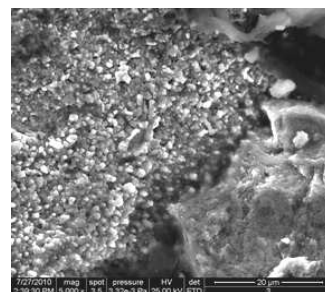
## Probă martor



ME 300x

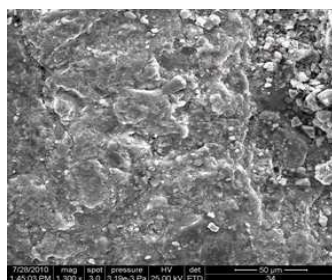


ME 1200x

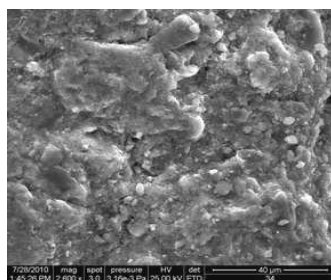


ME 5000x

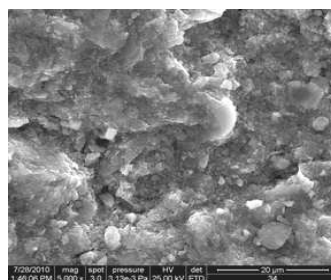
## Lămâie



ME 1300x

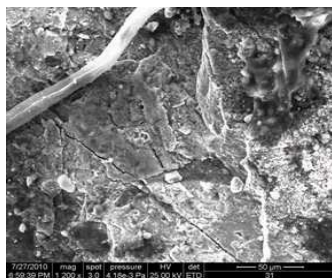


ME 2600x

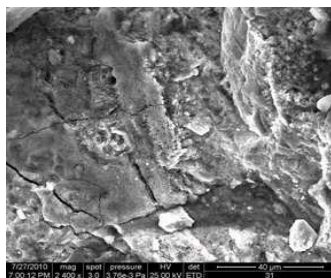


ME 5000x

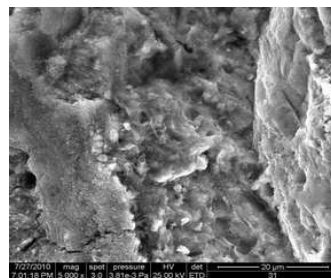
## Tomate



ME 1200x

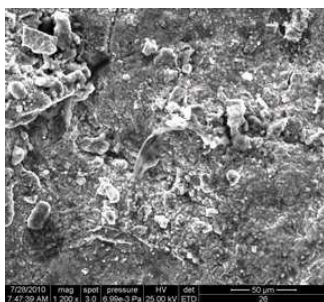


ME 2400x

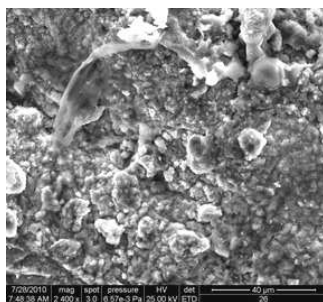


ME 5000x

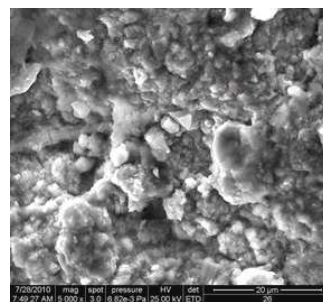
Cartofi



ME 1200x



ME 2400x

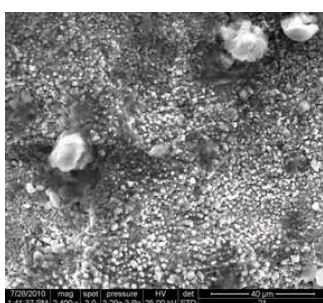


ME 5000x

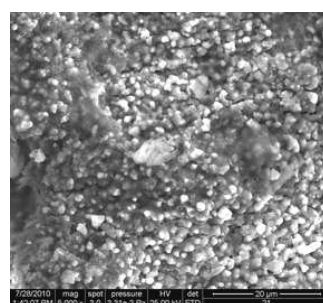
Ceapă



ME 1200x

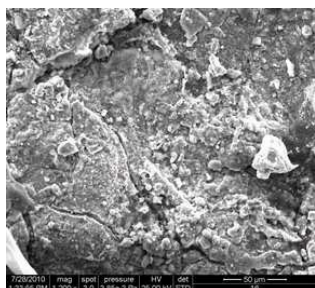


ME 2400x

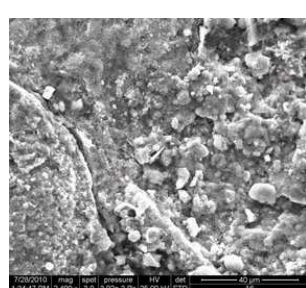


ME 5000x

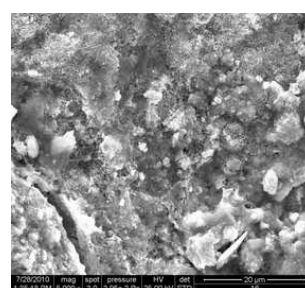
Iaurt



ME 1200x

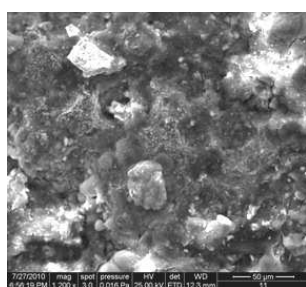


ME 2400x

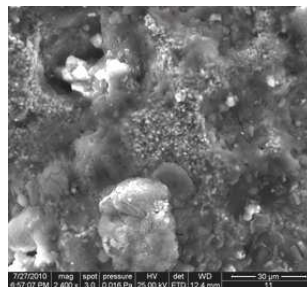


ME 5000x

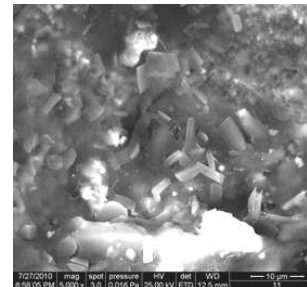
Lapte de vaca



ME 1200x



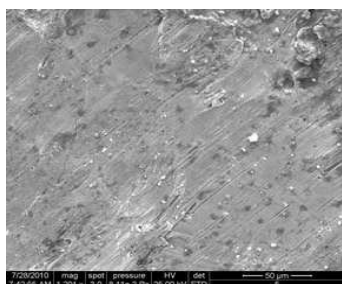
ME 2400x



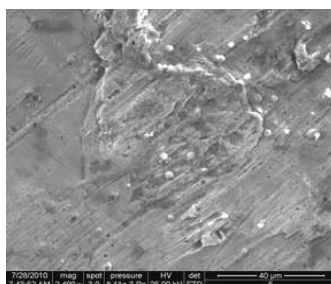
ME 5000x

**Tablă zincată**

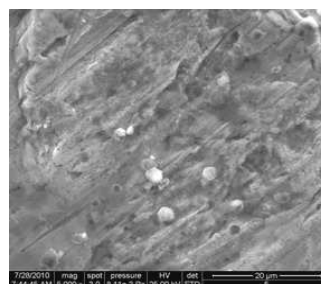
## Probă martor



ME 1201x

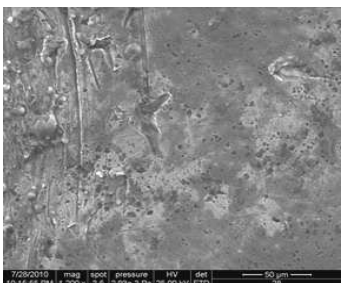


ME 2400x

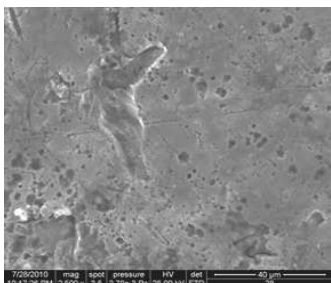


ME 5000x

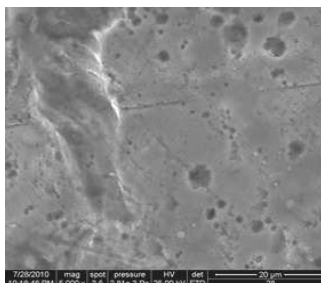
## Cartofi



ME 1200x

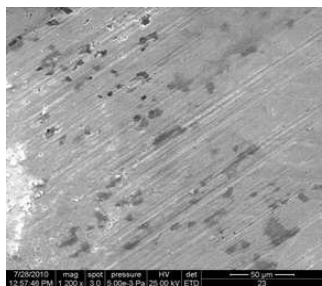


ME 2500x

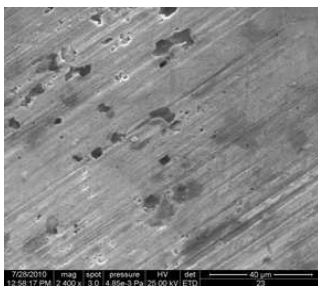


ME 5000x

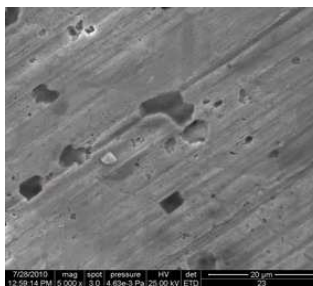
## Ceapă



ME 1200x



ME 2400x

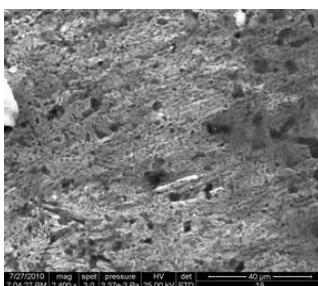


ME 5000x

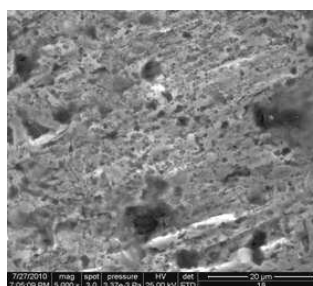
## Iaurt



ME 1200x

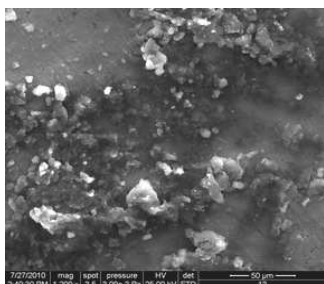


ME 2400x

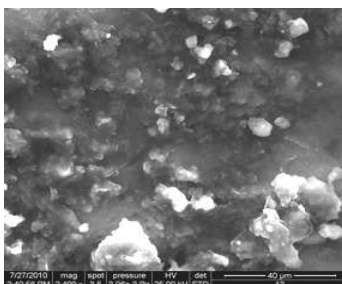


ME 5000x

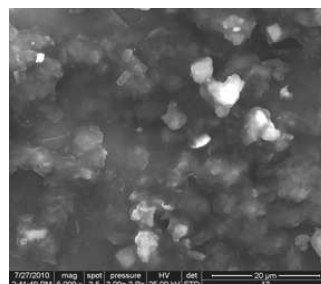
Lapte



ME 1200x



ME 2400x



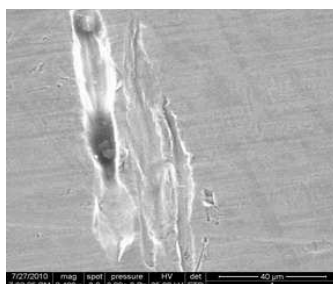
ME 5000x

**Oțel inoxidabil**

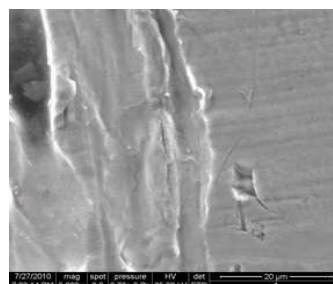
Probă martor



ME 1200x



ME 2400x

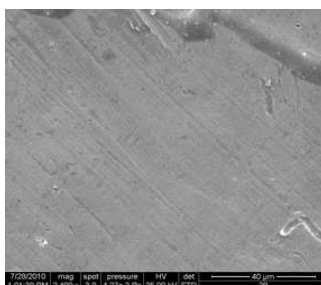


ME 5000x

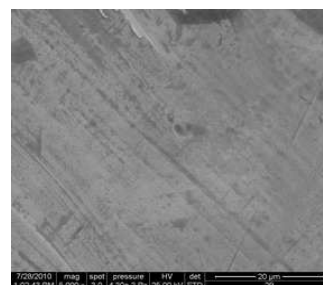
Tomate



ME 1200x

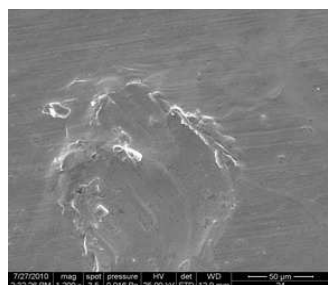


ME 2400x

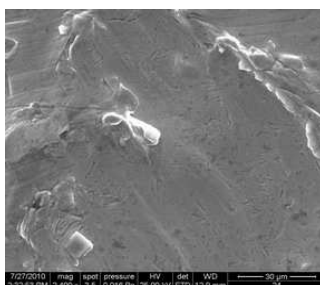


ME 5000x

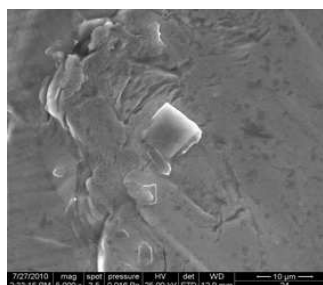
Cartofi



ME 1200x

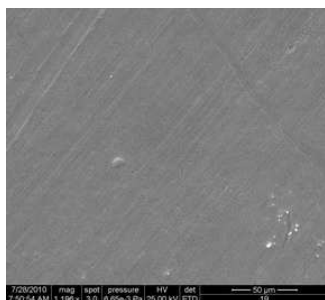


ME 2400x



ME 5000x

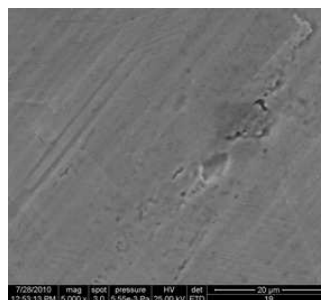
## Ceapă



ME 1196x

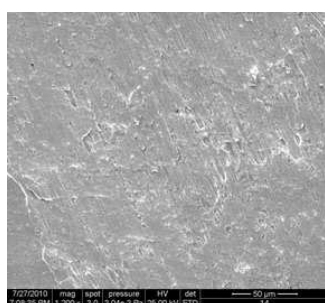


ME 2400x

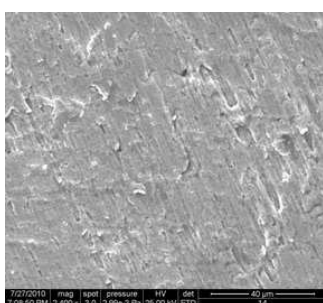


ME 5000x

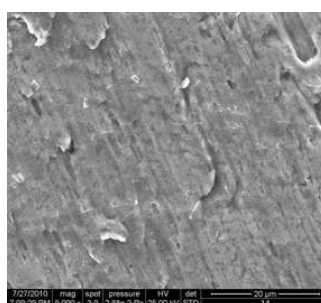
## Iaurt



ME 1200x

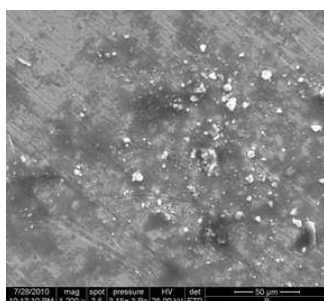


ME 2400x

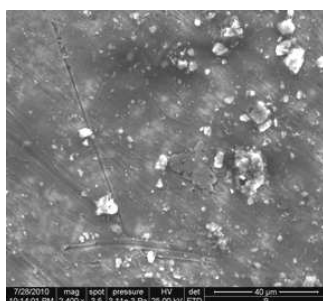


ME 5000x

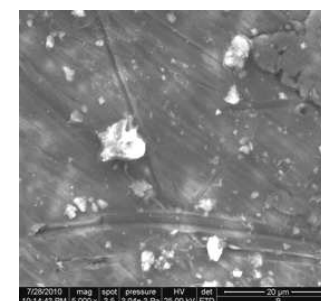
## Lapte



ME 1200x

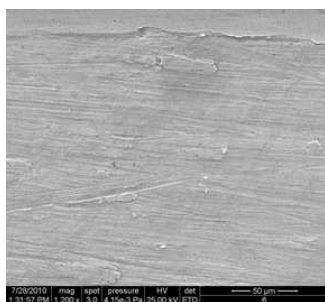


ME 2400x

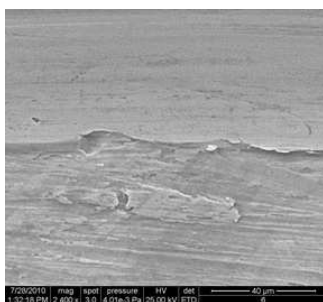


ME 5000x

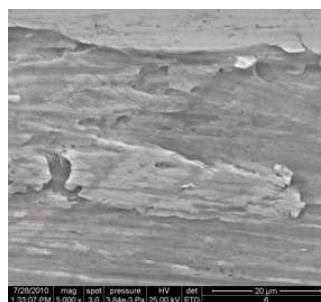
## Carne vită



ME 1200x



ME 2400x



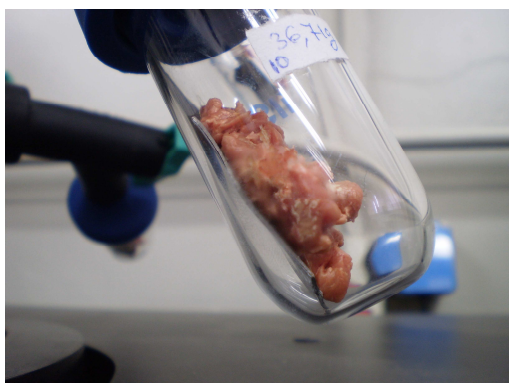
ME 5000x



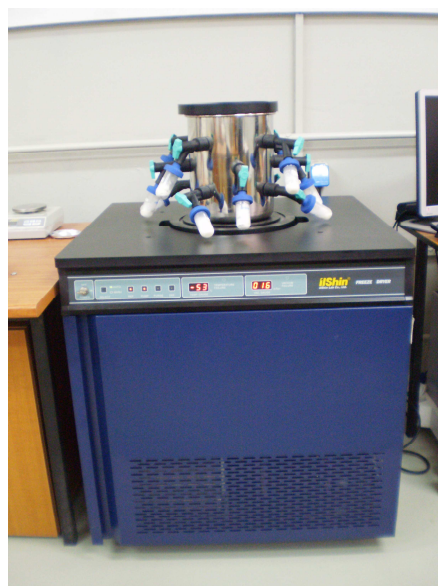
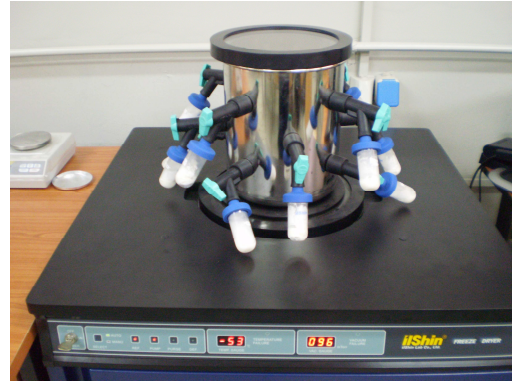
## **Anexa D**

### **IMAGINI DIN TIMPUL PROCESELOR DE LIOFILIZARE**

**Carne de vită**



### Iaurt



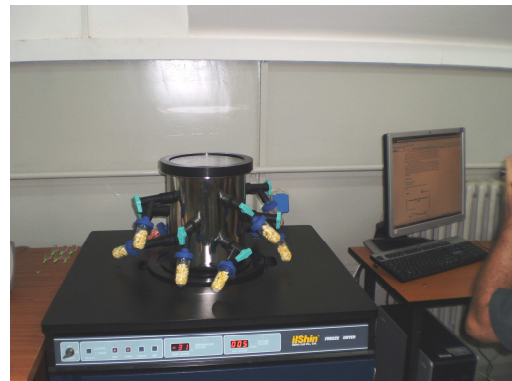
### Tomate



### Carne pui



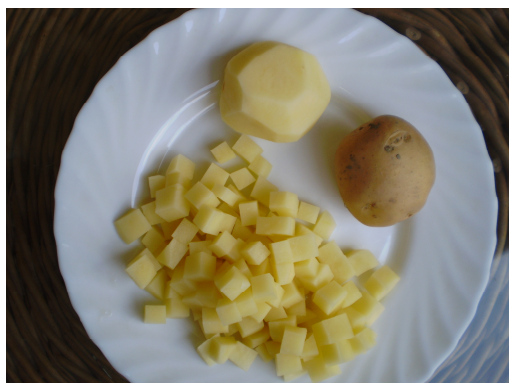
### Porumb



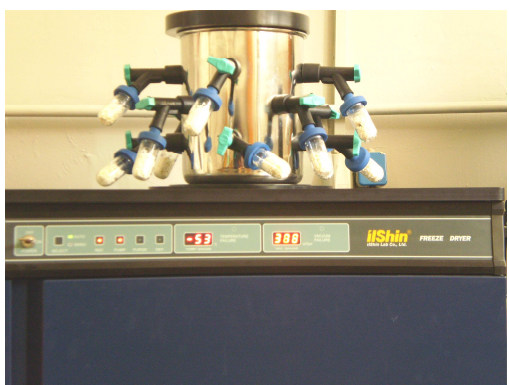
### Ceapă roșie



### Cartofi



### Brânză de vacă



### Vin roșu



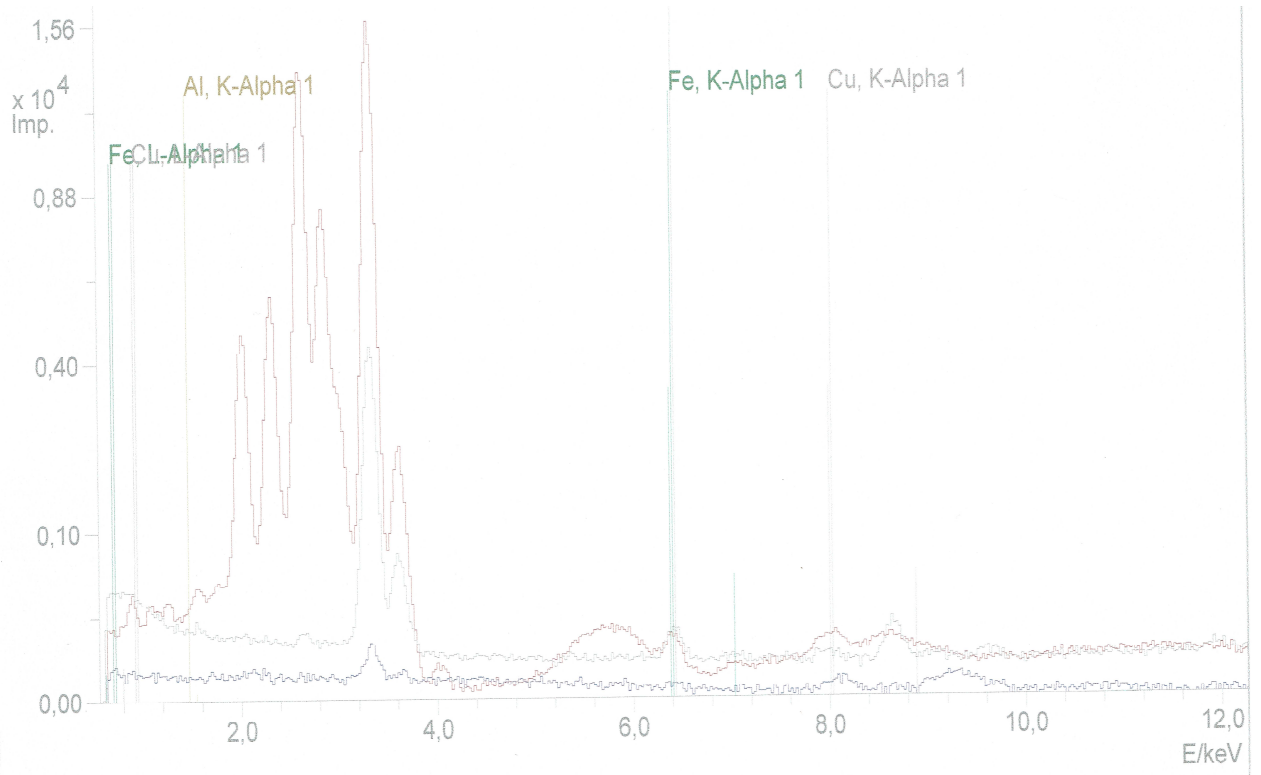
### Ciuperci



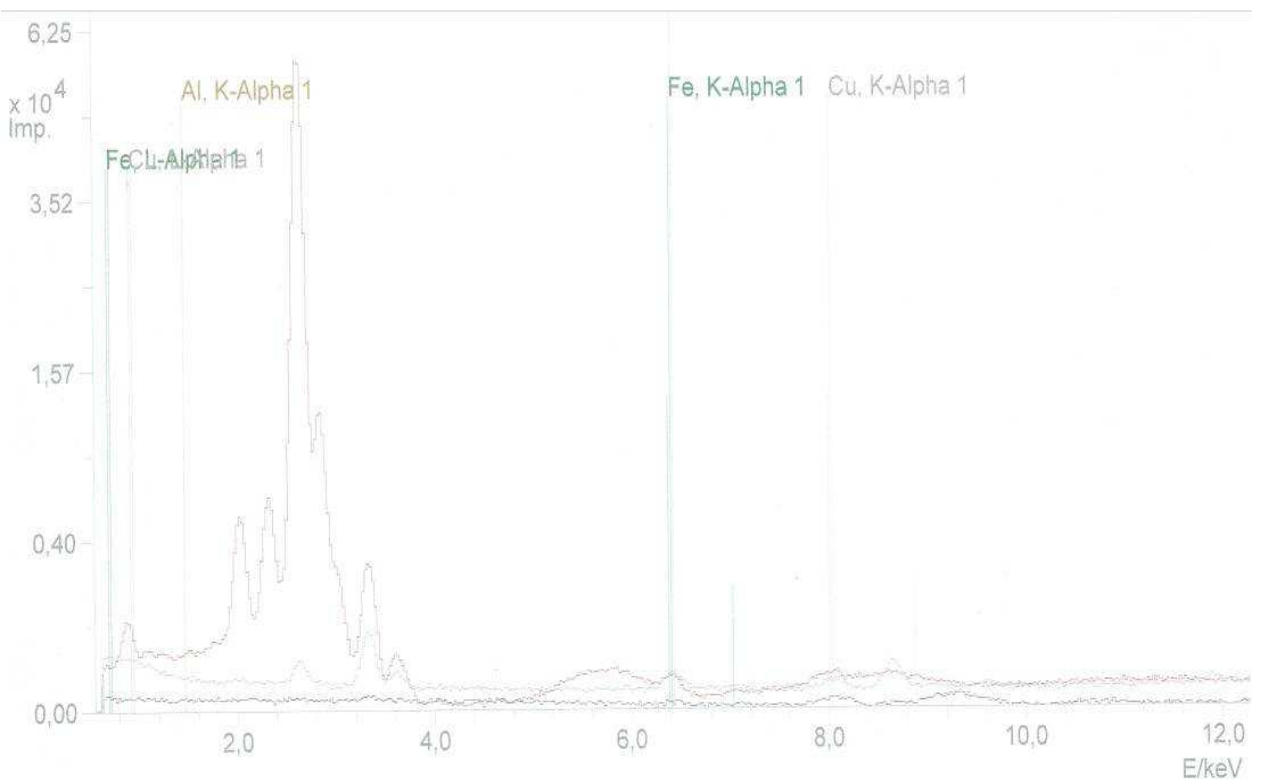
# Anexa E

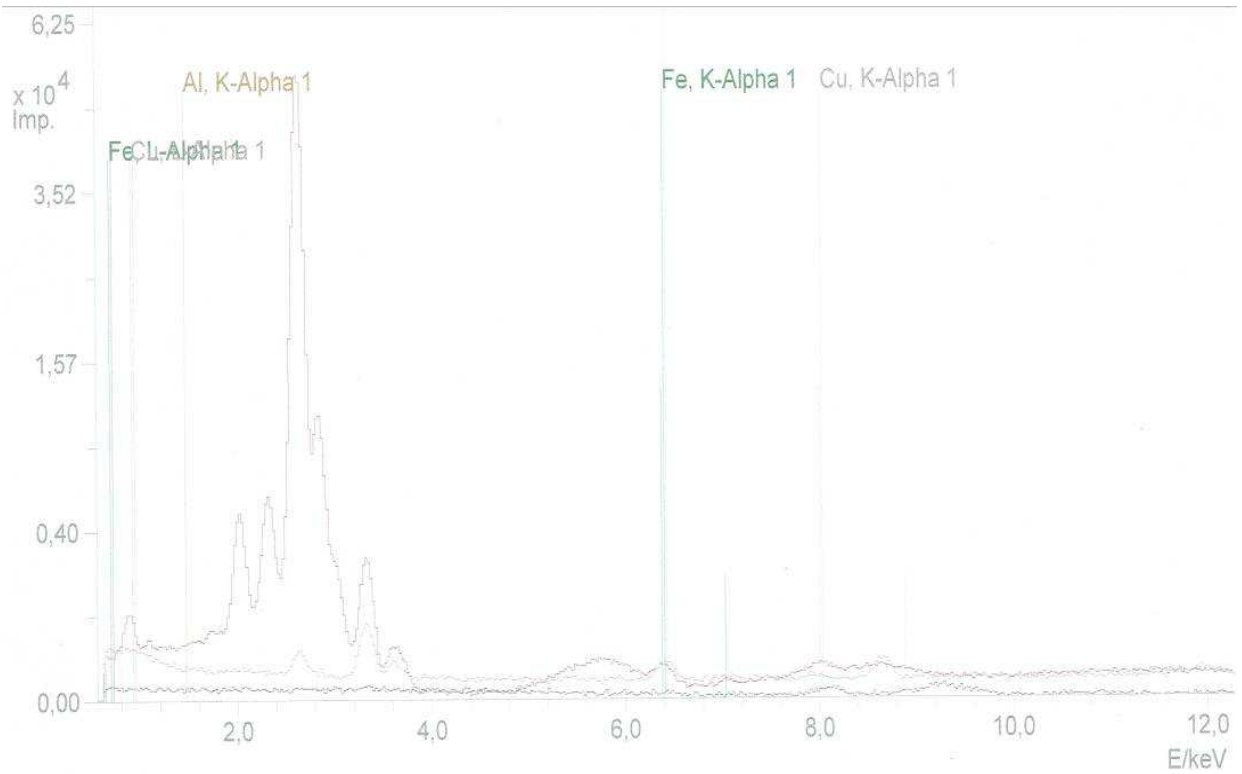
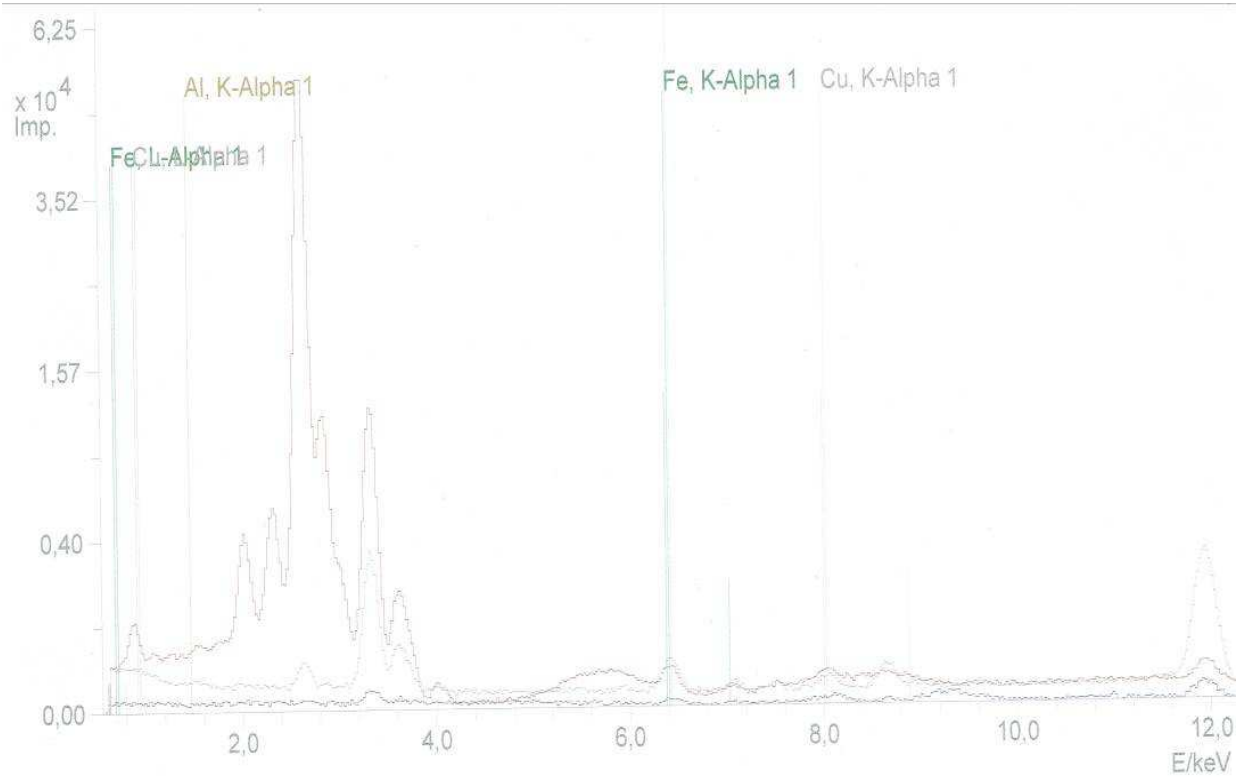
## DIAGRAME SPECTROMETRICE

### Cartof - Probă martor



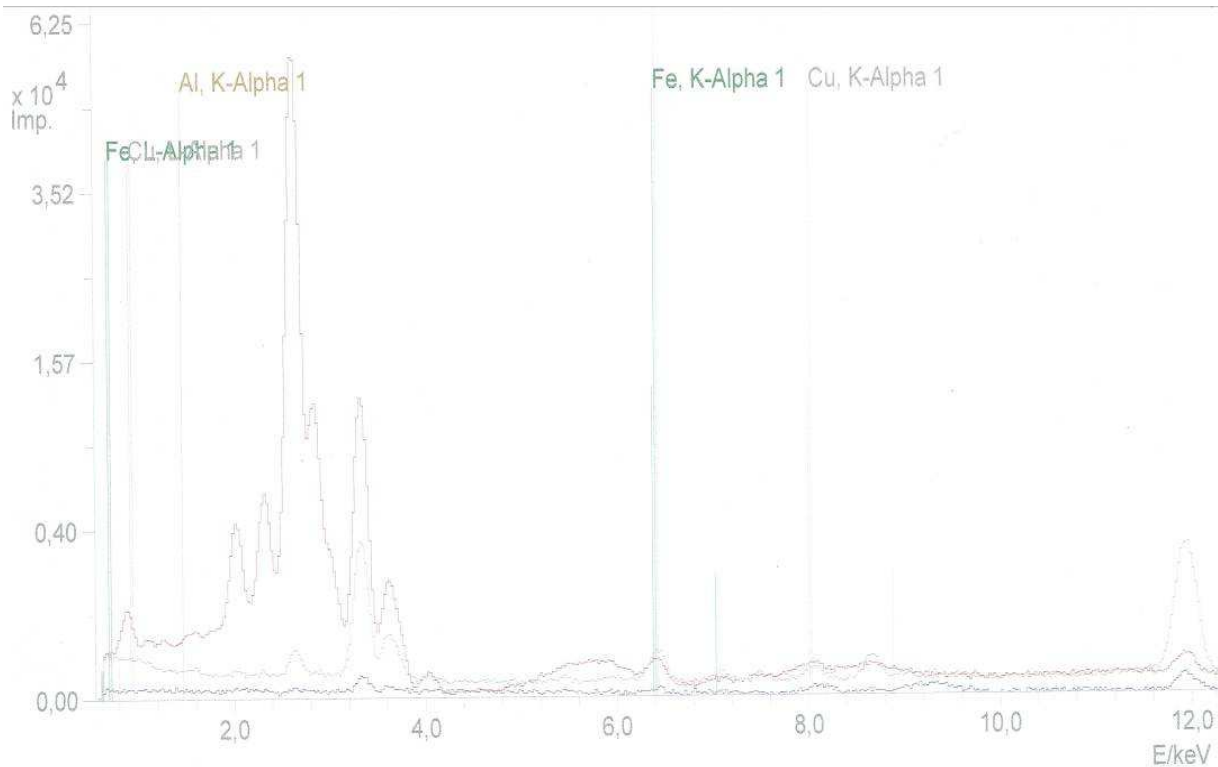
### Cartof - Cartof / Tal



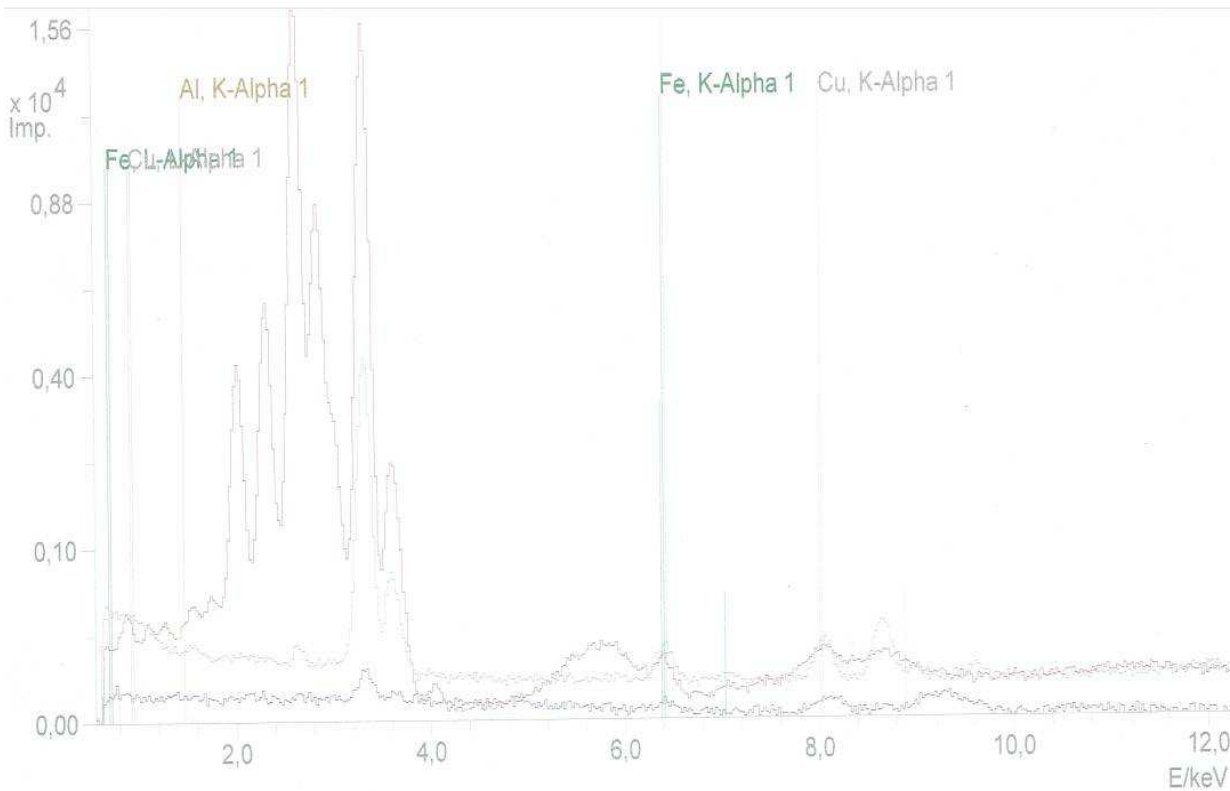
Cartof – Cartof / TixRosie / Tal

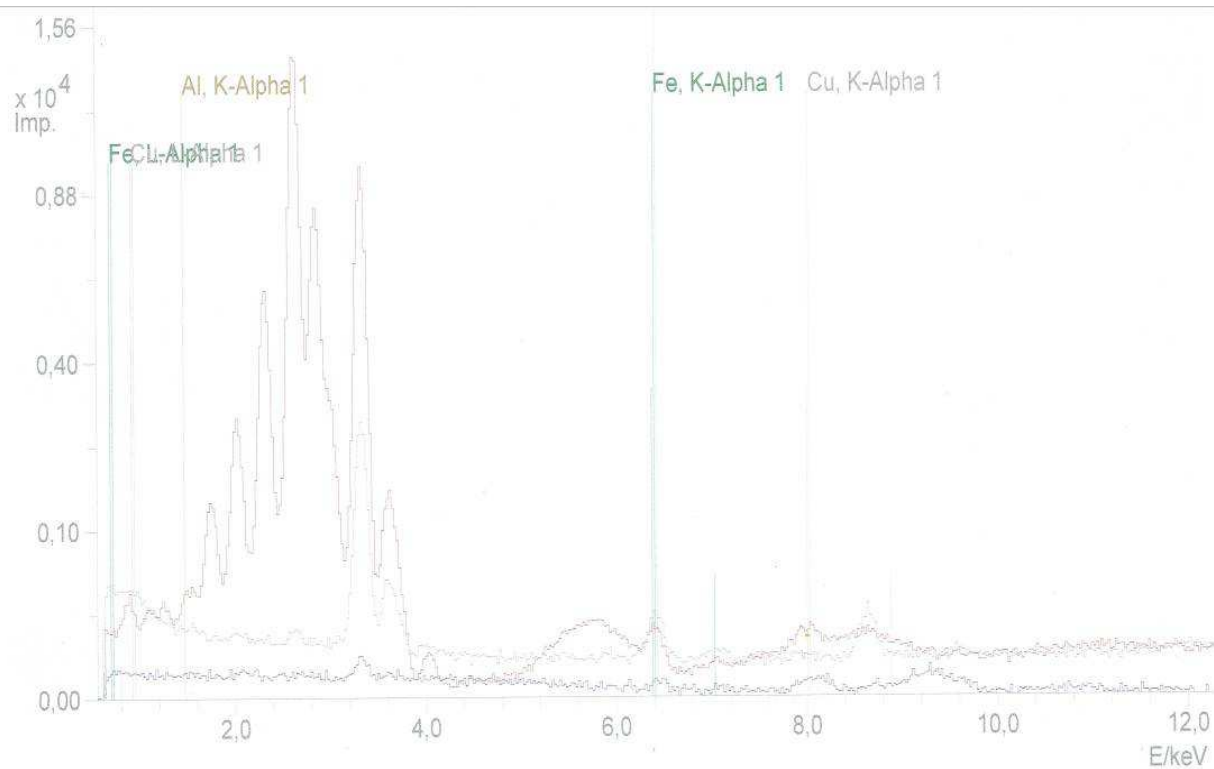
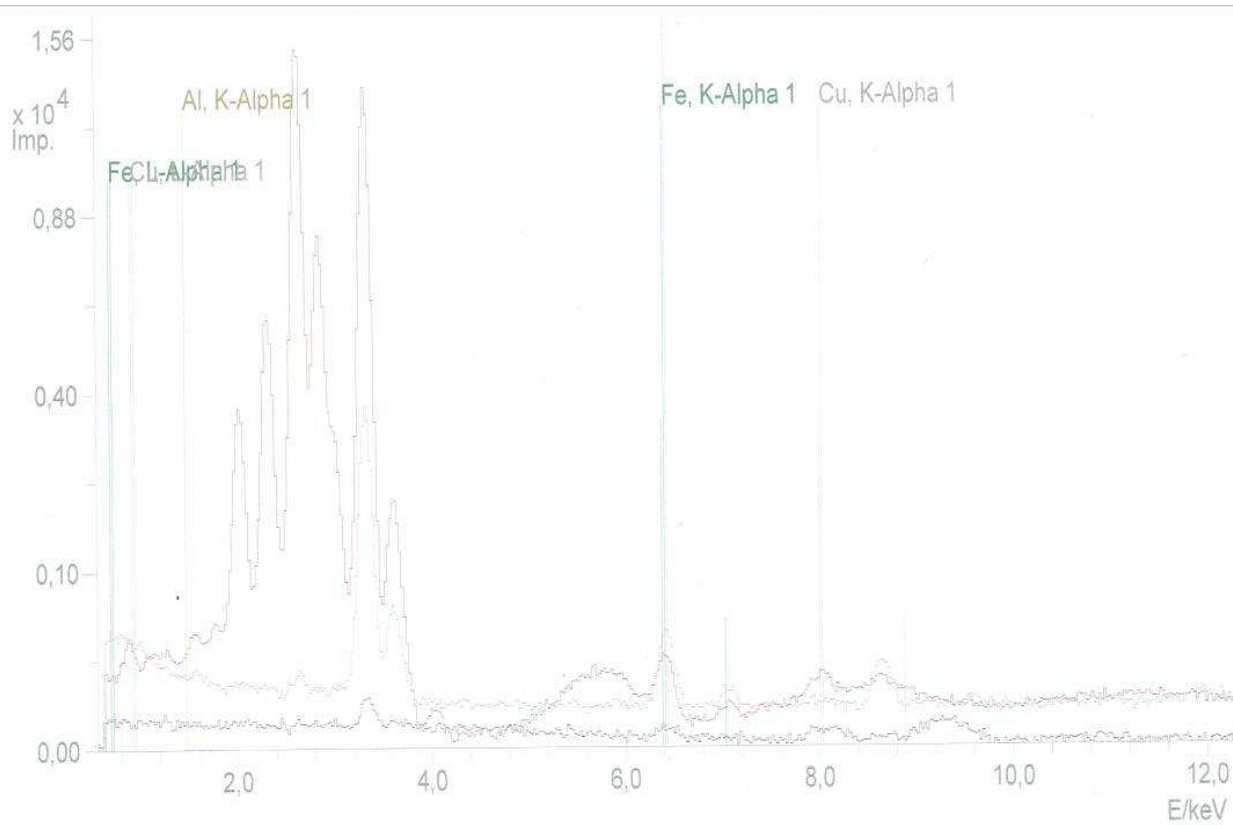


Rosie / Tol



Lămâie – Proba martor

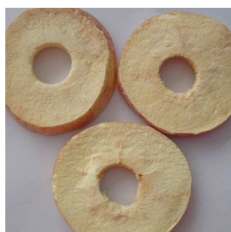


Lămâie / TalLămâie / Tzn

## **Anexa F**

### **CATALOG CU TIPURI DE ALIMENTE LIOFILIZATE**

#### **Fructe**



Mere



Pere



Piersici



Caise



Cireșe



Vișine



Struguri



Prune



afine



Căpșuni



Zmeură



Mure



Lămâie



Portocale



Grefruit



Mandarine



Kiwi



Mango



Ananas



Banane



Smochine

## Legume



Fasole uscată



Fasole verde



Mazăre



Morcovi



Cartofi



Tomate



Ciuperci



Ardei roșu



Usturoi



Ceapă albă



Ceapă roșie



Spanac



Brocoli



Conopidă



Vinete

**Cereale**



Porumb



Gris



Orz

**Carne**



Carne de vită



Carne de pui



Carne de porc



Carne de curcan



Șuncă



Carne de melc

**Fructe de mare**



Calamar



Crab



Creveți

**Lactate**



Lapte de vacă



Cașcaval



Iaurt

### Supe și ciorbe



Supă de legume cu teiței



Supă de pui



Ciorbă de tomate

### Diverse



Cafea



Vin



Înghețată

# **Anexa G**

## **CERTIFICATE ANALIZE DE LABORATOR**



**Agricultural and Molecular Research Institute**  
**College of Nyíregyháza**

Sóstói út 31/B, Nyíregyháza, 4400, Hungary

Telefon: 36-62-599400  
e-mail: [endre.mathe@nyf.hu](mailto:endre.mathe@nyf.hu)  
web page: [www.nyf.hu](http://www.nyf.hu)



---

To whom it may concern

Nyíregyháza, 2010-08-05.

---

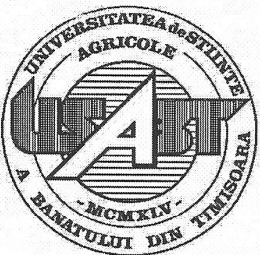
### **CERTIFICATE**

Hereby certify that the analytical results (see annex file) obtained from experimental research conducted in our laboratory on samples (food preserved by freeze drying method), prepared by **PhD student, Eng ANGHEL Gabriela-Victoria** (married MNERIE), **POLITEHNICA University of Timisoara, Mechanical Engineering Faculty**, in the doctoral program.

The results were validated by **Prof. Zoltan DINYA, D.Sc.**, from **Agricultural & Molecular Research Institute**, (College of Nyiregyhaza - Hungary).

**Prof. Endre Máthé Ph.D.**  
**AMRI director**

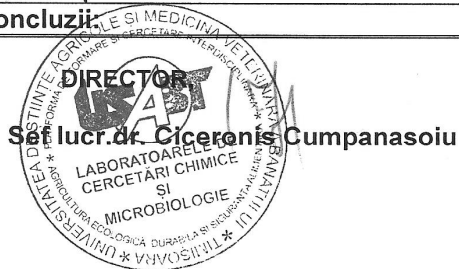


	<p>U.S.A.M.V.B. TIMIȘOARA  <b>Platforma de formare și cercetare interdisciplinară</b>  <b>„Agricultura ecologică, durabilă și siguranța alimentară”</b>          Laboratorul de control reziduuri          Timișoara, Calea Aradului nr. 119, tel. 0256 / 277459, 277460          fax 0256 / 277159</p>
---	---

## BULETIN DE ANALIZĂ<sup>1</sup>

Nr. 239C / 13.09.2010

<b>Numărul și natura probelor:</b>	
1. Ceapa proba 2	14. Lapte proba 1
2. Ceapa proba 3	15. Lapte proba 2
3. Ceapa proba 4	16. Lapte proba 3
4. Ceapa proba 5	17. Lapte proba 4
5. Ceapa proba 6	18. Lamaie proba 2
6. Iaurt proba 2	19. Lamaie proba 3
7. Iaurt proba 3	20. Lamaie proba 4
8. Iaurt proba 4	21. Cartofi proba 3
9. Iaurt proba 5	22. Cartofi proba 6
10. Iaurt proba 6	23. Rosii proba 4
11. Carne de vita proba 1	24. Rosii proba 5
12. Carne de vita proba 2	
13. Carne de vita proba 3	
<b>Recoltate de: Prof.dr. ing. Mnerie Dumitru</b>	<b>P.V. nr.: -</b>
<b>Trimise de: drd.ing. Mnerie Gabriela</b>	<b>Adresa nr.: DIP 205/01.09.2010</b>
<b>Beneficiar: Teza doctorat: Contributii la optimizarea sistemului de uscare prin congelare "comportamentul metal – aliment"</b>	<b>Adresa : -</b>
<b>Data primirii: 01.09.10</b>	<b>Examine: 01.09.10-09.09.10</b>
<b>Examene solicitate:</b> probele: 1, 7, 12, 15, 18 – Cu, probele: 2, 6, 11,14,21- Cr, probele: 3, 8, 13, 16, 19, 23 – Al, probele: 4, 10, 17, 20, 24 – Fe, probele: 5, 9, 22 - Zn	
<b>Informații referitoare la probă(e):</b> probele au ajuns la laborator liofilizate	
<b>Observații:</b>	
<b>Concluzii:</b>	



Coordonator laborator

Conf.dr.ing. Tulcan Camelia



<sup>1</sup>-Rezultatele analizelor se referă strict la proba (probele) analizată(e).  
 - Prezentul buletin de analiză este valabil numai în original (interzisă multiplicarea).  
 - Conține 1(una) filă (față și verso).



## LISTA LUCRĂRILOR PROPRII LA CARE FACE REFERIRE TEZA DE DOCTORAT

1. **Gabriela Anghel**, Levente Teleki, Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu - *Non-conventional mechanical aspect about lyophilization systems*, Revista de tehnologii neconvenționale, nr.1/2002; Ed. Augusta, Timișoara, ISSN-1454-3087, pg.117-118;
2. **Gabriela Anghel**, Ion Sporea, Dumitru Tucu, Dumitru Mnerie - *Unele considerații privind instalațiile de liofilizare folosite în industria alimentară*, Buletinul științific al Conferinței cu participare internațională, 8-9 mai, Seria C, Volumul XVII, Fascicola: Mecanică, Tribologie, Tehnologia construcțiilor de mașini, Baia Mare, 2003, ISSN: 1224-3264 ,pg. 1-4;
3. **Gabriela Anghel**, Dumitru Tucu, Dumitru Mnerie - *Elements of mechanical engineering for lyophilization techology*, 3<sup>rd</sup> International Conference, Research and development in mechanical industry "RaDMI 2003", 19-23 september, Herceg Novi, Serbia and Montenegro, 2003, pg. 1602-1605, (CD);
4. **Gabriela Anghel**, Ion Sporea, Letiția Virag - *Considerations about structural transforms of mettalics materials during foods lyophilisation*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'03", november, 20-22<sup>nd</sup>, Timișoara, 2003, ISBN: 973-638-066-1, pg. 79-82;
5. Augustin Pop, Tudor Fader, **Gabriela Anghel**, Dumitru Mnerie - *Experimental research regarding an automated installation for dehydrating fruits*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'03", november, 20-22<sup>nd</sup>, Timișoara, 2003, ISBN: 973-638-066-1, pg. 163-168;
6. **Gabriela Anghel**, Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu - *Opportunity of research by freeze drying the food*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'03", november, 20-22<sup>nd</sup>, Timișoara, 2003, ISBN: 973-638-066-1, pg. 173-178;
7. **Gabriela Anghel** - *Constructiv option for a laboratory lyophilizator*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'03", november, 20-22<sup>nd</sup>, Timișoara, 2003, ISBN: 973-638-066-1, pg. 183-188;
8. **Gabriela Anghel** - *The conception of an integrated system of lyophilization for food products*, 3<sup>rd</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'03", november, 20-22<sup>nd</sup>, Timișoara, 2003, ISBN: 973-638-066-1, pg. 297-302;
9. Traian Fleșer, **Gabriela Anghel** - *Evaluarea calității structurilor metalice în vizunea ISO 9001-2000*, Buletinul AGIR, ISSN 1224-7928, octombrie-decembrie, 2003;

10. **Gabriela Anghel**, Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu, Mihnea Oprea - *The lyophilization using in the studies of cereals*, 1<sup>st</sup> International and 18<sup>th</sup> Croatian congress of technologists for Post-Harvest technology „ZRNCO '04”, November 17-18, 2004, Stubicke Toplice, Croatia, pg. 12, 52;
11. Dumitru Tucu, Dumitru Mnerie, **Gabriela Anghel** - *Perspective ale sistemelor integrate de producție agroalimentară în economia europeană*, Buletinul AGIR, Impactul calității asupra integrării României în spațiul economic european, Industrie, agricultură, mediu, ISSN 1224-7928, anul IX, nr. 4, octombrie-decembrie, 2004, pg. 73-76;
12. Dumitru Tucu, Dumitru Mnerie, Vasile Rotărescu, **Gabriela Anghel** - *Sisteme integrate proprii fabricației agroalimentare – elemente structurale complexe ale procesului de transfer tehnologic*, Simpozionul Transfer tehnologic și afaceri inovative „INMATEH 2005-I”, București, aprilie 2005;
13. **Gabriela Anghel**, Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu - *Mechanical engineering aspects for food's lyophilization technology*, Annual session of scientific papers „ITM ORADEA-2005”, Annals of the Oradea University, Fascicle of management and technological engineering, CD/ROM edition, volume IV (XIV), Ed. Univ. din Oradea, ISSN 1583-0691, pg. 103;
14. **Gabriela Anghel** - *Importanța calității sistemelor tehnice de uscare prin congelare a alimentelor pentru calitatea produselor alimentare liofilizate*, Buletinul AGIR, anul X, nr.1-2, ianuarie-iunie 2005, Managementul calității, publicație trimestrială, ISSN 1224-7928, pg. 76-78;
15. **Gabriela Anghel** - *Utilaje specifice uscării prin congelare*, Sesiunea de comunicări științifice pentru tineret „TMTinIng2005, Timișoara, iunie 2005;
16. **Gabriela Anghel**, Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu, Ion Sporea - *The lyophilization integrated part in foods conservation engineering*, International conference on integrated engineering C2I 2005 Timisoara-Romania;
17. Dumitru Mnerie, Dumitru Tucu, **Gabriela Anghel**, Alin Mnerie - *Elements of quality management integrated in technical system design for food industry*, International conference on integrated engineering C2I 2005 Timisoara-Romania;
18. Mircea Olariu, Eugen Cicală, Ion Sporea, Ilie Sporea-Iacob, **Gabriela Anghel** - *Influence of alloying elements on mechanical properties of some aluminium alloys*, Scientific Conference – 10<sup>th</sup> edition – with international participation, November 4-5 2005, Târgu-Jiu, ISBN: 973-7637-25-9, ISBN: 973-7637-25-7, pg. 9-12;
19. **Gabriela Anghel** - *Some principles and application of freeze drying food*, 4<sup>th</sup> International Conference “Integrated systems for agri-food production” - SIPA'05”, november, 24-26<sup>th</sup>, Timișoara, 2005, ISBN: 973-638-225-7, pg. 3-8

20. **Gabriela Anghel**, Ion Sporea, Igor I. Artemov, Iosif Katona, Francisc Mandek - *The influence of the polarization of the anode and of the cathode of the corrosion pair upon the value of the contact current*, 4<sup>th</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'05", november, 24-26<sup>th</sup>, Timișoara, 2005, pg. 9-12;
21. Ion Sporea, **Gabriela Anghel**, Mihai Nagi, Ilare Bordeasu, Mariela Sporea - *The influence of alloys and mediums in which the metallic construction work upon the contact local corrosion*, 4<sup>th</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production" - SIPA'05", november, 24-26<sup>th</sup>, Timișoara, 2005, ISBN: 973-638-225-7, pg. 157-160;
22. Dumitru Mnerie, **Gabriela-Victoria Anghel**, Titus Slavici, Alin Mnerie - *International politics about occupational safety and health management*, 1<sup>rd</sup> International Conference Systems for Health and Work Security, Timisoara, octombrie 2006, ISBN:(13) 978-973-638-276-5, Ed. Orizonturi Universitare;
23. Dumitru Mnerie, **Gabriela-Victoria Anghel** - *About Hyerarchization of Technological Factors in The Lyophilization Process*, 2<sup>nd</sup> International and 19<sup>th</sup> Croatian Congress of Technologists for post Harvest Technology „ZRNKO 2006”, pg.49, pg.120;
24. **Gabriela V Anghel**, Dumitru Mnerie, Dumitru Ţucu, Titus Slavici, Alin Mnerie - *Organisation of the Influence Factors System for Foodstuffs Lyophilization*, Special Issue: Zrnko 2006, 2nd International and 19th Croatian Congress of Technologists for Post-harvest Technology, November 22 - 23, 2006, Tuheljske Toplice, Croatia, Agric. conspec. sci. 72(4), (2007), pg.361-365;
25. Dumitru Mnerie, **Gabriela Victoria Anghel**, Alin Vasile Mnerie, Constantin Chevereșan - *A Comparison of Factors that Influence the Lyophilization Process*, Special Issue: Zrnko 2006, 2nd International and 19th Croatian Congress of Technologists for Post-harvest Technology, November 22 - 23, 2006, Tuheljske Toplice, Croatia, Agric. conspec. sci. 72(4), (2007), pg. 367-370;
26. Dumitru Mnerie, Bohuslav Cermak, **Gabriela-Victoria Anghel**, Adela Loredana Mnerie - *Some aspects of traceability in the food production*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food production - durable development" - SIPA'07", november, 22-24<sup>th</sup>, Sibiu, 2007, ISBN: 978-973-638-348-9, pg. 29-34;
27. Ana Băcăuanu, **Gabriela-Victoria Anghel**, Dumitru Mnerie - *The influence of freezing stage on transport properties and drying process*, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological engineering, CD-ROM Edition, vol. V(XV), 2007, pg. 302;
28. Dumitru Ţucu, Dumitru Mnerie, **Gabriela-Victoria Anghel** - *Optimizarea costurilor calității în fabricația mecanică*, Buletinul AGIR, ISSN 1224-7928, 2007, pg.71-74;
29. **Gabriela-Victoria Anghel**, Dumitru Mnerie, Stjepan Sito, Dumitru Ţucu - *Some aspects about the prunes lyophilization*, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference "Integrated systems for agri-food

- production-durable development" - SIPA'07", november, 22-24<sup>th</sup>, Sibiu, 2007, ISBN: 978-973-638-348-9, pg. 39-42;
30. Dumitru Mnerie, **Gabriela-Victoria Anghel** - *Some application of lyophilization in agriculture*, Proceedings of the 36 International Symposium on Agricultural Engineering "Actual Tasks on Agricultural Engineering", Opatija, Croatia, 11-15 February 2008, ISSN 1333-2651, pg. 491-496;
  31. Dumitru Mnerie, Dumitru Țucu, Gabriela-Victoria Anghel, Titus Slavici - *Study about integration capacity of systems for agro-food production*, Proceedings of the 36 International Symposium on Agricultural Engineering "Actual Tasks on Agricultural Engineering", Opatija, Croatia, 11-15 February 2008, ISSN 1333-2651, pg. 617-622;
  32. Mnerie D., **Mnerie Gabriela Victoria** - *Tehnologii avansate destinate nutriției omului modern*, Simpozionul internațional, Educația nutrițională și provocările lumii contemporane, Ediția I, Timișoara, 2009, ISBN- 978 -973-7878-41-0;
  33. **Gabriela Victoria Mnerie**, Ion Sporea, Alin Vasile Băețan, Dumitru Mnerie - *Study on the temperature variation in liquid food during of the lyophilization process*, The 6<sup>th</sup> International Conference Integrated Systems for Agri-Food Production, SIPA 09, Proceedings SIPA09, Nyíregyháza, Hungary, 2009, pg. 93, ISBN 978-963-9909-40-3;
  34. **Gabriela Victoria Mnerie**, Dumitru Mnerie - *Theoretical considerations on mathematical modeling of the lyophilization technological process*, The 6<sup>th</sup> International Conference Integrated Systems for Agri-Food Production, SIPA 09, Proceedings SIPA09, Nyíregyháza, Hungary, 2009, pg. 253, ISBN 978-963-9909-40-3;
  35. Dumitru Mnerie, **Gabriela Victoria Mnerie** - *International marketing elements for development of cross border cooperation in agro-food domain*, The 6<sup>th</sup> International Conference Integrated Systems for Agri-Food Production, SIPA 09, Proceedings SIPA09, Nyíregyháza, Hungary, 2009, pg. 381, ISBN 978-963-9909-40-3;
  36. Dumitru Mnerie, Bohuslav Cermak, **Gabriela Victoria Mnerie** - *Integration capacity of systems for agro-food production components*, The 6<sup>th</sup> International Conference Integrated Systems for Agri-Food Production, SIPA 09, Proceedings SIPA09, Nyíregyháza, Hungary, 2009, pg. 385, ISBN 978-963-9909-40-3;
  37. Dumitru Mnerie, **Gabriela Victoria Mnerie** - *Lyophilization in agriculture*, Agro buletin AGIR, A, pg. 65, Secțiunea: Industrie alimentară, anul I, nr. 2/2009 – Editat de cercul de Inginerii Agricole Timiș, 2009, ISSN 2066-6471.