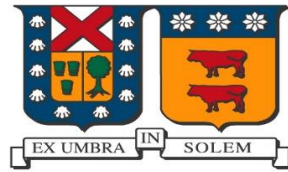


UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

Velocidad de avance del frente de sublimación en el proceso de liofilización de alimentos sólidos mediante un arreglo de fibra óptica tipo Fiber Bragg Grating

Memoria de titulación para optar al título de
Ingeniero Civil Químico

Autor: María del Rocío Vargas Gutiérrez

Profesor Guía: Sergio Almonacid Merino
Profesor Correferente: Marlene Pinto Fernández
Profesor Correferente: Cristian Ramírez Bustos

Agosto 2023

*Para mi querida abuela Ana,
Que sin ella esto no habría sido posible.*

Resumen

En la actualidad existen distintos procesos que permiten extender la vida útil de los alimentos. Una de las tecnologías más destacables que permite cumplir con este objetivo, es el secado por liofilización.

El secado por liofilización es un proceso de deshidratación el cual se basa en sublimar el hielo de un producto previamente congelado. Una de las desventajas de esta tecnología es el alto costo de inversión y operacional, es por ello, que se busca reducirlos, disminuyendo el tiempo de operación, el cual depende del secado primario ya que es la etapa de más duración.

Uno de los parámetros más relevantes en el transcurso del secado es la temperatura del producto, la cual a lo largo del tiempo de proceso va variando. Tradicionalmente, para medir esta variable se utilizan sensores de temperatura basados en termocuplas tipo T. Debido a sus desventajas, tales como, una instalación intrusiva y solo un punto de estudio, se propone usar una nueva tecnología, la fibra óptica tipo FBG (*FBG: Fiber Bragg Grating*).

Para lograr cumplir el objetivo de la investigación, que es determinar a través de las curvas de temperatura el avance del frente de sublimación en diferentes puntos de un alimento liofilizado, se conecta a una papa, dos sensores de fibra óptica tipo FBG y a otra, una termocupla. Los tubérculos utilizados, son previamente lavados, cortados, escaldados y congelados, antes de iniciar el secado por liofilización.

Cada sensor FBG, contiene múltiples sensores en un solo cable, logrando con esto medir la evolución de la temperatura en diferentes posiciones espaciales simultáneamente. Con estos datos, se pueden calcular los puntos de inflexión que indican el momento de la sublimación y la velocidad del frente de sublimación. Estos puntos de inflexión se confirman a través de los diferentes métodos propuestos: Linealización, minimización del error de la ecuación de Gompertz y variación de pendientes.

Se calculan los valores de la velocidad de sublimación y se establece que decrecen continuamente a medida que avanza el tiempo debido a que la capa seca que paulatinamente va aumentando e impide el paso de agua.

Se comprueba a través de las curvas de temperaturas registradas por la FBG, que cercano a las 50 [h] la capa que se encuentra a 4 [mm] del borde sublima, de igual forma a las 62 [h] lo hace la capa que se encuentra a 13 [mm].

Se logra determinar el tiempo del secado primario con la ayuda de las diferentes tecnologías propuestas. El tiempo establecido por la termocupla fue de 70 [h], mientras que para la fibra FBG, fue menor, con una diferencia de más de 5 horas para algunos casos. Finalmente, se puede concluir que la estimación del término del secado primario determinado con la termocupla fue menos preciso que la fibra FBG.

ABSTRACT

At present, there are different processes that allow extending the shelf life of foods. One of the most outstanding technologies that allows this objective to be achieved is freeze-drying.

Freeze-drying is a dehydration process based on sublimating the ice of a previously frozen product. One of the disadvantages of this technology is the high investment and operational cost, which is why the aim is to reduce them by reducing the operating time, which depends on primary drying, since it is the longest stage.

One of the most relevant parameters in the drying process is the product temperature, which varies throughout the process time. Traditionally, temperature sensors based on T-type thermocouples are used to measure this variable. Due to its disadvantages, such as an intrusive installation and only one point of study, it is proposed to use a new technology, the fiber optic type FBG (*FBG: Fiber Bragg Grating*).

To achieve the objective of the research, which is to determine through temperature curves the progress of the sublimation front at different points of a freeze-dried food, two FBG fiber optic sensors are connected to one potato and to another, a thermocouple. The tubers used are previously washed, cut, blanched and frozen before starting the freeze-drying process.

Each FBG sensor contains multiple sensors in a single cable, thus measuring the temperature evolution at different spatial positions simultaneously.

With these data, inflection points indicating the time of sublimation and the velocity of the sublimation front can be calculated. These inflection points are confirmed through the different methods proposed: Linearization, minimization of the error of the Gompertz equation and slope variation.

The values of the sublimation velocity are calculated and it is established that they decrease continuously as time progresses due to the dry layer that gradually increases and prevents the passage of water.

It is verified through the temperature curves registered by the FBG, that close to 50 [h] the layer at 4 [mm] from the edge sublimates, as well as at 62 [h] the layer at 13 [mm].

The primary drying time can be determined with the help of the different technologies proposed. The time established by the thermocouple was 70 [h], while for the FBG fiber, it was less, with a difference of more than 5 hours for some cases. Finally, it can be concluded that the estimation of the primary drying term determined with the thermocouple was less accurate than the FBG fiber.

Índice General

1. Capítulo I:	10
3.1.1 Introducción	10
3.1.2 Objetivo principal	12
3.1.3 Objetivos específicos	12
2. Capítulo II: Antecedentes	13
2.1 Liofilización	13
2.1.1 Descripción del Proceso	13
2.1.2 Etapas del Proceso	14
2.1.3 Ventajas y desventajas del proceso de liofilización	18
2.1.4 Diferencias entre el secado convencional y liofilización	19
2.1.5 Parámetros a considerar del proceso de liofilización	20
4. Capítulo III: Materiales y Métodos	22
4.1 Materiales	22
4.1.1 Materia prima	22
4.1.2 Equipos:	23
4.2 Metodología	29
4.2.1 Preparación de materia prima	30
4.2.2 Liofilización	30
4.2.3 Calibración de la Fibra FBG	30
4.2.4 Determinación de los tiempos del proceso	33
4.2.5 Diferencia entre los dos sensores de temperatura	33
4.2.6 Medición de Humedad	33
4.2.7 Método de cálculo para el punto de inflexión	34
4.2.8 Método de cálculo para el promedio y su desviación estándar	35
4.2.9 Método de cálculo para la velocidad de sublimación	35
5. Capítulo IV: Resultados y Discusión	36
5.1 Resultados del liofilizador con termocupla	36
5.2 Resultados Fibra Óptica tipo FBG	40

5.3	Resultados de Humedad	53
5.4	Resultados de la Curva de Congelación.....	53
6	Capítulo V: Conclusión	55
7	Referencias	56
8	Anexos.....	58

Índice de Figuras

Figura 1: FBG: Fiber Bragg Grating	11
Figura 2: Transferencia de calor y masa en el secado por congelación (Ramírez, 2016).....	13
Figura 3: Sistema representativo de un alimento durante la liofilización con tiempo inicial t_1 y final t_2 . Donde q_c es calor por conducción y q_r por radiación (Ratti, 2010).....	14
Figura 4: Evolución del proceso de liofilización.....	15
Figura 5: Visión esquemática de los procesos de congelación del agua pura y de un alimento a dos velocidades (Orrego, 2008)	16
Figura 6: Velocidades de las etapas del proceso de liofilización (Orrego, 2008).....	17
Figura 7: Diagrama del agua pura (Maleno, FJ. ; Martínez-Navarrete, N. ; Martínez, J., 2019)	18
Figura 8: Diagrama de fases incluyendo la transición vítrea (Orrego, 2008).....	20
Figura 9: Papa variedad Karu-INIA.....	23
Figura 10: Equipo de Liofilización Alpha 2-4 LSCplus.....	24
Figura 11: Comparación emplazamiento de sensores de temperatura.....	25
Figura 12: Sensores FBG.....	26
Figura 13: Acercamiento a sensor FBG.....	26
Figura 14: Sistema liofilización más fibra óptica.....	27
Figura 15: Reflexiones espectrales registradas por software ENLIGHT	28
Figura 16: Metodología General	29
Figura 17: Fibra FBG instalada en el equipo de liofilización.....	32
Figura 18: Representación gráfica de un producto con la fibra óptica tipo FBG en el tiempo (San Martín, 2022)	32
Figura 19: Termocupla.....	36
Figura 20: Gráfica de liofilización del proceso de 20 horas.....	37
Figura 21: Gráfica de liofilización del proceso de 50 horas.....	38
Figura 22: Gráfica de liofilización del proceso de 70 horas.....	39
Figura 23: Termocupla.....	40
Figura 24: Imagen descriptiva de la papa con FBG.....	41
Figura 25: Proceso de 20 [h]: Fibra Óptica D.	42
Figura 26: Proceso de 20 [h]: Fibra Óptica B.....	42
Figura 27: Variación de pendientes para el proceso de 20 [h].....	43
Figura 28: Fotografía del proceso de liofilización de 20 [h] con Fibra Óptica tipo FBG.....	43
Figura 29: Proceso de 50 [h]: Fibra Óptica D.	44
Figura 30: Proceso de 50 [h]: Fibra Óptica B.....	45
Figura 31: Ilustración Papa liofilizada a las 50 [h] con sensores ópticos tipo FBG D.....	45
Figura 32: Comparación métodos proceso de 50 [h].....	46
Figura 33: comparación métodos de trabajo.	47

Figura 34: Fotografía del proceso de liofilización con y sin Fibra Óptica tipo FBG.....	48
Figura 35: Proceso de 70 [h]: Fibra Óptica D.	49
Figura 36: Proceso de 70 [h]: Fibra Óptica B.....	50
Figura 37: Papa liofilizada a las 70 [h] con sensores ópticos.....	50
Figura 38: Comparación métodos proceso de 70 [h].	51
Figura 39: Fotografía proceso de liofilización de 70 [h].	52
Figura 40: Curva de Congelación.....	54

Índice de Tablas

Tabla 1: Tabla comparativa del proceso de congelación lento y rápido.....	16
Tabla 2: Diferencias entre secado convencional y liofilización.....	19
Tabla 3: Información nutricional de la papa.....	22
Tabla 4: Velocidad del frente de sublimación a las 20 horas	44
Tabla 5: Puntos de inflexión en experimento de 50 [h]	47
Tabla 6: Comparación de Intervalos superiores e inferiores en experimento de 50 [h]	48
Tabla 7: Velocidad del frente de sublimación a las 50 [h].....	48
Tabla 8: Puntos de inflexión en experimento de 70 [h]	52
Tabla 9: Comparación de Intervalos superiores e inferiores en experimento de 70 [h]	52
Tabla 11: Valores de desviación estándar en experimento de 50 [h].....	58
Tabla 11: Valores de desviación estándar en experimento de 70 [h].....	58
Tabla 12: Humedad proceso 20 [h].....	58
Tabla 13: Humedad proceso 50 [h].....	58
Tabla 14: Humedad Proceso 70 [h].....	59

1. Capítulo I:

3.1.1 Introducción

En la actualidad existen distintos procesos que permiten extender la vida útil de los alimentos y de esta manera, preservar y aprovechar al máximo las materias primas, para ello, se deshidrata el producto a través de procesos de secado. Existen variadas tecnologías de secado tales como el secado por bandeja, que al trabajar a altas temperaturas, generan tensiones en los alimentos, causando daño estructural y encogimiento. (Ramírez, 2016). Para evitar aquello, se han desarrollado nuevas tecnologías, dentro éstas, se destaca el secado por liofilización.

El secado por liofilización es un proceso de deshidratación el cual se basa en sublimar el hielo de un producto previamente congelado. El agua del producto pasa, por lo tanto, directamente de estado sólido a vapor sin pasar por el estado líquido, para lo cual se debe trabajar a presión subatmosférica.

Existen tres etapas en el proceso de liofilización, la congelación, el secado primario y el secado secundario, pero solo se trabaja con las dos primeras. Inicialmente, está la congelación, que es donde el producto se solidifica a bajas temperaturas. Y luego se encuentra el secado primario, es en esta etapa donde ocurre la sublimación y se remueve entre 70% - 90% del agua del producto.

Una de las desventajas de esta tecnología es la alta inversión que se requiere para los equipos y el alto costo operacional, es por ello, que se busca reducirlos, disminuyendo el tiempo de operación, el cual depende del secado primario ya que es la etapa de más duración (Fuente.E; Carrillo.M; Gijon.I, 2018).

Al momento de secar un producto hay determinados factores que son difíciles de determinar, uno de ellos es el tiempo que se requiere para alcanzar la sublimación en diferentes puntos de la materia prima y cómo esta se ve afectada por la capa seca que paulatinamente se va engruesando a la vez que el proceso de secado se va efectuando. A medida que comienza el calentamiento, el hielo comienza a sublimar desde la superficie exterior del alimento, provocando un plano de sublimación que penetra al interior y va generando una división entre la capa de hielo y la capa seca que avanza gradualmente generando un frente de sublimación.

La transferencia de masa ocurre por la migración de vapores a través de la capa seca de la muestra bajo la acción de una diferencia de presión. Es por ello que el espesor es importante, ya que mientras éste es más grueso, hay mayor resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra y más se demora en secar el producto.

Uno de los parámetros más relevantes en el trascurso del secado es la temperatura del producto, la cual a lo largo del tiempo de proceso va variando y de esta forma genera una curva que muestra un punto de inflexión, que determina el tiempo en que ocurre la sublimación. Es por ello

que el monitoreo de esta variable es de suma importancia, porque es con ella que se logra inferir en qué momento ocurre este fenómeno y con esto también el término del secado primario.

Tradicionalmente, para medir esta variable se utilizan sensores de temperatura basados en termocuplas tipo T. Pese a que estos sistemas son capaces de percibir correctamente la temperatura, suelen tener una variedad de desventajas bastantes considerables, tales como una instalación altamente intrusiva que genera cambios en los tiempos de secado. Además, solo permiten tomar mediciones en un solo punto del producto estudiado impidiendo analizar correctamente el avance del frente de sublimación a lo largo de la capa seca. Es por ello, se propone usar una nueva tecnología, la fibra óptica tipo FBG (*FBG: Fiber Bragg Grating*).

La fibra óptica tipo FBG, es un sensor que puede contener múltiples sensores en un solo cable de fibra óptica, logrando con esto medir la evolución de la temperatura en diferentes posiciones espaciales (cada 3 [mm]) de forma sencilla. Es un instrumento utilizado y reconocida en la industria de telecomunicaciones por su capacidad de transmisión, robustez y fiabilidad. Dentro de esta tecnología, se encuentra el sensor óptico, como lo es la fibra FBG.

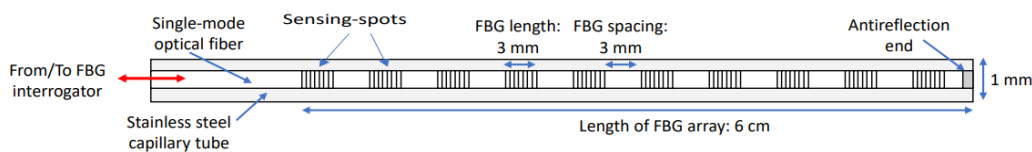


Figura 1: FBG: Fiber Bragg Grating

Con esta tecnología es posible registrar la variación de temperatura en el tiempo de secado primario en distintos puntos del producto liofilizado, de esta forma, se pueden visualizar los puntos de inflexión y la velocidad del frente de sublimación.

Estos puntos de inflexión se confirman a través de los diferentes métodos propuestos: Linealización, minimización del error de la ecuación de Gompertz y variación de pendientes. Se consideran estos métodos ya que se adecuan a las curvas registradas por los equipos.

Por lo expuesto anteriormente, esta investigación busca implementar el uso de la fibra óptica tipo FBG, para el monitoreo y registro de temperatura en distintos puntos de un alimento dentro de un proceso de liofilización, con el fin de determinar la velocidad del frente de sublimación.

Para analizar el impacto de este fenómeno capa a capa dentro de la papa liofilizada, la investigación busca cumplir con los siguientes objetivos:

3.1.2 Objetivo principal

Determinar a través de las curvas de temperatura determinadas por la fibra óptica tipo FBG (*Fiber Bragg Grating*) el avance del frente de sublimación en diferentes puntos de un alimento liofilizado.

3.1.3 Objetivos específicos

- Determinar el tiempo del secado primario con la ayuda de las diferentes tecnologías propuestas, es decir la fibra óptica tipo FBG y la termocupla.
- Determinar el tiempo del secado primario utilizando termocupla.
- Registrar las curvas de temperatura en diferentes puntos del alimento y con ellas los puntos de inflexión.
- Determinar el porcentaje de humedad para diferentes tiempos.
- Comparar proceso de liofilización para una papa liofilizada con termocupla y otra con fibra óptica y de esta manera realiza un contraste entre las diferentes tecnologías.
- Determinar la velocidad del frente de sublimación.

2. Capítulo II: Antecedentes

2.1 Liofilización

2.1.1 Descripción del Proceso

La liofilización es un proceso de secado que se basa en sublimar el hielo de un producto previamente congelado. El agua del producto pasa, por tanto, directamente de estado sólido a vapor sin pasar por el estado líquido, para lo cual se debe trabajar a presión subatmosférica. (Ramírez, 2016)

Es utilizado en la industria de los alimentos, cosmética, farmacéutica y biotecnológica, con el fin de estabilizar y conservar los productos. De esta forma se logra reducir las pérdidas de compuestos lábiles y aquellos responsables del sabor y aroma, dando lugar a productos de más alta calidad que con cualquier otro método de secado convencional. (Geankoplis, 1998)

A medida que comienza el calentamiento, el hielo comienza a sublimar desde la superficie exterior del alimento, provocando un plano de sublimación que penetra al interior y va generando una división entre la capa de hielo y la capa seca que avanza gradualmente. Ésta capa seca se caracteriza por ser un material poroso (Ramírez, 2016). El proceso se describe en la figura N°2.

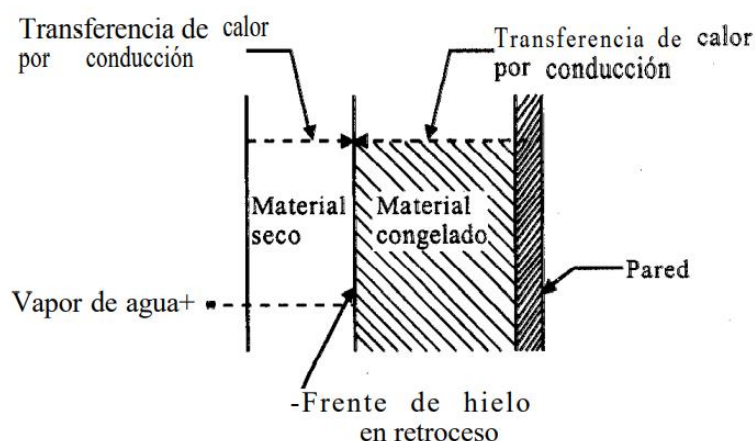


Figura 2: Transferencia de calor y masa en el secado por congelación (Ramírez, 2016)

La transferencia de masa ocurre por la migración de vapores a través de la capa seca de la muestra bajo la acción de una diferencia de presión (Orrego, 2008).

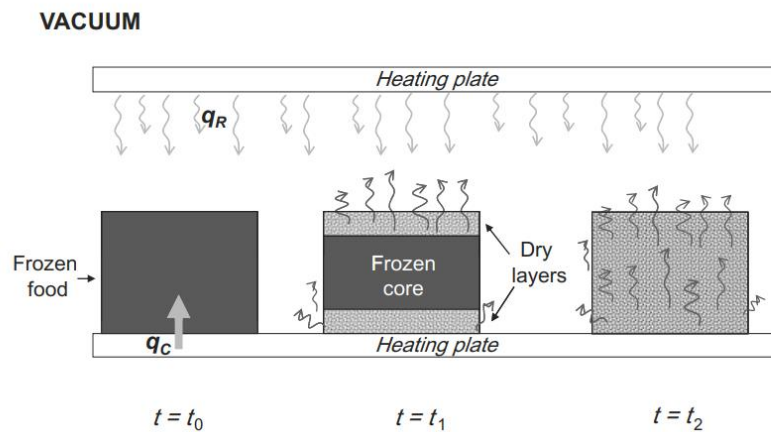


Figura 3: Sistema representativo de un alimento durante la liofilización con tiempo inicial t_1 y final t_2 . Donde q_c es calor por conducción y q_r por radiación (Ratti, 2010).

En la transferencia de calor y masa se combinan la acción de la temperatura y los gradientes de presión como fuerzas impulsoras, que deben vencer las resistencias puestas por el espesor de la muestra y sus características físicas. El espesor es importante: mientras éste es más delgado, hay menor resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra. La transferencia de calor se hace por conducción-convección gaseosa y radiación (o una combinación de ambos mecanismos) siendo esta última la preponderante cuando se opera a muy baja presión. (Orrego, 2008).

2.1.2 Etapas del Proceso

El proceso de liofilización consta de 3 etapas (Orrego, 2008):

- a. Congelación: El producto se solidifica a bajas temperaturas.
- b. Secado Primario: En esta etapa ocurre la sublimación, se remueve entre 70% - 90% del agua del producto.
- c. Secado Secundario: En esta etapa el agua que no fue congelada se elimina a través de desorción

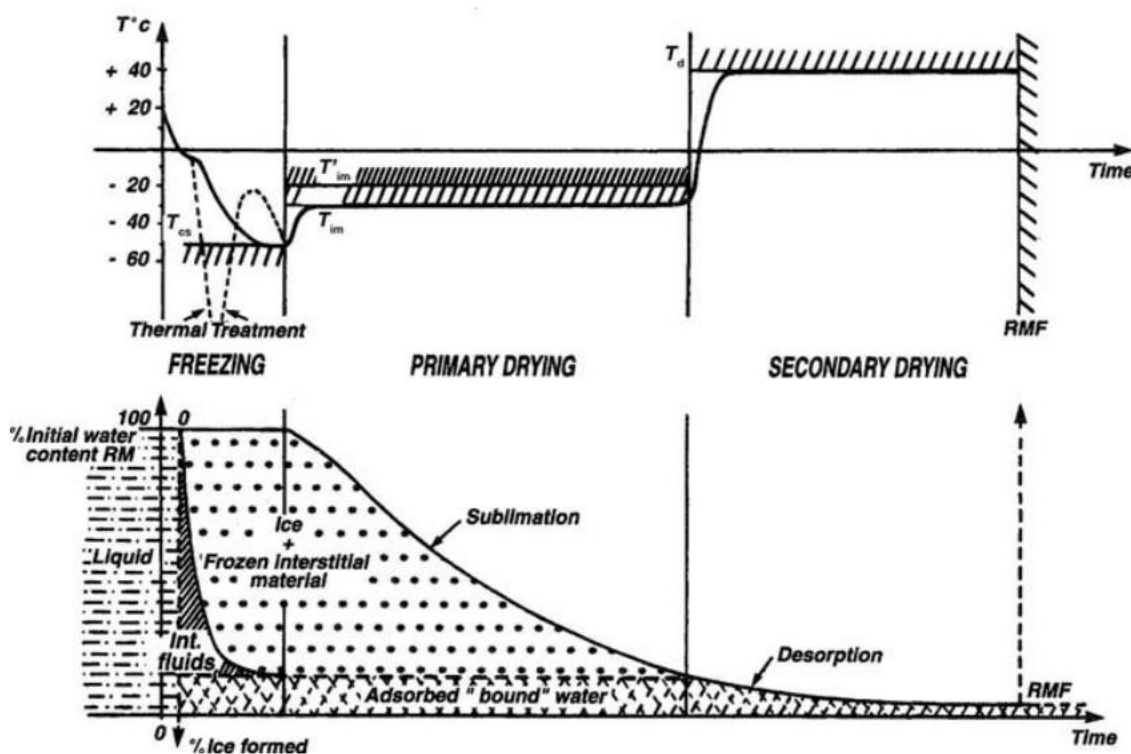


Figura 4: Evolución del proceso de liofilización

Las etapas descritas a lo largo de un proceso desecado por liofilización se pueden ver en la figura nº4. En ella, se describe como la capa de hielo se reduce a lo largo del proceso.

I. Congelación

Esta etapa es previa a la liofilización, la cual se puede realizar dentro del mismo liofilizador o en un congelador externo.

Durante la congelación del producto crecen cristales de hielo y sucede la crioconcentración. Inicialmente, cuando comienza la congelación del agua en un alimento, solo hay cristales de hielo puro, esto ocurre a la temperatura de inicio de la congelación T_i . A medida que prosigue la congelación se llega al punto eutéctico donde ocurre la formación cristales de soluto + agua. El porcentaje de agua que logra cristalizarse en materiales biológicos es entre un 90 y 95%. El restante del agua queda de forma líquida en el alimento (Orrego, 2008).

Al congelar alimentos, se discriminan tres fases: La precongelación, donde se inicia el enfriamiento hasta que comienza a cristalizarse el agua, es decir la eliminación del calor sensible. La congelación, que es donde al retirar el calor latente se produce el cambio de fase, es decir, la cristalización. Y el enfriamiento final del producto hasta su temperatura final de

almacenamiento. La segunda etapa es la de vital importancia, ya que en esta se determina la calidad del producto final. Esto se debe que en este punto se forman los cristales de hielo que determinan el tamaño del poro, dependiendo de esto se puede determinar las condiciones de proceso en las posteriores etapas de sublimación y desorción.

En la siguiente tabla se muestran las diferencias entre los dos tipos de congelación:

Tabla 1: Tabla comparativa del proceso de congelación lento y rápido

Congelación Lenta	Congelación Rápida
Cristales de mayor tamaño	Cristales de menor tamaño
Rupturas membranas, pared celular o estructuras internas	No hay rupturas de membranas, paredes celular o daño en estructuras internas
Al rehidratar cambia la textura y sabor	Al rehidratar no cambia sabor y textura respecto al producto original
Velocidad menor a 1 [°C/min]	Velocidad mayor a 1 [°C/min]

Como ya se mencionó, las condiciones de proceso en las etapas de sublimación y desorción se ven afectadas por el tamaño de estos poros producidos por los cristales. Con un sistema de congelación lenta se favorece la sublimación (secado primario), esto se debe a que los tiempos del proceso se reducen. En caso contrario, es decir un sistema de congelación rápida, se facilita la desorción (secado secundario).

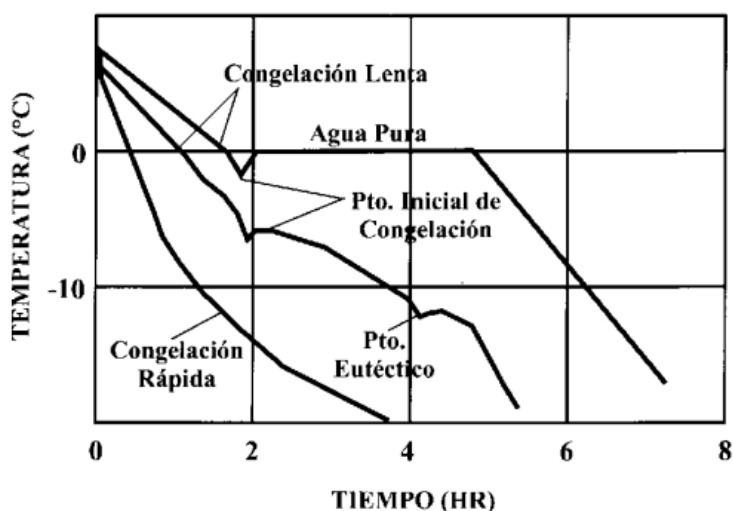


Figura 5: Visión esquemática de los procesos de congelación del agua pura y de un alimento a dos velocidades (Orrego, 2008)

II. Secado Primario

En el secado primario el hielo se retira de la muestra mediante sublimación desde la fase sólida a la gaseosa. Esto ocurre debido a la energía en forma de calor que bajo condiciones de vacío, atraviesa tanto la capa seca como la congelada del alimento. Mientras se disponga de un sistema que constantemente retire este vapor, el proceso de secado por sublimación continuará hasta que se agote el hielo presente en el sistema. (Orrego, 2008). Debido al gradiente de presión de vapor entre la superficie congelada del producto y el condensador se consigue mantener la sublimación.

Cuando comienza el proceso de calentamiento, empieza a formarse un frente de sublimación o interfase entre la capa seca y la capa congelada, la cual avanza constantemente. La transferencia de masa ocurre por la migración de vapores a través de esta capa bajo la acción de la diferencia de presión. La primera fase de este fenómeno es la conductiva, en ella, debido al calentamiento de la muestra, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. Este tiempo equivale entre un 10 y 15% del tiempo total del proceso. (Orrego, 2008). La segunda fase, es la primera etapa difusiva, donde se muestra un importante descenso de la velocidad debido al incremento de la capa porosa que opone resistencia gradual al flujo de calor y al vapor ; entre ambas fases se lleva a cabo la mayor parte de remoción de agua del producto, entre un 75-90 %.

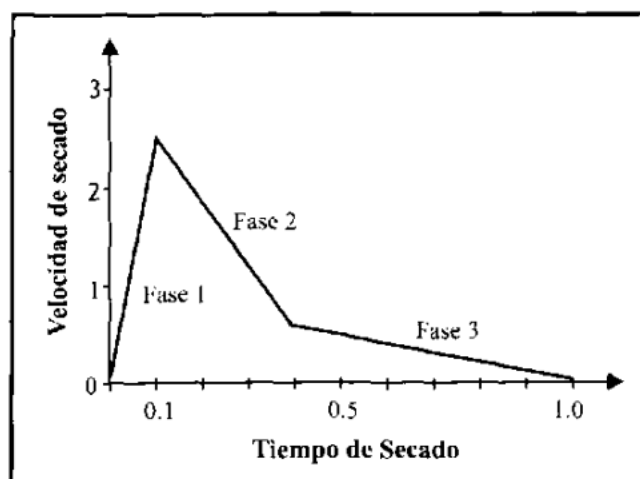


Figura 6: Velocidades de las etapas del proceso de liofilización (Orrego, 2008)

Las condiciones a la que se debe operar son bajo el punto triple del agua (6,13[mbar] ó 4,58[mmTorr] y 0,01[°C]), como se observa en la figura n°7:

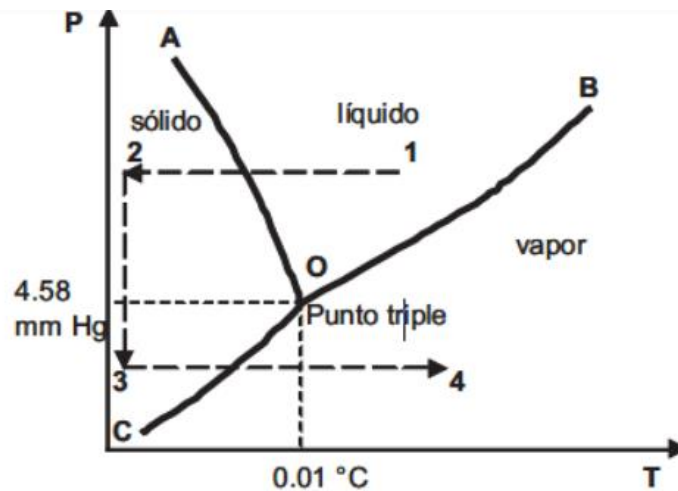


Figura 7: Diagrama del agua pura (Maleno, F. ; Martínez-Navarrete, N. ; Martínez, J., 2019)

Cuando queda poco o nada por sublimar, el producto comienza a calentarse hasta alcanzar la temperatura de plato.

III. *Secado Secundario*

Las porciones remanentes de agua no congelada, que no subliman en la primera etapa del secado, lo hacen por evaporación en la segunda etapa al incrementarse la temperatura de la matriz del alimento. Para el caso de matrices cristalinas, el mecanismo de secado es el de desorción y evaporación del agua desde la superficie cristalina (Orrego, 2008).

La desorción permite afinar la humedad final del producto, retirando lo último de agua ligada al interior de este. La mayor superficie específica permite obtener mayores flujos másicos en esta etapa y reducir los tiempos de proceso. Si bien puede ocurrir un colapso del producto, la menor humedad en la que se encuentra aumenta el valor de la temperatura de transición vítrea dando más rango para el proceso.

Con materiales amorfos debe tenerse cuidado de no superar en el secado secundario su temperatura de transición vítrea (T_g).

En este tiempo, ocurre la segunda etapa difusiva. La velocidad de sublimación continúa decreciendo de forma que se aproxima a cero. Esto debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación, tal como se muestra en la ilustración n°5.

2.1.3 Ventajas y desventajas del proceso de liofilización.

A continuación se exponen las ventajas (Granada, 2018) y desventajas del proceso de liofilización (Ramírez, 2016):

Ventajas:

- Mantiene mejor la estructura y el aspecto original del alimento.
- La baja temperatura de trabajo impide la alteración de productos termolábiles.
- Al sublimarse el hielo quedan poros que permiten una reconstitución rápida.
- Inhibe el deterioro del color y sabor por reacciones químicas y las pérdidas de propiedades fisiológicas.
- La humedad residual es baja. Al tener bajo contenido de agua se evita que el alimento se estropee por la acción de microorganismos, tales como las bacterias.
- El tiempo de conservación es largo.
- La retención de los aromas es muy alta.
- Al eliminar entre un 80 y 90% del agua del alimento se reduce el peso total, obteniendo de esta forma un producto más ligero y de ésta forma facilitando el transporte del producto.

Desventajas:

- Es necesaria una gran inversión de equipamiento, alrededor de tres veces el de otros métodos.
- Alto coste energético.
- Elevado tiempo de proceso.
- Alto precio del producto final.

2.1.4 Diferencias entre el secado convencional y liofilización

En la actualidad están variados métodos de secado además de la liofilización en la industria alimentaria. Algunos de ellos son el secado por convección, el secado por contacto y el secado por infrarrojo entre otros. A continuación se muestra una tabla comparativa generalizada sobre las diferencias entre estas tecnologías y la liofilización (Ramírez, 2016).

Tabla 2: Diferencias entre secado convencional y liofilización.

Secado Convencional	Liofilización
Recomendado para obtener productos secos (granos)	Recomendado para la mayoría de los alimentos, pero se limitado para aquellos que son difíciles de secar a través de otros métodos.
Trabajan a presión atmosférica	Trabaja a presión atmosférica reducida
Movimientos de solutos, lo que en algunos casos causa endurecimiento.	Movimiento mínimo de solutos.
Se evapora agua desde superficie del alimento.	Se sublima el agua del frente de sublimación.

Tensiones en alimentos causan daño estructural y encogimiento.	Cambios estructurales o encogimiento mínimos.
Rehidratación incompleta o retardada.	Rehidratación rápida y/o completa.
Olor y sabor comúnmente anormal	Olor y sabor normalmente intensificado.
Con frecuencia el color es más oscuro respecto al original	Color normal
Valor nutritivo reducido.	Un gran porcentaje de los nutrientes son retenidos.
Generalmente costos bajos	Costos altos.

2.1.5 Parámetros a considerar del proceso de liofilización

I. Temperatura de transición vítrea

Para describir el proceso de transición vítrea se propone un diagrama que permite observar el comportamiento de la fase concentrada no congelada cuando su concentración es de supersaturación:

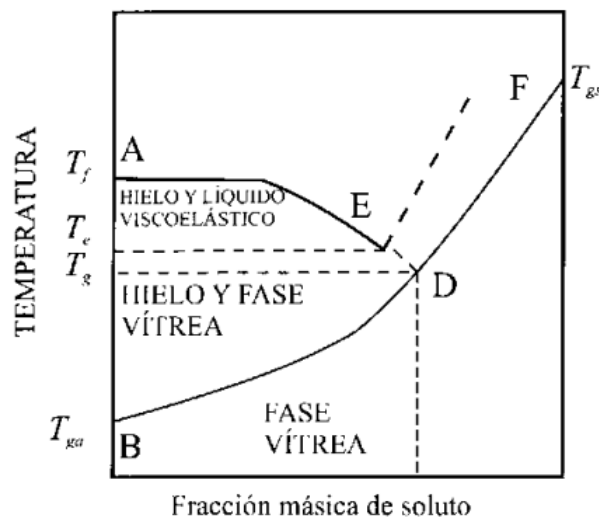


Figura 8: Diagrama de fases incluyendo la transición vítrea (Orrego, 2008).

En términos cinéticos, la temperatura vítrea (T_g) se define como aquella en la que un material alcanza el rango de viscosidad entre 10^{10} y 10^{14} [Pa.s]. La cristalización del soluto debajo de la temperatura eutéctica (T_e) está muy limitada, pues en la fase concentrada no congelada (FCNC) el proceso se ve obstaculizado por un incremento alto de la viscosidad. Al continuar el enfriamiento la FCNC sufre un proceso de transición entre un estado líquido viscoso y un estado vítreo. (Orrego, 2008)

La transición vítrea (TV) se caracteriza generalmente por una discontinuidad en las propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y térmicas de los alimentos.

La temperatura máxima permisible en la sublimación es la temperatura vítrea (T_g) o la temperatura eutéctica, si la temperatura es demasiada alta el material colapsará generando un encogimiento o reducción del tamaño del producto.

II. Temperatura Eutéctica

El punto eutéctico representa a la temperatura más baja en a que se puede obtener la máxima cristalización del solvente y el soluto. Es decir, es aquel punto que representa el punto de fusión más bajo que lo puntos de fusión de los componentes individuales de una mezcla binaria.

Por otro lado, una meza eutéctica se define como una mezcla con dos o más componentes sólidos en donde el punto de fusión es el mínimo posible y los componentes tienden a cristalizar de manera simultánea. Esta mezcla está consolidada por un disolvente y un soluto, que a presión constante, la adición de soluto ya no logra disminuir el punto de fusión. Esto hace que la mezcla alcance el punto de congelación más baja posible y ambos se solidifiquen a esa temperatura.

III. Porosidad

Como ya se ha mencionado anteriormente, la difusión del vapor aumenta con la porosidad del material, es por ello, que con un sistema de lenta velocidad de congelación, se favorece el secado primario, ya que los cristales formados son de gran tamaño, transformándose posteriormente en grandes poros. En caso contrario, es decir un sistema de congelación rápida, se facilita la desorción (secado secundario) ya que en este caso se aumentaría el área de contacto.

IV. Rehidratación de la materia prima

En el proceso de liofilización, la sublimación del hielo da lugar a la obtención de un producto poroso que permite una rehidratación o reconstitución rápida y eficaz. A realizar este proceso, el producto obtenido muestra buenas características de olor, sabor y apariencia.

4 Capítulo III: Materiales y Métodos

4.1 Materiales

4.1.1 Materia prima

Solanum tuberosum, de nombre común papa o patata es una especie herbácea perteneciente al género *Solanum* de la familia de las solanáceas, es uno de los alimentos de origen vegetal con gran cantidad de nutrientes que existen para el consumo. Desempeña funciones energéticas debido a su alto contenido en almidón así como funciones reguladoras del organismo por su elevado contenido en vitaminas hidrosolubles, minerales y fibra. (Sandoval & Rojas, 1996). Algunas de sus características son:

- Una fuente de vitaminas, proveyendo cerca del 40% de la dosis diaria recomendada para la vitamina C. También contiene vitaminas del complejo B.
- Rica en algunos minerales, como el potasio entre otras cosas, tal como se muestra en la tabla de información nutricional adjunta:

Tabla 3: Información nutricional de la papa

Tamaño porción: 100 [g]	
Energía	293 [kj]
Proteína	1,68 [g]
Carbohidratos	15,71[g]
Grasa	0,1[g]
Potasio	407 [mg]

El tubérculo seleccionado para este estudio es de la variedad Karu-INIA, la cual se encuentra a granel en el supermercado Jumbo, tal como se muestra en la figura siguiente:



Figura 9: Papa variedad Karu-INIA

La papa fue seleccionada para esta investigación ya que es un producto sólido que tiene en promedio un porcentaje de humedad del 85 %, valor que nos permite evaluar con bastante precisión cómo evoluciona el secado en el proceso de liofilización. Su estructura firme que permite darle con facilidad la forma deseada, junto con su porcentaje de humedad, lo convierte en la materia prima predilecta para este estudio.

4.1.2 Equipos:

Liofilizador

El liofilizador es un equipo de secado que utiliza como principio la sublimación (Mayer, L. ; Bertoluzzo, E.M. ; Bertoluzzo M.G., 2006). Tal como ya se describió anteriormente, la liofilización es ampliamente empleado en la industria de alimentos y farmacéutica con el fin de conservar el producto.

Para llevar a cabo la experiencia, el proceso se llevó a cabo en el equipo de liofilización mostrado en la figura adjunta, es decir, el Alpha 2-4 LSCplus, marca Christ, el cual consta de tres secciones principales (Christ, 2016):

- **Cámara de liofilización:** es la parte del equipo donde se produce la liofilización de la materia prima, proporcionando las condiciones de temperatura y presión necesarias para el proceso.
- **Condensador:** Su función es eliminar los vapores condensables.
- **Sistema de vacío:** Genera las presiones necesarias para llevar a cabo el proceso.

El equipo monitorea y registra los datos cada 5 segundos. Los valores mostrados por él fueron la temperatura del producto, el condensador y las bandejas, la presión mediante un sensor capacitivo, que mide la presión absoluta, y un sensor Pirani, que mide la conductividad del gas presente y que varía en función de la presencia del vapor de agua.

El liofilizador se controla a través del software LPCplus, el cual es una plataforma que permite ver y registrar las gráficas de temperatura y presión en el tiempo. Esto se logra al ingresar un programa determinado anteriormente por el usuario.

Termocupla

El liofilizador utiliza como herramienta de medición de temperatura la termocupla. Estas son de pequeño tamaño y respuesta rápida y precisa. Existen diferentes tipos de termopares, típicamente son nombradas con letras, en específico, en la experimentación se utiliza del tipo T (chemicalengineering, 2019). Los diferentes nombres varían dependiendo de su diseño y materiales determinados para resistir temperaturas y entornos múltiples.

Pese a que como herramientas son capaces de leer correctamente la temperatura, suelen tener una variedad de desventajas bastantes imponentes para este proyecto, la principal es que al tener emplazamiento invasivo altera las mediciones, a diferencia de la fibra FBG.



Figura 10: Equipo de Liofilización Alpha 2-4 LSCplus

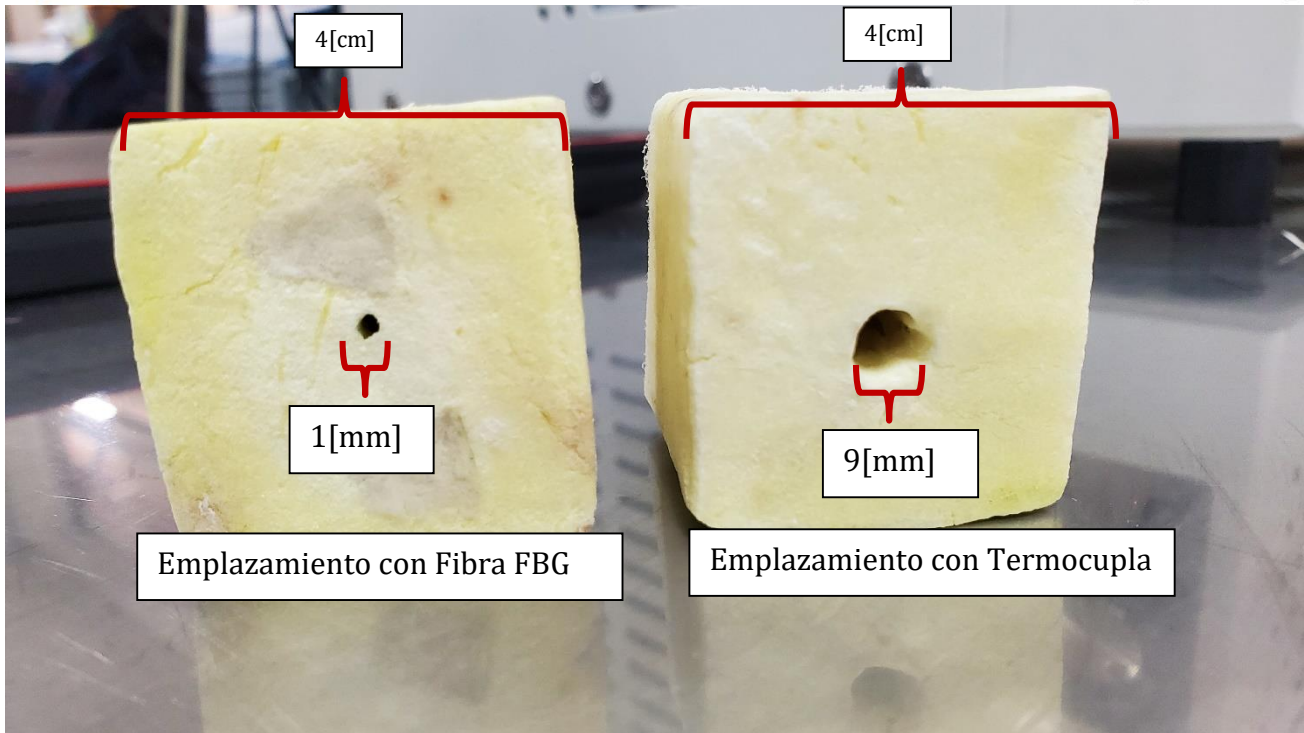


Figura 11: Comparación emplazamiento de sensores de temperatura.

Tal como se puede apreciar en la figura N°11, para alcanzar la misma profundidad en la materia prima estudiada, se recurre a realizar orificios para el ingreso del sensor de temperatura, siendo la termocupla más invasiva.

Fibras Ópticas FBG (Fiber Bragg Grating):

La fibra óptica es utilizada en la industria debido a la capacidad de transmisión, fiabilidad y bajo costo de fabricación, cualidades que permiten transmitir una gran cantidad de información. Existen varios tipos de sensores ópticos, para el trabajo de esta memoria se trabaja con el sensor óptico basado en rejillas de Bragg (FBG: Fiber Bragg Grating).

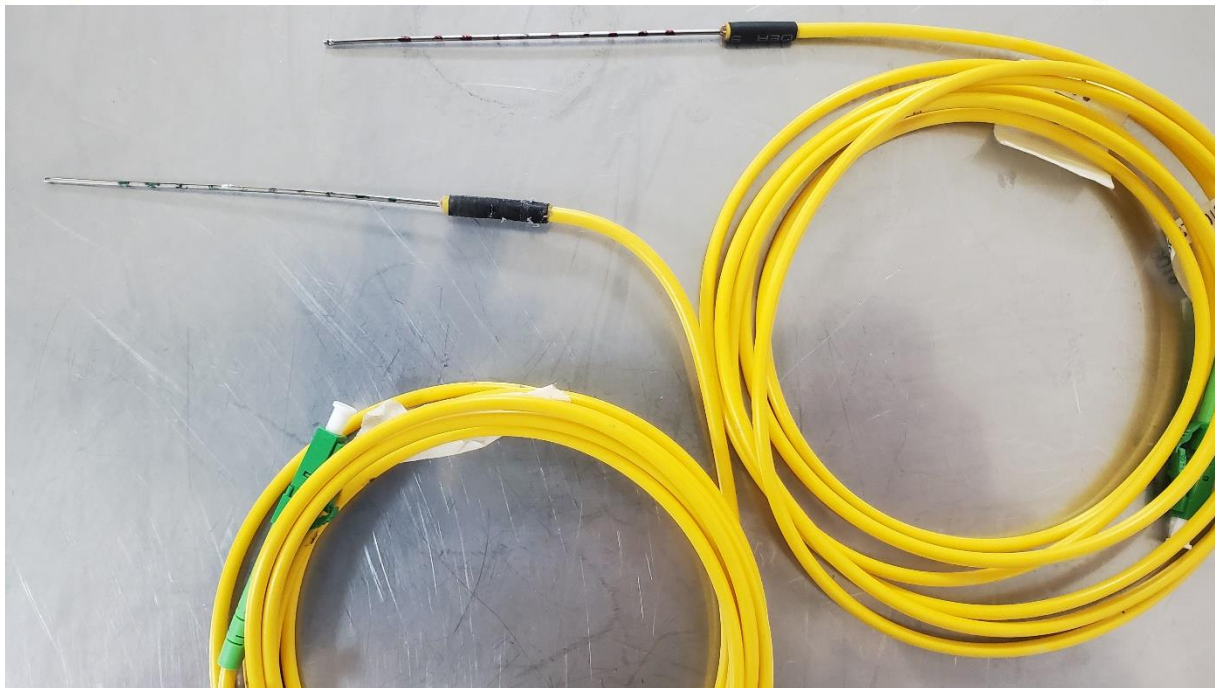


Figura 12: Sensores FBG

El arreglo de FBG está compuesto por 10 sensores de un largo de 3 mm cada uno, dispuestos cada 3 [mm] en formato edge-to-edge, es decir, entre el extremo de dos sensores FBG consecutivos hay 3 mm de distancia, tal como se muestra en siguiente figura:

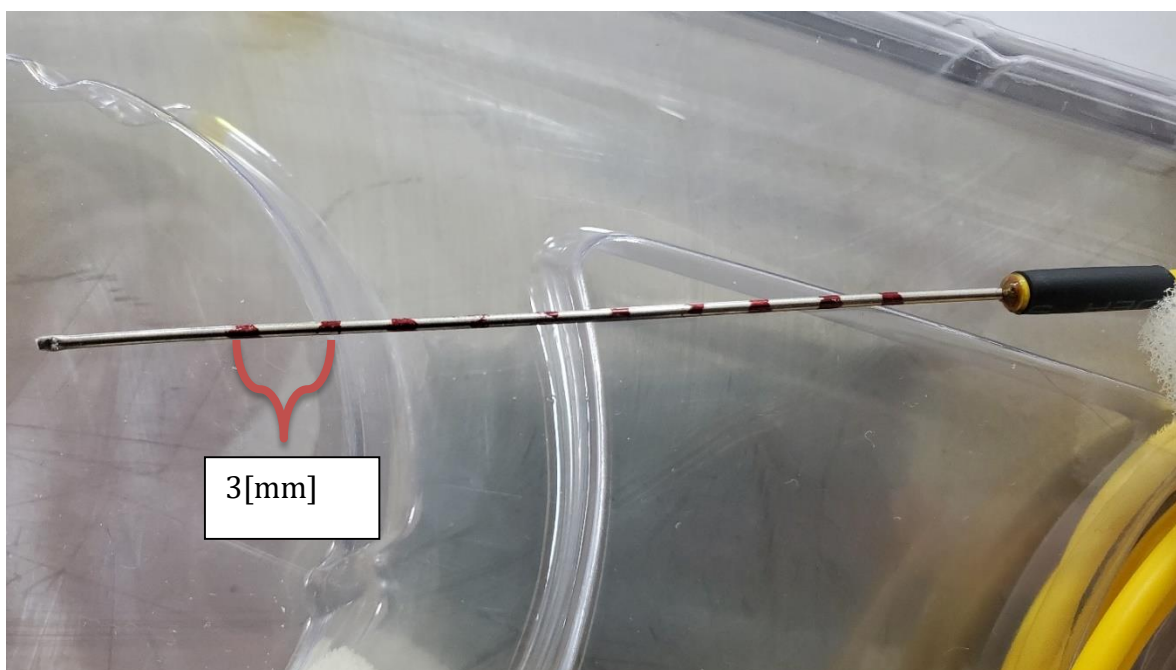


Figura 13: Acercamiento a sensor FBG

Los sensores poseen un recubrimiento de acero inoxidable, cuyo objetivo es brindar protección y firmeza para facilitar la inserción del arreglo en las muestras de alimentos tales como la papa.

Los sensores además están multiplexados en longitud de onda (WDM: wavelength division multiplexing) de forma tal que cada reflexión espectral se genera en un rango de longitudes de onda diferente.

El uso de los sensores FBG se basa en interrogar una rejilla de Bragg con luz blanca (espectralmente plana y de gran ancho espectral) y analizar el espectro de la señal óptica reflejada. Las variaciones de temperatura o elongación/compresión (strain) en la zona de la FBG afectan a la modulación del índice de refracción a través de cambios en su periodicidad o índice efectivo, lo que a su vez genera un cambio en las longitudes de onda reflejadas por la rejilla. Este cambio o desplazamiento en longitud de onda permite conocer los cambios de temperatura o strain gracias a relaciones matemáticas conocidas a partir de un proceso de calibración que se describe con mayor detalle más adelante (San Martín, 2022)

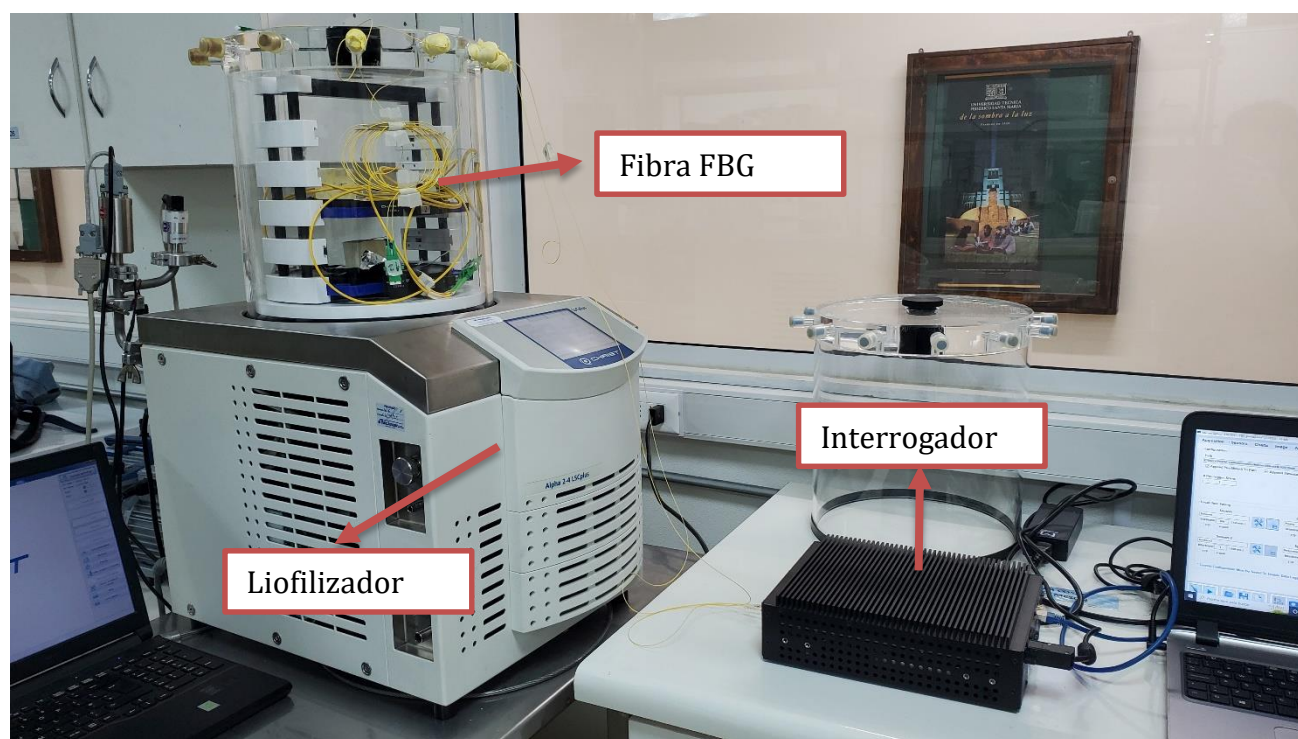


Figura 14: Sistema liofilización más fibra óptica.

Interrogador

Cabe destacar que este arreglo de FBG es conectado al interrogador a través de un cable de fibra óptica que a su vez están conectados al producto dentro del equipo de liofilización. Este interrogador, traduce la información entregada por el sensor, permitiéndonos realizar las lecturas pertinentes. Se usa el modelo HYPERION, si155.

El software utilizado es el ENLIGHT, el cual permite registrar los valores de temperatura en un intervalo seleccionado por el usuario y observar las gráficas de reflexiones espectrales que posteriormente se traducen a temperaturas.

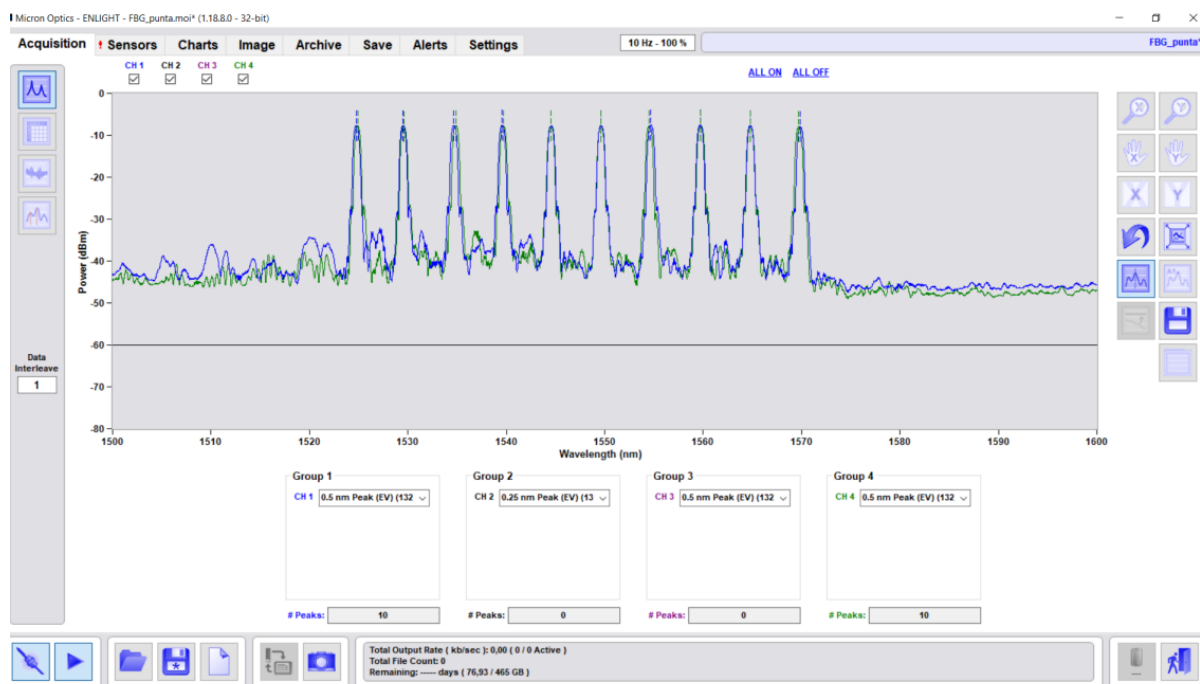


Figura 15: Reflexiones espectrales registradas por software ENLIGHT

Las reflexiones espectrales como las que se muestran en la figura N° 15 medidas por el interrogador se encuentran en escala logarítmica (dBm), por lo que es necesario transformarlas a escala lineal (mW).

Otros equipos a considerar

- **UltraCongeladora:** Se usa la congeladora industrial marca Alaska, modelo MT05. Este equipo permite congelar el producto a -30 [°C] previamente a la liofilización.
- **Balanza analítica:** Se utiliza la marca RADWAG modelo JD400-3 la cual permite pesar el producto antes y después de la liofilización. Ésta consta con una capacidad máxima de 410 [g] y legibilidad de 1 [mg].
- **Horno de secado:** el horno de secado Memmert, UM 300, procedente de Alemania. Se usa con el fin de evaluar la humedad se utiliza la estufa de secado. Éste cuenta con una temperatura nominal de 220[°C] y un volumen de 32 [L].
- **Baño termorregulador:** Se utiliza el baño digital de uso general Polyscience, distribuida en Chile. Con un rango de temperatura de 5° a 100 [°C] y uniformidad de temperatura de $\pm 0,2$ [°C]
- **Cámara Fotográfica:** Se fotografían las muestras con la cámara marca Canon, modelo EOS Rebel T7.

4.2 Metodología

Se realiza la medición de las curvas de temperatura de la papa con termocupla y con fibra óptica tipo FBG en diferentes tiempos de secado primario.

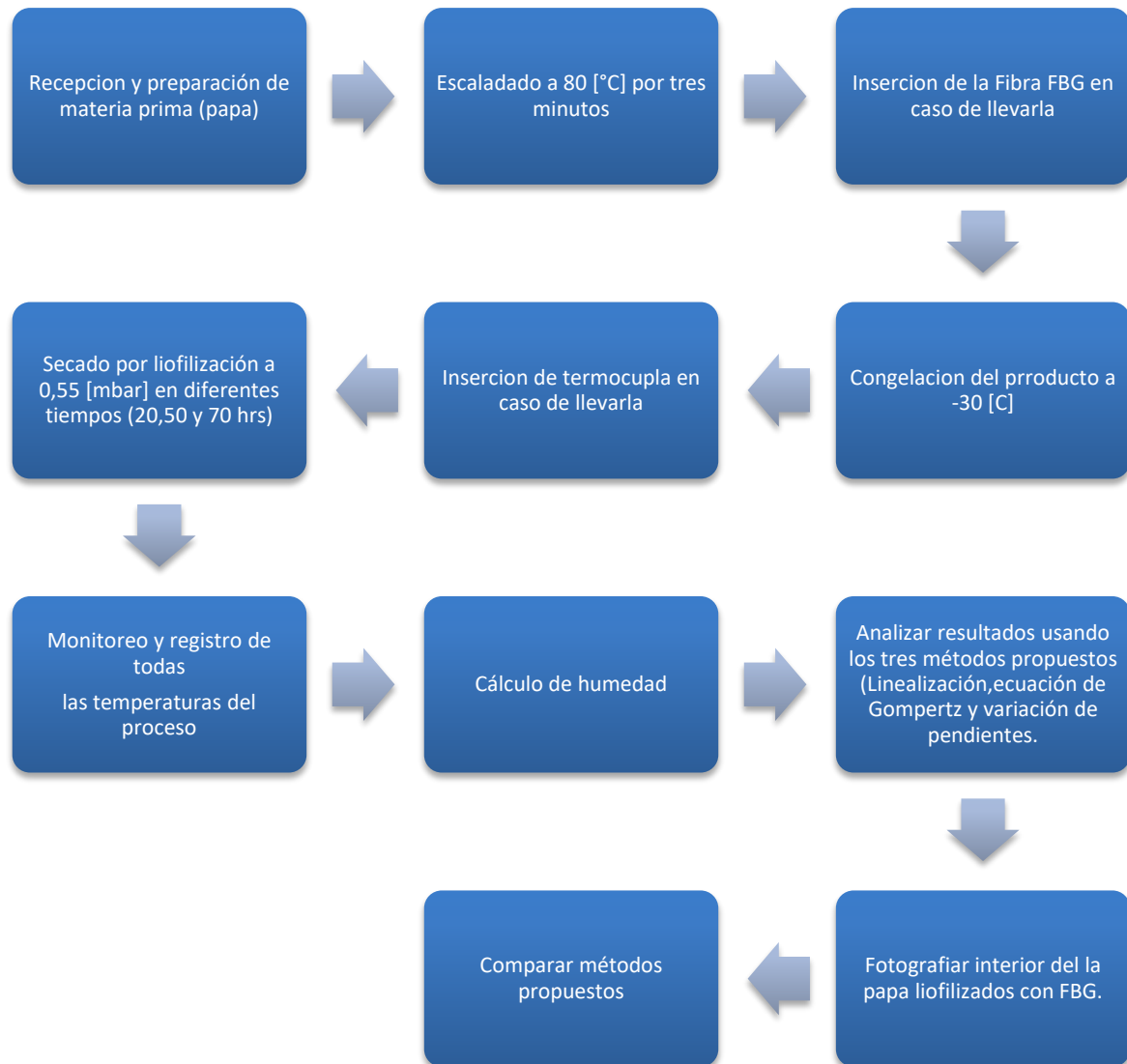


Figura 16: Metodología General

Para cumplir con esto, primero se realiza una selección de tamaño de papas, después se limpia, y se realiza el corte de 4x4x4 cm. Posteriormente, se escaldla la materia prima a 80 [°C] por tres minutos, luego se perforan las FGB en una de las papas seleccionadas y se agujerea otra, con el fin de insertar la termocuplas después de la etapa de congelación. Finalmente, se congelan a -30 [°C] por dos horas y se realiza el secado primario por sublimación en el equipo Alpha 2-4 LSCplus registrando los valores de temperatura a lo largo del proceso. Al producto resultante en ambos casos, se les hace un análisis de humedad.

4.2.1 Preparación de materia prima

- Limpieza y lavado: Se limpia la materia prima con abundante agua para eliminar tierra persistente en la cascara
- Corte: Se corta la papa en cuadrados de 4x4x4 [cm], dándoles una forma uniforme y sin cascara y se vuelve a pasar por agua para eliminar el resto de la tierra en su superficie.
- Escaldado: Se escalda la papa en un baño de agua caliente a 80[°C] por 3 minutos, luego se escurren y se secan (Zvitov-Ya'ari ; Nussinovitch, 2014). Esto se hace para evitar que el producto se exponga a condiciones estresantes como el aire que puede oscurecer la superficie producto de la conversión de compuestos fenólicos en melaninas marrones. Esta decoración limita la vida útil del alimento.
- Perforaciones: Para la papa que contendrá la termocupla se le hace un agujero de 2 cm de profundidad al centro de una de las caras. Para la papa que usará las fibras ópticas, se le hacen dos perforaciones que atraviesen la papa en dos caras diferentes con una aguja.
- Congelado: Ambas muestras se ingresan al congelador a -30[°C] por dos horas.

4.2.2 Liofilización

Los productos se posicionan en 2 bandejas con control de temperatura (previamente enfriadas a -30 [°C]). Una de ellas está conectada un sensor de temperatura PT100 que está en el centro de la papa. La segunda solo sirve de soporte para la papa que está conectada a las fibras ópticas y estas a su vez al interrogador. Ambas ingresan al equipo de liofilización, el cual se llevó a una presión de 0,55 [mbar] a 20 [°C] temperatura de bandeja. Los diferentes tiempos de procesos fueron 20, 50 y 70 [h].

A los productos finales con llevaron las fibras FBG, adicionalmente se le fotografía para poder llevar un registro visual de la liofilización interior y su avance.

4.2.3 Calibración de la Fibra FBG

Lo que hace útil a las FBG como sensores es la relación que existe entre los cambios de longitud de onda de Bragg y los cambios de temperatura y/o strain. Relación que se describe a través de la expresión (Martin, 2022):

$$\Delta\lambda = k_T \cdot \Delta T \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde k_T denota la sensibilidad del sensor a los cambios de temperatura, ΔT la variación de temperatura y $\Delta\lambda$ variación de longitud de onda Bragg.

Para poder utilizar una FBG como sensor de temperatura es obligatorio conocer el valor de esta sensibilidad, para lo cual es necesario realizar un procedimiento de calibración que permita

relacionar los valores de longitud de onda de Bragg leídos por el esquema de interrogación y la temperatura de referencia correspondiente. El procedimiento de calibración requiere de dos mediciones llevadas a cabo de forma simultánea. La longitud de onda de Bragg del sensor registrada con el interrogador FBG, y la temperatura a la que está sometido éste medida con una termocupla. Con estos datos se puede realizar un proceso de regresión matemática para conocer el valor de la sensibilidad descrita anteriormente. Esta sensibilidad es un concepto generalizado, puesto que la relación entre la longitud de onda y la temperatura puede o ser lineal, siendo en realidad una función que puede ser obtenida por una regresión polinomial de orden superior.

La regresión realizada permite conocer los valores de los parámetros de estas funciones que relacionan la temperatura y longitud de onda, descritos por los valores a_3 , a_2 y a_1 .

Regresión cuadrática: $T = a_3 \cdot \lambda_B + a_2 \cdot \lambda_B + a_1$ (Ec. 2)

Regresión lineal: $T = a_2 \cdot \lambda_B + a_1$ (Ec. 3)

Para que las mediciones realizadas por los sensores sean válidas, éstos deben estar calibrados en el mismo rango de temperatura en el que serán utilizados en el proceso de liofilización. En este caso las temperaturas aplicadas pueden variar desde los -40 [°C] hasta los 40 [°C].

Aplicación de la fibra óptica tipo FBG al proceso de liofilización

Las fibras seleccionadas se congelan junto con la materia prima, siempre teniendo en consideración los rangos de temperatura establecidos en la calibración. Posteriormente, el producto con dos fibras dispuestas en dos planos diferentes, es decir, perpendicular la una respecto a la otra, se instala en un plato del equipo de liofilización y se comienza el proceso de secado.



Figura 17: Fibra FBG instalada en el equipo de liofilización.

El sensor comienza la toma de datos, obteniendo las temperaturas en diferentes puntos a través de todo el secado primario. Cabe destacar que este arreglo de FBG es conectado al interrogador a través de un cable de fibra óptica que pasa por los orificios que posee la parte superior de la tapa de vidrio del liofilizador, tal como se describe en la figura n° 17.

Como se describió anteriormente, la fibra FBG es el sensor que mide la temperatura del producto en diferentes puntos cada 3 [mm]. El objetivo de ésta es registrar todas las temperaturas y con ellas determinar cómo avanza el frente de sublimación.

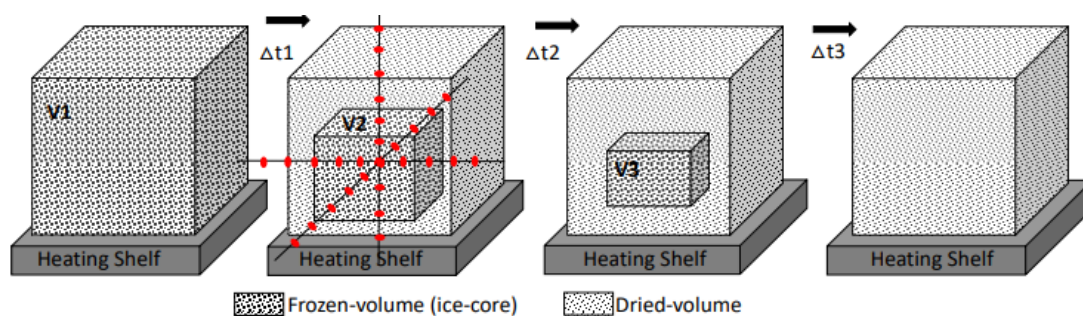


Figura 18: Representación gráfica de un producto con la fibra óptica tipo FBG en el tiempo (San Martín, 2022)

El cambio de volumen y forma del volumen congelado a lo largo del proceso de liofilización se puede rastrear a través del tiempo tal como se ve representado en la figura N°18. Esto se logra monitoreando el frente de sublimación que toca cada uno de los puntos de detección del sensor. Ese momento se reconoce cuando se forma un punto de inflexión en la curva de temperatura.

4.2.4 Determinación de los tiempos del proceso

Se da por terminado el secado primario considerando criterios bibliográficos, los cuales dicen que el secado primario concluye al aumentar la temperatura del producto y estabilizarse en la temperatura de bandeja, esto se ocurre cuando la materia prima deja de usar el calor para sublimar el agua del producto y lo comienza a utilizar para calentarse. Basado en esto, se determinó a través de los sensores del laboratorio que el proceso termina a las 70 [h].

4.2.5 Diferencia entre los dos sensores de temperatura

Mientras que la termocupla solo analiza un punto dentro de la papa liofilizada a aproximadamente 2 [cm] de la superficie, la fibra FBG mide la temperatura del producto en diferentes puntos cada 3 [mm] en dos planos diferentes. El objetivo de ambas es registrar todas las temperaturas y con ellas determinar cómo avanza el frente de sublimación y con esto su velocidad. Éste punto se alcanza con se llega a un punto de inflexión. La curva resultante se analiza a través de los tres métodos propuestos: Linealización, minimización del error de la ecuación de Gompertz y variación de pendientes.

Al momento de liofilizar un producto, uno de los parámetros más relevantes es la temperatura de éste, es por ello que el monitoreo de esta variable es de suma importancia. Tradicionalmente, para medir esta variable se utilizan sensores de temperatura basados en termocuplas tipo T. Pese a que estos sistemas son capaces de leer correctamente la temperatura, suelen tener una variedad de desventajas bastantes considerables, tales como baja resolución, necesitar de una corriente eléctrica para realizar la medición que podría generar transferencia térmica hacia el producto y un emplazamiento invasivo que genera cambios en los tiempos del secado por liofilización (San Martín, 2022).

Para eliminar estas desventajas en el sistema actual, se elige trabajar con sensores FBG, los cuales presentan pequeños diámetros, dando a lugar reducidas dimensiones que posibilitan una instalación mucho menos invasiva que en el caso de las termocuplas. Además, exhiben una mayor resolución y precisión que los típicos sensores utilizados, permiten el uso de multiplexación por división de longitud de onda, con lo cual se pueden inscribir múltiples sensores en un solo cable de fibra óptica. De esta manera, se puede medir la evolución de la temperatura en diferentes posiciones espaciales de forma sencilla.

4.2.6 Medición de Humedad

El contenido de humedad se determinó por secado en estufa a 100 [°C] hasta peso constante (García, E ; Fernández, I). Para ello, se ingresó la muestra a la estufa por un periodo de 48 [h].

Usualmente el tiempo a considerar para este método es de 24 [h], pero al ser un producto liofilizado, se considera un tiempo mayor. Se calcula de la siguiente forma:

$$\%Humedad = \frac{Peso_{muestra\ humeda} - Peso_{muestra\ seca}}{Peso_{muestra\ humeda}} * 100 \quad (Ec. 4)$$

4.2.7 Método de cálculo para el punto de inflexión

El modelo matemático usado que describe el fenómeno con mayor precisión es la función de Gompertz (Ulloa, J.T ; Arrieta, J. A ; Rodriguez: J.L). A continuación se muestra en detalle la construcción de los parámetros empleados y sus derivaciones, los cuales muestran importante información tales como el punto de inflexión y la velocidad de crecimiento.

La primera deriva de la función corresponde a la velocidad de crecimiento (pendiente) o también conocido como la tasa máximo de crecimiento, se obtiene al derivar en el punto de inflexión:

$$\mu_m = \left(\frac{dy}{dt} \right)_{t_i} = \frac{ac}{e} \quad (Ec. 5)$$

Donde C en la ecuación de Gompertz puede ser sustituido por:

$$c = \frac{\mu_m \cdot e}{a} \quad (Ec. 6)$$

El punto de inflexión que es donde cambia la concavidad de la función se obtiene con la segunda derivada, la cual corresponde a la aceleración del crecimiento, esta se iguala a cero (Martínez, C.A; Rodríguez, A. P. ; Jiménez, A. ; Manrique, C., 2010):

$$t_i = \frac{b}{c} \quad (Ec. 7)$$

El parámetro b puede ser reemplazado por (Zwietering, M.H. ; Jongenvurger, I. ; Rombouts, F.M. ; Van Triet, K., 1990):

$$b = \frac{\mu_m \cdot e^\lambda}{a} + 1 \quad (Ec. 8)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$: $y \rightarrow a \Rightarrow A = a$

La ecuación queda finalmente así:

$$T = a * \exp(- \exp(b - c * t)) \quad (Ec. 9)$$

Donde T es temperatura en [°C] y t tiempo en [h].

A partir de estos estos parámetros se procede a calcular los valores de T[°C] en el punto de inflexión. Las metodologías propuestas para determinar éste fueron las siguientes:

Linealización:

Se determina con la ayuda de Excel la tendencia y con ello se obtiene el intercepto y la pendiente, y ya que este valor es equivalente a μ_m se igualan los valores, permitiendo obtener el resto de las constantes.

Gompertz

Ya que se tienen los valores experimentales y se conoce la expresión que mejor representa el fenómeno (Ec.9), se ejecuta a través de la herramienta Solver de Excel una minimización del error para obtener los valores de b y c , considerando la constante a igual a 20 [°C] (temperatura de plato).

Variación de pendientes

Se determina la variación de pendiente de un punto a otro con el fin de establecer cuándo esta comienza a realizar un cambio en su concavidad.

4.2.8 Método de cálculo para el promedio y su desviación estándar

Para los futuros cálculos del promedio y su desviación estándar se consideró la siguiente expresión:

$$\bar{x} \pm t * s / \sqrt{n} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde n es número de datos, s es la desviación y \bar{x} es el promedio.

4.2.9 Método de cálculo para la velocidad de sublimación

Esto se logró controlando el cambio de área y forma del área congelada a lo largo del proceso de liofilización rastreando a través del tiempo el desarrollo de la capa seca, es decir:

$$\frac{\Delta \text{Área}_{\text{circunferencia}}}{\Delta \text{tiempo}} \quad (\text{Ec.11})$$

Par esto se asume a través de las imágenes fotográficas que se analiza el área de una circunferencia.

5 Capítulo IV: Resultados y Discusión

5.1 Resultados del liofilizador con termocupla

Los datos obtenidos para los 3 diferentes tiempos analizados, es decir 20, 50 y 70 [h] se realizaron con un sensor de temperatura PT100 que está dispuesta en el centro de una de las caras de la muestra.

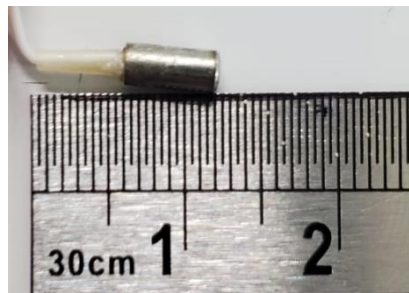


Figura 19: Termocupla

La termocupla seleccionada es la mostrada en la figura 19, la cual ingresa con una profundidad de 15 [mm] en promedio.

Cada una de las experiencias se realiza por triplicado. El resultado para cada uno de los casos se muestra continuación:

- *Proceso de 20 horas:*

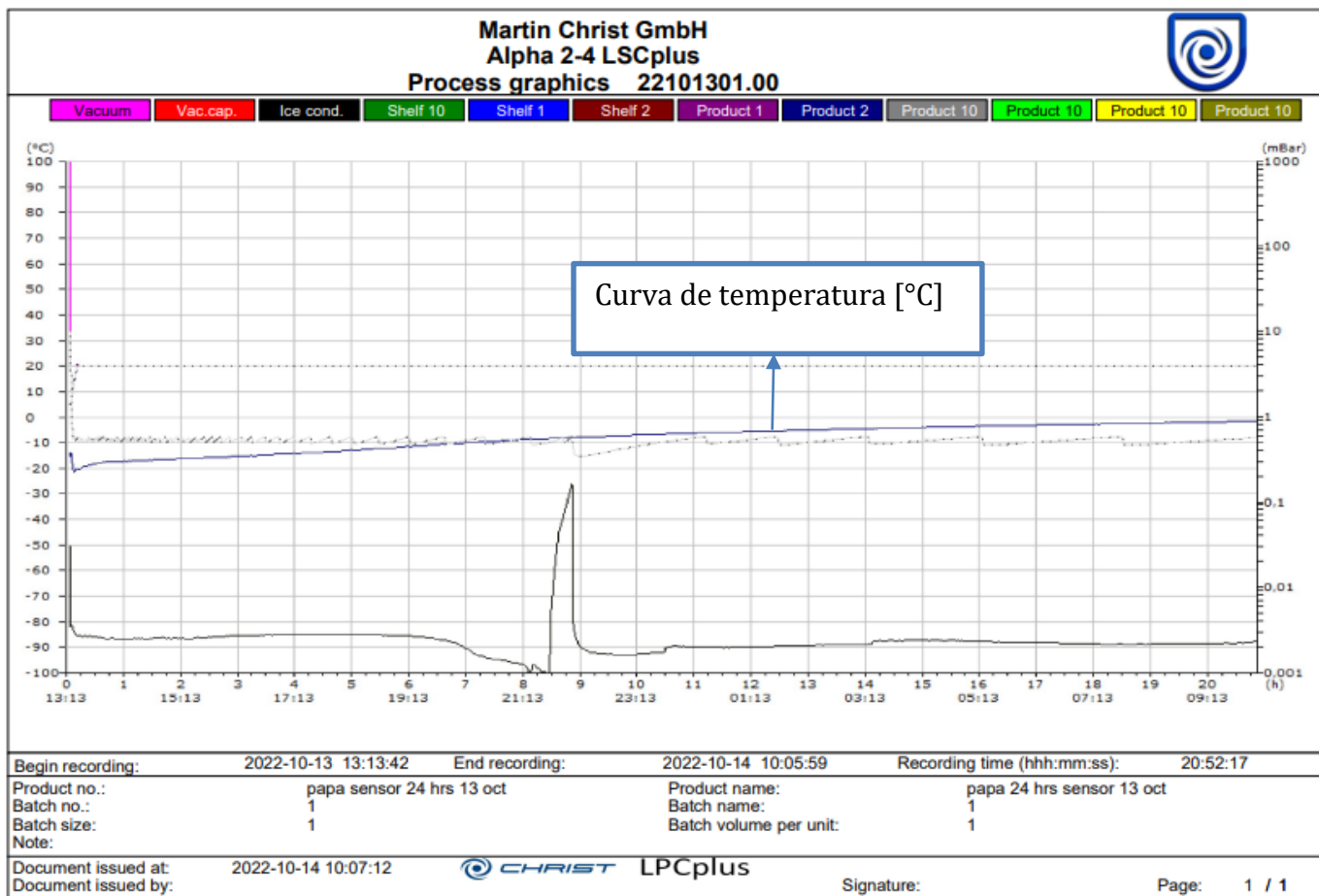


Figura 20: Grafica de liofilización del proceso de 20 horas.

Como se puede ver en la Figura 20, no se aprecian inflexiones, por lo que se deduce que no ha terminado el secado primario. Esto se confirma al verificar que no hay variación en la pendiente de la curva de temperatura.

- *Proceso de 50 horas:*

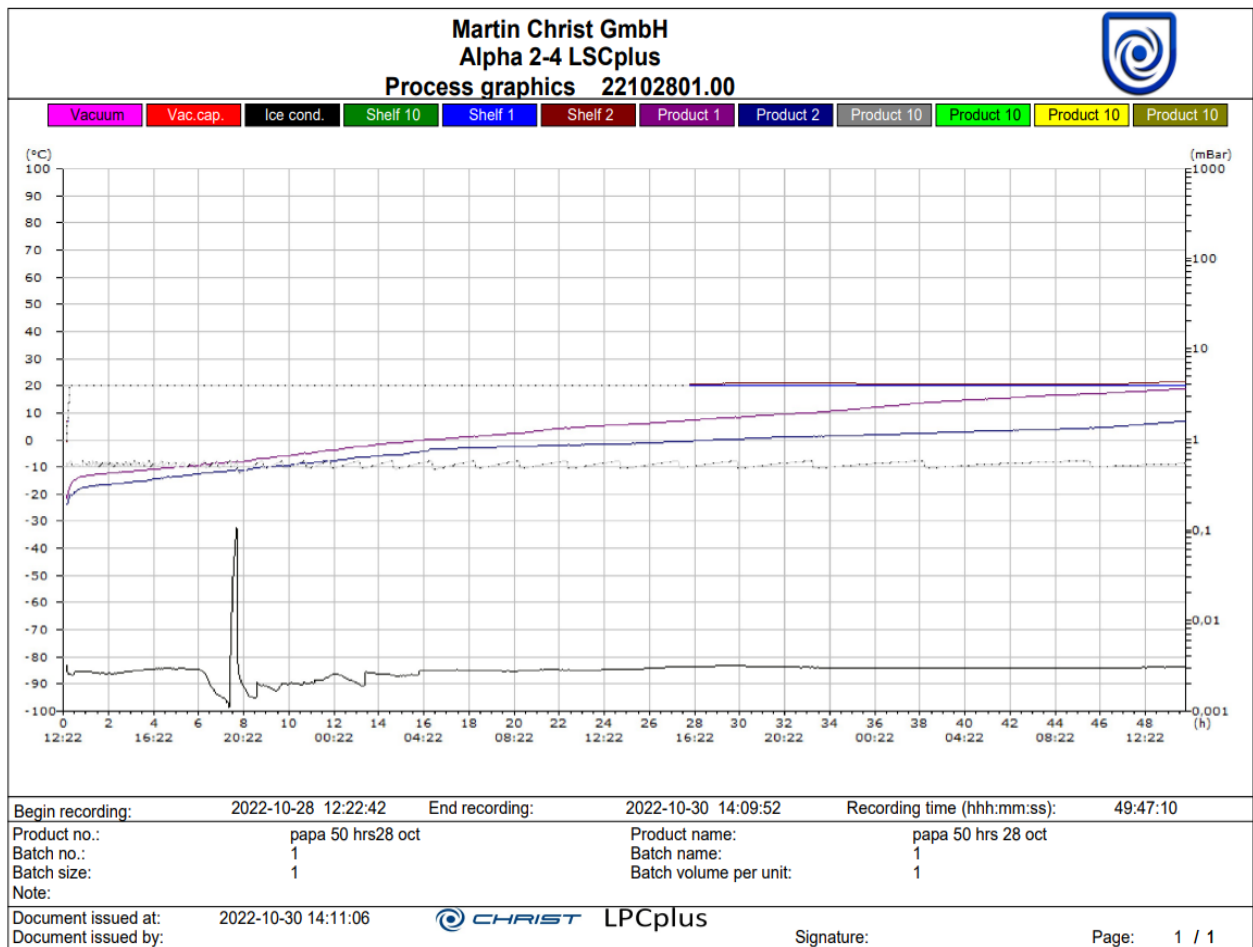


Figura 21: Gráfica de liofilización del proceso de 50 horas

Al igual que en caso anterior no se observan puntos de inflexión, es decir la temperatura interna de la materia prima no ha alcanzado la temperatura del plato a los 20 [°C], es decir, no ha generado una significativa variación de pendiente, por lo que se deduce nuevamente que no ha terminado el secado primario.

- *Proceso de 70 horas:*

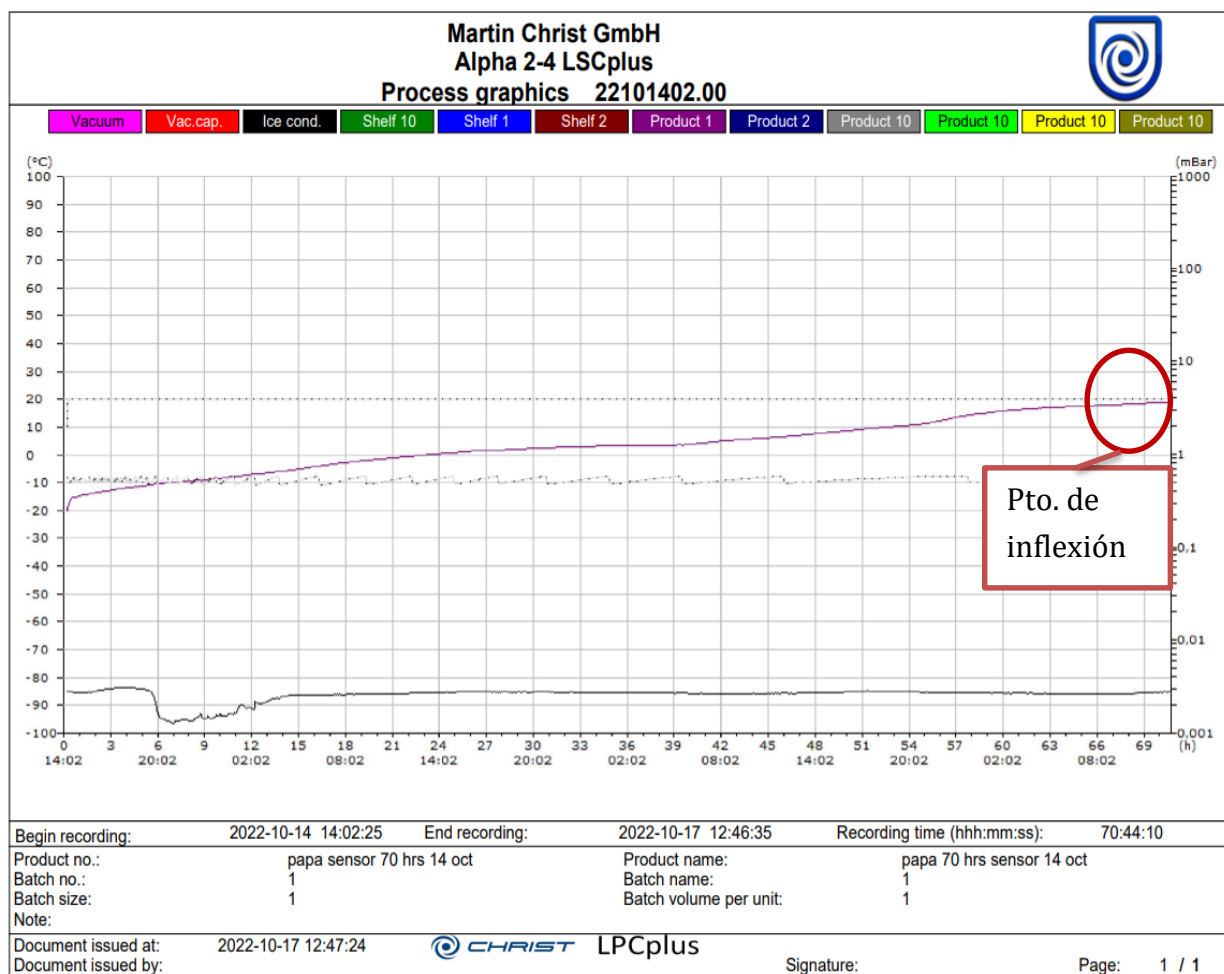


Figura 22: Gráfica de liofilización del proceso de 70 horas.

A diferencia de las demás experiencias, en este último paso se puede ver que según la gráfica arrojada por liofilizador se presenta un punto de inflexión aproximadamente a las 70 horas, valor que estima un término para el secado primario. Afirmación que se verificará con los sensores de fibra óptica y los valores de humedad.

Además, se deduce que el secado primario se termina ya que la temperatura del producto se aproxima a la temperatura de bandeja, es decir a los 20 [°C].

En otras experiencias de liofilización con alimentos, como la liofilización de frutillas, se determina de igual forma, el término del secado primario, al alcanzar la temperatura del plato. En su caso a las 18 [h] (Kusch, 2018).

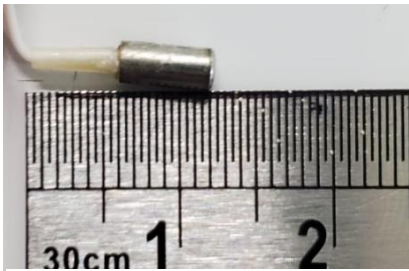


Figura 23: Termocupla

La termocupla seleccionada se ingresa con una profundidad de 15 [mm] en promedio, demostrando ser intensamente invasiva para el procedimiento. Se infiere esto al hacer un contraste posterior con la fibra óptica, donde se demuestra que a esa misma profundidad, se alcanza el punto de sublimación antes con el sensor de temperatura PT100. Se deduce que es así debido al agujero de gran tamaño que se realiza para ingresar el sensor que facilita la extracción de agua durante la sublimación.

Una analogía similar a lo expuesto, se ve cuando se utiliza la tecnología de laser-CO₂, la cual realiza mediante energía enfocada y de alta intensidad una perforación, calentando un lugar específico que puede tener un área de contacto pequeño y produce evaporación inmediata del material. Estas microperforaciones reducen el tiempo de secado primario en la materia prima (Kusch, 2018). Un ejemplo de esto ocurre al hacer microperforaciones en frutillas, donde se demuestra que estos orificios alteran el tiempo de secado primario, de mayor o menor forma dependiendo de la configuración y área de perforación utilizada.

5.2 Resultados Fibra Óptica tipo FBG

Tal como se describió anteriormente, se colocan dos sensores de fibra óptica, de manera que se puede evaluar dos frentes de sublimación en la misma materia prima. Para cada uno de los puntos de toma de datos ubicados cada 3 [mm] se realizó una gráfica que permite evaluar la variación de la temperatura.

En la experiencia, se utilizan dos sensores FBG, los cuales se nombraron B y D, cada uno de ellos con 10 sensores de temperatura a lo largo de la cubierta de metal que se inserta en la papa tal como se muestra en la siguiente figura.

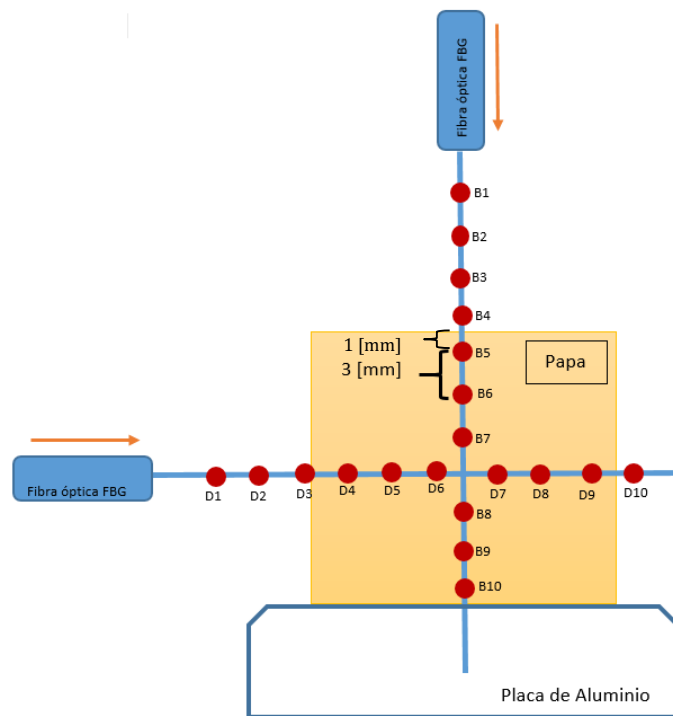


Figura 24: Imagen descriptiva de la papa con FBG.

Ambos sensores se conectan de forma perpendicular entre ellos. Uno a 2 [cm] del borde y el otro a 1,8 [cm], con el fin de no chocar entre ellos. También se considera un borde de 1 [mm] al momento de conectarlos con el fin de establecer un punto de referencia físico que permita evaluar la temperatura siempre en el mismo lugar físico en cada una de los experimentos.

Con los datos de temperatura obtenidos y sus respectivas curvas se aplica los tres métodos que permiten calcular el punto de inflexión: la variación de las pendientes, función de Gompertz y linealización.

Posteriormente a la liofilización, se extrae el producto, se realiza un corte y se fotografía con el fin de llevar un registro visual.

A continuación se realiza el contraste entre cada experiencia, donde se grafican las variaciones de temperatura a lo largo del sensor. Estas curvas de temperatura registradas por la FBG se describirán de la siguiente forma: $TEMP_Sensor_{Posición\ del\ sensor}$

- *Proceso de 20 [h]:*

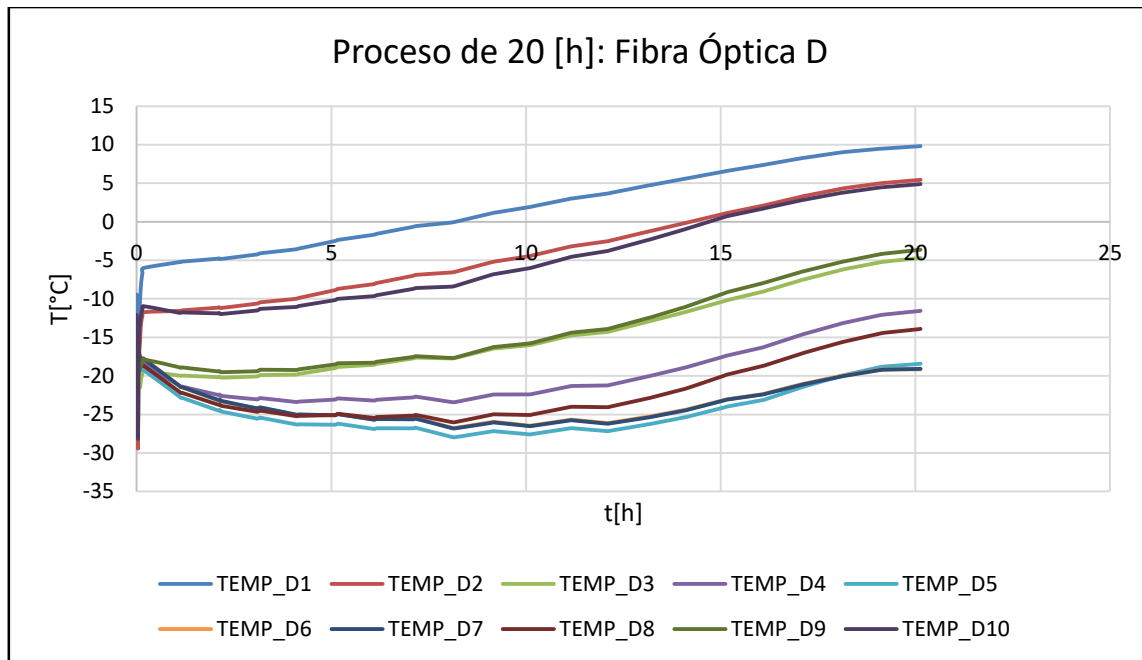


Figura 25: Proceso de 20 [h]: Fibra Óptica D.

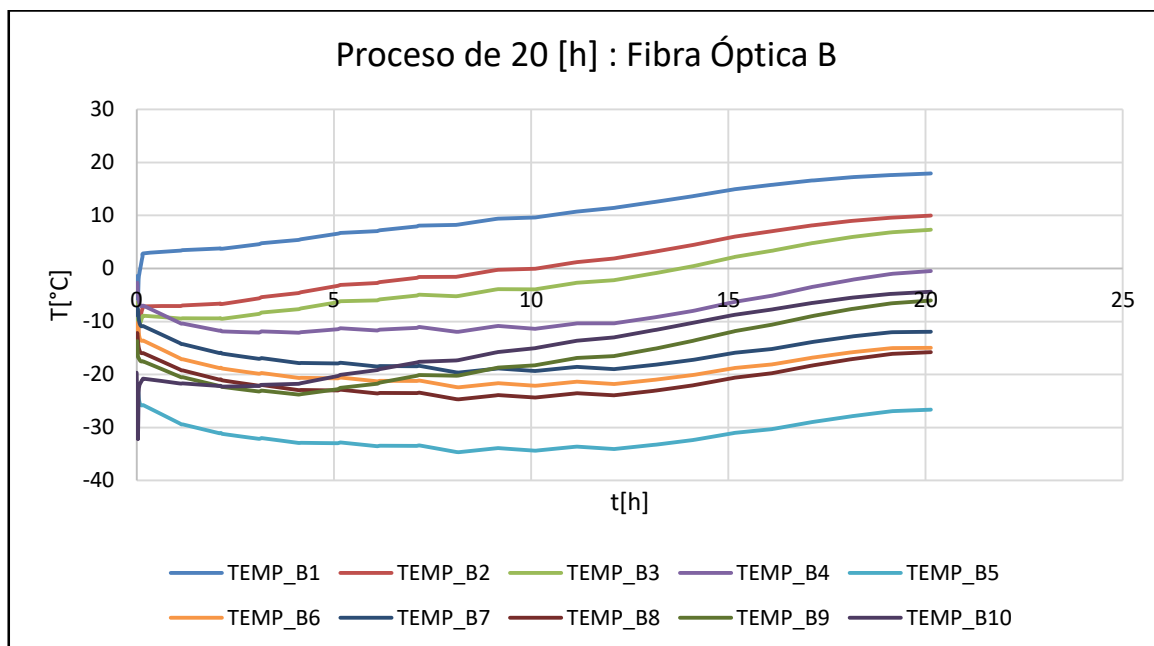


Figura 26: Proceso de 20 [h]: Fibra Óptica B.

En esta experiencia, al igual que con la termocupla, ni el sensor FBG B o D registró un punto de inflexión en cualquiera de los puntos de toma de datos a lo largo de la papa, con de ninguno de los métodos propuestos.

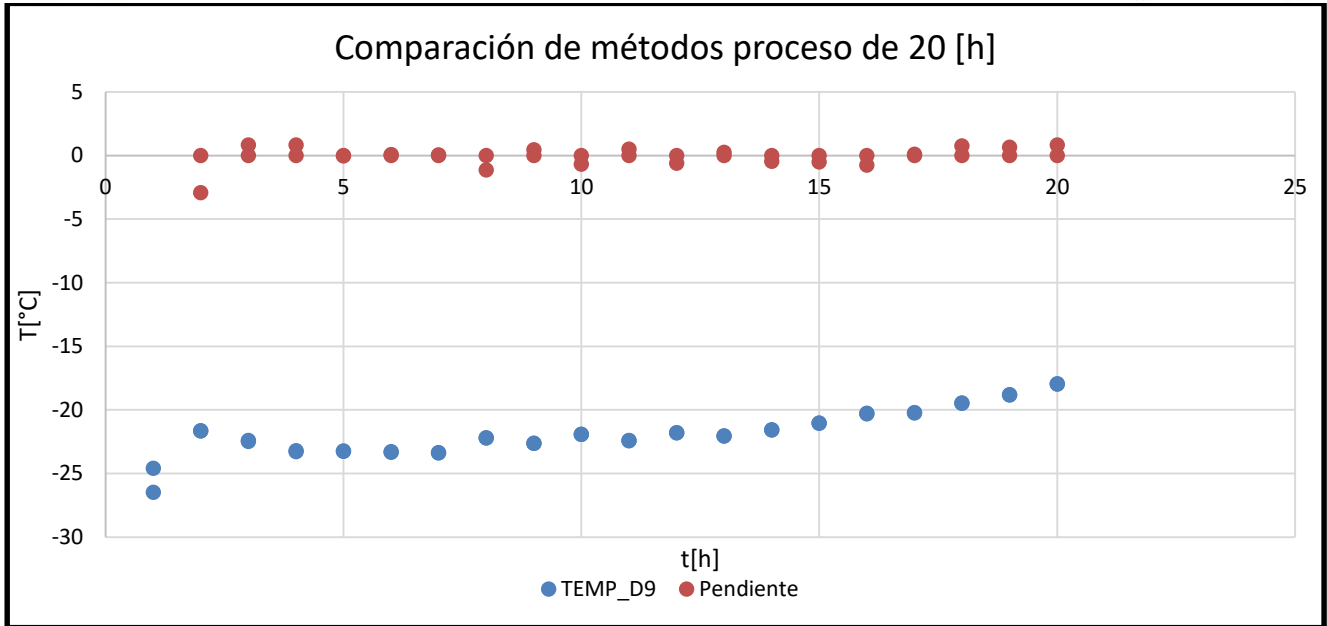


Figura 27: Variación de pendientes para el proceso de 20 [h].

Donde TEMP_D9 es la temperatura de la fibra óptica tipo FBG D en la posición 9, a 4 [mm] del borde.

Evaluación que se confirma nuevamente al distinguir los valores de las pendientes relativamente constantes a lo largo de todo el proceso, evidenciando que no hay fluctuaciones de temperatura representativas.

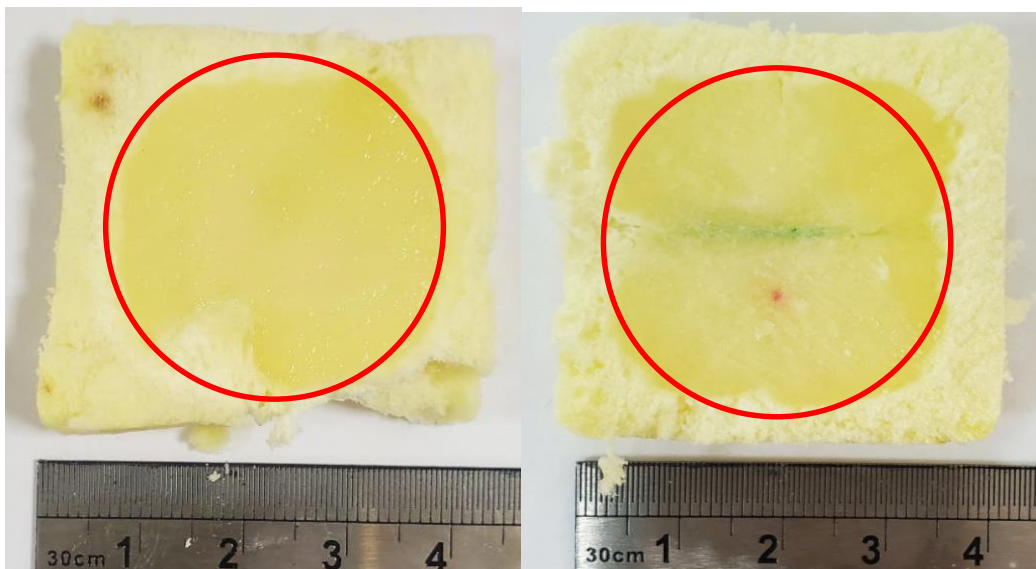


Figura 28: Fotografía del proceso de liofilización de 20 [h] con Fibra Óptica tipo FBG.

En la figura N°28 la cual es una fotografía del proceso de 20 [h] al terminar se observa que el proceso de secado ha comenzado, pero el agua en las capas superiores no ha sublimado. Aunque

en la imagen se aprecian dos capas, una congelada y otra no, no se debe confundir con que la materia prima haya sublimado el agua en la primera capa estudiada a los 4 [mm].

Tabla 4: Velocidad del frente de sublimación a las 20 horas

Experimento N°	[cm ² /h]
1	0,402
2	0,377
3	0,402

A través de las imágenes fotográficas tomadas a partir de las muestras finales, se logró deducir la velocidad del frente de sublimación tal como se muestra en la tabla adjunta n°4. Esto se logró controlando el cambio de área a lo largo del proceso de liofilización a través de la Ec 11.

- *Proceso de 50 [h]:*

Se presentan las gráficas de temperatura a través del tiempo de los puntos en donde los sensores estuvieron en contacto con la papa, teniendo presente que el arreglo de FBG está compuesto por 10 sensores de un largo de 3 mm cada uno, dispuestos cada 3 [mm], de los cuales 6 están en contacto el tubérculo.

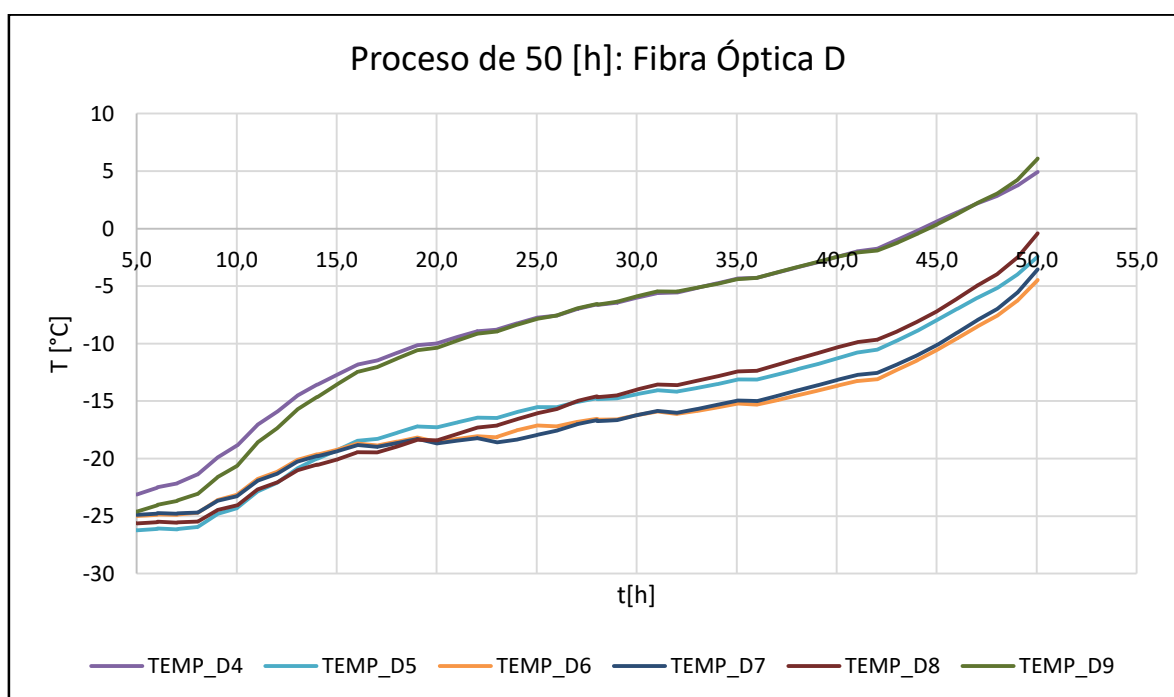


Figura 29: Proceso de 50 [h]: Fibra Óptica D.

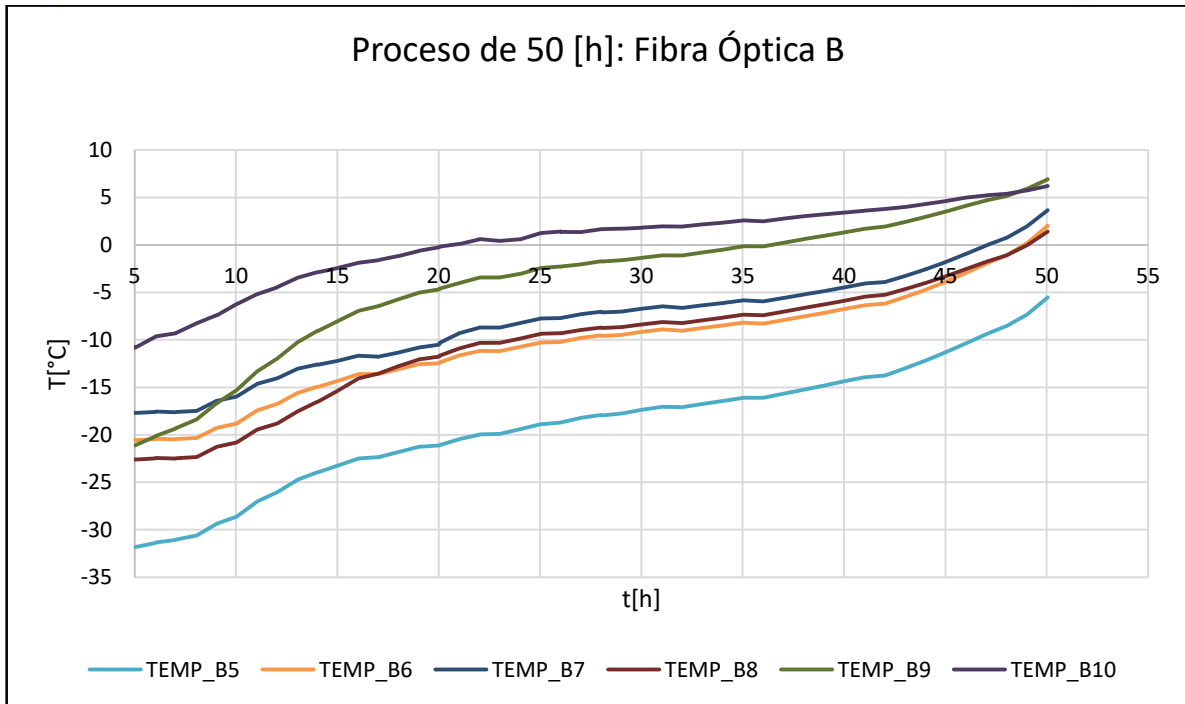
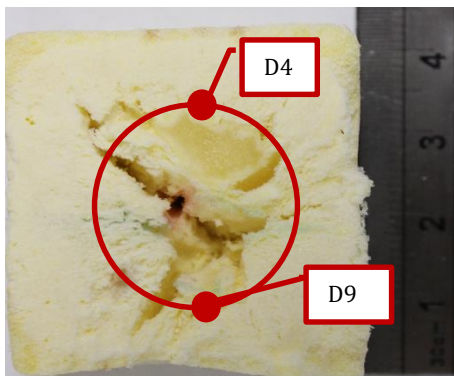


Figura 30: Proceso de 50 [h]: Fibra Óptica B.



Se evalúan cada uno de los puntos y determina que aproximadamente a las 50 horas en los bordes exteriores mostrados de la figura 31 ocurre la inflexión, en este caso en la posición D4 y D9 simultáneamente.

Figura 31: Ilustración Papa liofilizada a las 50 [h] con sensores ópticos tipo FBG D.

A continuación se exhibe una representación gráfica donde se comparan los valores experimentales con los valores obtenidos a través de la regresión por Solver de la ecuación de Gompertz y las variaciones de las pendientes.

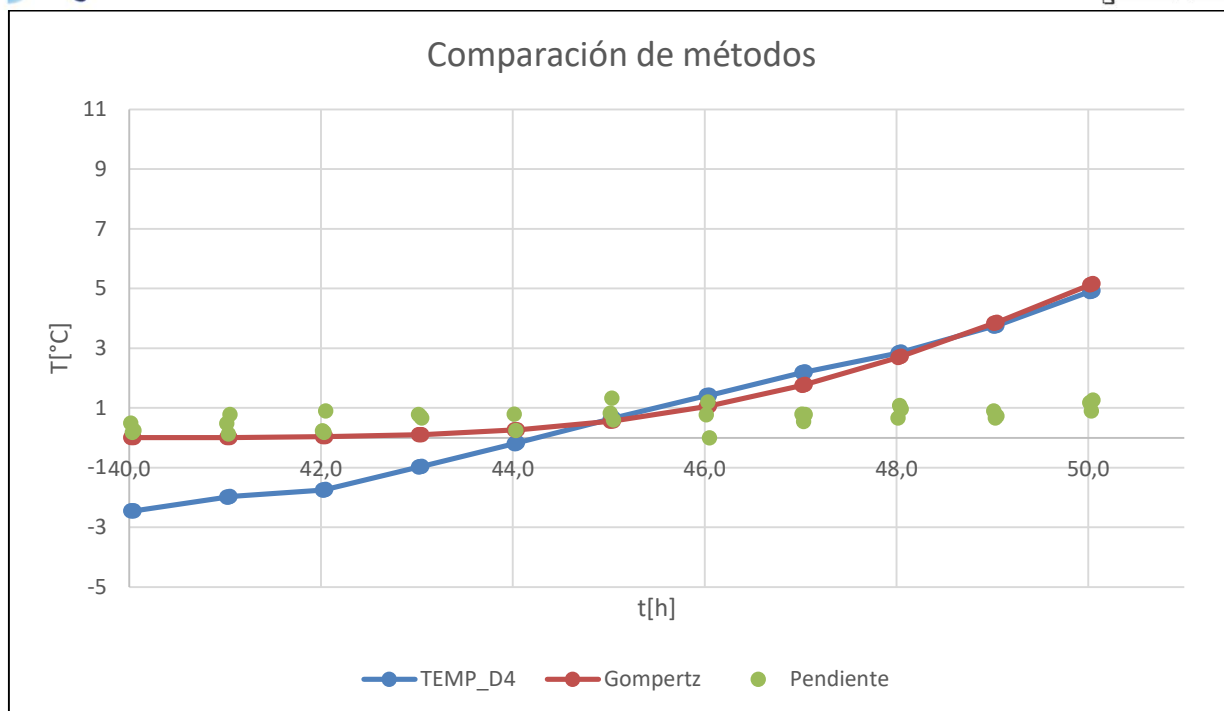


Figura 32: Comparación métodos proceso de 50 [h].

Al realizar el análisis de la gráfica se verifica que los métodos propuestos son pertinentes para el caso al mostrar valores similares entre ellos, es decir todos en el rango de las 50 [h] para las posiciones determinadas.

Aunque en primera instancia no se percibe que la variación de la pendiente demarca las 50 horas como el tiempo de sublimación debido a que el tiempo de la experiencia bordea el tiempo pronosticado, el valor se confirma posteriormente con una experiencia de mayor tiempo, tal como se muestra a continuación:

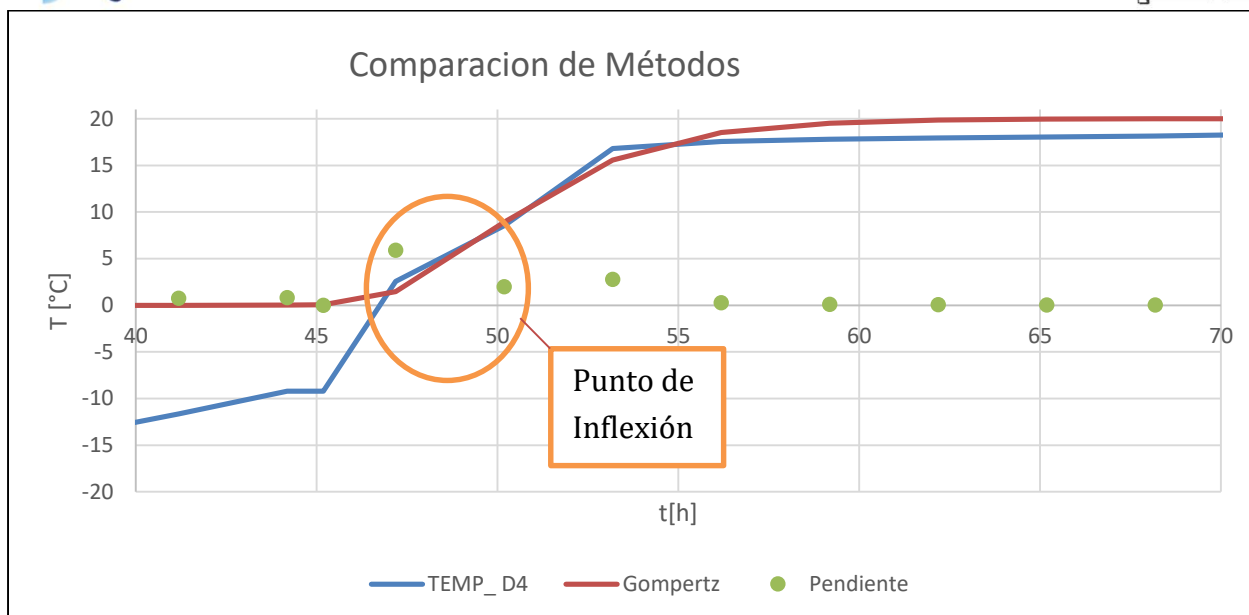


Figura 33: comparación métodos de trabajo.

Con esto se verifica que para el tiempo de aproximadamente 50 [h] ocurre la primera inflexión a la profundidad de 4 [mm], es decir en las posiciones D4 y D9.

Se realiza una tabla comparativa de los resultados arrojados por los diferentes métodos propuestos en 2 puntos a lo largo de 4 experiencias, todos ellos a 4 [mm] del borde, obteniendo de esta forma 8 puntos estudiados.

Tabla 5: Puntos de inflexión en experimento de 50 [h]

Experimento	Horas	Gompertz [h]	Pendientes [h]	Linealización [h]
1.D.4	50	51	51	55
1.D.9	50	50	51	54
2.B.5	50	49	50	48
2.B.10	50	52	50	51
3.D.4	50	44	50	44
3.D.9	50	52	50	49
4.B.5	50	50	49	53
4.B.10	50	52	50	52

Cabe destacar que se utiliza la siguiente simbología: N° de experimento. Sensor. Posición del sensor, dando lugar a los números especificados en la tabla N°5. Se determina así para evitar confusión al momento de leer resultados, ya que en algunos casos el sensor cambia relativamente de posición, de experiencia a experiencia dependiendo como se congeló en el producto.

Para cada uno de los valores se les determina un intervalo de confianza, se considera la ecuación n° 10, los respectivos valores se encuentran en el anexo n°1. Para construir el intervalo de confianza se consideró una distribución normal estándar del 95%, es decir, que el 95% de las veces se cumplirán los siguientes intervalos para cada caso:

Tabla 6: Comparación de Intervalos superiores e inferiores en experimento de 50 [h]

	Gompertz	Pendientes	Linealización
Intervalo superior	52	51	54
Intervalo inferior	48	50	48

Para verificar cuanto afectaba la intervención del sensor a la muestra en el proceso de liofilización, se realizaron experimentos adicionales sin el sensor. En él se logra demostrar que efectivamente, por pequeño que sea el diámetro de la fibra y con ello, la cavidad que se realiza para su ingreso, sigue siendo invasivo en el proceso de liofilización.

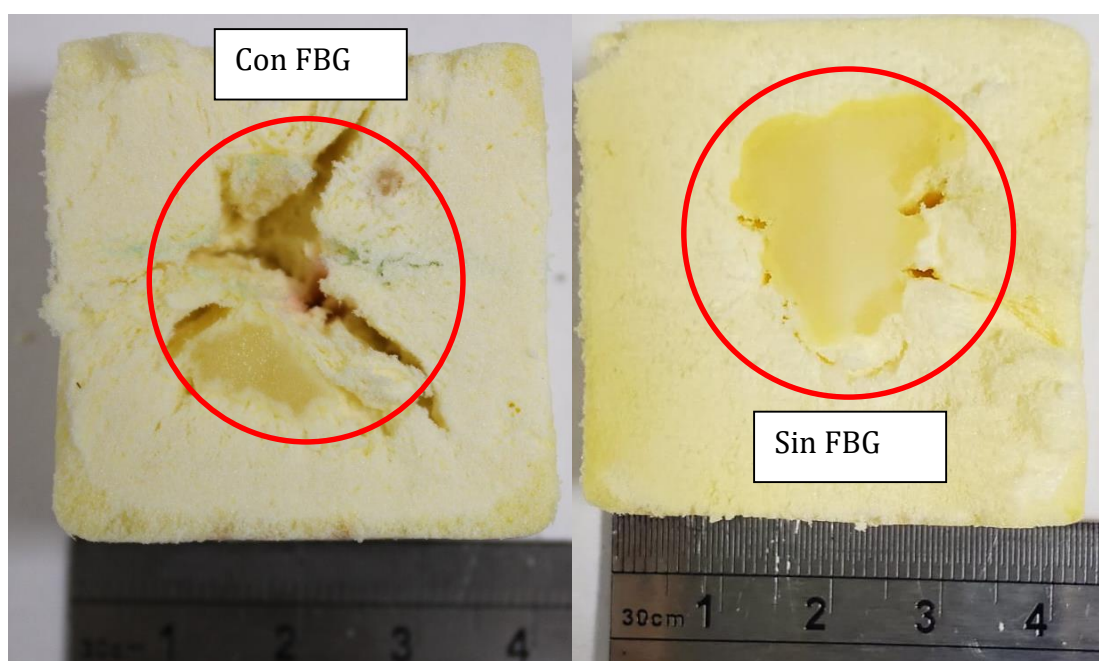


Figura 34: Fotografía del proceso de liofilización con y sin Fibra Óptica tipo FBG.

Adicionalmente, con esta experiencia, se logró determinar el cambio de área y la forma del área congelada a lo largo del proceso de liofilización en el tiempo. Tal como se expone en la Figura N° 34, se aproximó a la de una circunferencia.

Tabla 7: Velocidad del frente de sublimación a las 50 [h]

Experimento N°	[cm²/h]
1	0,090
2	0,106
3	0,123

Gracias a las muestras fotográficas también se logró deducir la velocidad del frente de sublimación tal como se muestra en la tabla adjunta nº7. En esta se demuestra que a medida que avanza el tiempo, la capa seca que paulatinamente se va engruesando, va impidiendo el paso del agua a través de ella, haciendo que el proceso vaya más lento en comparación al procedimiento anterior, en otras palabras, la velocidad de sublimación continúa decreciendo continuamente.

- *Proceso de 70 [h]:*

Al igual que en los casos anteriores, se presentan las gráficas de temperatura a través del tiempo de los puntos en donde los sensores estuvieron en contacto con la papa, teniendo presente que del arreglo FBG solo 6 sensores están en contacto el tubérculo.

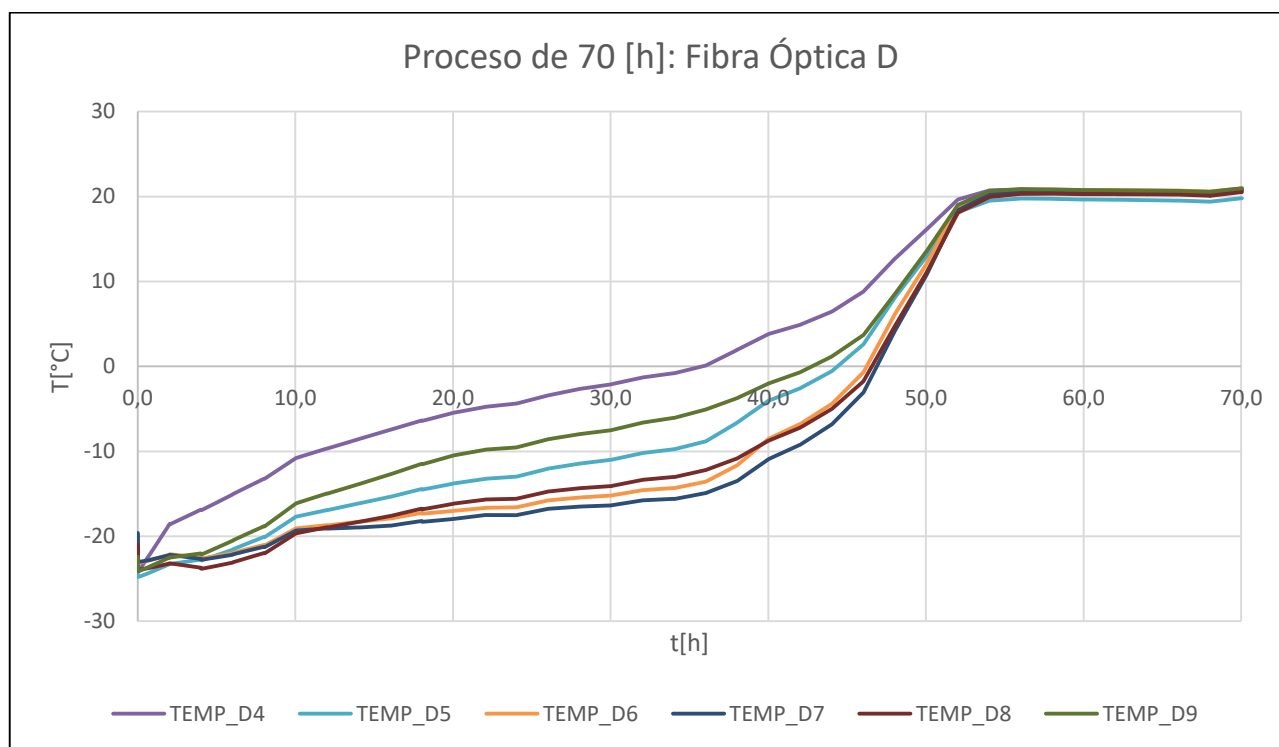


Figura 35: Proceso de 70 [h]: Fibra Óptica D.

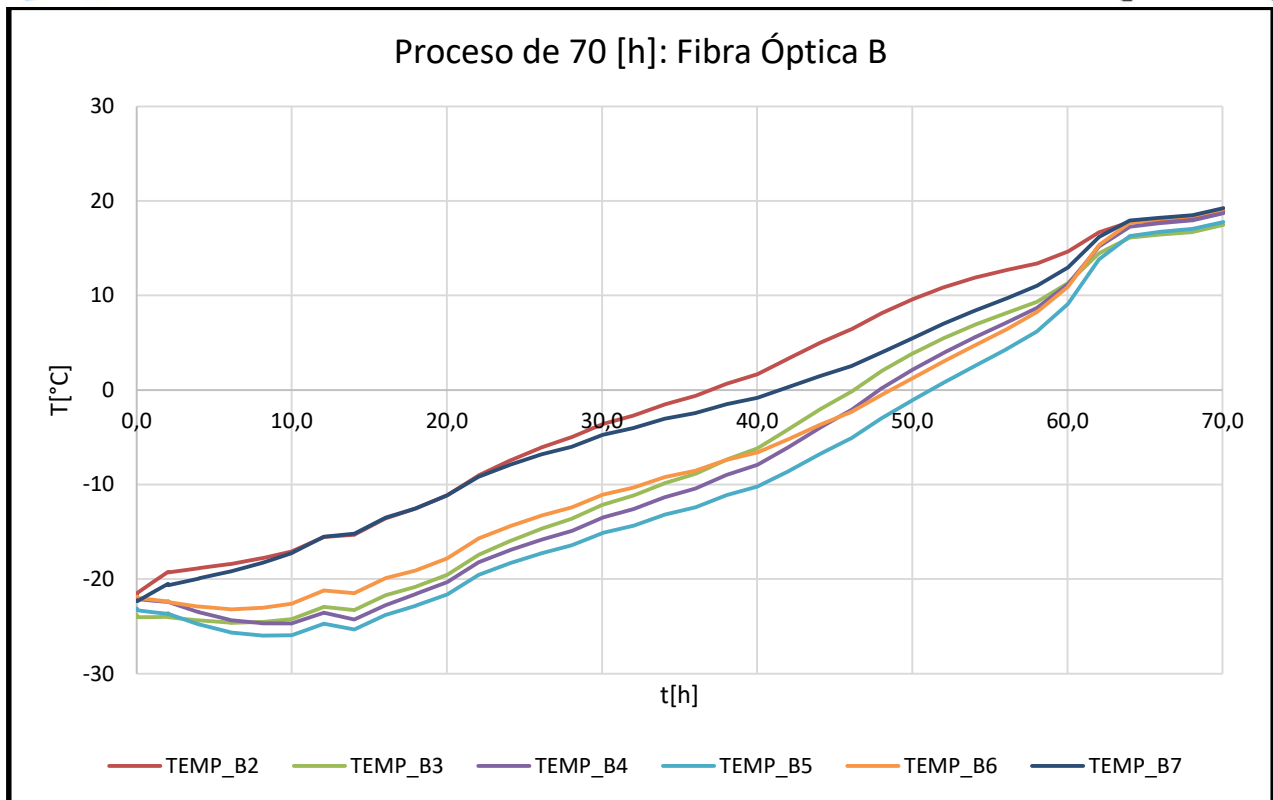


Figura 36: Proceso de 70 [h]: Fibra Óptica B.

Se evalúan cada uno de los puntos y determina que aproximadamente a las 55 horas en el centro de la papa ocurre la inflexión, en este caso en la posición D6 y D7, las cuales están a 13 [mm] del borde.

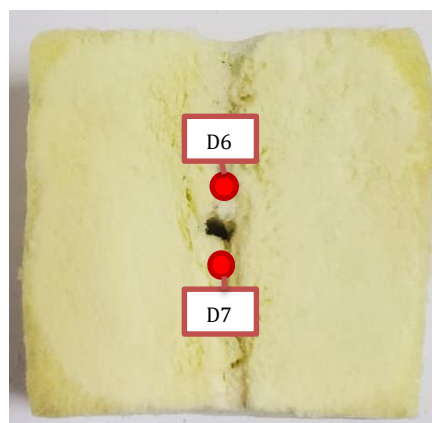


Figura 37: Papa liofilizada a las 70 [h] con sensores ópticos.

Para las zonas céntricas de la papa solo se puede realizar una aproximación del centro, ya que al considerar dos sensores a lo largo de la materia prima, uno de ellos siempre es desplazado ligeramente para que no choquen entre ellos causando interferencia en la toma de datos o daños en la estructura del sensor.

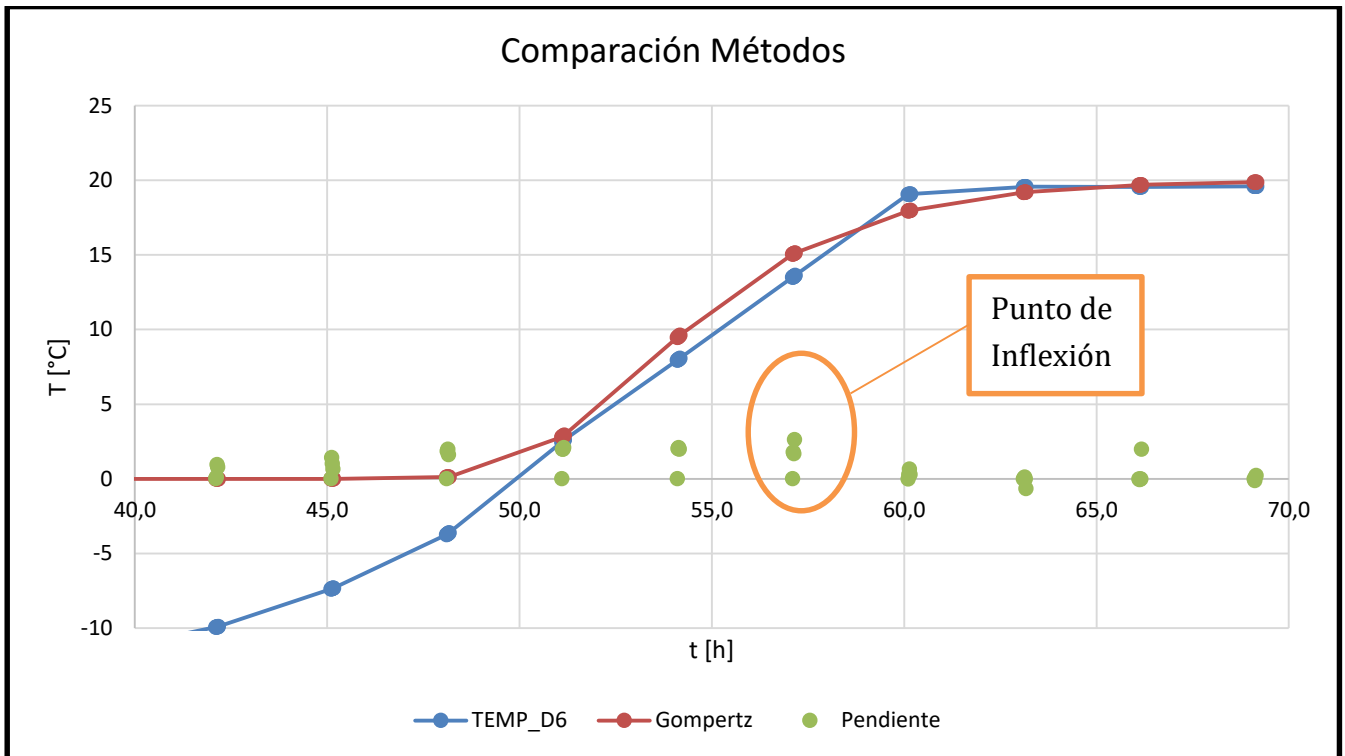


Figura 38: Comparación métodos proceso de 70 [h].

Al realizar el análisis de la gráfica de la figura n° 38, se verifica que los métodos propuestos son acertados para el caso al mostrar valores similares entre ellos, es decir todos en el rango de las 55 [h] para las posiciones determinadas, tal como se destaca arriba.

En este punto se aprecia que la máxima variación de la pendiente se muestra a las 57 [h], mientras que a través de Gompertz fue a las 53 [h]. Basados en esto, se puede concluir que la estimación del término del secado primario determinado con la termocupla, fue sobreestimado ya que está más cercano a las 60 [h] que a las 70 [h] establecidas anteriormente, por lo que se infiere que es menor al momento de usar FBG. También podría decirse que las dos cavidades a lo largo de la estructura realizadas por el sensor FBG afecta de igual forma el tiempo de sublimación, creando disonancias entre los tiempos considerados con termocupla y fibra óptica.

Además, la FBG permitió determinar con mayor exactitud el término del secado primario. Para el caso del sensor óptico tipo FBG, comparativamente fue menor a lo establecido por la termocupla, con una diferencia de más de 5 horas para algunos casos.

Se realiza una tabla comparativa de los resultados arrojados por los diferentes métodos propuestos en 6 puntos, todos ellos a 13 [mm] del borde.

Tabla 8: Puntos de inflexión en experimento de 70 [h]

Experimento	Horas	Gompertz [h]	Pendientes [h]	Linealización [h]
1.D.5	70	59	62	60
1.B.7	70	49	52	51
2.D.6	70	49	48	54
2.D.7	70	49	48	55
3.D.5	70	54	52	57
3.D.6	70	54	52	57

Para cada uno de los valores se les determina un intervalo de confianza mostrado en el anexo nº1. Para construir el intervalo de confianza se consideró una distribución normal estándar del 95%, es decir, que el 95% de las veces se cumplirán los siguientes intervalos para cada caso:

Tabla 9: Comparación de Intervalos superiores e inferiores en experimento de 70 [h]

	Gompertz	Pendientes	Linealización
Intervalo superior	57	58	59
Intervalo inferior	48	47	52



Figura 39: Fotografía proceso de liofilización de 70 [h].

Como se puede ver en la siguiente ilustración, el producto se ha secado por completo a las 70 horas, suceso que ocurre en este tiempo independientemente del sensor de temperatura empleado.

Se determina que la FBG es menos invasivo que la termocupla al momento de realizar mediciones, esto se comprueba al comparar ambos tiempos de sublimación, en donde a la misma profundidad la fibra FBG se demora más en sublimar el agua. Esto se demostró cuando la termocupla aproximadamente a 14 [mm] de profundidad se demoró menos en sublimar el agua debido a la gran cavidad que se efectúa en la materia prima.

Sin embargo, por pequeño que sea el diámetro de la FBG, sigue causando interferencia en las mediciones y en la forma en que evoluciona la capa seca a lo largo del proceso. También hay que evidenciar que a diferencia del sensor PT100 que solo necesita una entrada, la fibra FBG requiere dos cavidades a lo largo de la estructura, afectando de igual forma el tiempo de sublimación y creando disonancias entre los tiempos considerados respectivamente. Esto se demuestra al hacer un contraste con una papa liofilizada sin ningún sensor de temperatura como se ilustró anteriormente en la figura n° 34.

En resumen, se comprobó que cercano a las 50 [h] la capa que se encuentra a 4 [mm] del borde sublima, de igual forma a las 62 [h] lo hace la capa que se encuentra a 13 [mm] de profundidad. Por otro lado, también se difiere que ninguna de las capas evaluadas sublima antes de las 48 [h].

Debido al estudio de las velocidades de sublimación, se logró determinar que a medida que avanza el tiempo, la capa seca que paulatinamente va aumentando, va impidiendo el paso del agua a través de ella, haciendo que el proceso vaya más lento, en otras palabras, la velocidad de sublimación continúa decreciendo continuamente.

5.3 Resultados de Humedad

Para todos los procesos, previamente también se calculó la humedad inicial, dado en promedio un valor de 83,15%. Por otro lado, la humedad posterior a la liofilización para cada uno de los casos fue:

- *Proceso de 20 [h]:* Da un promedio de 70,52 % de humedad.
- *Proceso de 50 [h]:* Da un promedio de 30,66 % de humedad.
- *Proceso de 70 [h]:* Al ser el promedio de un 5,68% de humedad se estima que dentro del rango de tiempo entre las 50 y 70 horas se terminó el secado primario.

Las tablas con los valores de humedad por triplicado se adjuntan en el anexo N°2.

5.4 Resultados de la Curva de Congelación

Se realizó por duplicado un experimento con las fibras ópticas en el cual se evalúa la curva de congelación de la papa y cuánto tarda esta en llegar a los -30 [°C] en cada uno de sus puntos.

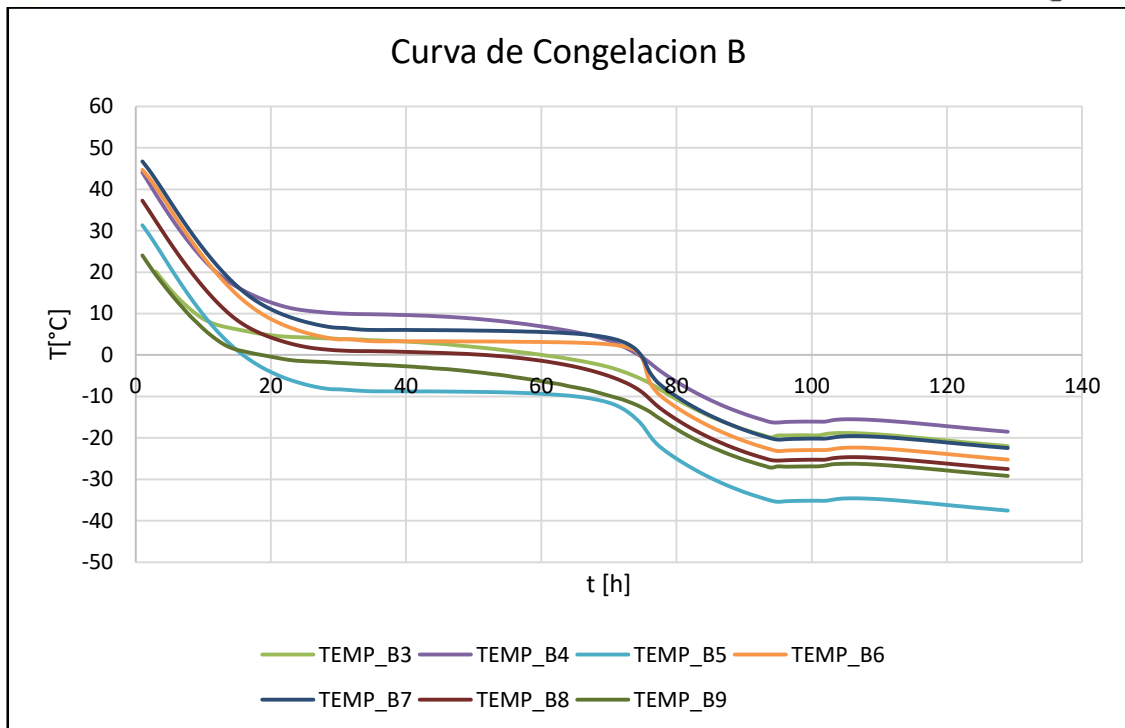


Figura 40: Curva de Congelación.

Con esto se demuestra que se alcanza el punto poco después de las dos horas. Además, podemos determinar que la velocidad de congelación es de $0,7 \text{ [}^\circ\text{C]}/\text{min}$ es decir es lenta, logrando con esto cristales de mayor tamaño.

6 Capítulo V: Conclusión

Después de realizar esta experiencia se pueden concluir variadas cosas, la primera de ellas es que efectivamente se puede determinar a través de las curvas de temperatura determinadas por la fibra óptica tipo FBG (*Fiber Bragg Grating*) el avance del frente de sublimación en diferentes puntos de un alimento liofilizado.

También se determina que la FBG es menos invasivo que la termocupla al momento de realizar mediciones, esto se comprueba al comparar ambos tiempos de sublimación, en donde a la misma profundidad la fibra FBG se demora más en sublimar el agua. Esto se demostró cuando la termocupla a 14 [mm] de profundidad se demoró menos en sublimar el agua debido a la gran cavidad que se realiza en la materia prima.

Basados en los resultados, se puede concluir que la estimación del termino del secado primario determinado con la termocupla, fue sobreestimado para la totalidad del secado de la materia prima y subestimado para la localidad específica ubicada a 14 [mm] de profundidad.

Se logró determinar el tiempo del secado primario con la ayuda de las diferentes tecnologías propuestas, es decir la fibra óptica tipo FBG y la termocupla, sin embargo, se puede concluir que la estimación del termino del secado primario determinado con la termocupla fue menos preciso que la fibra FBG. Para el caso del sensor óptico tipo FBG, comparativamente fue menor a lo establecido por la termocupla, con una diferencia de más de 5 horas para algunos casos.

Con la ayuda de los diferentes métodos se pudo determinar para un tiempo preciso en un punto exacto dentro de la papa cuando efectivamente sublimaba el hielo. Esto se logró por la cualidad del sensor FBG de contener múltiples sensores en un solo cable de fibra óptica. De esta manera, se consiguió medir la evolución de la temperatura en diferentes posiciones espaciales de forma sencilla, específicamente para los tiempos de 50 y 70 [h].

Al realizar el análisis de las curvas de temperatura en los diferentes puntos del alimento y determinar los puntos de inflexión, se verifica que los métodos propuestos son acertados con diferencias aceptables entre ellos. En otras palabras, todos cumplen con los rangos establecidos para las posiciones determinadas evaluadas.

7 Referencias

- chemicalengineering*. (21 de julio de 2019). Obtenido de <https://chemicalengineeringworld.com/what-is-a-thermocouple/>
- Christ, M. (2016). *Manual operacional Alpha 1-4 LSplus*.
- Fuente.E; Carrillo.M; Gijon.I. (2018). Aplicacion de la liofilizacion en la conservación de microemulsiones usadas en alimentos funcionales: un caso de la ingeniería de alimentos. *TLATEMOANI*.
- García, E ; Fernández, I. (s.f.). *Determinación de la humedad de un alimento por un método gravimétrico indirecto por desecación*.
- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. México: Continental S.A.
- Granada, U. d. (2018). *Secado por Liofilización*. Obtenido de ciencias: <http://ciencias.ugr.es/practicadocentes/wp-content/uploads/guiones/SecadoPorLiofilizacion.pdf>
- Kusch, C. (2018). *Liofilizacion de frutillas enteras(fragaria anasassa duch): efecto de microorforaciones con tecnología laser de co2 en el tiempo de secado primario*.
- Maleno, FJ. ; Martínez-Navarrete, N. ; Martínez, J. (2019). Evaluación del punto final de la liofilizacion de la pulpa de naranja.
- Martin, S. E. (2022). *Design and analysis of interrogation methods of a fiber optic sensor based on Bragg gratings*.
- Martínez, C.A; Rodríguez, A. P. ; Jiménez, A. ; Manrique, C. (2010). Descripción matemática de la función de Gompertz aplicada al crecimiento de animales. *Revista Médica Veterinaria y de Zootecnia*, 57-80.
- Mayer, L. ; Bertoluzzo, E.M. ; Bertoluzzo M.G. (2006). *Conservacion de Alimentos: Diseño y construccion de un Liofilizador*.
- Odepa. (2021). *ODEPA Oficina de Estudios y Políticas Agrarias*. Obtenido de Odepa: <https://www.odepa.gob.cl/rubros/papas-y-tuberculos>
- Orrego, C. (2008). *Congelación y Liofilización de Alimentos*.
- Ramírez, J. (2016). *Liofilización de Alimentos*.
- Ratti, C. (2010). *Freeze - drying Process Design*.
- San Martin, S. (2022). *Diseño y análisis de métodos de interrogación de un sensor de fibra óptica basado en rejillas de Bragg*. 13-68.

Sandoval, C., & Rojas, J. (1996). *La papa: Importancia y proyecciones a futuro*.

SanMartin, S. (s.f.). Diseño y análisis de métodos de interrogación de un sensor de fibra óptica basado en rejillas de Bragg.

Ulloa, J.T ; Arrieta, J. A ; Rodriguez: J.L. (2016). Una alternativa para el estudio del modelo Gompertz. *Universidad Autónoma de Nayarit.*, 41-89.

Zvitov-Ya'ari ; Nussinovitch. (2014). Browning prevention in rehydrated freeze-dried non-blanching potato slices by electrical treatment. *LWT-Food Science and Technology*, 194-199.

Zwietering, M.H. ; Jongenvurger, I. ; Rombouts, F.M. ; Van Triet, K. (1990). Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 1875-1881.

8 Anexos

Anexo 1: Tablas de desviación estándar.

- Tabla de desviación estándar 50 [h]

Tabla 10: Valores de desviación estándar en experimento de 50 [h].

	Gompertz	Pendientes	Linealización
Promedio	50	50	51
Desviación	3	1	4
t	2	2	2

- Tabla de desviación estándar 70 [h]

Tabla 11: Valores de desviación estándar en experimento de 70 [h].

	Gompertz	Pendientes	Linealización
Promedio	52	52	56
Desviación	4	5	3
t	3	3	3

Anexo2: Tablas de humedad

- *Proceso de 20 [h]:*

Tabla 12: Humedad proceso 20 [h]

<i>MUESTRA</i>	HUMEDO			SECO		(DESP LIOFILIZAR)
	<i>Peso Placa [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>%humedad final</i>
1	13,103	6,258	19,361	1,961	15,064	68,66
2	19,194	8,475	27,669	2,319	21,513	72,64
3	19,708	11,001	30,709	3,272	22,98	70,26

Dando un promedio de 70, 52 % de humedad.

- *Proceso de 50 [h]:*

Tabla 13: Humedad proceso 50 [h]

<i>MUESTRA</i>	HUMEDO			SECO		(DESP LIOFILIZAR)
	<i>Peso Placa [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>%humedad final</i>

1	19,86	6,196	26,056	4,252	24,112	31,38
2	19,86	6,196	26,056	4,252	24,112	31,38
3	19,55	7,294	26,844	5,163	24,713	29,22

Dando un promedio de 30,66 % de humedad.

- *Proceso de 70 [h]:*

Tabla 14: Humedad Proceso 70 [h]

<i>MUESTRA</i>	<i>HUMEDO</i>			<i>SECO</i>		<i>(DESP LIOFILIZAR)</i>
	<i>Peso Placa [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>Peso muestra</i>	<i>Peso Placa + muestra [g]</i>	<i>%humedad final</i>
1	13,107	5,22	18,327	4,947	18,054	5,23
2	19,869	5,828	25,697	5,462	25,331	6,28
3	18,552	5,971	24,523	5,64	24,192	5,54