UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

Repositorio Digital USM **https://repositorio.usm.cl**

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental Ingeniería Civil Química

2019

MODELO MATEMÁTICO DE TIEMPO DE SECADO PRIMARIO DE PURÉ DE PAPAS EN GEOMETRÍA SEMIESFÉRICA

DÍAZ GARCÉS, IGNACIO ANDRÉS

https://hdl.handle.net/11673/47286

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y AMBIENTAL

VALPARAISO – CHILE

MODELO MATEMÁTICO DE TIEMPO DE SECADO PRIMARIO DE PURÉ DE PAPAS EN GEOMETRÍA SEMIESFÉRICA

Memoria de titulación presentado por
IGNACIO ANDRÉS DÍAZ GARCÉS

Como requisito parcial para optar al título de
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Guía: Dr. Sergio Felipe Almonacid Merino

Profesor Co-Referente: Dr. Ricardo José Simpson Rivera

Marzo de 2019

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer infinitamente a mi familia, que fue el pilar fundamental para obtener este logro importante de mi vida.

Además, agradecer a muchos de mis compañeros de carrera, en los que pude depositar mi confianza y compartir muchos buenos momentos a lo largo de mi carrera, tanto académicos como de ocio.

Por supuesto, agradecer al profesor Sergio Almonacid por toda su ayuda y excelente disposición ante consultas de mi parte. También reconocer la gestión del personal del Laboratorio de Alimentos, de vital importancia para el desarrollo de la temática.

Resumen

A lo largo de los años se han implementado diversos métodos de secado de alimentos, con la finalidad de extender la vida útil. Sin embargo, actualmente dicho objetivo se ha transformado en un requisito básico, pues se descuidaban aspectos de calidad, tales como color, sabor, aroma y textura. Con la meta de minimizar la calidad organoléptica de los productos, surgió la liofilización. No obstante, este método tiene un costo energético 4 a 8 veces mayor que otros métodos convencionales de secado, debido a la presión de operación cercana al vacío, a la necesaria pre-congelación del alimento y a la sublimación del vapor de agua saliente mediante difusión. Por esta razón, a lo largo del tiempo se han creado diversos modelos matemáticos para estimar el tiempo de secado primario, con el fin de ejecutar el proceso por el tiempo justo y necesario, minimizando el impacto monetario.

En base a lo anterior, se propuso el objetivo de construcción de un modelo matemático para estimar el tiempo de secado primario en geometría semiesférica, contemplando el acoplamiento de los fenómenos de transferencia de calor y de materia.

La experimentación se basó en la preparación de muestras de puré de papas en geometría semiesférica de 2 [cm] de radio con una humedad inicial de 86,24%. Se programó el liofilizador a una presión de cámara de 20 [Pa], una temperatura de placa calefactora de 20 [°C], y un tiempo de 17 [h]. El tiempo experimental de duración del secado primario se estimó con el criterio de la temperatura del condensador, cuyo perfil tuvo un intervalo de estado transiente, donde el final de éste indica el fin del proceso.

Empleando 100 particiones de la muestra con forma de capas semiesféricas para efectos de cálculo, se obtuvo un tiempo teórico de 14,856 horas, valor perteneciente al intervalo de confianza al 95% del tiempo experimental, de media 14,786 [h] y error muestral de 0,242 [h], lo que permitió la validación del modelo a dichas condiciones de operación, con apenas un 0,47% de error relativo, versus el 1,64% de error relativo máximo permitido. Además, las muestras tuvieron una humedad final del 16,69%, implicando una remoción de agua que alcanzó un 96,8%.

Una vez validado el modelo, se procedió a variar por separado el radio de la muestra, presión de cámara y temperatura de placa calefactora, analizando los impactos en el tiempo de secado primario según el modelo propuesto, en calidad de predictor. En cuanto al radio, se obtuvo un perfil cuadrático, donde al aumentar este parámetro, el tiempo también logró la misma tendencia. Respecto a la presión de cámara, su aumento generó la elevación del tiempo, pero con una tasa de aumento decreciente. Por último, referido a la temperatura de placa calefactora, a medida que el diferencial de temperatura con la muestra disminuía, la tasa de aumento del tiempo resultó ser positiva.

Abstract

Throughout the years, various methods of drying food have been implemented in order to extend the useful life. However, nowadays this objective has become a basic requirement, since aspects of quality, such as color, flavor, aroma and texture, were neglected. With the goal of minimizing the organoleptic quality of the products, lyophilization arose. However, this method has an energy cost 4 to 8 times higher than other conventional drying methods, due to the operating pressure close to the vacuum, the necessary pre-freezing of the food and the sublimation of the outgoing water vapor by diffusion. For this reason, various mathematical models have been created over time to estimate the primary drying time, in order to execute the process for the right and necessary time, minimizing the monetary impact.

Based on the foregoing, the objective of constructing a mathematical model was proposed to estimate the time of primary drying in hemispherical geometry, contemplating the coupling of heat and matter transfer phenomena.

The experimentation was based on the preparation of samples of mashed potatoes in semi-spherical geometry of 2 [cm] radius with an initial humidity of 86.24%. The lyophilizer was programmed to a chamber pressure of 20 [Pa], a heating plate temperature of 20 [° C], and a time of 17 [h]. The experimental time of the duration of the primary drying was estimated with the criterion of the temperature of the condenser, whose profile had a transient state interval, where the end of it indicates the end of the process.

Using 100 partitions of the sample in the form of hemispherical layers for calculation purposes, a theoretical time of 14,856 hours was obtained, value belonging to the confidence interval at 95% of the experimental time, of average 14,786 [h] and sample error of 0,242 [h], which allowed the validation of the model to these operating conditions, with barely 0.47% relative error, versus the 1.64% maximum relative error allowed. In addition, the samples had a final humidity of 16.69%, implying a water removal that reached 96.8%.

Once the model was validated, the sample radius, chamber pressure and heating plate temperature were separately varied, analyzing the impacts on the primary drying time according to the proposed model, as a predictor. Regarding the radius, a quadratic profile was obtained, where by increasing this parameter, time also achieved the same trend. Regarding the chamber pressure, its increase generated the rise in time, but with a decreasing rate of increase. Finally, referring to the temperature of the heating plate, as the temperature differential with the sample decreased, the rate of increase in time turned out to be positive.

Índice General

Agradecimientos 3

Resumen 4

Abstract 5

Índice de Figuras 8

Índice de Tablas 10

Capítulo I: Introducción. 11

1.- Contexto. 11

2.- Definición del Problema. 15

3.- Objetivos 16

Capítulo II: Antecedentes. 17

1.- Fenomenología de Liofilización. 17

a) Congelación. 18

b) Secado Primario 19

c) Secado Secundario. 20

2.- Métodos de detección de fin de secado primario 20

Capítulo III: Materiales y Métodos. 24

1.- Modelo Matemático del Secado Primario. 24

a) Modelos de Difusión Molecular. 25

b) Presión de Saturación del Hielo y Entalpía de Sublimación. 28

c) Modelo de Transferencia de materia 29

d) Relación radio interfase y humedad. 32

e) Modelado de Transferencia de Calor. 32

f) Perfil de Temperatura de Interfase. 36

g) Influencia de la resistencia a la transferencia de materia en el cálculo del tiempo de secado primario. 38

h) Cálculo del tiempo de secado primario. 39

2.- Procedimiento de Validación y Uso del Modelo como Predictor Teórico. 40

3.- Determinación de Humedad inicial del puré en hojuelas. 40

4.- Preparación del alimento a Liofilizar. 42

5.- Elaboración de muestras a liofilizar. 42

6.- Congelación y Liofilización. 43

Capítulo IV: Resultados Experimentales. 46

1.- Humedad inicial puré en hojuelas. 46

2.- Determinación de humedad inicial del puré de papas preparado. 47

3.- Determinación de humedad del puré de papas tras secado primario. 48

4.- Determinación experimental del Tiempo de Secado Primario. 50

5.- Tiempo teórico de secado primario y contraste con datos experimentales. 52

6.- Análisis de variables en el modelo matemático. 52

7.- Variación de parámetros del modelo validado. 54

Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones. 58

Bibliografía. 59

Índice de Figuras

Figura 1: Representación de la liofilización en Diagrama de Fases del Agua (SBB Vacuum Group, 2018). 17

Figura 2: Representación gráfica de las etapas de una liofilización tradicional, junto con el perfil genérico de humedad de una muestra (SBB Vacuum Group, 2018). 18

Figura 3: Ejemplo real de Prueba de incremento de presión, con respectivo ajuste (Elaboración Propia, 2018). 22

Figura 4: Registro experimental de temperatura de condensador (Elaboración Propia, 2018). 23

Figura 5: Representación en corte del hemisferio, junto con la interfase (Elaboración Propia, 2018). 25

Figura 6: Vista en corte del modelo de conducción del calor en la zona congelada (Elaboración Propia, 2018). 33

Figura 7: Vista superior de la muestra, junto con el modelo de conducción del calor a través de la zona congelada (Elaboración Propia, 2018). 33

Figura 8: Perfil de temperatura entregado por termocupla instalada en una muestra (Elaboración Propia, 2018). 36

Figura 9: Muestras de puré de papas en molde semiesférico. (Elaboración Propia, 2018). 43

Figura 10: Muestra congelada de puré de papas previa a ser liofilizada (Elaboración Propia, 2018). 45

Figura 11: Representación de humedades finales de puré de papas tras secado primario. (Elaboración propia, 2018). 48

Figura 12: Prueba de Normalidad de humedad final puré de papas. Software Minitab 17 (Elaboración Propia, 2018). 49

Figura 13: Prueba de Normalidad a tiempos de secado primario. Software Minitab 17 (Elaboración Propia, 2018). 51

Figura 14: Flujos másicos de vapor en función del radio interfacial (Elaboración propia, 2018). 52

Figura 15: Tiempo acumulado en función del radio interfacial (Elaboración propia, 2018). .53

Figura 16: Predicción del tiempo de secado primario con radio de muestra variable (Elaboración Propia, 2018). 54

Figura 17: Predicción del tiempo de secado primario con presión de cámara variable (Elaboración Propia, 2018). 56

Figura 18: Predicción del tiempo de secado primario con temperatura de placa calefactora variable (Elaboración propia, 2018). 57

Índice de Tablas

Tabla 1: Pesos moleculares y volúmenes de difusión del agua y aire (Geankoplis, J. C., 1998). 26

Tabla 2: Presiones de vapor a diferentes temperaturas de sublimación (Christ, G., 2018). 44

Tabla 3: Porcentajes de Humedad de Puré en Hojuelas. 46

Tabla 4: Errores relativos de muestras. 47

Tabla 5: Tiempos de Secado Primario mediante criterio de temperatura de condensador. 50

Capítulo I: Introducción.

1.- Contexto.

El secado es una operación de separación física, cuya finalidad es retirar contenido de solvente (frecuentemente agua) de una sustancia o elemento. En la actualidad se dispone de una amplia gama de métodos de secado (deshidratación) de alimentos, buscando alargar la vida útil gracias a la minimización de la velocidad de crecimiento microbiano (García-Paternina, Alvis-Bermúdez & García-Mogollón, 2015).

Esta operación se ha realizado desde tiempos remotos, donde se buscaba tener una buena cantidad de alimentos para subsistir sin usar técnicas de refrigeración o congelación, considerando que un alimento se vence o perece en menos de 1 semana a temperatura ambiente. El objetivo práctico y general de la deshidratación es disponer de productos a temperatura ambiente por largos periodos de tiempo (Fito, Grau, Barat & Albors, 2001), controlando la actividad de agua (a_w) de los mismos. Si bien es cierto que el deterioro progresivo de los alimentos se debe principalmente a la presencia de agua, tanto libre como ligada, la maximización de la estabilidad o durabilidad no siempre está ligada a una minimización de la humedad. En otras palabras, dos alimentos diferentes con igual porcentaje de humedad pueden tener diferente estabilidad. Por ello, el criterio de estabilidad pasa por el concepto de Actividad de Agua, que se refiere al agua disponible para participar en el proceso de deterioro. Así, alimentos secos con una actividad de agua adecuada tienen un rango o intervalo óptimo de humedad que, nuevamente, no necesariamente es el valor más bajo posible (Fito et.al., 2011).

La deshidratación, al lograr remover una gran cantidad de agua, permite una disminución notable de masa y en algunos casos, del volumen de los productos, facilitando la

manipulación y transporte de los mismos. Un caso notable de reducción de volumen es la producción de alimentos en polvo mediante atomización o secado spray, tales como jugos, café, té, flan, jaleas, agregados para leche, entre otros. Mejor aún, alimentos en polvo que son prensados o compactados logrando una altísima concentración de compuestos volátiles, como por ejemplo las tabletas de distintos sabores para añadir a las sopas y comidas en general.

Otra consecuencia favorable de la deshidratación es que se permite la mezcla de productos para formar otros, tales como sopas en polvo, condimentos o especias, y frutas para el desayuno.

Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de la deshidratación (principalmente por calor) es la baja retención de las propiedades organolépticas, aspecto que últimamente ha sido muy relevante en la industria de alimentos. La pérdida de agua ocasiona encogimiento celular, cambios irreversibles de textura externa, cambios de color y transición de un estado gomoso a uno vítreo. Al rehidratar o reconstituir un alimento, no se logra la restauración casi perfecta del volumen y textura originales, principalmente por la pérdida de la capacidad de recepción de agua. También, la pérdida de aromas y sabores se debe a la volatilización de los componentes que brindan estas cualidades, evento que se agudiza cuando la temperatura y el tiempo de secado aumentan. En algunos casos, ciertos alimentos son sometidos a procesos previos al deshidratado, tales como pelado, descarozado, y trituración, lo que produce pérdida de componentes nutricionales.

Como respuesta a estas desventajas surgió la liofilización, proceso que remueve por sublimación el agua con previa congelación del alimento, logrando juntar a los dos procesos claves de conservación: la congelación y deshidratación. La gran ventaja del método es que no existe necesidad del uso de aditivos conservantes, y retiene casi en su totalidad los

parámetros físicos y nutricionales (color, textura, sabor, aroma, entre otros), requiriendo obligatoriamente un óptimo proceso de congelación (se prefiere una congelación rápida, con el fin de que se formen cristales de hielo muy finos, evitando dañar el tejido celular). Es más, si el alimento necesita ser cocinado, un producto liofilizado tarda unos 5 minutos en cocinarse, mientras que un alimento deshidratado requiere unos minutos, hasta unas 4 horas, perdiendo aún más su calidad.

Otras diferencias entre dos productos iguales, uno deshidratado y el otro liofilizado, radican en la humedad residual (la deshidratación por calor remueve entre el 90 y un 95% de agua, mientras que la liofilización remueve entre un 98 y un 99%), en la masa final (productos liofilizados son más ligeros) y en la vida útil, aspecto menos relevante, pues con ambas técnicas se logran conservaciones por muchos años (Eatlyo, Adventure Food, 2017).

A pesar de los grandes beneficios que otorga la liofilización, esta técnica posee dos grandes inconvenientes:

- **Consumo energético elevado:** Generalmente, un proceso completo de liofilización tiene un consumo 2 veces mayor que una deshidratación convencional, por lo que se emplea en alimentos con un aumento garantizado de valor agregado, como por ejemplo, café, especias, jugos, carnes, hierbas y champiñones (Bernardi, 2012). De hecho, la bomba de vacío es el componente que consume más energía. Por cada 100 [kg] de frambuesas, 52 [MJ] se consumen en congelación, 237 [MJ] en sublimación y 648 [MJ] en funcionamiento de la bomba de vacío (Kešelj, Pavkov, Radojčin & Stamenković, 2017).

- **Tiempo excesivo:** Tras un experimento de secado de 100 [kg] de frambuesas, el método de liofilización tarda 3,2 veces más que mediante secado convectivo (Kešelj et.al., 2017), precisamente, 48 horas versus 15.

Teniendo en cuenta el problema inevitable del consumo de energía que posee la liofilización, a lo largo de los años se han realizado numerosos estudios enfocados al modelamiento matemático y al análisis de las condiciones de operación, con el fin de optimizar el tiempo de secado.

Últimamente, la industria de alimentos presenta interesantes desafíos, que involucran maximizar producción, minimizar pérdidas en parámetros de calidad y, por supuesto, minimizar gastos energéticos. En el contexto de la liofilización, se tiene la tarea importante de brindar equipos que tengan una mayor cantidad de ciclos de uso diario, con el fin de cumplir las metas explicitadas, lo cual es lograble ajustando los tiempos de secado a un rango adecuado o suficiente para obtener el producto final.

2.- Definición del Problema.

De acuerdo al contexto, existe una investigación constante por optimizar los tiempos de las etapas de la liofilización, con el fin de aminorar gastos energéticos y aumentar la producción, visto desde el punto de vista industrial.

Ciertos modelos matemáticos solo se aplican en determinadas geometrías de alimentos, principalmente placas o cilindros (láminas de carnes y frutas), pero existe escasez de modelos para otros tipos de geometría, tal como lo es la esférica, cuya forma es bastante común. A su vez, ciertos alimentos no tienen un interior macizo como para obtener láminas o cubos, como por ejemplo los arándanos, los que necesariamente deben ser liofilizados íntegramente.

De esta forma, faltan estimaciones más certeras para el trabajo de alimentos de geometría esférica o semiesférica, para así obtener los parámetros óptimos y necesarios de operación que permiten el consumo suficiente de energía.

3.- Objetivos.

Objetivo General: Plantear un modelo matemático para la estimación del tiempo de secado primario de puré de papas en geometría semiesférica.

Objetivo Específico 1: Determinar parámetros base del puré de papas, tales como humedad y diámetro de poro, importantes e influyentes en el tiempo de secado primario resultante.

Objetivo Específico 2: Plantear fenomenología de transferencia de calor y de masa para una posterior obtención del tiempo teórico de secado primario.

Objetivo Específico 3: Fijar condiciones de secado primario (temperatura, presión y tiempo) para contrastar el tiempo experimental con el teórico, y posteriormente validar el modelo matemático a obtener.

Objetivo Específico 4: Utilizar el modelo validado para predecir el tiempo de secado primario cambiando determinadas condiciones (temperatura, presión y radio de muestra).

Capítulo II: Antecedentes.

1.- Fenomenología de Liofilización.

La liofilización es un método de secado que aprovecha el fenómeno de sublimación progresiva, es decir, el cambio de estado de una sustancia desde sólido a gas sin tener como intermediario al estado líquido. Para el contexto de la deshidratación de alimentos, el proceso opera a una presión inferior al punto triple del agua, tal como se ilustra en la figura 1 (611,657 [Pa] y 0,01 [°C]) (Smith, Inomata & Peters, 2013). En general, la liofilización contempla tres etapas: Congelación, Secado Primario y Secado Secundario, tal como aparecen en la figura 2.

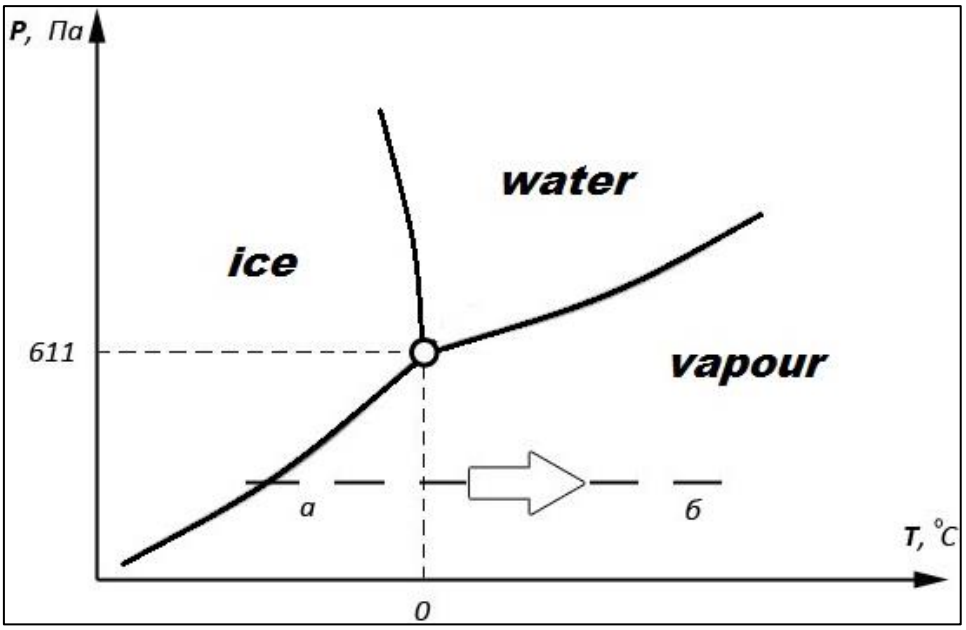

Figura 1: Representación de la liofilización en Diagrama de Fases del Agua (SBB Vacuum Group, 2018).

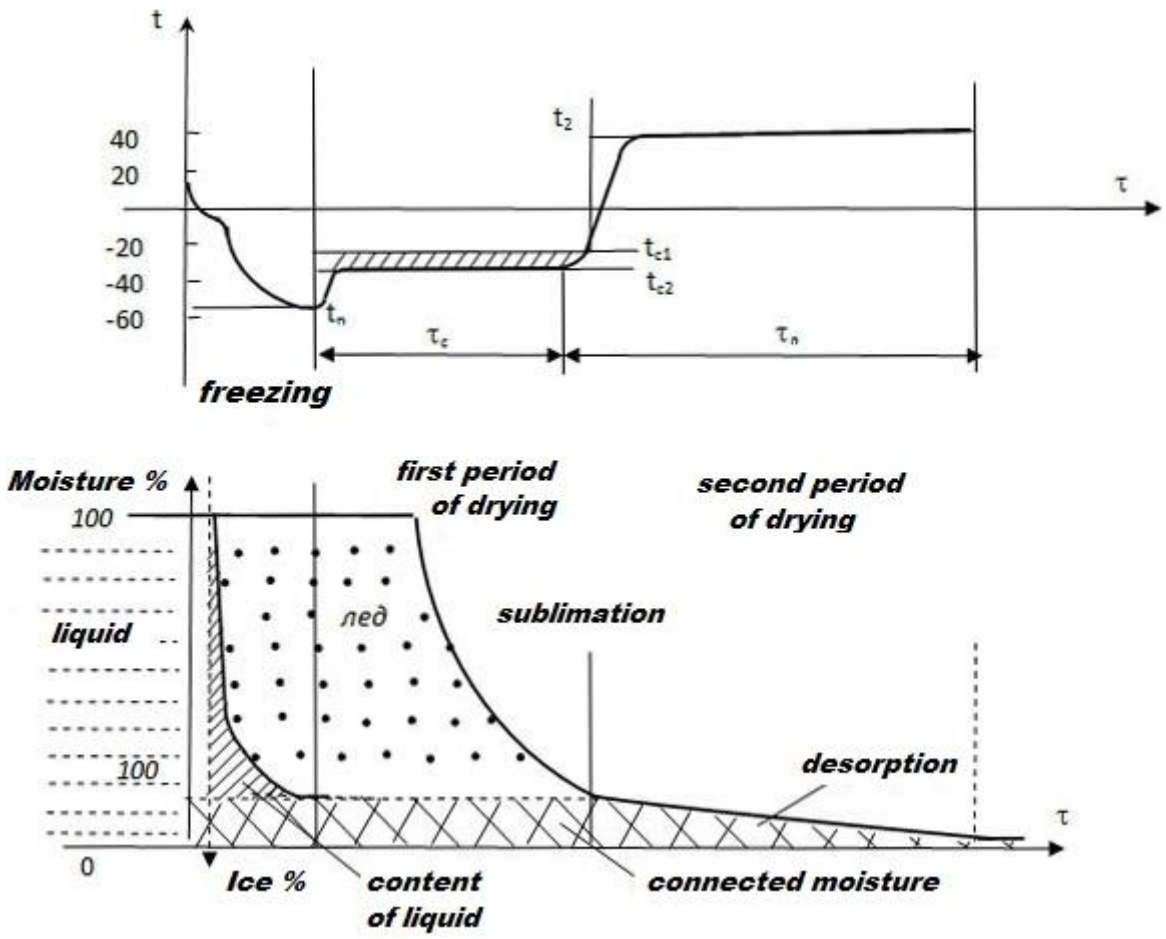

Figura 2: Representación gráfica de las etapas de una liofilización tradicional, junto con el perfil genérico de humedad de una muestra (SBB Vacuum Group, 2018).

a) Congelación.

En general, la congelación de un alimento contempla tres secuencias: retiro de calor sensible hasta el punto inicial de congelación, retiro del calor latente de congelación, y retiro de calor sensible hasta la temperatura final deseada. También, es evidente que al efectuar congelaciones con temperatura de operación constante, entre más alta sea la diferencia de temperatura entre el producto y el exterior, más rápida es la cristalización en el alimento.

Esta etapa tiene directa influencia en la calidad del producto y en el tiempo de liofilización, y directa dependencia con la presión de operación del liofilizador en la etapa de secado

primario. Si la temperatura de operación del congelador es relativamente alta, la congelación transcurre lentamente, lo cual es perjudicial para el alimento. Una congelación lenta (menor a 1[°C/min]) genera cristales de hielo de gran tamaño, afectando el diámetro de poro y la superficie específica, generando como consecuencia un daño en el tejido del producto. En cambio, una congelación rápida minimiza el daño de tejido, generando cristales de hielo más homogéneos en casi la totalidad del producto, con diámetros mucho más pequeños (Orrego, 2008) (Kopstad & Elgsaeter, 1982).

En síntesis, la temperatura programada de congelación del producto genera un conflicto de decisión entre minimizar el tiempo de liofilización primario y secundario, y minimizar la pérdida de calidad organoléptica del producto. Cristales relativamente grandes de hielo permiten una liofilización más rápida y una menor calidad (sabor, textura y apariencia) del alimento, mientras que cristales más pequeños permiten consecuencias absolutamente opuestas.

b) Secado Primario.

En esta etapa, gran parte del agua libre del alimento es retirada mediante sublimación. La conversión de los micro-cristales de hielo en vapor de agua permite, a lo largo del tiempo de liofilizado, la difusión del vapor hacia el exterior. Además del tiempo de secado primario programable, también se programa la presión de cámara y la temperatura de la fuente de transferencia de calor en la que se encuentra el alimento. La presión, tal como se ha expresado anteriormente, tiene directa relación con la temperatura final de congelación, pues para cada temperatura, existe una presión de saturación sólido-gas.

En cuanto a la temperatura, se debe tener en cuenta que una congelación rápida permite tener agua congelada casi en su totalidad, es decir, se evidencia una ausencia de trazas de agua encerradas por estos cristales. En caso contrario, ocurre una expansión que daña al producto. A su vez, la temperatura de operación debe ser, como mínimo, 2°C a 3°C inferior a la temperatura de transición vítrea (T_g) correspondiente, con el fin de mantener la estabilidad del producto. Al superar esta temperatura, la viscosidad comienza a disminuir, tomando un aspecto gomoso y generando un colapso del soluto, evidenciado en un encogimiento del producto, desperdiciando la calidad del producto (Depaz, Pansare & Manubhai, 2016).

c) Secado Secundario.

Una vez sublimada la mayor parte del agua libre, esta etapa es destinada para retirar las últimas porciones de agua ligada y agua libre remanente mediante desorción. Habitualmente se trabaja a una presión menor a la operada en el secado primario, y también a una temperatura levemente mayor, sin existir riesgo de sobrepasar la temperatura de transición vítrea. En general, este proceso es, aproximadamente, entre un 33% y un 50% más corto que el secado primario (Bhambere et al., 2015).

2.- Métodos de detección de fin de secado primario.

Existen diversas formas de determinar el momento en que el secado primario termina, es decir, el momento en que el hielo disponible para sublimación se acaba. Los métodos dependen de los parámetros que entrega el liofilizador, de tecnologías extras y de la calidad del experimento, aludido a, por ejemplo, la correcta instalación de termocuplas que el liofilizador habitualmente tiene a disposición.

Es necesario el uso de uno o más criterios para determinar dicho instante, pues el programa de un liofilizador exige un tiempo para ejecución del secado primario, es decir, el equipo no detiene su función en base a un algoritmo matemático o exacto que permita determinar el tiempo en cuestión de una forma sumamente precisa. A lo más, contiene algunos criterios que permiten pasar al secado secundario, pero los valores limítrofes también son asignados arbitrariamente. En sencillas palabras, no existe un método automático que entregue un producto con el secado primario terminado. Algunos de los métodos son:

a) Temperatura de la muestra: Los sensores de temperatura requieren insertarse de forma tal que la última sección de hielo en sublimarse tenga contacto con los sensores. De lo contrario, se registrará el fin de la sublimación antes del instante real. Cuando la etapa finaliza, inmediatamente ocurre un aumento brusco de temperatura, pues se está suministrando calor sensible al producto seco.

b) Medición de diferencia relativa de sensor de presión Pirani vs Capacitivo: El sensor de presión capacitivo mide la presión absoluta de la cámara del liofilizador. En cambio, el sensor de presión Pirani mide en función de la conductividad térmica del gas acumulado en la cámara. El vapor de agua tiene una conductividad térmica 60% mayor que el aire, por lo que el sensor Pirani marca con un máximo de 60% de exceso relativo respecto al sensor capacitivo. Por ende, el sensor Pirani es el importante para determinar el fin del secado primario. Cuando el sensor indique una brusca disminución, significa que la composición del gas de la cámara es principalmente aire; es en ese momento cuando la sublimación esencialmente ha terminado (Patel, Doen & Pikal, 2010).

c) Prueba de incrementos de presión (Pressure Increase Test): Consiste en la medición del incremento de presión de la cámara del liofilizador por unos segundos. Para ello, la válvula que se encuentra entre la cámara de los productos y la cámara del condensador queda cerrada. El secado primario llega a su fin cuando la diferencia porcentual de presión entre ambas cámaras es casi constante.

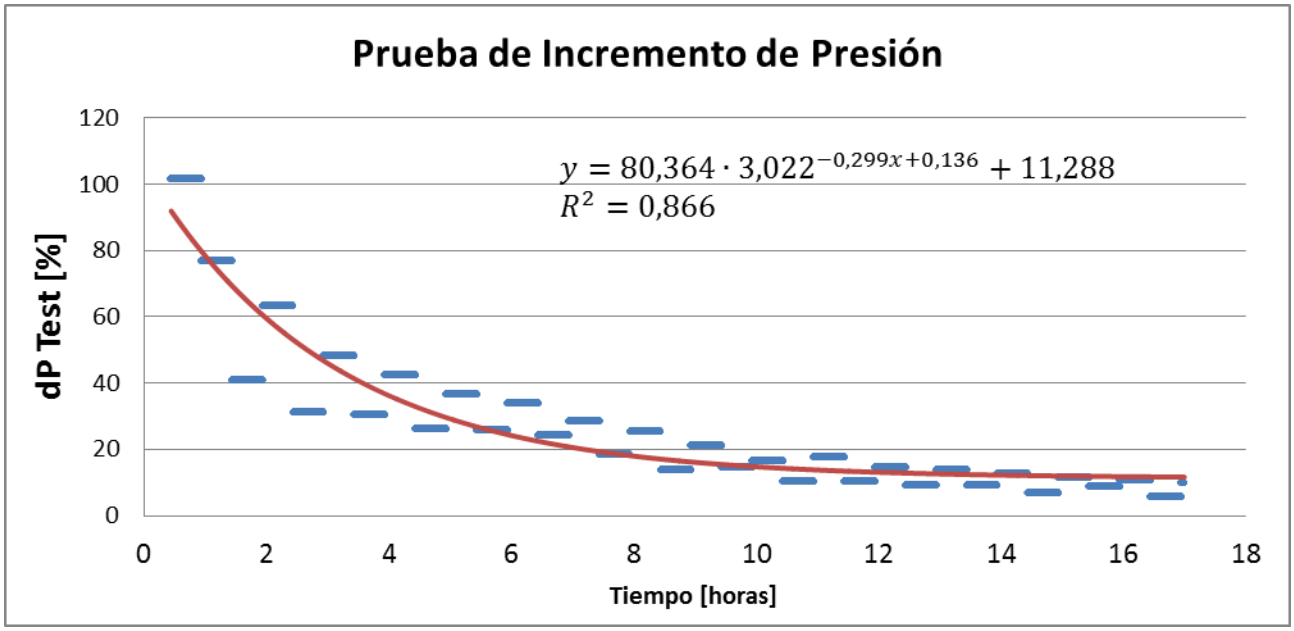

Figura 3: Ejemplo real de Prueba de incremento de presión, con respectivo ajuste (Elaboración Propia, 2018).

De acuerdo al caso ejemplo presentado en la figura 3, el secado primario finalizaría entre las 14 y 16 horas, intervalo donde, por tendencia no lineal, no se observan diferencias notorias.

d) Temperatura del condensador: Cuando el liofilizador se somete a pre-calentamiento ("Warm-up"), se estabiliza a una determinada temperatura (en el caso del liofilizador ocupado, de unos -84 [°C]). A medida que transcurre la sublimación, el calor que debe retirar el condensador es cada vez menor, pues la velocidad de sublimación decrece. A raíz de ello, la temperatura del condensador comienza a disminuir cada vez más rápido, entendiéndose que este último retira siempre la misma cantidad de calor. En cierto instante se activa el

sistema de control, y la temperatura del condensador vuelve lentamente a la normalidad (regreso al estado estacionario), debido a que se detecta un calor a retirar menor al habitual. Cuando el condensador alcanza nuevamente el estado estacionario, se puede concluir que el secado primario está prácticamente finalizado.

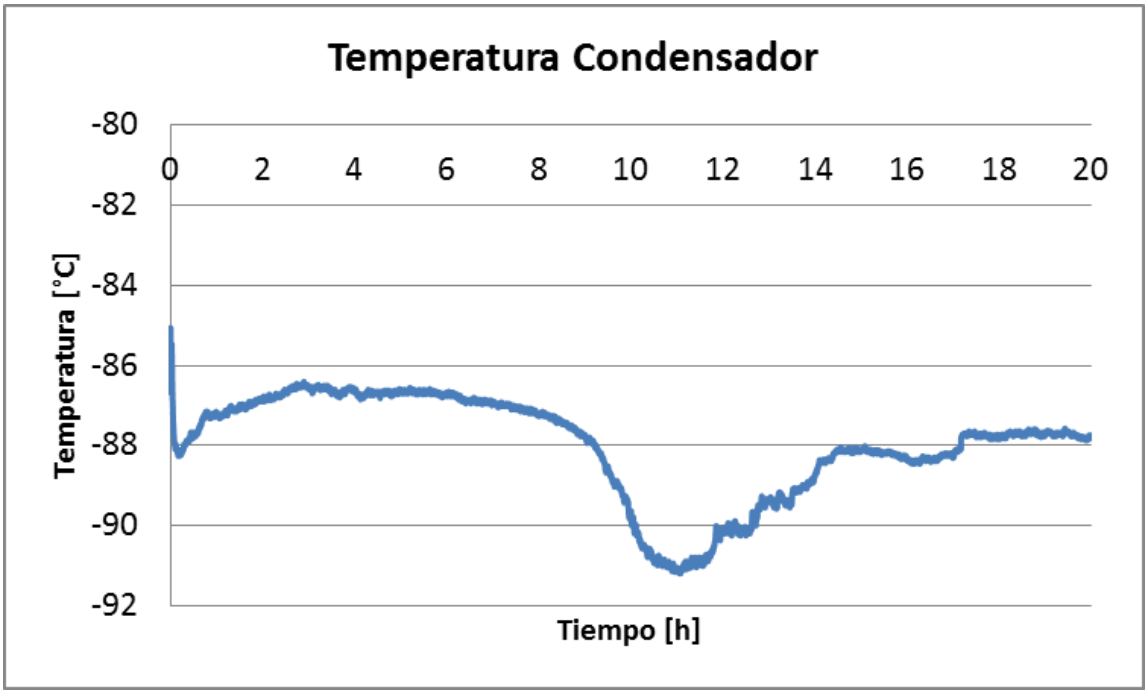

Figura 4: Registro experimental de temperatura de condensador (Elaboración Propia, 2018).

De acuerdo a la figura 4, a las 14 horas aproximadas existe una clara estabilidad, aunque son evidentes algunos cambios bruscos, debido a la irregularidad del flujo de vapor de agua que llega al condensador. Por ende, es posible afirmar que este proceso tiene una duración estimada entre 14 y 17 horas.

Capítulo III: Materiales y Métodos.

1.- Modelo Matemático del Secado Primario.

Se desarrolló un modelo matemático que involucra a los fenómenos de difusión molecular y transferencia de calor, con el objetivo de estimar el tiempo del secado primario, para una posterior comparación con los tiempos experimentales.

Para efectos de la modelación, se tienen 5 supuestos de simplicidad:

1) El vapor de agua sublimado sale de la muestra en dirección radial.

2) El flujo de calor tiene dirección perpendicular a la placa calefactora, mientras que la capa seca se considera como aislante térmico.

3) La superficie interfacial (entre la zona seca y la congelada) es siempre semi-esférica y de espesor infinitesimal.

4) El volumen de la muestra se considera constante.

5) El fenómeno predominante de transferencia de calor es la conducción (Hua, Liu & Zhang, 2010).

La disposición experimental de la muestra y la posición de la interfase (frente de sublimación) a través del tiempo se ilustran en la figura 5:

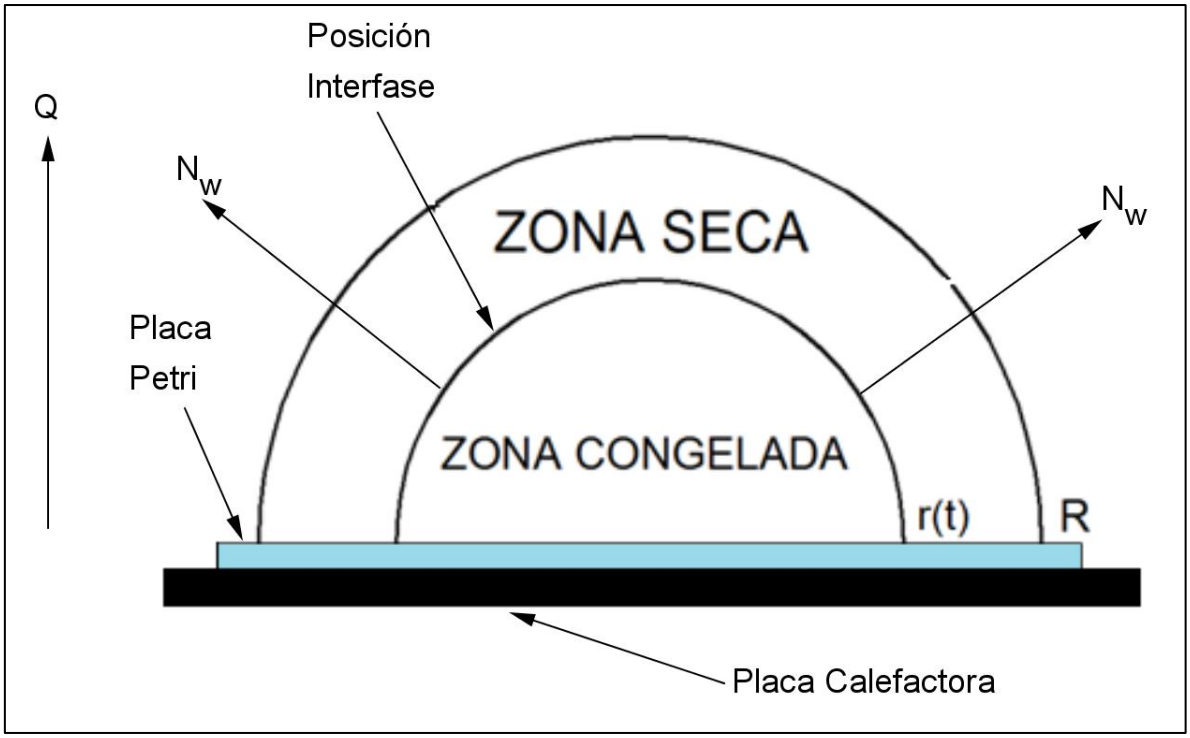

Figura 5: Representación en corte del hemisferio, junto con la interfase (Elaboración Propia, 2018).

a) Modelos de Difusión Molecular.

Fenomenológicamente se distinguen dos espacios físicos de difusión del vapor de agua sublimado. Una difusión molecular del vapor a través de la zona seca, donde influye la porosidad y tortuosidad de la muestra; y la difusión por medio de los intersticios que contienen aire.

Para el caso de la difusión molecular agua-aire, el coeficiente de difusión molecular se determina bajo el modelo de Fuller, Schettler & Giddings (Geankoplis, J. C., 1998) (Ec. 1):

$$D_{AB}\left[\frac{m^2}{s}\right] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1{,}75} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}}{P \cdot \left[(\sum v_A)^{\frac{1}{3}} + (\sum v_B)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \qquad \text{Ec. 1}$$

Donde:

- P: Presión en el sistema [atm].
- T: Temperatura en el sistema [K].
- M_A y M_B: Pesos moleculares de las sustancias (agua y aire) [g/mol].
- $\sum v_A$ y $\sum v_B$: Volúmenes de difusión de moléculas [-].

Respecto a los parámetros aludidos al agua y aire, se tiene que:

Tabla 1: Pesos moleculares y volúmenes de difusión del agua y aire (Geankoplis, J. C., 1998).

Agua		Aire	
$M_A = 18\left[\frac{g}{mol}\right]$	$v_A = 12{,}7$	$M_B = 29\left[\frac{g}{mol}\right]$	$v_B = 20{,}1$

Así, el valor del coeficiente se reduce a:

$$D_{AB}\left[\frac{m^2}{s}\right] = \frac{1{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1{,}75} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{18} + \frac{1}{29}\right)}}{P \cdot \left[(12{,}7)^{\frac{1}{3}} + (20{,}1)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \qquad \text{Ec. 2}$$

$$D_{AB}\left[\frac{m^2}{s}\right] = \frac{1{,}176 \cdot 10^{-9} \cdot T^{1{,}75}}{P} \qquad \text{Ec. 3}$$

Por otro lado, la difusión en la zona seca queda caracterizada por el coeficiente de difusión de Knudsen (Izquierdo, 2004):

$$D_K\left[\frac{m^2}{s}\right] = 0{,}485 \cdot \phi_p[cm] \cdot \sqrt{\frac{T[K]}{M_A\left[\frac{g}{mol}\right]}} \qquad \text{Ec. 4}$$

Donde:

- ϕ_p: Diámetro medio de poro [cm].
- T: Temperatura a través de la porosidad seca [K].
- M_A: Peso molecular del agua [g/mol].

Ambas difusividades operan en simultáneo (los espacios huecos también ganan un pequeño porcentaje del aire de la cámara), por lo que es posible plantear una difusividad mixta como sigue (Izquierdo, 2004):

$$\frac{1}{D_{mix}} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \qquad \text{Ec. 5}$$

Luego, existe una difusividad efectiva, la cual toma en cuenta la porosidad y la tortuosidad.

La porosidad (ε) se define como la razón o representación porcentual entre el volumen de hueco y el volumen total de una sustancia (Ec. 6):

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_T} \qquad \text{Ec. 6}$$

Donde:

- V_H: Volumen hueco [m^3].
- V_T: Volumen total [m^3].

La tortuosidad (τ) se define como la razón entre la trayectoria real a través de un cuerpo y el desplazamiento entre los mismos puntos extremos (Ec. 7):

$$\tau = \frac{L_r}{L_{mín}} \qquad \text{Ec. 7}$$

Donde:

- L_r: Trayectoria real entre dos puntos del cuerpo [m].
- $L_{mín}$: Desplazamiento entre los dos puntos asignados anteriormente [m].

La difusividad efectiva (D_{eff}) depende de la porosidad y tortuosidad según (Kong, Zhang, Xu & Chen, 2015) (Ec. 8):

$$D_{eff} = D_{mix} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau^2} \qquad \text{Ec. 8}$$

A su vez, la tortuosidad puede ser expresada en función de la porosidad como sigue (Kong et al., 2015) (Ec. 9):

$$\tau = \frac{(1+\varepsilon)^2}{\varepsilon \cdot (1+\varepsilon)^2 + 4 \cdot \varepsilon^2 \cdot (1-\varepsilon)} \qquad \text{Ec. 9}$$

Tanto el diámetro de poro como la porosidad fueron estimadas desde un experimento a condiciones muy similares a las reales (congelación a -30 [°C], y un rango de presiones de liofilización entre 0,06 y 1,50 [mbar]) (Oikonomopoulou, Krokida & Karathanos, 2011). El diámetro de poro y porosidad han sido estimadas en 64 [μm] y 0,864, respectivamente.

De esta forma, al considerar los parámetros numéricos involucrados, la difusividad efectiva es un 83,1% de la difusividad mixta.

b) Presión de Saturación del Hielo y Entalpía de Sublimación.

A lo largo del secado primario, la temperatura de la placa calefactora del liofilizador permite el aumento de temperatura del sistema. En consecuencia, a medida que la superficie interfacial entre la zona seca y la congelada se va acercando al centro de la semiesfera, va sufriendo un leve aumento de la presión de saturación. Por este fenómeno es relevante establecer una ecuación que relacione la presión de saturación con la respectiva temperatura.

Para temperaturas desde 190 [K] hasta 273,16 [K], la presión de saturación viene dada por (Wagner, Saul & Pruss, 1994) (Ec. 10):

$$P_{sat} = P_t \cdot \exp\left(-13{,}928169 \cdot \left(1 - \left(\frac{T_{sat}}{T_t}\right)^{-1{,}5}\right) + 34{,}7078238 \cdot \left(1 - \left(\frac{T_{sat}}{T_t}\right)^{-1{,}25}\right)\right) \qquad \text{Ec. 10}$$

Donde:

- T_t: Temperatura del punto triple del agua, igual a 273,16 [K].
- P_t: Presión del punto triple del agua, igual a 611,657 [Pa].

Para temperaturas sobre 273,16 [K], es posible emplear como estimativo a la Ecuación de Antoine (Yaws & Yang, 1989) (Ec. 11):

$$P_{sat}[Pa] = \frac{101.300}{760} \cdot \exp\left(18{,}58481 - \frac{3984{,}92}{T_{sat}[K] - 39{,}724}\right) \qquad \text{Ec. 11}$$

Para la entalpía de sublimación se utiliza la Ecuación de Clapeyron (Ec. 12):

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H^{SV}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{Ec. 12}$$

Donde ΔH^{SV} es la entalpía de sublimación del hielo, medido en [J/mol].

Para el cálculo, se insertan dos puntos de saturación (dos parejas de presión – temperatura) situados matemáticamente en la vecindad de la presión de saturación de la interfase, cuyo valor inicial coincide con la presión de operación del liofilizador.

c) Modelo de Transferencia de materia.

La velocidad de salida del vapor sublimado, de acuerdo con la Primera Ley de Fick, es directamente proporcional al gradiente de presión, fuerza impulsora que favorece el secado primario. Específicamente, la diferencia de presión entre el frente de sublimación y la cámara del liofilizador. De acuerdo a (Lombraña & Villarán, 1997), la velocidad de secado viene dada por (Ec. 13):

$$N_w \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right] = -\left(\rho_f - \rho_d\right) \left[\frac{kg}{m^3}\right] \cdot \frac{dr}{dt} \left[\frac{m}{s}\right] \qquad \text{Ec. 13}$$

Donde:

- ρ_f: Densidad zona congelada.
- ρ_d: Densidad zona seca.

Es necesario relacionar la densidad de las zonas con las respectivas presiones. Para el logro de esta conversión, se emplea la relación de Gas Ideal junto con la Primera Ley de Fick. Dicha Ley establece que (Ec. 14):

$$N_w = -D' \cdot \frac{dc_A}{dz} \qquad \text{Ec. 14}$$

El diferencial de concentración dc_A es convertible a diferencial de presión como sigue:

$$c = \frac{P}{RT} \qquad \text{Ec. 15}$$

$$dc = \frac{1}{RT} dP \qquad \text{Ec. 16}$$

$$N_w \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right] = -\frac{D' \left[\frac{m^2}{s}\right] \cdot M_w \left[\frac{kg}{mol}\right]}{RT \left[\frac{J}{mol}\right]} \cdot \frac{dP}{dr} \left[\frac{Pa}{m}\right] \qquad \text{Ec. 17}$$

Donde:

- M_w: Peso molecular del agua.
- T: Temperatura de interfase [K].

De acuerdo a la Ec. 17, la superficie interfacial disminuye con el tiempo, por lo que el flujo de vapor que viaja a través de la capa seca se puede expresar como (Ec. 18):

$$N_w \cdot 2\pi r^2 = \overline{N_w}\left[\frac{kg}{s}\right] \qquad \text{Ec. 18}$$

Acoplando Ec. 18 en Ec. 17, y ordenando la ecuación diferencial resultante, se obtiene (Ec. 19):

$$\frac{\overline{N_w}}{r^2}dr = -\frac{2\pi \cdot D' \cdot M_w}{R \cdot T}dP \qquad \text{Ec. 19}$$

Para la integración de Ec. 19 se consideraron 100 particiones bajo las siguientes condiciones del radio interfacial r_i, con $i \in [0,100]$:

$$r_0 = 0\ (centro) \qquad \text{Ec. 20}$$

$$r_{100} = R_0\ (borde) \qquad \text{Ec. 21}$$

Integrando:

$$\int_{R_0}^{r_i} \frac{dr}{r^2} = -\frac{2\pi \cdot D'_i \cdot M_w}{R \cdot T_i \cdot \overline{N_w}} \cdot \int_{P_0}^{P_i} dP \qquad \text{Ec. 22}$$

$$\frac{1}{r_i} - \frac{1}{R_0} = \frac{2\pi \cdot D'_i \cdot M_w}{R \cdot T_i \cdot \overline{N_w}} \cdot (P_i - P_0) \qquad \text{Ec. 23}$$

De esta manera, se obtiene la rapidez de sublimación (Ec. 24):

$$\overline{N_w} = \frac{2\pi \cdot D'_i \cdot M_w \cdot r_i \cdot R_0 \cdot (P_i - P_0)}{R \cdot T_i \cdot (R_0 - r_i)} \qquad \text{Ec. 24}$$

Donde P_0 es la presión de operación del liofilizador [Pa], presión de partida de saturación del proceso.

d) Relación radio interfase y humedad.

El radio de la interfase se puede expresar en función de la humedad de las zonas congeladas y secas. Para ello, se establece una relación de volúmenes, con el fin de obtener una humedad ponderada. Sea $R_o$el radio total de la semiesfera, y r el radio de interfase. Se plantea que (Ec. 25):

$$\frac{2\pi r^3}{3} \cdot H_f + \frac{2\pi(R_o^3 - r^3)}{3} \cdot H_d = \frac{2\pi R_o^3}{3} \cdot H \qquad \text{Ec. 25}$$

Donde:

- H_f: Humedad de la zona congelada, medida en razón masa/masa. Valor constante.
- H_d: Humedad de la zona seca, medida en razón masa/masa. Valor constante.
- H: Humedad global cuando el radio de interfase es r. Medida en razón masa/masa.

Reordenando la expresión se obtiene (Ec. 26):

$$\frac{r^3(H_f - H_d)}{R_o^3} + H_d = H \qquad \text{Ec. 26}$$

e) Modelo de Transferencia de Calor.

Respecto al flujo de calor, el cual está destinado exclusivamente para sublimación, se plantea que (Ec. 27):

$$Q[W] = \overline{N_w}\left[\frac{kg}{s}\right] \cdot \Delta H^{SV}\left[\frac{J}{kg}\right] \qquad \text{Ec. 27}$$

Además, el calor se dirige hacia arriba, viajando a través del volumen congelado. Considerando las 100 particiones presentadas en el modelo de transferencia de materia, para modelar el calor de conducción que llega hasta una interfase se considerarán cilindros concéntricos respecto al centro, como muestran las figuras 6 y 7:

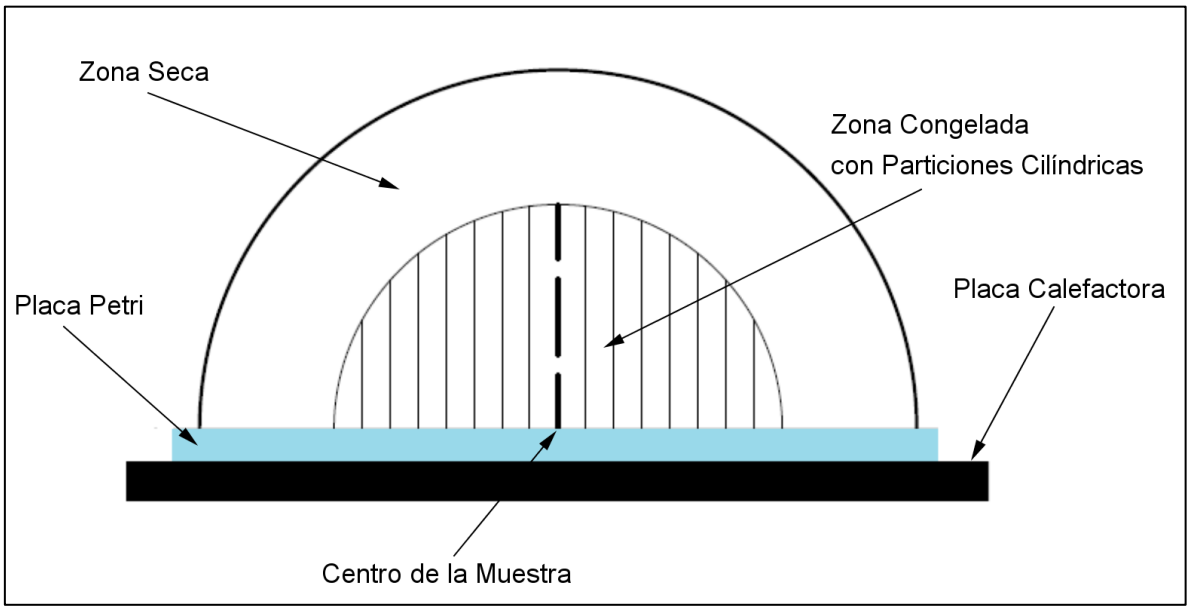

Figura 6: Vista en corte del modelo de conducción del calor en la zona congelada (Elaboración Propia, 2018).

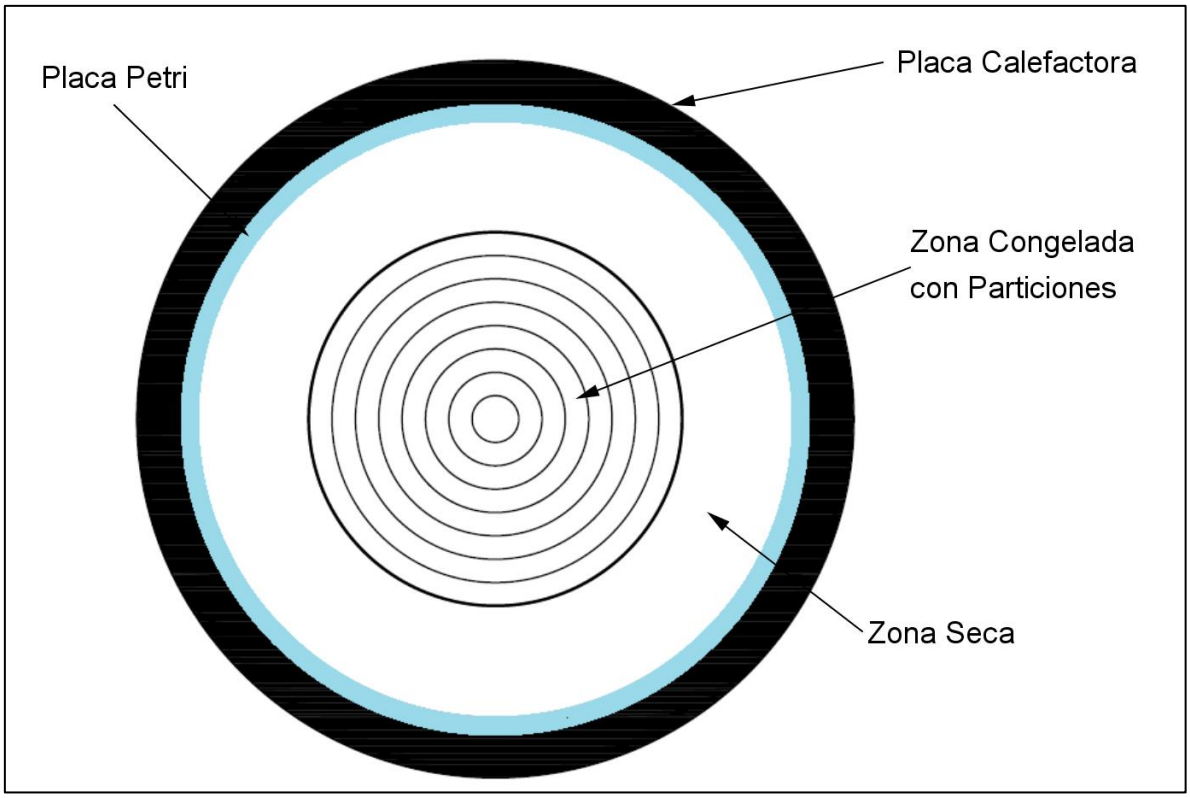

Figura 7: Vista superior de la muestra, junto con el modelo de conducción del calor a través de la zona congelada (Elaboración Propia, 2018).

De esta forma, se tiene un modelo clásico de conducción con resistencias en paralelo, cuyas componentes tienen áreas y espesores variables. Además, al combinar la resistencia con la placa Petri, se tiene un sistema de conducción en serie.

Para determinar el espesor de las resistencias en paralelo, es decir, la altura desde la placa Petri hasta la interfase, se plantea la ecuación de la circunferencia con centro el origen (r_0) y radio interfacial r_i en coordenadas cartesianas (Ec. 28 y Ec. 29):

$$x^2 + y^2 = r_i^2 \qquad \text{Ec. 28}$$

$$y = \sqrt{r_i^2 - x^2} \qquad \text{Ec. 29}$$

Luego, cuando el radio interfacial es r_i, el flujo de calor en paralelo se modela de acuerdo a la Ley de Fourier como sigue (Ec. 30):

$$Q = \left(T_{placa} - T_i\right) \cdot \sum_{j=1}^{i} \frac{1}{\dfrac{\sqrt{r_i^2 - r_{j-1}^2}}{k_f \cdot \pi \cdot \left(r_j^2 - r_{j-1}^2\right)}} \qquad \text{Ec. 30}$$

Considerando a la placa Petri, se tiene el flujo de calor en serie con la resistencia equivalente de Ec. 30 (Ec. 31). El área de la placa depende del radio de la interfase:

$$Q = \frac{T_{placa} - T_i}{\dfrac{1}{\sum_{j=1}^{i} \dfrac{k_f \cdot \pi \cdot \left(r_j^2 - r_{j-1}^2\right)}{\sqrt{r_i^2 - r_{j-1}^2}}} + \dfrac{x_v}{k_v \cdot \pi \cdot r_i^2}} \qquad \text{Ec. 31}$$

Donde:

- T_i: Temperatura de interfase [°C].
- x_v: Espesor medio de placa Petri [m].

- k_v: Coeficiente de conductividad térmica del vidrio que compone a la Placa Petri $\left[\frac{W}{m°C}\right]$.
- k_f: Coeficiente de conductividad térmica del hielo (representante de la zona congelada) $\left[\frac{W}{m°C}\right]$.

De acuerdo a Ec. 20 y Ec. 21, es posible plantear que (Ec. 32):

$$r_i = \frac{i}{100} \cdot R_0 \qquad \text{Ec. 32}$$

Con esta sustitución, se procedió a determinar el valor de la resistencia de la zona congelada para cada una de las 100 interfases.

Por otro lado, el cálculo de la conductividad térmica de la zona congelada se vincula directamente con la composición estimada de la muestra. En general, el puré liofilizado se compone primordialmente de agua y carbohidratos, cada uno en una cierta composición porcentual. Ambas conductividades térmicas dependen de la temperatura como sigue (Ec. 33 y Ec. 34) (ASHRAE, 2006):

$$k_c \left[\frac{W}{m \cdot K}\right] = 2{,}0141 \cdot 10^{-1} + 1{,}3874 \cdot 10^{-3} \cdot T[°C] - 4{,}3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2[°C^2] \qquad \text{Ec. 33}$$

$$k_{ice} \left[\frac{W}{m \cdot K}\right] = 2{,}2196 - 6{,}2489 \cdot 10^{-3} \cdot T[°C] + 1{,}0154 \cdot 10^{-4} \cdot T^2[°C^2] \qquad \text{Ec. 34}$$

La conductividad de la zona congelada se obtiene por ponderación con la humedad inicial de la muestra (Ec. 35):

$$k_f = k_{ice} \cdot H_f + k_c \cdot (1 - H_f) \qquad \text{Ec. 35}$$

f) Perfil de Temperatura de Interfase.

A medida que el hielo sublima, la zona congelada también sufre un leve aumento de temperatura, de igual forma que la zona seca, a pesar de tener una conductividad 200 veces menor. En general, el gradiente de temperatura inicialmente es relativamente alto, rondando los 50 [°C], por lo que se justifica que el calor que entrega la placa calefactora no se destina en su totalidad para sublimar el hielo.

De esta manera, experimentalmente, las muestras tienen una termocupla situada en el centro, y lo más distante posible de la cima de la semi-esfera. Con ello se puede garantizar el menor aumento posible de temperatura, y disponer de una tasa de cambio más fidedigna de esta variable, aplicable perfectamente en el modelo teórico.

La figura 8 muestra el perfil real de temperatura de una muestra, la cual fue sometida a secado primario y secundario, a 20 [Pa] y 20 [°C] de temperatura de placa:

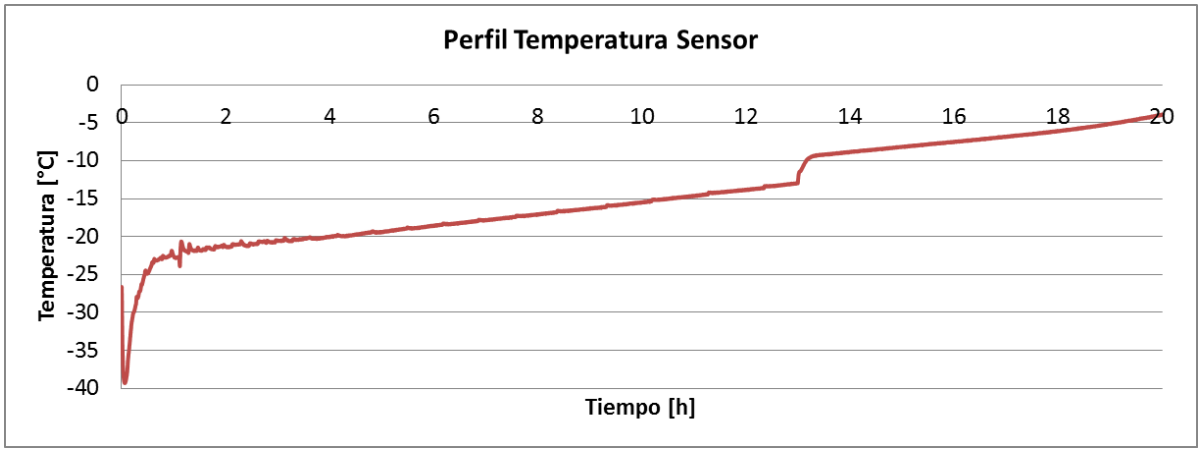

Figura 8: Perfil de temperatura entregado por termocupla instalada en una muestra (Elaboración Propia, 2018).

A dicha presión de operación, su temperatura de saturación es de 237 [K] (aproximadamente -36 [°C]), por lo que el ascenso lineal de temperatura debería comenzar desde aquel valor. A las 13 horas estimadas se aprecia un aumento brusco, que representa el cambio al secado secundario, por lo que la estimación de la temperatura en el rango experimental de tiempo de secado primario será por extrapolación.

Cuando la temperatura era de -28 [°C], se apreciaron las primeras oscilaciones en el perfil, las que teóricamente debieron ocurrir a los -36 [°C]. Alrededor de las 16 horas de proceso, la temperatura extrapolada osciló en los -10 [°C]. Siguiendo la tendencia de desfase existente, se aceptó una temperatura final de -16 [°C]. En general, la velocidad de aumento de temperatura fue de 0,20 [°C] por partición, o bien, 1,25 [°C/h].

De todas maneras, se realizaron cálculos a tasas de cambio diferentes, y no generaron un impacto significativo en el flujo por fenómeno de transferencia de calor. Para otras condiciones de operación, se puede extrapolar linealmente, considerando la diferencia inicial de temperatura (tomando como referencia la velocidad cero, cuando el sistema es isotérmico), que definirá la velocidad de aumento de la variable en la muestra. Para operaciones de igual gradiente, pero distinto tamaño de muestra, se puede hacer una relación de volúmenes, plasmado en una relación lineal de velocidad de aumento de temperatura.

g) Influencia de la resistencia a la transferencia de materia en el cálculo del tiempo de secado primario.

El flujo de calor que viaja a través de la zona congelada para sublimar el hielo genera un determinado flujo másico de vapor. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo, ocurren simultáneamente 2 fenómenos:

- El flujo de vapor que reporta el fenómeno de transferencia de calor toma el valor completo bajo un fuerte supuesto: Que el vapor saliente de la interfase viaja en absoluta libertad a la cámara del liofilizador. Sin embargo, a medida que el tiempo avanza, el vapor viaja a través de la capa seca (porosa y de espesor cada vez mayor), contradiciéndose con el modelo aislado de transferencia de calor. Así también se justifica la presencia del fenómeno de transferencia de materia, que funciona en acoplamiento con la transferencia de calor.
- La temperatura de la muestra, tanto su fase congelada como su fase seca, aumenta, lo que permite una mayor facilidad al flujo de vapor. A su vez, el gradiente de presión aumenta leve y gradualmente. En consecuencia, ambos parámetros directamente influyentes en la difusión molecular del vapor actúan a favor de la salida del vapor. Con ello, se esperaría que la diferencia entre el flujo de vapor vía Transferencia de materia versus vía Transferencia de Calor sea cada vez menor (pudiendo tomar valor negativo), conforme disminuye el radio interfacial. El gradiente de temperatura casi siempre será notoriamente alto respecto al gradiente de presión, por lo que la Transferencia de Calor sería protagonista en el medio o final del secado primario, ya que la tasa de salida de hielo aumentará al disminuir el radio interfacial.

Como conclusión, el cálculo del tiempo de secado fue realizado considerando el flujo de vapor vía Transferencia de materia y Transferencia de Calor dispuestos en paralelo (Ec. 36):

$$N_{w_{eq}} = \frac{1}{\frac{1}{N_{w_{calor}}} + \frac{1}{N_{w_{masa}}}} \qquad \text{Ec. 36}$$

h) Cálculo del tiempo de secado primario.

Considerando el empleo de 100 particiones de la muestra, se generan 100 cascarones que contienen una determinada cantidad de agua que sublimará. En base a los incisos anteriores, para cada cascarón se puede conocer el flujo másico, por lo que, junto con lo descrito anteriormente, se puede calcular el tiempo de viaje del agua desde cada uno de las 100 particiones, y en suma, el cálculo del tiempo de secado primario.

De esta forma, el agua disponible en una partición "i" (desde 1 a 100) es (Ec. 37):

$$m_i[kg] = \rho_f \cdot \frac{2\pi}{3} \cdot (r_i^3 - r_{i-1}^3) \cdot (H_f - H_d) \qquad \text{Ec. 37}$$

El tiempo de secado de la partición "i" viene dada por (Ec. 38):

$$t_i[s] = \frac{m_i[kg]}{N_{w_i}\left[\frac{kg}{s}\right]} \qquad \text{Ec. 38}$$

Finalmente, el tiempo total de secado primario se determina según (Ec. 39):

$$t_{total}[h] = \frac{1}{3600} \cdot \sum_{1}^{100} t_i\,[s] \qquad \text{Ec. 39}$$

2.- Procedimiento de Validación y Uso del Modelo como Predictor Teórico.

Una vez planteado el modelo matemático general para el cálculo del tiempo de secado primario, éste se considerará validado si el valor del tiempo pertenece al intervalo de confianza (95%) del tiempo experimental de secado primario.

Posteriormente, el análisis de tendencia del tiempo de secado primario contempla 3 cambios, los cuales son:

- ✓ El radio de la muestra.
- ✓ La presión de operación del liofilizador.
- ✓ La temperatura de la placa calefactora.

3.- Determinación de Humedad inicial del puré en hojuelas.

Este parámetro es importante en el modelo matemático de liofilización, pues permite determinar la eficiencia de extracción de agua libre y ligada, y por supuesto, su valor afecta directamente en el tiempo de secado total. Para ello, se realizaron experimentos en triplicado, con el fin de obtener una distribución de datos adecuada y lo suficientemente robusta para arrojar una humedad inicial representativa.

Se siguió el procedimiento estándar de determinación de humedad por método de la estufa de vacío (NCh841.Of78), pero con pequeñas modificaciones en los materiales utilizados.

Materiales:

- Balanza analítica con precisión 0,0001 [g].
- 3 placas Petri de tamaños similares.
- 1 espátula.
- 1 estufa de vacío regulada a 105$\pm$0,5 [°C].
- 1 desecador.

Procedimiento experimental.

1) Encender la estufa y colocar el set-point en 105 [°C].

2) Registrar masa de las placas Petri.

3) Colocar las placas Petri en la estufa por 5 minutos para minimizar la humedad adherida a ellas. A la vez, insertar la desecadora.

4) Tras retirar las placas Petri de la estufa, depositar una cantidad arbitraria de puré en hojuelas, procurando que las alturas de puré sean visualmente similares.

5) Registrar masa de las muestras y luego llevar a la estufa a 105 [°C] por 5 horas.

6) Tras las 5 horas, sacar las muestras y colocarlas momentáneamente en la desecadora, con el fin de que se enfríen para registrar las masas.

7) Registrar masa de las muestras y devolverlas a la estufa, por 1 hora.

Desde este paso, el procedimiento consiste en registrar masas cada 1 hora, hasta que la variación de masas no exceda los 5 [mg]. Luego, la humedad original del alimento se expresa como sigue (Ec. 40):

$$\%Humedad = \frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_p} \cdot 100 \qquad \text{Ec. 40}$$

Donde:

- m_0: Masa inicial sustancia + masa placa Petri [g].
- m_f: Masa final sustancia + masa placa Petri [g].
- m_p: Masa placa Petri [g].

4.- Preparación del alimento a Liofilizar.

En un vaso precipitado de 250 [mL] se depositaron 84 [mL] de agua destilada, se selló con papel aluminio y se colocó en un baño termorregulado (marca HILAB) a una temperatura de 70 [°C]. Una vez que el agua ha alcanzado temperatura, se vertieron 15 [g] de hojuelas de puré de papas marca "Maggi" (1 parte de hojuelas y 5,6 partes de agua destilada), y se homogeneizó la mezcla con una batidora, para garantizar una consistencia pareja.

5.- Elaboración de muestras a liofilizar.

Para la obtención de una geometría semiesférica, se ocuparon pelotas de tenis de mesa, aprovechando sus dimensiones ideales para evitar un tiempo de liofilizado extremadamente largo. A su vez, se colocaron mondadientes para insertar fácilmente las termocuplas del liofilizador:

Figura 9: Muestras de puré de papas en molde semiesférico. (Elaboración Propia, 2018).

6.- Congelación y Liofilización.

Las muestras de puré dispuestas en los moldes semiesféricos se sometieron a un congelador de marca “Alaska”, a una temperatura de -39 [°C] por un tiempo suficientemente largo, con tal de garantizar un enfriamiento gradual e ininterrumpido, con la finalidad de que el diámetro de poro no sufra gran variabilidad a lo largo de los experimentos. La temperatura programada en el congelador tiene directa relación con la presión de vapor programada en el liofilizador, con el fin de que exista compatibilidad o semejanza de presiones entre el congelador y el secado primario.

Posteriormente, las muestras se desmoldaron y se registró la masa. Se insertaron las termocuplas y se volvieron a ingresar al congelador. A la vez, las bandejas calefactoras del liofilizador se sometieron a congelación, con el fin de garantizar un calentamiento gradual, tanto del producto como de la placa.

El paso siguiente fue la programación del liofilizador de marca Martin Christ, modelo Alpha 1-4 LSC Plus, a una presión de 20 [Pa] (0,200 [mbar]), temperatura de placa igual a 20 [°C] y un tiempo de 17 horas.

En cuanto a la presión seleccionada en el secado primario, depende casi exclusivamente de la disponibilidad de equipos en el laboratorio. El congelador utilizado permite una temperatura de operación mínima de -39[°C], a la cual la presión de vapor de sublimación es de 0,140 [mbar]. La siguiente tabla relaciona la presión de vapor con la temperatura de sublimación:

Tabla 2: Presiones de vapor a diferentes temperaturas de sublimación (Christ, G., 2018).

Temp [°C]	Presión [mbar]	Temp [°C]	Presión [mbar]	Temp [°C]	Presión [mbar]	Temp [°C]	Presión [mbar]
0	6,11	-11	2,38	-22	0,85	-33	0,28
-1	5,62	-12	2,17	-23	0,77	-34	0,25
-2	5,17	-13	1,98	-24	0,70	-35	0,22
-3	4,76	-14	1,81	-25	0,63	-36	0,20
-4	4,37	-15	1,65	-26	0,57	-37	0,18
-5	4,02	-16	1,51	-27	0,52	-38	0,16
-6	3,69	-17	1,37	-28	0,47	-39	0,14
-7	3,38	-18	1,25	-29	0,42	-40	0,12
-8	3,01	-19	1,14	-30	0,37	-41	0,11
-9	2,84	-20	1,03	-31	0,34	-42	0,10
-10	2,56	-21	0,94	-32	0,31	-43	0,09

Respecto a la temperatura de liofilización, se debe fijar un valor que no supere la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual es el límite del colapso estructural de la muestra. De (Farahnaky et.al, 2009), papas con una humedad inferior al 17% base seca (14,5% de humedad general) tienen una T_g superior a los 60 [°C], mientras que sobre este 17%, el cambio de temperatura es menos brusco. Considerando que el liofilizado ofrece productos con una humedad inferior al 10%, es posible garantizar que a 20 [°C] no habrán problemas

estructurales. De todas maneras, el criterio de asignación de temperatura de placa se pudo definir por ensayo experimental. La primera liofilización realizada no generó conflictos en las muestras, con lo que se puede aceptar esta temperatura de operación.

Finalmente, el tiempo programado en el liofilizador se estableció de acuerdo a los criterios de finalización del secado primario. Siguiendo el criterio de la temperatura del condensador, entre las 13 y 16 horas de operación ocurría el regreso al estado estacionario, lo que permitió establecer las 17 horas, con 1 o más horas de holgura, considerando la variabilidad de los resultados del secado primario.

Figura 10: Muestra congelada de puré de papas previa a ser liofilizada (Elaboración Propia, 2018).

Una vez finalizado el secado primario, se registró la masa de las muestras, con el objetivo de determinar la humedad final.

Capítulo IV: Resultados Experimentales.

1.- Humedad inicial puré en hojuelas.

Se realizaron 3 experimentos, todos en triplicado. La siguiente tabla resume los porcentajes de humedad de las muestras:

Tabla 3: Porcentajes de Humedad de Puré en Hojuelas.

Muestra	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Promedios
1	9,40%	9,21%	9,28%	9,30%
2	9,24%	9,17%	9,04%	9,15%
3	9,19%	9,19%	9,12%	9,17%
Promedios	9,28%	9,19%	9,15%	**9,20%**

El procedimiento de determinación de humedad permite que el promedio de los datos sea el valor representativo, siempre que el error relativo de las humedades muestrales respecto a la media sea menor al 5%. De lo contrario, la opción más acorde es el establecimiento de un intervalo de confianza bajo una adecuada distribución que se obtenga de los datos (IDAL, 2011).

Para la decisión de la forma correcta de representación de la humedad de las hojuelas de papa, se calcularon los errores relativos de acuerdo a la fórmula (Ec. 41):

$$Error\ Relativo\ \% = \frac{|Humedad\ muestra - Humedad\ media|}{Humedad\ media} \cdot 100\% \qquad \text{Ec. 41}$$

La siguiente tabla muestra los errores relativos:

Tabla 4: Errores relativos de muestras.

Muestra	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
1	2,13%	0,07%	0,78%
2	0,38%	0,42%	1,77%
3	0,13%	0,16%	0,90%

Evidentemente, todos los errores relativos cumplieron el requisito, por lo que es posible concluir que la humedad media de las hojuelas de papa es de un 9,20%.

2.- Determinación de humedad inicial del puré de papas preparado.

En base a la preparación, se mezcló 1 parte de hojuelas de puré de papas con 5,6 partes de agua destilada. De acuerdo a los resultados experimentales de humedad de hojuelas de papa, la humedad media es de un 9,20%. Así, la humedad del puré es (Ec. 42):

$$H_f = \frac{0{,}092 \cdot 1 + 5{,}6}{1 + 5{,}6} \cdot 100 = 86{,}24\% \qquad \text{Ec. 42}$$

Es de suma importancia mantener la razón hojuelas : agua lo más constante posible, ya que la humedad es una de las causas directas en los cambios de los tiempos de liofilización.

El porcentaje de humedad obtenido fue el valor basal o de referencia para la determinación de la humedad final del puré liofilizado.

3.- Determinación de humedad del puré de papas tras secado primario.

Se realizaron 6 experimentos de secado primario, teniendo un total de 24 muestras (los 4 primeros experimentos se hicieron en triplicado, 1 muestra por placa calefactora; mientras que en los dos últimos se colocaron 6 muestras, 2 por cada placa, con la exclusiva finalidad de ampliar el número de datos). El siguiente gráfico muestra la distribución de los porcentajes de humedad resultantes:

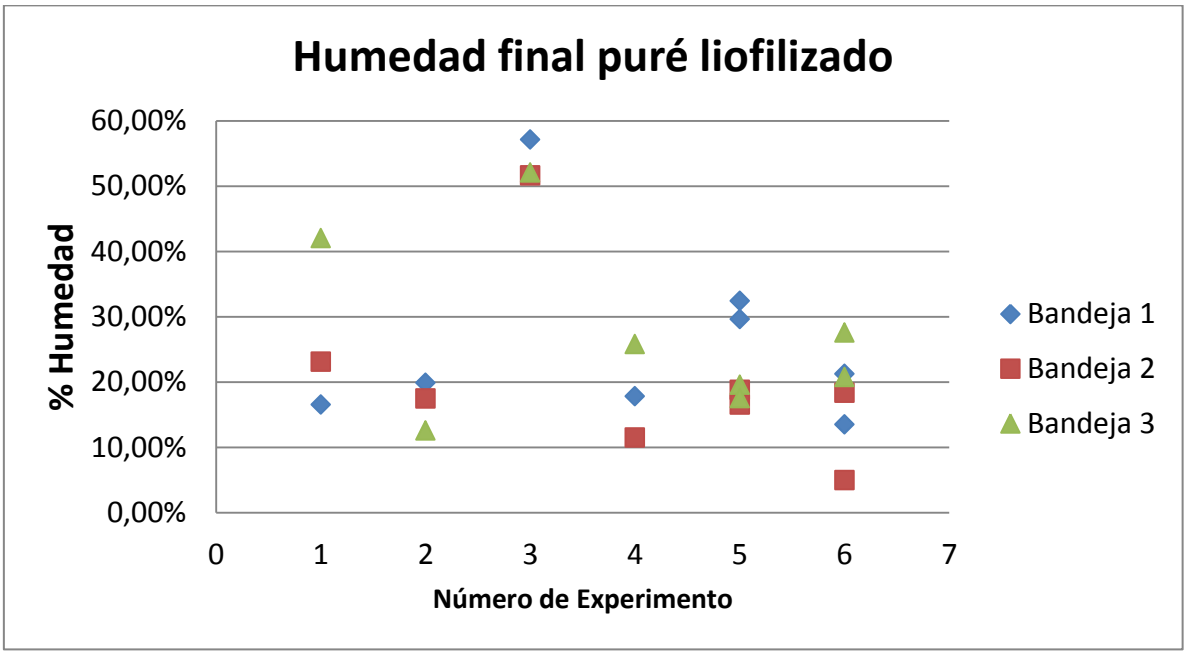

Figura 11: Representación de humedades finales de puré de papas tras secado primario. (Elaboración propia, 2018).

En general, un secado primario exitoso entrega productos con humedad que fluctúa entre un 5% y un 20% (Mahn et.al, 2016). En base a este criterio, es posible rechazar algunos resultados, mayoritariamente aquellos que superan el 20%, lo cual pudo ocurrir por un viaje incompleto del hielo sublimado. También, hubo una muestra con una humedad extremadamente baja (4,98%, bandeja 2, muestra 6), debido a que la base de la muestra no estaba completamente encima de la placa Petri.

Una vez rechazados los valores fuera de rango, se realizó una prueba de normalidad mediante el método de Anderson-Darling, el cual entrega dos valores importantes:

- **Coeficiente de Anderson-Darling (AD):** Valor positivo que indica cuán bien se ajustan los datos a una determinada distribución.
- **Valor p:** Se utiliza para aceptar o rechazar la hipótesis nula del estadígrafo de Anderson-Darling, que consiste en que los datos siguen una distribución normal. Si el valor p obtenido es menor que el nivel de significancia (habitualmente 0,05), significa que los datos no se ajustan adecuadamente a una distribución normal.

Para la determinación del rango de humedad final se estableció un nivel de significancia del 5% (o bien, un 95% de confianza). El siguiente gráfico muestra la prueba de normalidad resultante:

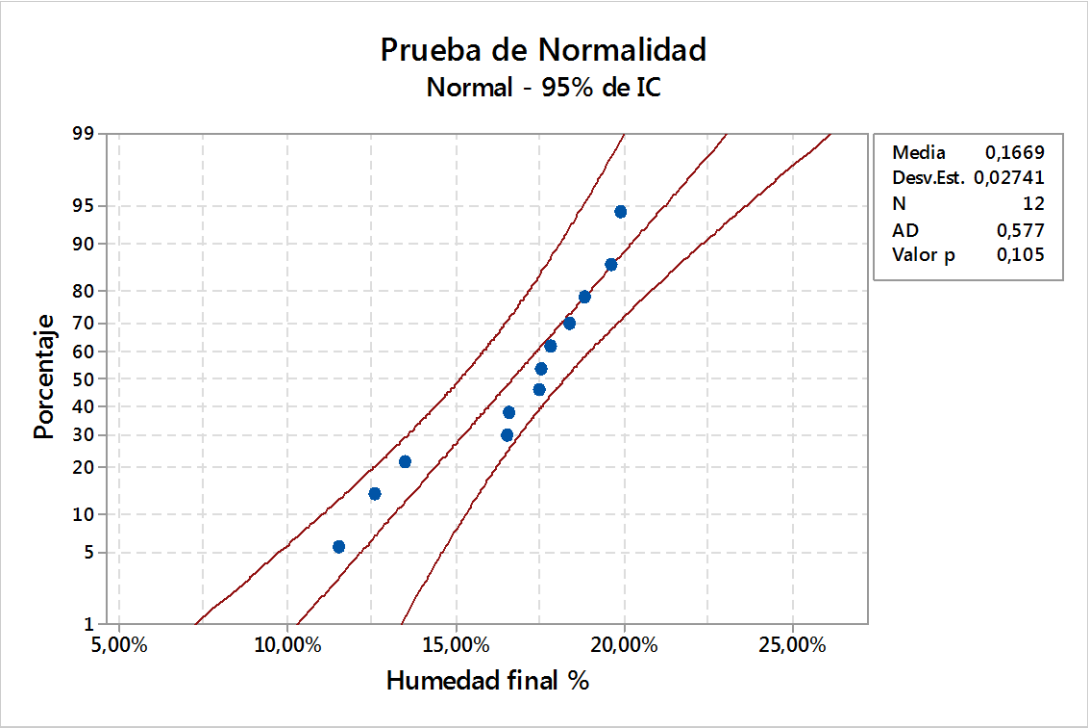

Figura 12: Prueba de Normalidad de humedad final puré de papas. Software Minitab 17 (Elaboración Propia, 2018).

Con ello, se puede concluir que la distribución normal es aceptada, y en consecuencia, se puede establecer un intervalo de confianza en torno a la media mediante una distribución t-student, pues el número de datos es inferior a 30.

En síntesis, la humedad final del puré de papas es de $16{,}69 \pm 1{,}74[\%]$, con un 95% de confianza y un total de 12 datos.

4.- Determinación experimental del Tiempo de Secado Primario.

Se realizaron 6 experimentos que involucraron sólo secado primario, y 7 experimentos que involucraron secado primario y secundario (estos últimos no sirvieron para el cálculo de humedad final, pues la masa se registró al final del experimento completo). En total se recopilaron 12 tiempos de secado primario (uno se excluyó debido a que el secado primario fue demasiado corto, siendo imposible aplicar un criterio de fin de secado, junto con las altísimas humedades finales que superaron el 50%).

En base a los criterios de determinación del fin del secado primario, los tiempos fueron estimados mediante el método de la temperatura del condensador, obteniendo los siguientes datos:

Tabla 5: Tiempos de Secado Primario mediante criterio de temperatura de condensador.

Experimento	Tiempo [horas]	Experimento	Tiempo [horas]
Primario 1	14,161	Secundario 1	14,489
Primario 2	15,297	Secundario 2	14,592
Primario 3	-[1]	Secundario 3	14,666
Primario 4	14,369	Secundario 4	14,694
Primario 5	14,634	Secundario 5	14,878
Primario 6	15,283	Secundario 6	15,079
		Secundario 7	15,291

[1] Experimento descartado, pues se realizó en un tiempo de 6 horas, logrando una humedad superior al 50%.

A continuación se muestra la prueba de normalidad:

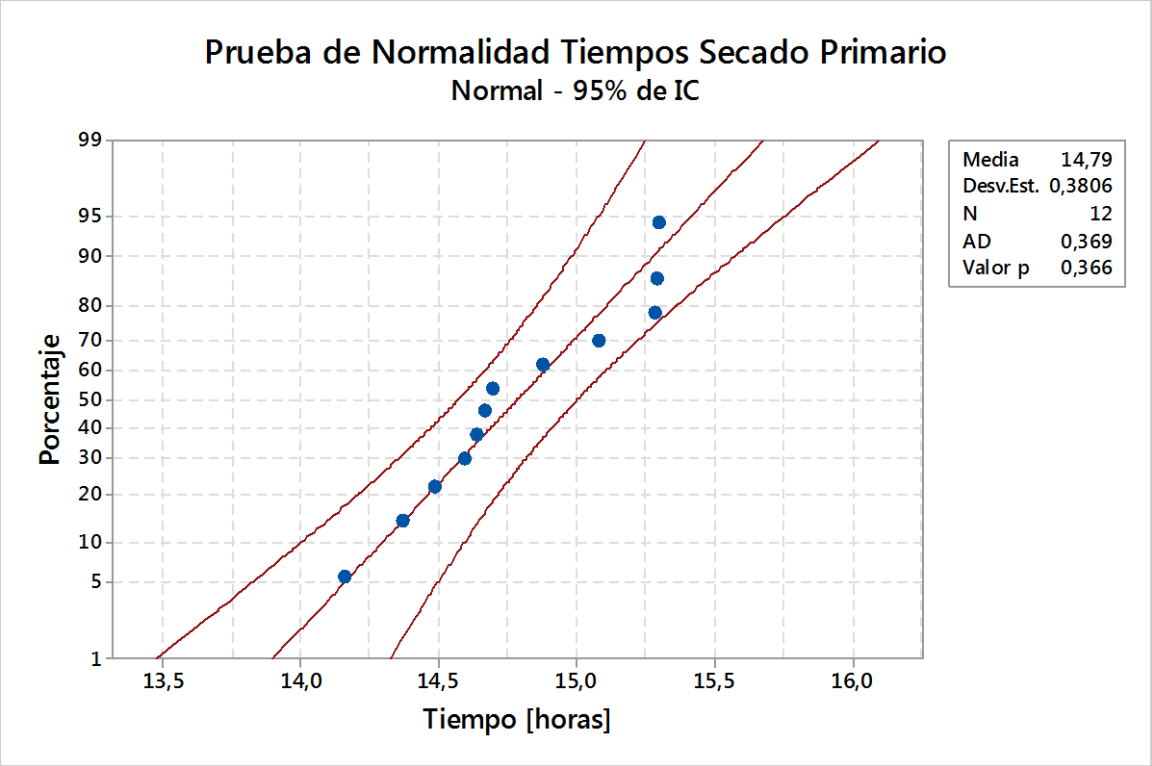

Figura 13: Prueba de Normalidad a tiempos de secado primario. Software Minitab 17 (Elaboración Propia, 2018).

Tras esta prueba de normalidad, se acepta la distribución normal, y en consencuencia, la determinación de un intervalo de confianza al 95%, bajo distribución t-student.

Finalmente, el intervalo del tiempo de secado primario fue $14{,}786 \pm 0{,}242[h]$, permitiendo un error relativo máximo de un 1,64%.

5.- Tiempo teórico de secado primario y contraste con datos experimentales.

Una vez armado el modelo matemático, y considerando los cálculos para 100 particiones de la muestra, el tiempo teórico de secado primario ascendió a 14,856 [h], involucrando:

- ✓ Un valor perteneciente al intervalo de confianza experimental.
- ✓ Un error relativo respecto al promedio experimental de un 0,47%.

Con ello, se valida el modelo matemático propuesto para las condiciones experimentales determinadas de trabajo.

6.- Análisis de variables en el modelo matemático.

Una vez construido el modelo teórico, se muestran diferentes gráficos, que entregan información referida al comportamiento de ciertas variables en muestras de este tipo de geometría.

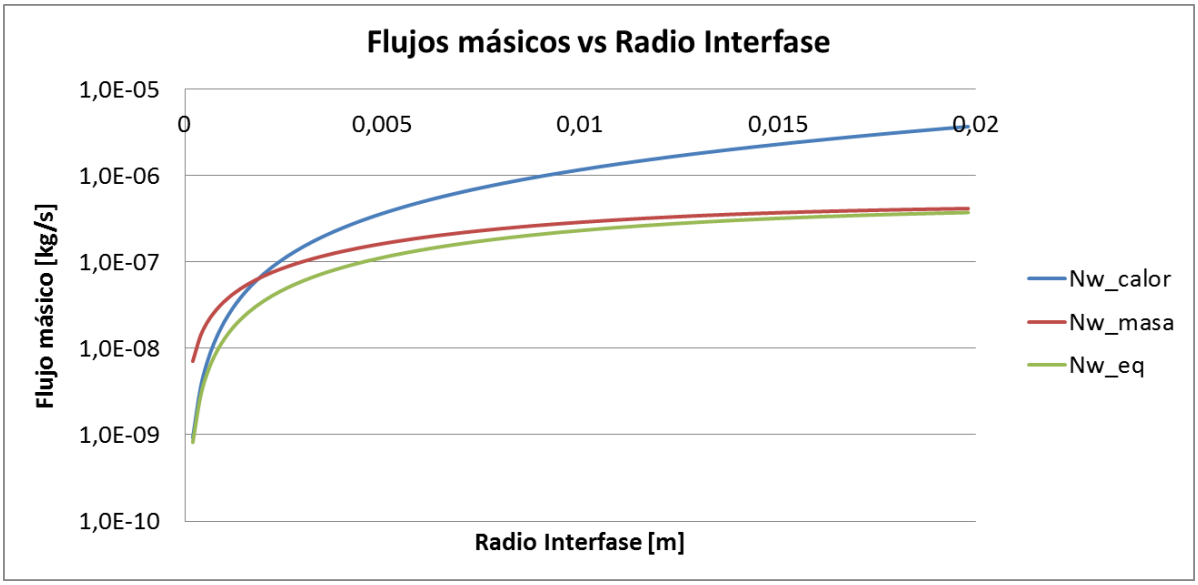

Figura 14: Flujos másicos de vapor en función del radio interfacial (Elaboración propia, 2018).

En la Figura 14 se disponen los flujos de vapor obtenidos mediante los efectos de transferencia de calor y de masa por separado, y el flujo obtenido trabajando los efectos en paralelo. Se logra apreciar el efecto de la resistencia de la transferencia de materia en gran parte del proceso, hasta que la resistencia conductiva del hielo logra ser lo suficientemente alta para que la transferencia de calor pase a ser un fenómeno de restricción para el flujo de vapor.

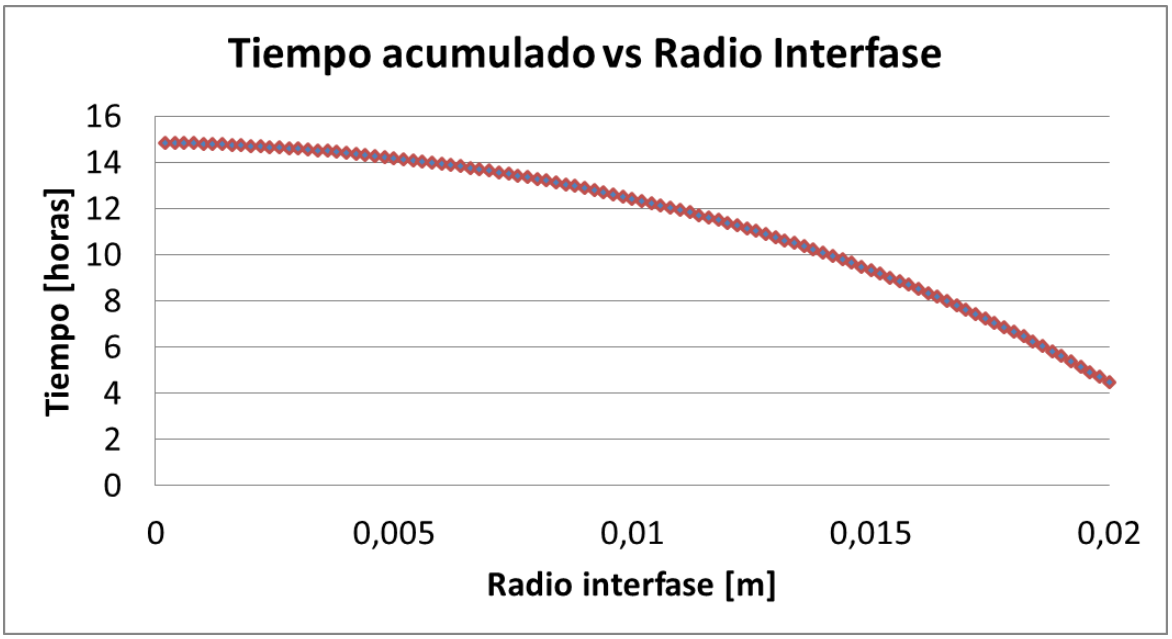

Figura 15: Tiempo acumulado en función del radio interfacial (Elaboración propia, 2018).

Conforme a la tendencia del flujo de vapor en la figura 14, el radio de interfase tiende a disminuir más rápido cuando el proceso va llegando a su fin. También se destaca el tiempo acumulado de comienzo superior a las 4 horas, debido principalmente al problema del modelo del flujo de vapor vía transferencia de materia cuando la diferencia entre el radio instantáneo y el radio de la muestra tiende a cero.

7.- Variación de parámetros del modelo validado.

De acuerdo al ítem 2 del capítulo III, se utilizó el modelo ya validado como predictor del tiempo de secado primario al cambiar el radio de muestra, presión y temperatura de placa. A continuación se muestran los resultados de tendencia de las variaciones aludidas:

a) Radio variable: Mediante simple inspección, a medida que aumenta el radio de la muestra, mayor es la cantidad de agua a remover por sublimación, por lo que el tiempo de secado aumentará.

Se analizó el radio desde 0,5 [cm] hasta 5,0 [cm], en intervalos de 0,5 [cm]. El siguiente gráfico presenta la tendencia de los tiempos de secado primario que entrega el modelo validado:

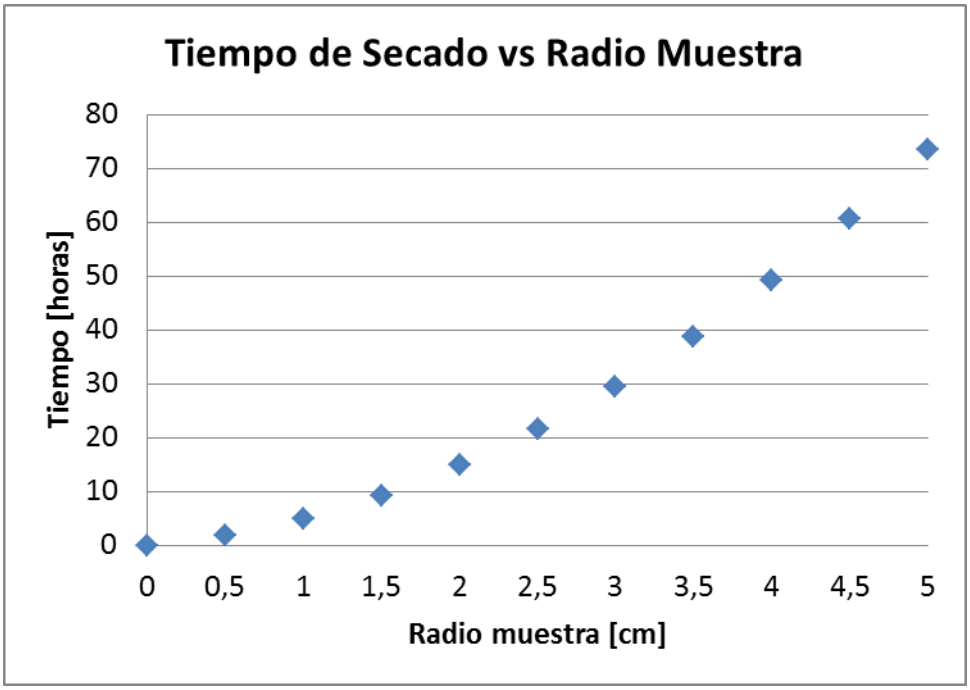

Figura 16: Predicción del tiempo de secado primario con radio de muestra variable (Elaboración Propia, 2018).

De (Orrego, 2008), el tiempo de secado primario es directamente proporcional al cuadrado de la longitud equivalente de la muestra. Para la verificación de la relación cuadrática, se planteó una función del tipo $t(R) = \alpha \cdot R^2$. Mediante el método de mínimos cuadrados, el valor de α ascendió a 3,041, logrando un coeficiente de correlación $r^2 = 0{,}9979$, significando que los tiempos que entregó el modelo construido se ajustan sumamente bien a una función cuadrática simple.

De esta manera, sin disponer de datos experimentales, el modelo validado predice de forma adecuada el tiempo de secado primario.

b) Presión variable: A medida que aumenta la presión de cámara, la temperatura de saturación se eleva y la difusividad disminuye, generando una fuerza impulsora menor para la transferencia de materia, con lo que el tiempo de secado primario debería aumentar. La tendencia asociada a una función es difícil de predecir, pues al variar este parámetro, cambian varios coeficientes y se relaciona íntimamente con los fenómenos de transferencia de calor y de masa. Sí es claro que al aumentar la presión en progresión aritmética, la temperatura pierde velocidad de crecimiento, por lo que el tiempo de secado aumentaría con velocidad decreciente. La misma tendencia ocurre con la presión y temperatura de saturación sólido-vapor, lo que también aporta a la predicción antes expresada.

Se analizó la presión desde 10[Pa] hasta 50 [Pa], en intervalos de 10 [Pa]. Los resultados se presentan en el siguiente gráfico:

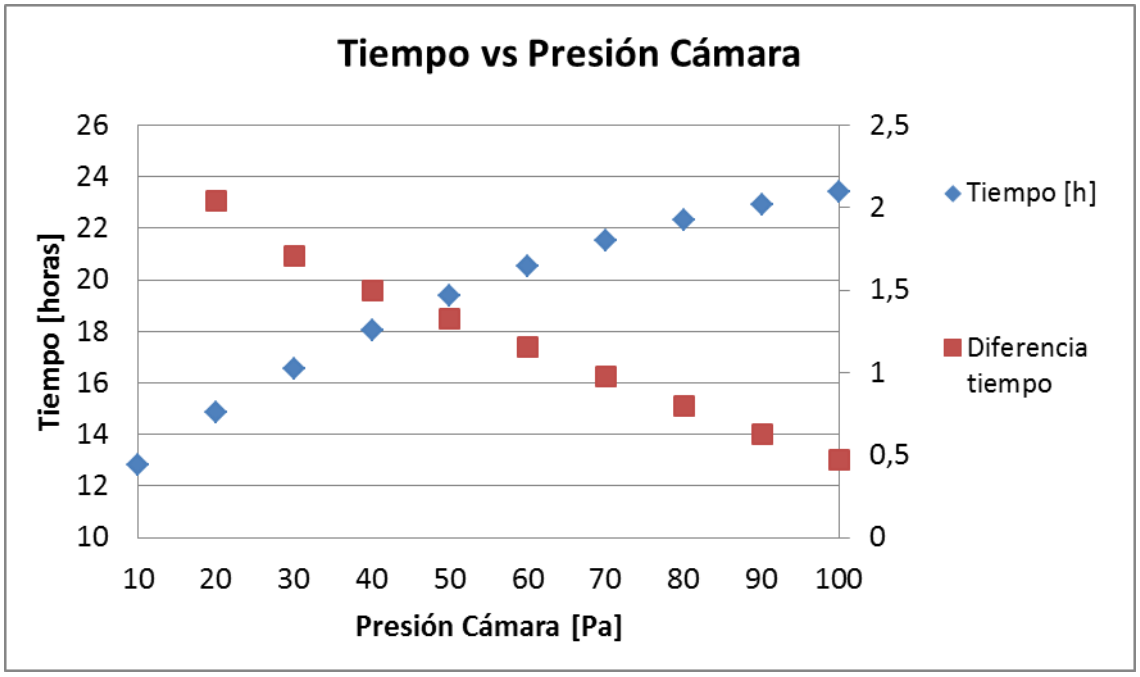

Figura 17: Predicción del tiempo de secado primario con presión de cámara variable (Elaboración Propia, 2018).

El resultado del tiempo concuerda con la predicción; al aumentar la presión, el tiempo aumenta (puntos azules) con una diferencia cada vez menor (puntos burdeo). También, la variación de la presión no generó un impacto significativo en el tiempo final, a diferencia del cambio del radio de la muestra.

c) Temperatura de bandeja variable: A medida que aumenta la temperatura de bandeja, el flujo de calor aumenta, así como también el flujo de vapor, por lo que el tiempo de secado debería disminuir. Cuidando no sobrepasar la temperatura de transición vítrea, se procedió a variar este parámetro desde 0[°C] hasta 50[°C], en intervalos de 5 [°C]. Los resultados se muestran en el siguiente gráfico:

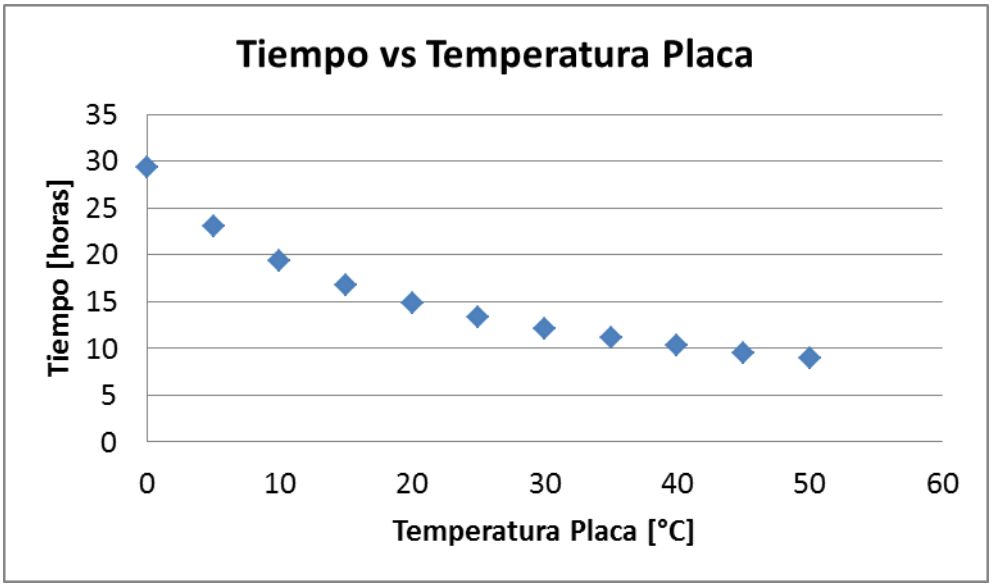

Figura 18: Predicción del tiempo de secado primario con temperatura de placa calefactora variable (Elaboración propia, 2018).

El resultado del tiempo concuerda con la predicción. Se destaca además que a medida que el gradiente inicial de temperatura entre la placa calefactora y la muestra disminuye, el tiempo aumenta en mayor proporción, a causa de la disminución de la fuerza impulsora de transferencia de calor. A la vez, a medida que la temperatura de placa aumentaba, el impacto en el tiempo de secado primario fue cada vez menos significativo, debido a la restricción de transferencia de materia que brinda la capa seca.

Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones.

En base al modelo matemático confeccionado, se pudo estimar el tiempo de secado primario del puré de papas, valor que logró pertenecer al estrecho intervalo de confianza del tiempo experimental, que de hecho fue de 14,52 minutos (error relativo del 1,64%), permitiendo la validación del modelo propuesto. Este resultado permite concluir que las bases teóricas del modelo fueron las adecuadas, que los parámetros de porosidad de la muestra incluidos desde fuentes bibliográficas fueron un buen estimativo y que las simplificaciones expuestas no generaron un impacto significativo o un gran desvío del valor del tiempo de secado con respecto al tiempo experimental.

Por otra parte, los resultados de la variación de parámetros claves del proceso, tales como el radio muestral, presión de cámara y temperatura de placa calefactora, fueron absolutamente acordes a la predicción teórica, lo que permite colegir que si se realizan pruebas a distintas condiciones, es bastante probable que los tiempos experimentales sean muy semejantes a los tiempos entregados de forma predictora por el modelo.

Finalmente, para futuras investigaciones nuevas o de continuación a la presente, se recomienda realizar experimentos a condiciones variables, para verificar la calidad de predicción de este modelo ya validado a una única condición experimental. También, se sugiere utilizar el criterio de la Prueba de Incremento de Presión para estimar el momento de término experimental del secado primario, pues se puede lograr una mejor apreciación del intervalo en que la diferencia porcentual de presión prácticamente deja de disminuir notablemente. Este método brinda una curva más suavizada, a comparación con el uso del criterio de la temperatura del condensador.

Bibliografía.

ASHRAE Handbook, (2006). American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers. 2006 (9). Pp. 1 – 18.

Bernardi, A. (2012). *Liofilización. Cocina & Ciencia.* Retrieved august 20, 2018 from Andrea Bernardi Chef website: http://andreabernardichef.blogspot.com/2012/01/liofilizacion.html.

Bhambere, D., Gaidhani, K., Harwalkar, M. & Nirgude, P., 2015. *Lyophilization/Freeze-Drying – A review*. World journal of Pharmaceutical Research 4(8), 516 – 543.

Cox, C. C. y Dyer, D. F. (1972). *Freeze drying of spheres and cylinders*. Journal of Heat Transfer 57-63.

Depaz, R., Pansare, S., Manubhai Patel, S., 2016. *Freeze-Drying above the Glass Transition Temperature in amorphous protein formulations while maintaining product quality and improving process eficiency.* Journal of Pharmaceutical Sciences 105, 40 – 49.

Eatlyo, Adventure Food (2017). *¿Deshidratado o Liofilizado?* Retrieved july 20, 2018 from Eatlyo website: https://eatlyo.com/blog/7_liofilizado-o-deshidratado.html.

Farahnaky, A., Farhat, I., Mitchell, J. & Hill, S., (2009). *The effect of sodium chloryde on the glass transition of potato and cassava starches at low moisture contents*. Food Hydrocolloids 23(6), 1483 – 1487.

Ferguson, W.J., Lewis, R.W. yTòmòsy, L. (1993). *Afinite element analysis of freeze-drying of a coffee sample*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 108: 341 -352.

Fito, P., Grau, A., Barat, J. & Albors, A., (2011). *Introducción al secado de alimentos por aire caliente.* 1° Ed. España. Ed. Universitat Politècnica de València. Cap. 1. Pp. 7 – 10.

Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3° Ed. México. Ed. CECSA. Cap. 6. Pp. 441 – 443. Cap. 9. Pp. 630 – 634.

Hua, T., Liu, B. & Zhang, H., (2010). *Freeze – Drying of Pharmaceutical and Food Products*. 1° Ed. United States of America. Ed. Woodhead Publishing. Cap. 3. Pp. 68 – 110.

IDAL, (2011). Determinación de Humedad, Método en estufa de aire (0). Retrieved may 15, 2018 from IDAL S.A. website http://www.idal.cl/sgcidal/images/stories/Procedimientos/Laboratorio/.

Izquierdo, J. F. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. 1° Ed. España. Ed. Edicions Universitat de Barcelona. Cap. 5. Pp. 188.

Kešelj, K., Pavkov, I., Radojčin, M. & Stamenković, Z., (2017). *Comparison of Energy Consumption in the Convective and Freeze Drying of Raspberries*. Journal on Processing and Energy in Agriculture 21(4), 192 – 196.

Kochs, M., Kòrber, C., Heschel, I. y Nunner, B. (1993). *The influence of the freezing process on vapour transport during sublimation in vacuum-freezedrying of macroscopic samples.* International Journal of Heat and Mass Transfer 36:1727-1738.

Kong, W., Zhang, Q., Xu, X. & Chen, D., (2015). *A simple Expression for the Tortuosity of Gas Transport Paths in Solid Oxide Fuel Cells Porous Electrodes.* School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology 8, 13953 – 13959.

Kopstad, G. & Elgsaeter, A. (1982). *Theoretical analysis of the ice cristal size distribution in frozen aqueous specimens.* Biophysical Journal 40, 155 – 161.

Lombraña, J. & Villarán, M., (1997). *The influence of pressure and temperature on freeze – drying in an adsorbent medium and establishment of drying strategies*. Food Research International 30 (3/4), 213 – 222.

Mahn, A. V., Román, J. I., & Reyes, A. E., (2016). *Efecto de la Liofilización de Brócoli Pre-Procesado sobre la Cinética de Secado y el Contenido de Sulforafano*. Información Tecnológica, 27(6), 95–106.

Martin Christ, G. G. (2018, August). Christ. Retrieved august 10, 2018 from Alpha 2-4 LSC plus: https://www.martinchrist.de/es/productos/laboratorio/producto/p/pr/s/alpha-2-4-lscplus/.

Mascarenhas, W.J. y Akay, H.U. (1997). *A computational model for finite element analysis of the freeze-drying process*. Computer Methods In Applied Mechanics and Engineering 148:105-125.

Mcculloc, J. W. y Sunderland, J. E. (1970). *Integral techniques applied to sublimation drying with radiation boundary condition.* Journal of Food Science 35: 834-838.

Millman, M. J., Liapis, A. I. & Marchello, J. M. (1984). *Guidelines for the desirable operation of batch freeze driers during the removal of free water*. Journal of Food Technology 19: 725-738.

Oikonomopoulou, V., Krokida, M. & Karathanos, V., (2011). *The Influence of Freeze – Drying conditions on microstructural changes of Food Products.* 11th International Congress of Engineering and Food, Procedia Food Science 1 (2011), 647 – 654.

Orrego, A. C. E. (2008). *Congelación y Liofilización de Alimentos*. Cap. 2, Liofilización. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Caldas, Colombia. Pp. 49 – 67.

Patel, S., Doen, T. & Pikal, M., 2010. *Determination of End Point of Primary Drying in Freeze-Drying Process Control.* American Association of Pharmaceutical Scientists 11(1), 73 – 84.

Ramírez, J., (2006). *Liofilización de Alimentos*. 1° Ed. Universidad del Valle, Cali, Colombia. Ed. ReCiTeIA. Cap. 1-4. Pp. 1-29.

SBB Vacuum Group (2018). Technologies and equipment of vacuum freeze-drying. Retrieved october 5, 2018 from SBB Vacuum Group website: http://www.vacsushka.ru/theory-en/.

Schneid, S., Gieseler, H., Kessler, W., Luthra, S. & Pikal, M., 2011. *Optimization of the Secondary Drying Step in Freeze-Drying using TDLAS Technology*. American Association of Pharmaceutical Scientists 12(1), 379 – 387.

Schoen, M. P. y III, R. P. J. (2000). *Modeling and Simulation of a Freeze Drying Process.* International Journal of Modeling and Simulation 20: 255-263.

Smith, R., Inomata, H. & Peters, C. (2013). *Introduction to Supercritical Fluids*. A spreadsheet-based approach. Supercritical Fluid Science and Technology. p.45.

Wagner, W., Saul, A. & Pruss, A., (1994). *International Equations for the Pressure Along the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance.* Institut für Thermo – und Fluiddynamik, Ruhr – Universität Bochum. Journal of Physical and Chemical Reference Data 23 (3), 515 – 527.

Yaws, C. & Yang, H., (1989). *To estimate vapor pressure easily. Antoine coefficients relate vapor pressure to temperature for almost 700 major organic compounds.* Hydrocarbon Processing, 68 (10), 65-68.

Zamzow, W. H. y Jr., W. R. M. (1952). *Freeze Drying With Radiant Energy.* Chemical Engineering Process 48: 21-32.