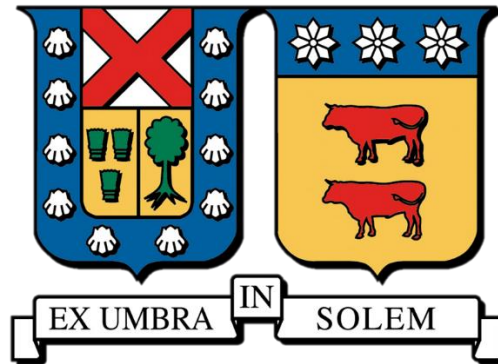


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL,
VALPARAÍSO, CHILE



Producción de Concentrado de Suero Nativo Calidad Low-Heat

SEBASTIÁN IGNACIO OÑATE INOSTROZA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Profesor Patrocinante: Cristián Ramírez

Profesor Correferente: Andrés Córdova

Profesora Correferente: Helena Núñez

1. Resumen

Se produjo suero nativo con 95% de humedad a partir de microfiltración de leche descremada reconstituida calidad low-heat para su posterior concentración hasta 50% en humedad con el objetivo de estudiar el efecto del espesor y la temperatura en la producción de concentrados mediante ventana refractaria y contrastar con los producidos mediante evaporación al vacío. Se estudiaron temperaturas de 40 y 60°C para ventana refractaria y rotavapor y espesores de 3,4 y 2,0 [mm] para ventana refractaria. Para caracterizar los productos se midió color, concentración de proteínas, capacidad de espumación y capacidad de emulsión.

Para el secado en ventana refractaria se construyeron curvas de humedad, las que se ajustaron para obtener los parámetros del modelo de difusión anómalo. Las condiciones de secado fueron A 60°C con 3,4mm de espesor; B 60°C con 2,0mm; C 40°C con 3,4mm y D 40°C con 2,0mm, en donde se obtuvieron valores de difusividad efectiva de $8,66 \cdot 10^{-11}$; $1,26 \cdot 10^{-10}$; $3,54 \cdot 10^{-12}$ y $1,59 \cdot 10^{-11}$, con valores de α de 1,44; 1,34; 1,57 y 1,38, respectivamente, lo que evidencia el comportamiento superdifusivo del secado.

Se determinó que la concentración inicial de proteínas del suero nativo fue de 6,25 g/L o 116[mg/g] expresado en base seca. En todos los concentrados A, B, C, D, E (rotavapor a 60°C) y F (rotavapor a 40°C), hubo una disminución en dicha concentración, alcanzando valores de 45, 55, 61, 59, 80 y 43mg/g de proteína. El color medido no indica degradación de color ni oscurecimiento por reacciones de Maillard. En la capacidad de espumación no se observaron correlaciones entre temperatura, espesor o tecnología, con valores de 65%, 34%, 46%, 47, %, 57%, 60% para A, B, C, D, E y F, respectivamente, en contraste con un 84% de espumación del suero sin concentrar. La capacidad de emulsión mostró un comportamiento inversamente proporcional a la concentración de proteínas con valores de $1,70 \cdot 10^6$, $8,34 \cdot 10^5$, $8,28 \cdot 10^5$, $1,15 \cdot 10^6$, $7,06 \cdot 10^5$ y $1,64 \cdot 10^6$ respectivamente.

De los resultados obtenidos, se concluyó que: en el secado en ventana refractaria, el tiempo de secado es directamente proporcional al espesor inicial e inversamente proporcional la temperatura. Una mayor temperatura influye en un concentrado con menor cantidad de proteínas, pero con propiedades tecnológicas mejoradas.

Por último, la comparación entre las tecnologías de secado en ventana refractaria muestra una ventaja en los tiempos de secado, dado que en esta tecnología el tiempo solo depende del espesor y la productividad se aumenta aumentando el área de secado, mientras que en evaporación al vacío el tiempo de secado depende de la masa y el equipo utilizado. No se observaron ventajas sustanciales en cuanto a la calidad del producto en ninguna de las tecnologías.

2. Contenido

1. Resumen	2
3. Introducción	5
Objetivos	6
4. Marco Teórico	7
4.1. La Leche de Vaca	7
4.1.1. Procesamiento de la Leche	8
4.1.2. Tratamientos Térmicos	8
4.1.3. Efecto de los tratamientos térmicos	9
4.1.4. Suero en la industria del queso	11
4.1.5. Producción de Suero Nativo	12
4.1.6. Microfiltración	13
4.1.7. Propiedades Tecnológicas del Suero	13
4.2. Métodos de secado	14
4.2.1. Secado en Ventana Refractaria	14
4.2.2. Modelos de Difusión para el Secado	15
5. Metodología	16
5.1. Materiales	16
5.2. Equipos	17
5.3. Preparación de Leche y Microfiltración	17
5.4. Secado en Ventana Refractaria	18
5.5. Secado en Rotavapor	19
5.6. Determinación de contenido de agua y sólidos en suero y concentrados	20
5.7. Ajustes de Curva de Secado	20
5.8. Medición de Nitrógeno Total	20
5.9. Medición de Color	21
5.10. Medición de Espumación	22
5.11. Medición de Emulsión	22
6. Resultados	23
6.1. Muestras	23
6.2. Microfiltración	23
6.3. Secado	23
6.4. Ajustes de Curva para Secado en Ventana Refractaria	26

6.5.	Nitrógeno Total	29
6.6.	Color	32
6.7.	Capacidad de Espumación.....	33
6.8.	Capacidad de Emulsión	35
7.	Conclusión.....	37
8.	Referencias	39
9.	Anexo	42
9.1.	Código Matlab	42

3. Introducción

Suero nativo es el permeado obtenido mediante el proceso de filtración de leche bovina, en donde se separan principalmente las grasas y caseínas en suspensión de la matriz líquida. Recibe el nombre de nativo debido a que las proteínas solubles se encuentran en él de forma natural, es decir, no han sido modificadas, destruidas ni añadidas artificialmente durante el procesamiento (Astudillo, 2010). Por otro lado, suero nativo calidad low-heat es aquel que ha sido obtenido a partir de leche pasteurizada a bajas temperaturas conservando de mejor forma las proteínas del suero.

En la actualidad, el suero proteico, lactosuero, suero de leche, entre otros nombres que recibe, de mayor uso en la industria, es aquel obtenido como subproducto en la producción de quesos. Particularmente, es el líquido sobrante del cuajado (Martínez, 2021), esto implica que ya ha sido sometido a distintos tratamientos térmicos y químicos que, por lo general, terminan desnaturalizando las proteínas presentes, perjudicando sus diferentes propiedades funcionales.

Una forma de obtener suero de mejor calidad es repensar la forma en que entendemos la industria y fraccionar de forma previa los componentes de la leche, entendiendo que cada elemento de la leche es una materia prima en sí misma y no un subproducto de otro. Para esto, la microfiltración es una alternativa que permite separar la fase insoluble de la soluble de forma temprana en los procesos productivos. Esta tecnología consiste en hacer circular a un fluido a través de una membrana, dicha membrana es capaz de retener material en suspensión de un tamaño determinado (Cheryan, 1998), para entregar un permeado sin dicho material.

Además, para agregar un valor distintivo, se sugiere emplear el secado en ventana refractaria con el objetivo de concentrar el suero. Este enfoque se basa en la evidencia que muestra cómo el secado de productos lácteos, como el yogur, utilizando esta tecnología, preserva mejor sus propiedades físicas en comparación con otras técnicas (Tontul et al, 2021) (Tontul et al, 2018). El secado en ventana refractaria es una técnica que aprovecha todos los mecanismos de transferencia de calor. Consiste en utilizar un baño termorregulado como fuente de energía, la cual se transfiere a través de una superficie refractante a los alimentos. Esta metodología permite secar los alimentos a temperaturas bajas y en lapsos cortos, reduciendo la degradación de los productos y preservando al máximo su color, sabor y aroma (Bolland, 2000).

Mediante este proceso, se puede obtener un suero concentrado con aproximadamente un 50% de humedad, lo que puede ser aprovechado para la síntesis enzimática de galacto-oligosacáridos a partir de lactosa (GOS). Los GOS son prebióticos beneficiosos para la salud intestinal y pueden ser utilizados como materia prima en la formulación de suplementos alimenticios.

Objetivos

Objetivo General:

Evaluar el uso de la tecnología de secado mediante ventana refractaria como alternativa para la concentración de suero nativo

Objetivos Específicos:

- Estudiar el efecto de la temperatura y espesor como variables de proceso en la producción de concentrado de suero nativo secado en ventana refractaria
- Evaluar la calidad de suero nativo concentrado mediante ventana refractaria, respecto de sus propiedades tecnológicas y nutricionales
- Comparar en términos generales la producción de suero nativo concentrado por ventana refractiva, respecto del obtenido en igual condición de temperatura mediante evaporación a vacío.

4. Marco Teórico

4.1. La Leche de Vaca

La leche es una secreción producida por las vacas, que sirve como alimento para sus crías durante los primeros meses de vida. Esta sustancia es un fluido homogéneo, que bajo ciertas condiciones puede separarse como en la Figura 1, de donde se distinguen 3 fases, la crema, correspondiente a una emulsión de materia grasa, el cuajo, correspondiente a las micelas de caseínas que originalmente se encuentran en suspensión, y el lactosuero, que corresponde a la fracción líquida de la leche y que contiene proteínas, lactosa y minerales, entre otros componentes, en solución. Se presenta en la Tabla 1 la composición típica de la leche. Es importante mencionar que esta composición no representa un promedio de la producción nacional, ya que no se han realizado estudios al respecto (Astudillo, 2010). En cambio, los datos provienen de investigaciones realizadas en Europa.

Tabla 1. Composición típica de la leche. (Alais, 1998)

Componente	Concentración [g/L]
Materia Grasa	35
Lactosa	49
Caseína	25
α-lactoalbúmina + β-lactoglobulina	4
Albúmina + globulina	1,5
Ácido Cítrico	2
Cloruros	1,6
Fosfatos (en P_2O_3)	2,5

Los glóbulos de grasa que forman la crema son partículas de entre 1,5 a 10 μm (Alais, 1998), mientras que las micelas de caseína tienen tamaños que van entre 25 y 130 nm (Ferrandini et al, 2006).

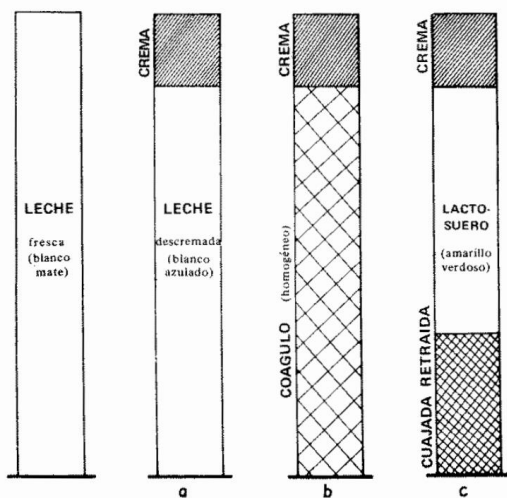


Figura 1. Fases de la leche. (Alais, 1998)

4.1.1. Procesamiento de la Leche

Para poder asegurar un producto en condiciones inocuas, de alta calidad nutricional y dar cumplimiento a las normativas sanitarias, la leche debe ser procesada. Un procesamiento típico de leche como producto final considera las siguientes etapas: termización, almacenamiento en frío, clarificación por centrifugado, separación, estandarización, pasteurización, tratamientos de sabor, homogenización y envasado (Harper & Hall, 1976). Estas etapas pueden variar de planta en planta, combinando algunas etapas en una sola. Además, existen una serie de otros procesamiento para la variedad de productos lácteos que existen en el mercado.

4.1.2. Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos se pueden dar bajo diferentes condiciones. La decisión de tomar alguno de ellos tiene que ver con cuestiones técnico-económicas, principalmente. Algunos de ellos son:

Pasteurización Baja (LHT): Ocurre a temperaturas de aproximadamente 65°C y a aplicación debe ser de 30[min]. A pesar de tener un tiempo de exposición alto, no siempre elimina totalmente microorganismos (Harper & Hall, 1976).

Pasteurización Intermedia (HTST): Se aplican temperaturas cercanas a 75°C por un mínimo de 15[s] (Harper & Hall, 1976).

Ultra pasteurización (UHT): Este tratamiento consiste en aplicar de forma directa o indirecta temperaturas de entre 130°C y 150°C por 2[s] o más (Khayrullin & Rebezov, 2021). Si bien el tiempo de exposición es bajo, las altas temperaturas pueden garantizar la inocuidad de la leche, y a su vez, el bajo tiempo de exposición asegura una mínima pérdida en las proteínas y otros nutrientes (Harper & Hall, 1976).

Otro aspecto importante que recalcar es la duración del producto envasado que ofrece cada uno de los tratamientos. Mientras que para la leche líquida LHT se ofrecen duraciones de hasta 15 días, para leches líquidas UHT se ofrecen duraciones de hasta 6 meses (Bezie, 2019)

El artículo 127 del Reglamento Sanitario de los Alimentos describe las calidades low, medium y high heat para clasificar las leches descremadas en polvo según la cantidad de proteínas que conserven luego de los tratamientos térmicos, esto porque los tratamientos térmicos pueden tener efectos perjudiciales en los componentes de la leche si es que no son llevados a cabo de forma correcta. La Tabla 2 muestra los valores de dicha clasificación:

Tabla 2. Clasificación de leches en polvo. (MINSAL, 2022)

Nivel Térmico	Nitrógeno Proteico del suero
Alto calor	No superior a 1,5[mg/g sólido]
Medio calor	Entre 1,51 a 5,99 [mg/g sólido]
Bajo calor	No inferior a 6,0 [mg/g sólido]

4.1.3. Efecto de los tratamientos térmicos

Existen, principalmente, 2 fenómenos asociados a la exposición al calor de las proteínas. La desnaturalización y las reacciones de Maillard.

La desnaturalización es un proceso en el cual, por acción de un aumento en la temperatura, la estructura plegada de la proteína se desarma y estira, esto significa que se modifica la geometría de la proteína en su estado inicial o nativo, pero sin alterar la secuencia de aminoácidos ni los enlaces peptídicos que la conforman (Tantford, 1968). La Figura 2 ejemplifica la desnaturalización.

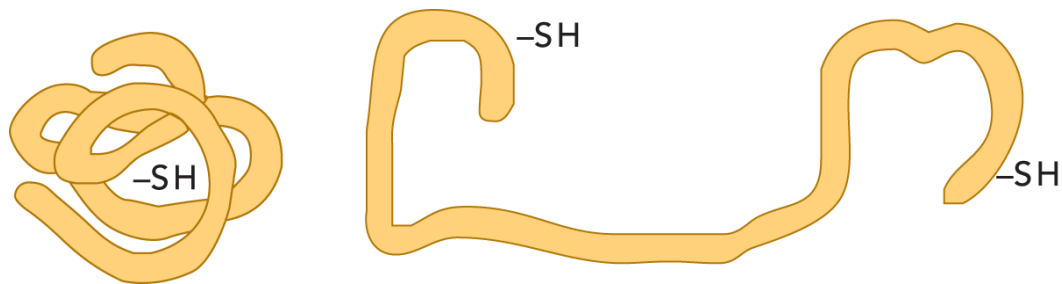


Figura 2. Desnaturalización de una proteína. (Bylund et al, 1980)

La desnaturalización de las proteínas puede verse reflejada en agregar olor y sabor a “cocinado” en los productos (Bylund et al, 1980)

Por otra parte, la presencia de proteínas y lactosa en condiciones de alta temperatura, usualmente sobre 100°C (Coultate, 1998), da paso a que se desarrollen las reacciones de Maillard o de oscurecimiento. Las reacciones de Maillard son una serie de reacciones en varias etapas que comienzan cuando un aminoácido de las proteínas, en particular el ϵ -amino de la lisina, reacciona con un grupo aldehído de la lactosa, dando formación a una variedad de productos, entre ellos se distinguen furanos, pironas, ciclopentenos, carbonilos y ácidos. Existe la particularidad, que, una vez iniciadas las reacciones, aún en condiciones frías y de envasado, las reacciones pueden seguir ocurriendo, dado que son autocatalíticas (Mahony et al, 2016).

Las reacciones de Maillard se pueden clasificar en 3 etapas: temprana, donde se forma la base de Schiff que posteriormente se transforma en productos Amadori, la etapa intermedia, los compuestos Amadori reaccionan para formar compuestos de cadena corta, en esta etapa los aminoácidos ya han sido degradados, y finalmente, la etapa avanzada, donde los compuestos siguen reaccionando para formar compuestos avanzados de Maillard (AMP) y polímeros, esta etapa es completamente irreversible (Mahony et al, 2016). La Figura 3 resume las reacciones de Maillard en la leche de vaca:

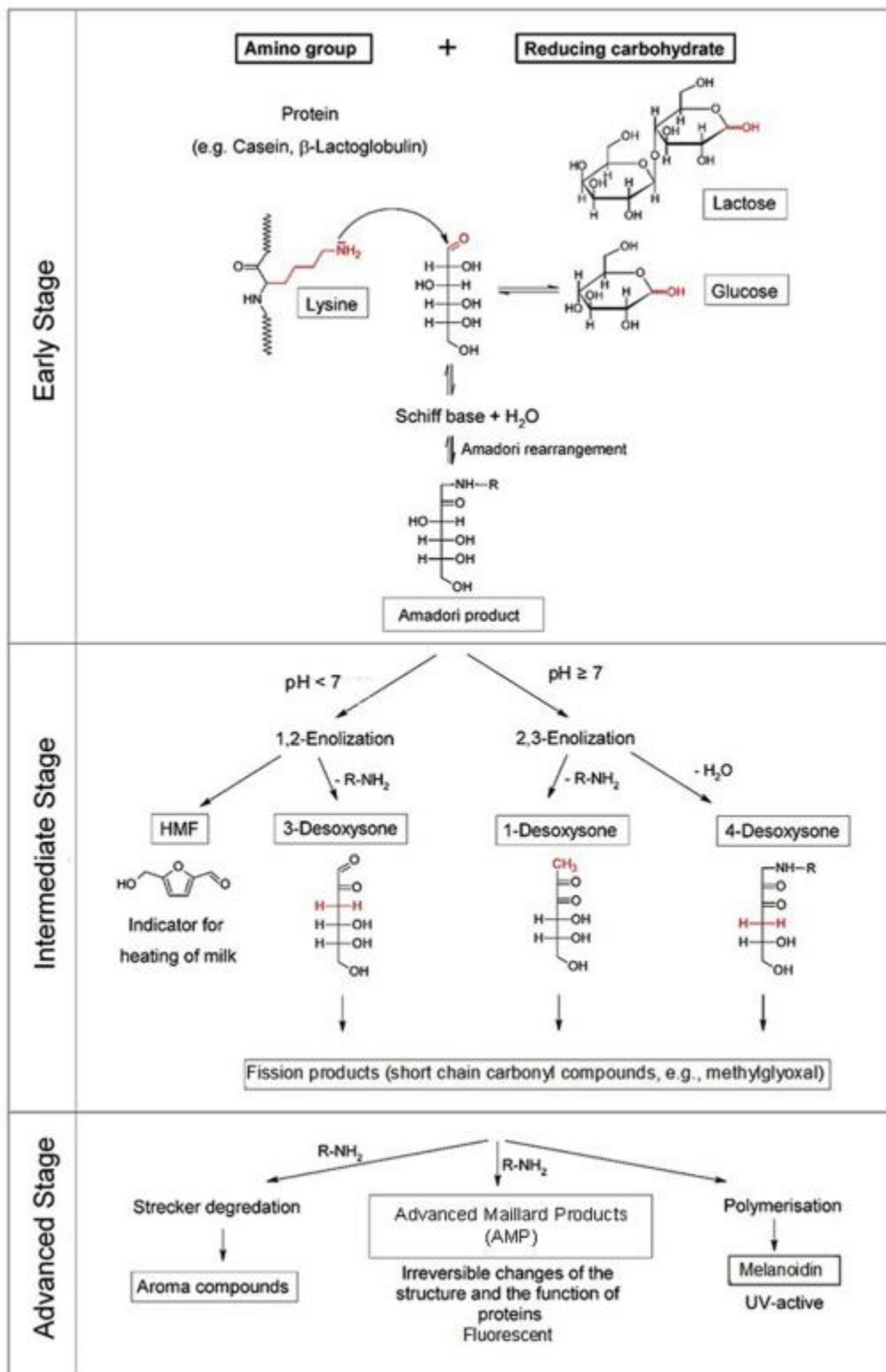


Figura 3. Reacciones de Maillard (Mahony et al, 2016)

4.1.4. Suero en la industria del queso

El queso es un producto lácteo que se obtiene a partir de la leche. Consiste en la separación de la fracción sólida (caseínas y grasas) de la fracción líquida (lactosuero). Esta separación puede ocurrir por modificación de pH o por adición de un agente coagulante o enzima. El tipo de separación influye en la composición final del queso y por consiguiente del lactosuero, el que se puede clasificar en dulce o ácido. Suero dulce es el obtenido por acción enzimática, es más rico en lactosa, mientras que el suero ácido es el obtenido por modificación del pH y que es más rico en proteínas (Poveda, 2013).

Algunos procesos de recuperación del lactosuero buscan obtener la lactosa, mientras otros buscan aislar las proteínas. El suero purificado y procesado puede usarse para diferentes industrias y finalidades: como ingrediente para masas en forma de fosfato de lactoalbúmina, para producir salsa de soya, para sustituir el huevo, para potenciar sabores (Schwartz, 1973), para producir suplementos alimenticios deportivos o fórmulas infantiles, entre otros.

La primera etapa es remover las trazas de sólidos que aún contaminan el suero, primero se recupera las caseínas y luego las grasas en una segunda etapa y no al revés, dado que las caseínas pueden intervenir perjudicialmente en el proceso de recuperación de grasas. Estas operaciones suelen ser mediante clarificadores centrífugos.

El suero ya purificado de partículas en suspensión debe ser pasteurizado e inmediatamente enfriado a temperaturas menores a 5°C para ser almacenado antes de ser procesado.

A continuación, se describen algunos de los tratamientos a los cuales puede ser sometido el suero:

Concentración de Sólidos Totales: Este tratamiento considera 2 etapas, primero concentrar los sólidos hasta valores cercanos al 25% usando osmosis inversa o nanofiltración, luego se sigue concentrando mediante evaporación hasta valores del 65%. Una vez concentrado, el suero es vertido en tanques de cristalización para separar la lactosa del suero.

Finalmente, el suero es secado mediante secadores spray para obtener un producto sólido en polvo que contiene principalmente las proteínas del suero, algunas sales minerales, vitaminas y lactosa en menor proporción.

Fraccionamiento de los Sólidos Totales: El fraccionamiento de los sólidos es una de las técnicas más usadas hoy en día para recuperar las proteínas. Este fraccionamiento se puede dar por microfiltración, ultrafiltración o una combinación de ambas tecnologías.

La Figura 4 representa un esquema de recuperación de proteínas para el suero una vez removidos los sólidos insolubles. En primera instancia el suero es sometido a ultrafiltración para ser preconcentrado, las sales minerales y la lactosa se pierden parcialmente en el permeado. Luego el concentrado es sometido a evaporación, para posteriormente ser sometido a secado spray, en donde se obtiene un concentrado de suero que puede alcanzar hasta 85% de concentración de proteínas.

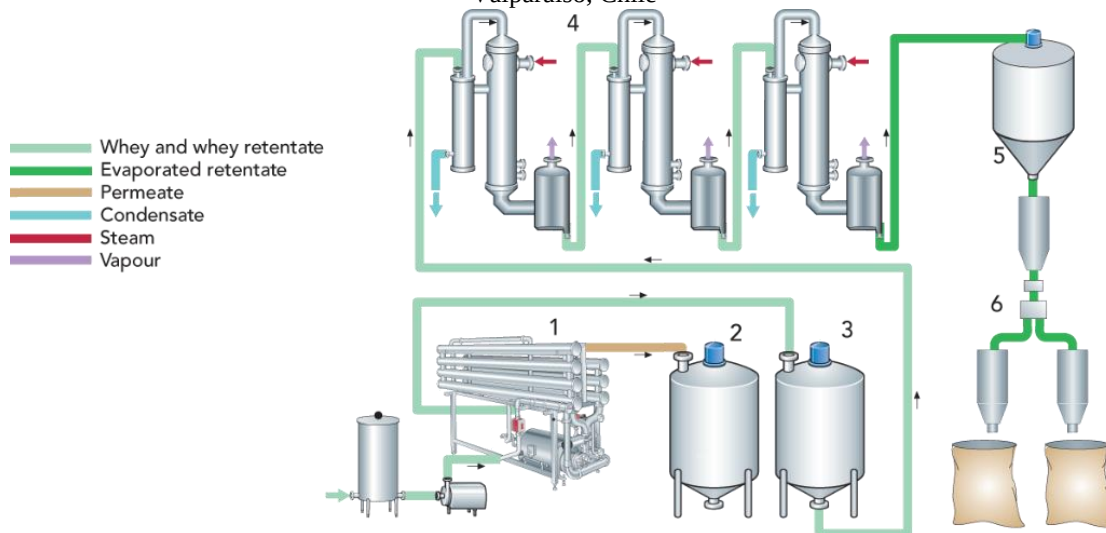


Figura 4. Recuperación de proteína mediante ultrafiltración. (Bylund et al, 1980)

La Figura 5 muestra un proceso típico para la obtención de un aislado de proteína de suero, esto es aproximadamente 92% de proteínas en el producto.

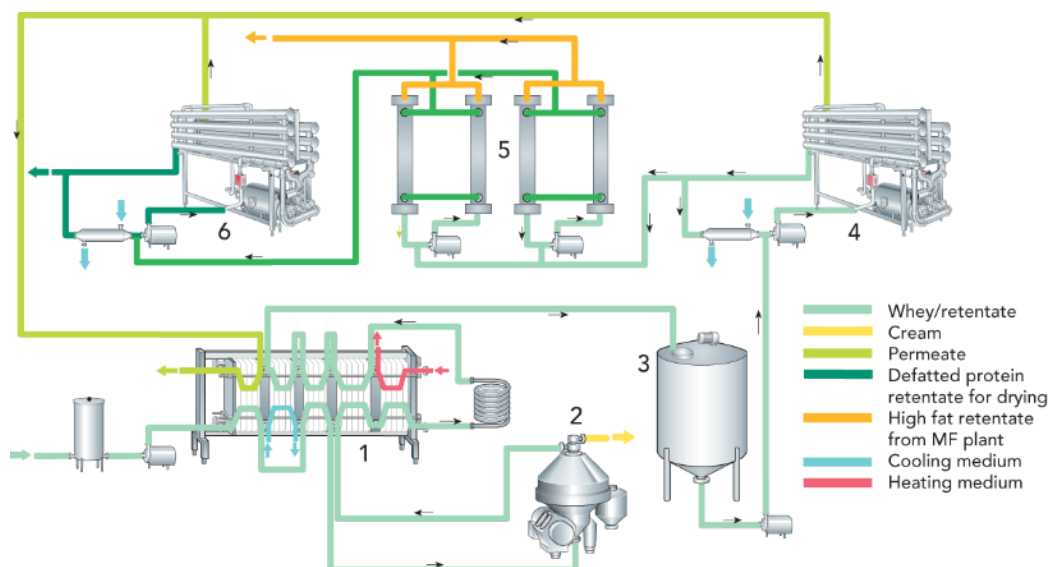


Figura 5. Proceso de obtención de proteínas aisladas de suero. (Bylund et al, 1980)

A diferencia del proceso anterior, en este se incluye la microfiltración como etapa posterior a la ultrafiltración para seguir separando el contenido del suero. Finalmente se adiciona una etapa de diafiltración para separar las proteínas del resto de componentes.

4.1.5. Producción de Suero Nativo

El suero nativo es un suero que se obtiene mediante microfiltración en una etapa temprana del procesamiento de leche, antes de la producción de quesos. Este no ha sido sometido a aditivos iniciadores, ácido o coagulantes. Por lo tanto, tiene bajos niveles de ácido láctico, baja degradación de proteínas y bajo desarrollo de microorganismos. (Bylund et al, 1980)

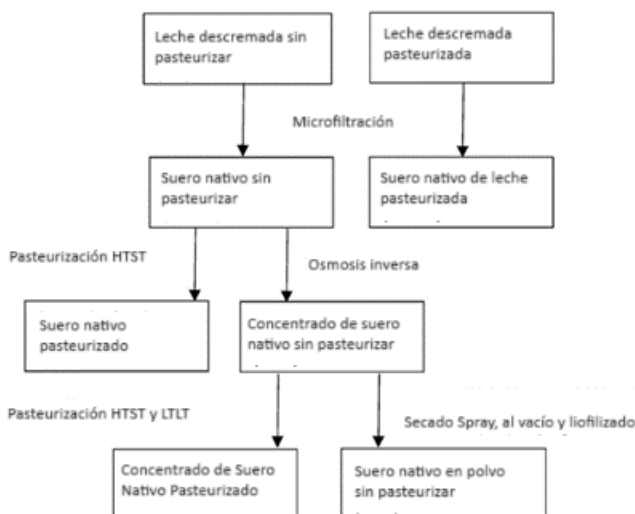


Figura 6. Diagrama de procesamiento de suero nativo. Adaptado (Muuronen et al, 2021)

La Figura 6 muestra un diagrama de flujo para la obtención de suero nativo a partir de leche descremada. Se pueden distinguir 2 procesos productivos, uno a partir de leche descremada pasteurizada y otra no pasteurizada. Solo mediante microfiltración se obtiene suero nativo, las etapas posteriores tienen como fin la producción de pulverizados.

4.1.6. Microfiltración

La filtración corresponde a la operación unitaria de separación de partículas de una matriz líquida mediante un medio filtrante, el cual corresponde a una barrera porosa, dicha barrera permite el paso del fluido y partículas de tamaño pequeño y retiene aquellas partículas sólidas de tamaños mayores al tamaño de los poros (Perry & Green, 2007).

La microfiltración, operación de principal interés para este estudio, separa partículas de entre 0,1 y 10 micras. Las partículas de menor tamaño pasan al permeado y las de mayor se quedan en el concentrado. El fluido que atraviesa la membrana es el lactosuero, el cual se encuentra libre de micelas de caseína, las que son retenidas en el interior de la membrana.

4.1.7. Propiedades Tecnológicas del Suero

El lactosuero es ampliamente usado en la industria de los alimentos como ingrediente dentro de las formulaciones. La proteína β -lactoglobulina presente en el suero tiene la capacidad de formar aireaciones, de forma bastante similar a lo que hace el huevo (por ejemplo: merengue), también tiene la capacidad de formar geles lo que podría ser útil en alimentos como el yogurt y es altamente soluble por lo que se puede usar como suplemento en bebidas (Chatterton et al, 2006).

Otros autores afirman que la proteína α -lactoalbúmina debido a su buena solubilidad es un buen candidato para ser el medio de transporte de la vitamina D3, por lo que podría usarse para introducir esta vitamina en alimentos que son bajos en grasas y bebidas no alcohólicas (Delavari et al, 2014).

Al tener un alto contenido en lactosa, el suero también tiene el potencial de ser usado como materia prima para la síntesis de galacto-oligosacáridos mediante reacciones enzimáticas. Dicho compuesto es un prebiótico bastante similar al producido en la leche materna humana, por lo que se podría usar en formulaciones infantiles (Fischer & Kleinschmidt, 2015).

Además de GOS, la lactosa por sí sola, puede transformarse en lactulosa, lactitol, lactosacarosa, ácido lactobiónico, ácido glucónico, lactona y tagatosa. Estos compuestos presentan propiedades como laxantes, edulcorantes, antioxidantes, quelantes, entre otros (Nath et al, 2015)

4.2. Métodos de secado

La deshidratación tanto de leche como de suero es un proceso bastante similar. Se distinguen el secado en tambores rotatorios y el secado spray para obtener productos pulverizados (Hall & Hedrick, 1971).

Secado rotatorio: El principio del secado rotatorio es añadir el líquido a secar en la superficie de un tambor que rota en un sentido y que es raspado por una cuchilla que recolecta la película de sólido pulverizado. La transferencia de calor ocurre principalmente por conducción a través de las paredes sólidas del tambor hacia el líquido, las que son calentadas por una corriente de vapor. El secado rotatorio no es de los más recomendados, ya que la recolección del pulverizado y la presión mecánica ejercida por los tambores puede ocasionar la desnaturalización física de las proteínas (Alais, 1998).

Secado Spray: Esta operación puede ocurrir en equipos verticales u horizontales, aunque el funcionamiento es el mismo, se inyecta el líquido a secar mediante un atomizador, esto significa que se inyecta como gotas de tamaño pequeño, alrededor de 50 micrones. Estas gotas se ponen en contacto con un flujo de aire caliente, el que va secando las gotas y deja suspendido en el aire partículas sólidas que cristalizan, las que deben ser recolectadas posteriormente mediante ciclones (Bylund et al, 1980).

Evaporador Multiefectos: Este proceso tiene como fin un preconcentrado y no un secado, por lo que es usado en etapas intermedias antes de obtener los pulverizados. El principio de funcionamiento de estos equipos es utilizar la corriente de vapor del efecto anterior, la que cada vez va perdiendo temperatura, por lo que en cada etapa de evaporación se crea un vacío más grande para disminuir el punto de ebullición del lácteo. El principio de funcionamiento es que una disminución de la presión de operación disminuye el punto de ebullición (Bylund et al, 1980).

4.2.1. Secado en Ventana Refractaria

El secado por ventana refractaria es una tecnología de secado de alimentos que se propone para concentrar el suero de leche, permite que los alimentos conserven de mejor manera vitaminas, minerales y nutrientes. En particular, su uso ha sido investigado en el secado de yogurt tradicional y kéfir, en donde se destaca, además, la preservación y mejora de propiedades físicas como solubilidad, cohesividad, humectabilidad, higroscopicidad (Tontul et al, 2021) (Tontul et al, 2018)

En esta tecnología los alimentos están expuestos de forma menos directa a la fuente de calor y los tiempos de secado suelen ser relativamente cortos. Funciona mediante un baño termorregulado (agua) que transfiere calor a los alimentos, los que son posicionados sobre una superficie de material refractante, generalmente Mylar, que se encuentra flotando sobre el agua. (GEM Machinery, 2023). En la ventana refractaria gobiernan los 3 mecanismos de transferencia de calor: radiación, conducción y convección. La radiación se presenta desde el baño termorregulado hacia el alimento, originado por la diferencia de temperatura. Dicha radiación se refracta por acción de la superficie Mylar refractante. La convección se da por el enfriamiento del producto con aire, y la conducción se da desde la superficie Mylar directamente calentando el alimento (Kumar et al, 2021).

El secado por ventana refractaria se usa en el secado de purés y láminas de frutas y verduras, aunque también tiene el potencial de ser aplicado en la industria farmacéutica y cosmética (Raghavi et al, 2017), pero no se recomienda para el secado de alimentos ricos en contenido de azúcares debido a que se comportan de forma pegajosa (Moses et al, 2014).

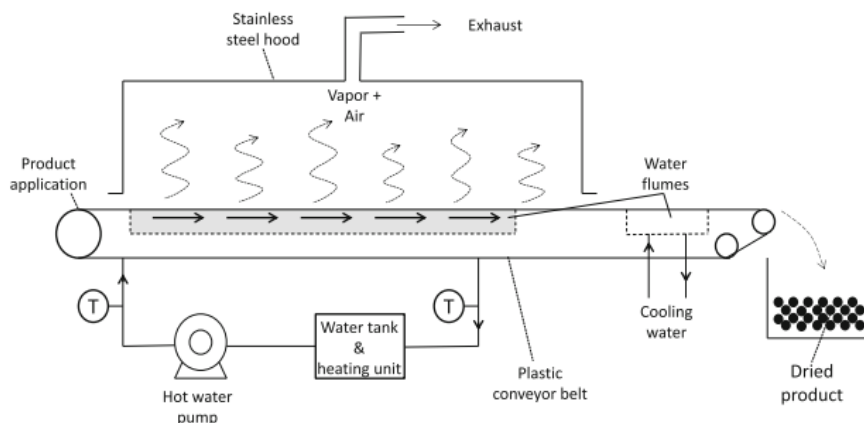


Figura 7. Diagrama de un módulo de secado por ventana refractaria. (Moses et al, 2014)

La figura 7 muestra los principales componentes de un equipo de secado. Existe el baño termorregulado, una cinta transportadora de Mylar para operación continua y una campana de aspiración de vapor.

4.2.2. Modelos de Difusión para el Secado

Difusión es el proceso en el cual se transporta materia desde un sistema a otro. Para el secado de alimentos, es el proceso en donde se transfiere agua desde el alimento hacia el aire. Para modelar este fenómeno se plantean 2 modelos, el de la segunda Ley de Fick y el modelo de difusión anómala.

La segunda ley de Fick plantea que la variación de la concentración de una sustancia a lo largo del tiempo es una función descrita por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_{eff} \nabla^2 C \quad (1)$$

Donde C es la concentración, t es el tiempo y D_{eff} es la constante de difusión efectiva (Bird, 2006).

Por otra parte, existen difusiones que no se ajustan al modelo lineal anterior, también llamadas difusiones anómalas y se describen mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial^\alpha t} = -D_{eff}^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Donde α (adimensional) es el índice que relaciona el tiempo anómalo en que las partículas de agua se mueven entre un punto y otro durante el secado. Para valores de α mayores a 1, el fenómeno de transferencia de masa es superdifusivo, mientras que para valores menores a 1 el fenómeno es subdifusivo. Cuando α tiende a 1, entonces el fenómeno corresponde a un secado que se modela por la segunda ley de Fick (Simpson et al, 2012)

La solución de Crank para la ecuación (2) se muestra en la ecuación (3):

$$\frac{M_t - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} E_\alpha \left(-D_{eff}^* \left(\frac{(2n+1)\pi}{2L} \right)^2 t^\alpha \right) \quad (3)$$

Donde:

- M_t es humedad en base seca en tiempo t en *g agua / g sólidos*
- M_{eq} es humedad en base seca de equilibrio o humedad límite *g agua / g sólidos*
- M_0 es humedad en base seca inicial *g agua / g sólidos*
- E_α es la función Mittag-Leffler
- D_{eff}^* es constante de difusión efectiva anómala en m^2/s^α
- L es el espesor de secado en *mm*
- α es una constante adimensional
- t es el tiempo en *s*

5. Metodología

5.1. Materiales

- Agua destilada
- Leche descremada en polvo Colún low-heat
- Suero Nativo (obtenido mediante microfiltración)
- Mylar 1mm espesor
- Concentrado de Suero Nativo (obtenidos por secado de ventana refractaria y rotavapor)
- Hidróxido de Sodio 6N
- Ácido Clorhídrico 6N
- Borato de Sodio Decahidratado (bórax)

- Dodecilsulfato de Sodio (SDS)
- Ortoftaldialdehído (OPA)
- Ditiotreitól (DTT)
- Agua destilada
- Etanol
- Serina
- Buffer pH 7
- Aceite de maravilla puro

5.2. Equipos

- Bomba PA911 Siemens con variador de Frecuencia
- Módulo de microfiltración con membrana cerámica multitubular de 7 canales y 0,2 μ m de poro, serie 710484G
- Equipo de Baño Termorregulado
- Termocupla tipo K
- Módulo de comunicación Omega para termocupla
- Rotavapor
- Termómetro
- Estufa Convencional
- Placa calefactora con termobloques
- Espectrofotómetro UV
- Colorímetro Konica Minolta CR.400/410
- Agitador Ultraturax

5.3. Preparación de Leche y Microfiltración

Procedimiento

La leche líquida se preparó a partir de leche descremada en polvo Colún y agua a 40°C bajo la proporción 2 [L] de agua por cada 750[g] de leche en polvo.

En primera instancia, se determinaron las condiciones de microfiltración óptimas para la experimentación. Para aquello se debe considerar los siguientes aspectos:

La presión transmembrana está definida como:

$$P_t = \frac{P_{in} - P_{out}}{2} - P_p \quad (4)$$

Donde P_{in} es la presión de entrada del fluido, P_{out} es la presión de salida del concentrado y P_p es la presión de salida del permeado.

Para modelar el flujo de permeado en función de la presión, se puede usar la ecuación 5 (Astudillo, 2015):

$$J = J_L \left(1 - \exp \left(- \frac{\Delta P_T}{(\Delta P_T)_C} \right) \right) \quad (5)$$

Donde J_L se define como el flujo máximo (asíntota) y $(P_T)_C$ se define como la presión transmembrana crítica. La presión transmembrana crítica se puede conocer a partir del flujo crítico, el que está relacionado a al flujo límite según la ecuación 6:

$$J_C = 0,632 J_L \quad (6)$$

La determinación de los parámetros de las ecuaciones (5) y (6) se realizó modificando las condiciones de presión y midiendo el flujo de permeado en cada variación, manteniendo la temperatura constante a 50°C.

La microfiltración para la obtención del suero nativo se llevó a cabo a 50°C y presión transmembrana crítica para minimizar el ensuciamiento o *fouling* de la membrana, recirculando el concentrado, hasta obtener 1/3 del volumen como permeado, esto es aproximadamente 900 g de suero para un lote de 2,750 g de leche reconstituida como materia prima. El esquema de operación se puede apreciar en la Figura 8, donde se observa la leche con una chaqueta térmica siendo bombeada al equipo de filtración para obtener el permeado y recircular el concentrado.

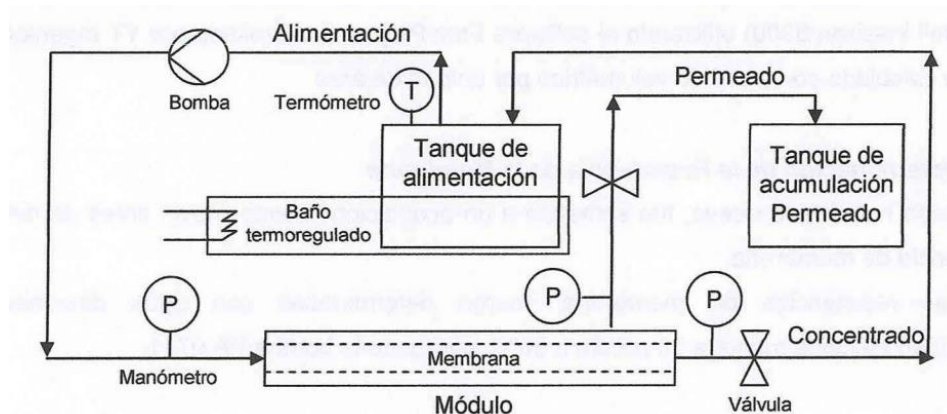


Figura 8. Diagrama experimental. Fuente: (Astudillo, 2010)

5.4. Secado en Ventana Refractaria

El secado en ventana refractaria se llevó a cabo en recipientes de Mylar de 15[cm] de radio, como se muestra en la Figura 9, esto con el objetivo de maximizar el espacio disponible en la instalación experimental. Se eligieron espesores de 2,0 y 3,4 mm. El espesor se controló a partir de la masa y conociendo la densidad. La tabla 3 muestra la cantidad de masa medida en balanza analítica para lograr los espesores de secado en un disco de secado de 15[cm] de diámetro:

Tabla 3. Masa de suero a secar para cada espesor en un disco de 15cm de radio.

Espesor de Secado [mm]	Masa de suero [g]
2,0	36,0
3,4	61,2



Figura 9. Instalación Experimental Secado en Ventana Refractaria.

Se estudiaron 2 variables de control, con 2 condiciones cada una. Las variables son espesor de secado y temperatura de secado. El diseño se muestra en la tabla 4, donde A, B, C y D son los experimentos para llevar a cabo.

Tabla 4. Diseño de experimentos de secado en ventana.

	60°C	40 °C
3,4 [mm]	A	C
2,0 [mm]	B	D

Para la construcción de las curvas de secado se dejaron secar lotes independientes a diferentes tiempos para su posterior determinación de composición en peso. Para cada tiempo se realizó el secado 2 veces en intervalos de tiempo equidistantes.

Para determinar la temperatura a la que debe ser ajustado el baño termorregulado se instaló una termocupla tipo K en el centro del recipiente para medir la temperatura que alcanza el suero, la temperatura fue registrada en un computador que recibió la información mediante un módulo Omega.

5.5. Secado en Rotavapor

El secado en rotavapor se llevó a cabo en 2 condiciones de operación: 40 y 60°C, para lo cual el equipo se debe llevar a presiones absolutas de 74 y 200[mbar], respectivamente. En ambos casos, el secado se lleva a cabo con 1 [kg] de suero, el que es depositado en el recipiente giratorio que se encuentra parcialmente sumergido en un baño termorregulado y girando a 25[rpm]. La temperatura del baño para ambos casos es de 50 y 70°C, respectivamente.

5.6. Determinación de contenido de agua y sólidos en suero y concentrados

Los concentrados fueron sometidos a estudios de humedad. Para esto se pesaron entre 1,5 y 5 [g] de concentrado, el que es vertido en una placa Petri de 2,5[cm] de diámetro que se deja secar en desecadores durante 5[h] a 105°C en estufa convencional, luego se pesa cada 1[h] en balanza analítica hasta que la masa sea constante. La humedad se calculó por balances de masa, considerando que toda la pérdida de masa es agua evaporada (INEN, 1998).

$$X = \frac{m_{evap}}{m_{muestra}} \quad (7)$$

$$m_{evap} = m_{húmeda} - m_{seca} \quad (8)$$

5.7. Ajustes de Curva de Secado

Las curvas de secado para las diferentes condiciones de operación en ventana refractaria se ajustaron mediante el modelo de difusión de la segunda ley de Fick y el modelo de difusión anómalo para determinar los coeficientes de difusividad efectiva en cada caso.

Para la segunda ley de Fick se usa la solución analítica de Crank mostrada en la ecuación 9:

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-D_{eff} \left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}\right)^2 t\right) \quad (9)$$

Donde M_t es el contenido de agua en base seca para un tiempo cualquiera, M_0 es el contenido de agua inicial, M_e es el contenido de agua de equilibrio, t es el tiempo, D_{eff} es la difusividad y L es la mitad del espesor de la matriz alimenticia.

Para modelar el secado del suero mediante un ajuste de difusión anómala se usa la ecuación 10 (Simpson et al, 2012):

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} E_{\alpha}\left(-D_{eff}^* \left(\frac{(2n+1)\pi}{2L}\right)^2 t^{\alpha}\right) \quad (10)$$

Donde E_{α} es la función de Mittag-Leffler, α es un parámetro adimensional y D_{eff}^* es el coeficiente de difusión anómalo.

Los valores de D_{eff} y D_{eff}^* fueron obtenidos mediante un código en Matlab versión R2022b 7 para uso académico, ver anexo.

5.8. Medición de Nitrógeno Total

La medición se realizó en 2 pasos, el primero de ellos consiste en la digestión de las proteínas para la liberación de los grupos aminos y luego se hizo reaccionar con OPA para cuantificar los grupos amino.

Preparación de la muestra:

Para asegurar el rompimiento de la totalidad de los enlaces peptídicos presentes en la muestra se hace necesario diluir cada muestra previamente antes del análisis. Para sustratos al 2,5% en concentración de proteína se recomienda una dilución previa de 11 veces, para sustratos al 5% se recomienda una dilución previa de 33 veces y para sustratos al 7,5% se recomienda una dilución previa de 66 veces.

Procedimiento para hidrólisis total

- Agregar 2 ml de Ácido Clorhídrico 6N a un tubo de vidrio con cerrado hermético
- Agregar muestra previamente diluida 100 μL
- Cerrar muy bien los tubos y registrar su masa
- Mantener a 110 °C durante 24 horas (baño seco)

Procedimiento para el posterior análisis de las muestras

- Luego del baño seco, volver los tubos a temperatura ambiente
- Registrar masa
- Agregar 2mL de hidróxido de sodio 6N

El segundo paso consiste en la determinación de los grupos NH, se realiza según “Protocolo del método OPA: Determinación de grupos -NH”.

Preparación del reactivo OPA

Se pesan 7,62 g de borato de sodio decahidratado (bórax) y 0,200 g de dodecilsulfato de sodio (SDS) y se disuelven en 150 ml de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 ml con agitación a una temperatura de 60 °C aprox. Paralelamente se disuelven 0,160 g de ortoftaldialdehído (OPA) en 4 mL de etanol absoluto. Una vez disuelto el OPA se transfiere a la mezcla de borato/SDS enjuagando con agua destilada. Se agregan 0.179 g de ditiotreitól (DTT). Una vez disuelta la mezcla se afora a 200 mL con agua destilada. Se almacena en una botella con tapa y protegida de la luz. La duración de este reactivo es de una semana. Se pueden preparar volúmenes diferentes del propuesto con cantidades proporcionales de cada reactivo.

Procedimiento análisis OPA

Se mezclan 1,5 ml de reactivo OPA con 0,200 ml de muestra previamente diluida. Se esperan exactamente 2 min y se lee la absorbancia a 340 nm. El blanco se prepara con 0,200 ml de agua destilada. La curva de calibrado se prepara con estándares de serina entre 20 y 100 mg/l preparados a partir de una solución stock de 1 g/L (1000 mg/l).

5.9. Medición de Color

La medición de color se realizó utilizando el colorímetro Konica Minolta CR-400/410, el suero y los concentrados de suero fueron vertidos en placas Petri de 2,5cm hasta el tope. Las placas fueron posicionadas sobre una superficie blanca de color

uniforme. La superficie del lector del colorímetro fue puesta en contacto directo con el suero. Se registraron los valores L^* , a^* y b^* leídos por el colorímetro. Se compararon las diferencias de color según el factor ΔE^* mostrado en la ecuación 11:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta^2 L^* + \Delta^2 a^* + \Delta^2 b^*} \quad (11)$$

Cuando los valores de ΔE^* son mayores a 4, se dice entonces que su valor es distinguible por el ojo humano (Organización Internacional de Normalización, 2018).

5.10. Medición de Espumación

La medición de capacidad de espumación se realizó según la metodología Jian et al, 2015. Se prepararon soluciones al 1,0% en peso en sólidos usando un buffer pH 7, y se agitan 20[mL] de la solución a 20.000 [rpm] durante 1 [min]. Se mide el volumen total inmediatamente y luego de 30[min]. Con estos valores se determina la capacidad de espumación FC% (12) y la estabilidad de la espuma FS% (13).

$$FC\% = \frac{V_i - 20}{20} * 100 \quad (12)$$

$$FS\% = \frac{V_{30}}{V_i - 20} * 100 \quad (13)$$

Donde V_i es el volumen inicial inmediatamente medido luego de la agitación y V_{30} es el volumen luego de 30 minutos.

5.11. Medición de Emulsión

La medición de capacidad de emulsión se realizó según la metodología de Jian et al, 2015. Se preparan 5 [mL] solución de concentrado de suero al 1,0% (m/v) diluyendo con agua destilada y se homogeniza con 15[mL] de aceite puro de maravilla a 20.000[rpm] por 1[min]. Posteriormente, se toma una alícuota de 2[mL] de la emulsión y se diluye 50 veces en solución SDS 0,1% (m/v). Se repite el procedimiento luego de 10 [min] de haber realizado la emulsión. Se calcula el índice de actividad de emulsión EAI mostrado en ecuación 14 y el índice de estabilidad de emulsión (EFI) mostrado en ecuación 15, midiendo la absorbancia de las soluciones a 500[nm] en un espectrofotómetro UV.

$$EAI \left[\frac{m^2}{g} \right] = \frac{2 * 2,303 * A_0 * n}{\rho * \phi * (1 - \theta)} \quad (14)$$

$$ESI[min] = \frac{A_0}{A_0 - A_{10}} * 10 \quad (15)$$

Donde A_0 es la absorbancia medida inmediatamente luego de la emulsión, A_{10} es la absorbancia luego de 10 minutos, n es el factor de dilución que para este caso es 50, ρ es la concentración de proteínas, ϕ es el paso óptico de las celdas (1[cm]) y θ es la fracción de aceite usado para formar la emulsión (0,25).

6. Resultados

6.1. Muestras

Tabla 5. Descripción de muestras estudiadas.

Muestra	Descripción
A	Concentrado a 60°C y 3,4mm espesor en V.R.
B	Concentrado a 60°C y 2,0mm espesor en V.R.
C	Concentrado a 40°C y 3,4mm espesor en V.R.
D	Concentrado a 40°C y 2,0mm espesor en V.R.
E	Concentrado a 60°C en Rotavapor
F	Concentrado a 40°C en Rotavapor
G	Suero nativo

6.2. Microfiltración

La determinación de la curva de filtración se realizó mediante la variación de la presión transmembrana versus el flujo másico de permeado obtenido a 50°C.

Mediante el uso de la herramienta solver, se determinaron los valores críticos de la curva y se modeló como se muestra en la Figura 10:

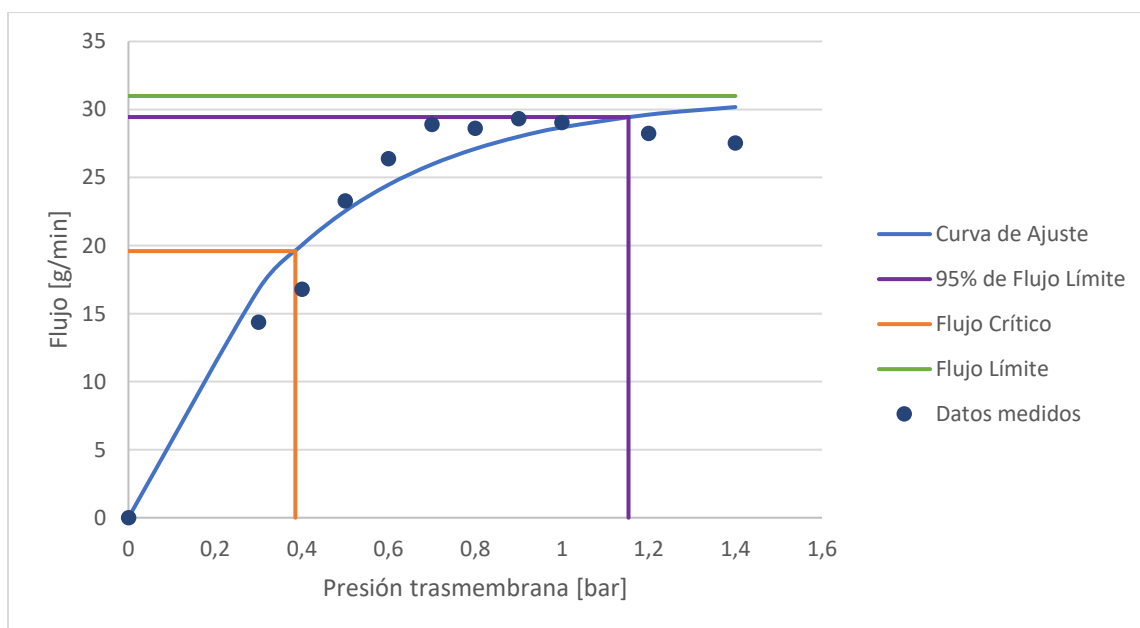


Figura 10. Curva de filtración ajustada al modelo.

Del ajuste del modelo, se determinaron que los valores críticos de operación para la microfiltración y obtención de suero debe ser 0,4[bar] de presión transmembrana y 19[g/min] de flujo con un coeficiente de ajuste del 86,7%.

6.3. Secado

Para fijar la temperatura del baño termorregulado en el secado en ventana refractaria y que se logre que el suero alcance las temperaturas elegidas, se midió la temperatura directamente

en el suero. Así para lograr una temperatura de 60°C, se necesitó fijar el baño en 75°C, mientras que, para lograr una temperatura de 40°C, se necesitó una temperatura de 50°C en el baño, lo que queda evidenciado en la Figura 11:

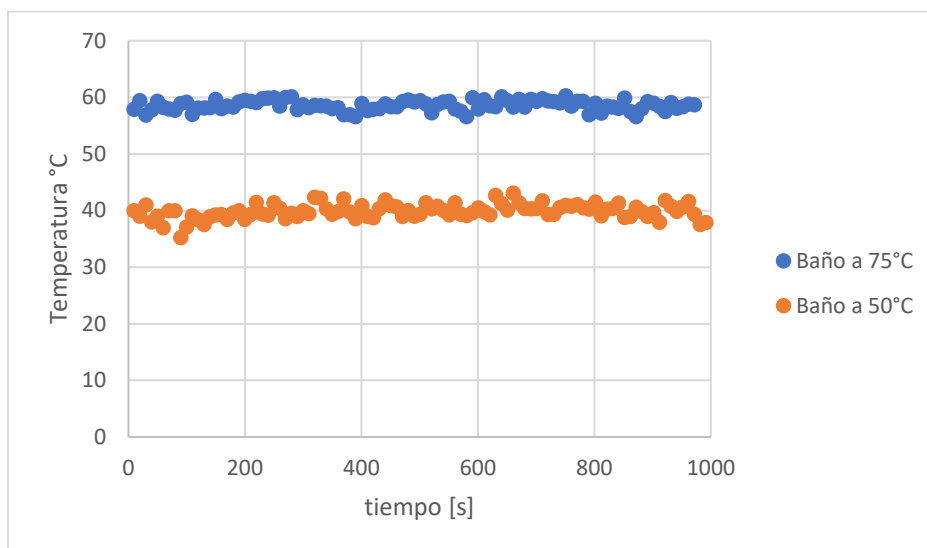


Figura 11. Temperaturas que alcanza el suero a diferentes temperaturas del baño termorregulado.

Para determinar el tiempo en que el suero alcanza el 50% en peso, se construyó una curva (figura 12) de secado para cada condición experimental en ventana refractaria.

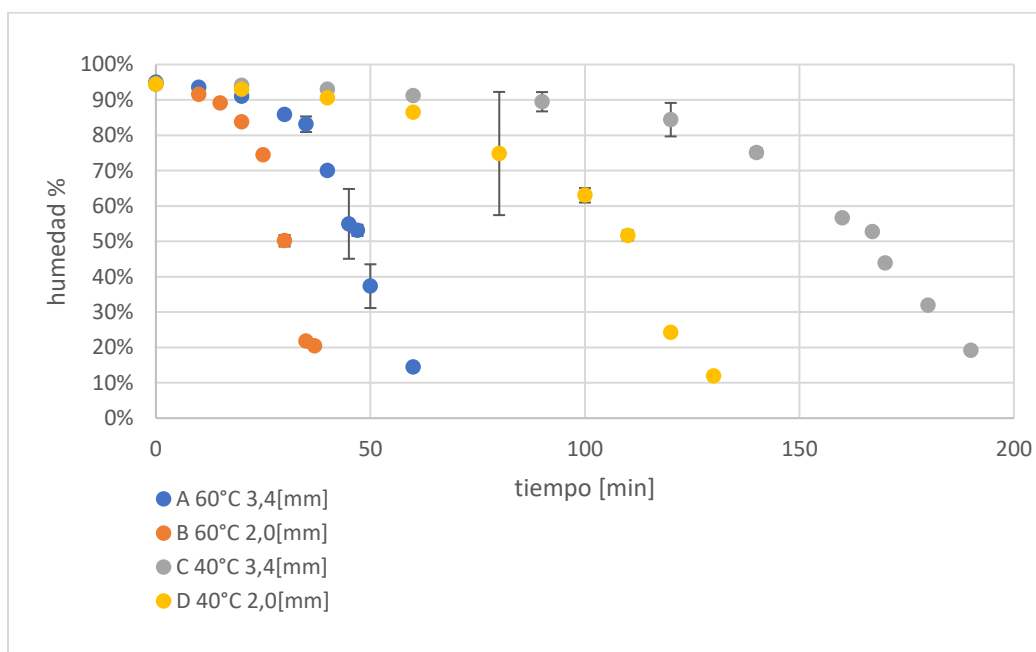


Figura 12. Curvas de secado en ventana refractaria en porcentaje de humedad en base húmeda para todas las condiciones.

Luego se interpolaron las curvas para cada una de las condiciones de secado en ventana refractaria, obteniendo un tiempo aproximado hasta alcanzar una humedad del 50%. Para el secado en rotavapor se monitoreó la concentración en periodos de aproximadamente 30 min

hasta alcanzar una concentración cercana al 50%. Los tiempos de secado se muestran en la tabla 6:

Tabla 6. Tiempos de Secado en Ventana hasta alcanzar aproximadamente 50% en peso de agua.

Condición de Secado	Tiempo de Secado	Humedad en base húmeda
A 60°C 3,4[mm]	47min	53,1%
B 60°C 2,0[mm]	30min	50,2%
C 40°C 3,4[mm]	2h47min	52,7%
D 40°C 2,0[mm]	1h50min	51,7%
E Rotavapor a 60°C y 200mbar	5h	54,3%
F Rotavapor a 40°C y 74mbar	2h30min	54,9%

Se puede evidenciar que hay una reducción del 84 y 90% en los tiempos de secado para la tecnología de ventana refractiva a 3,4 y 2,0 mm de espesor en comparación con el secado en rotavapor cuando se lleva a cabo a 60°C, varios autores respaldan el tiempo de secado como una gran ventaja respecto de otras tecnologías de secado (Tontul et al, 2021) (Tontul et al, 2017) (Kumar et al, 2021), sin embargo, esto no ocurre para el secado a 40°C, en donde el secado en 3,4mm de espesor toma 2h47min mientras que el de 2,0mm toma 1h50min versus el rotavapor que toma 2h30[min], lo que a primera vista parece contradictorio cuando observamos los valores de las entalpías de vaporización en la tabla 7 tomando el agua pura como referencia

Tabla 7. Entalpías de vaporización del agua a diferentes condiciones de presión en el punto de saturación. (Perry & Green, 2007)

Temperatura de Saturación (°C)	Presión de Saturación (kPa)	Entalpía de Vaporización (kJ/kg)
100	101,3	2257
60	19,9	2359
40	7,4	2407

De la tabla anterior se podría predecir que a menor temperatura de ebullición (y menor presión) se requiere más energía y por lo tanto el secado en el debería ser más lento, sin embargo, esto no ocurrió, lo que se podría explicar por los equilibrios líquido-vapor dentro del rotavapor. Esto porque existe un sistema de condensación encargado de enfriar los vapores, el que probablemente no condensó a la misma velocidad con la que el equipo evaporaba el agua de la materia prima, lo que pudo haber saturado el aire y, por lo tanto, no permitió el secado.

Por otro lado, se observa en la Tabla 6 que para condiciones de igual temperatura una disminución en el espesor inicial de secado disminuye el tiempo que requiere para alcanzar una igual concentración, esto es evidente puesto que un menor espesor de secado significa

una menor masa inicial. Para 60°C, la razón de los espesores entre A y B es de 1,7, mientras que la razón entre los tiempos de secado es de 1,56. Para 40°C con los mismos espesores la razón en los tiempos de secado entre C y D es de 1,52. En términos energéticos, un aumento en el espesor se traduce en un aumento en la resistencia térmica para que el calor sea conducido, por lo tanto, es un aumento en la resistencia a la transferencia de masa.

Del mismo modo, cuando se comparan los tiempos de secado en ventana refractaria manteniendo el espesor constante, un aumento de la temperatura disminuyó los tiempos de secado. Para el caso de 2,0mm, el aumento de 40 a 60°C disminuyó el tiempo en un 73%, mientras que, para el caso de 3,4mm el tiempo se redujo un 72%.

En términos productivos, el tiempo de secado del equipo de rotavapor es directamente proporcional a la masa de materia prima a procesar, en cambio, los tiempos de secado para la ventana refractaria no dependen directamente de la cantidad de masa a secar, sino que, del espesor de secado, esto significa que, para poder procesar 1 kg de materia prima, basta con aumentar el área de secado, por ejemplo, cualquier temperatura, para lograr equiparar la producción del rotavapor, usando 2,0mm de espesor requiere un área de 0,5m² en ventana refractaria y el secado en 3,4mm de espesor requiere un área de 0,29m².

Otras observaciones cualitativas del secado en ventana refractaria que valen la pena mencionar es que lotes de secado con humedades inferiores al 50% comienza la cristalización y solidificación del concentrado, el que se vuelve muy pegajoso y difícil de manipular. En humedades inferiores al 20%, el concentrado se comienza a adherir fuertemente al Mylar y se forma una película de lo que presumiblemente es mayormente lactosa, la que no es posible retirar. También se probó el secado con espesor inicial de 1,0mm, el cual no mostró buenos resultados dado que la velocidad de secado es muy rápida y difícil de controlar, así como la masa final de concentrado fue demasiado pequeña para ser estudiada.

6.4. Ajustes de Curva para Secado en Ventana Refractaria

Para cada condición de secado en ventana refractaria se determinaron los coeficientes de difusión efectiva ajustando las curvas de secado usando la segunda ley de Fick y usando el modelo anómalo. Para dichos ajustes se adimensionalizaron las humedades en base seca, tal como se plantea en las soluciones de Crank. Las siguientes figuras muestran los ajustes para cada condición de secado:

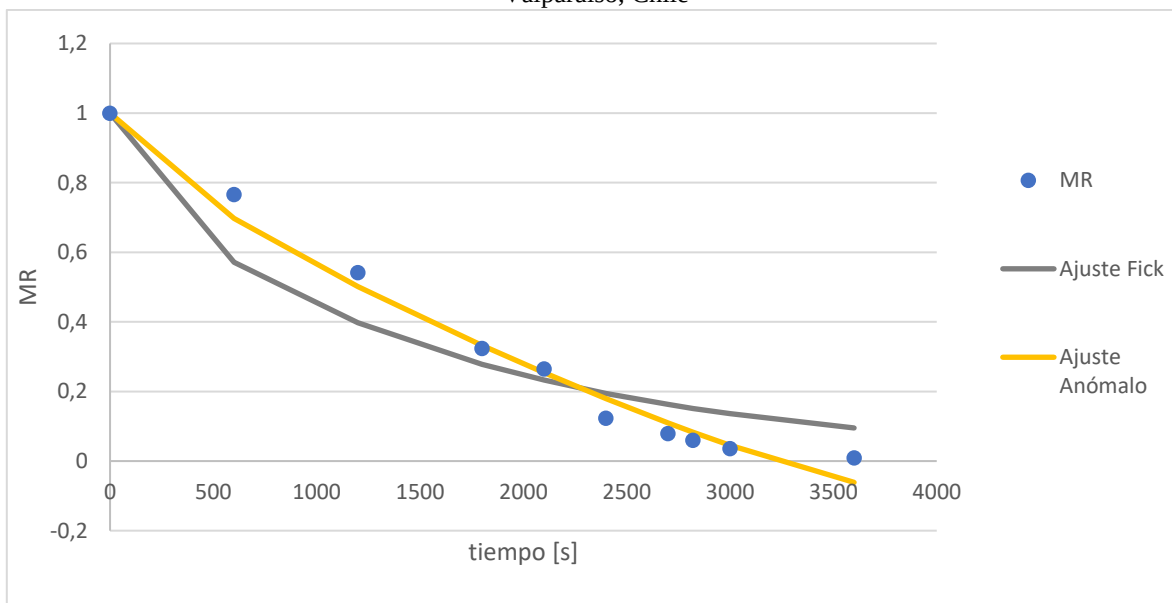


Figura 13. Ajustes Modelos de Difusión para Condición A.

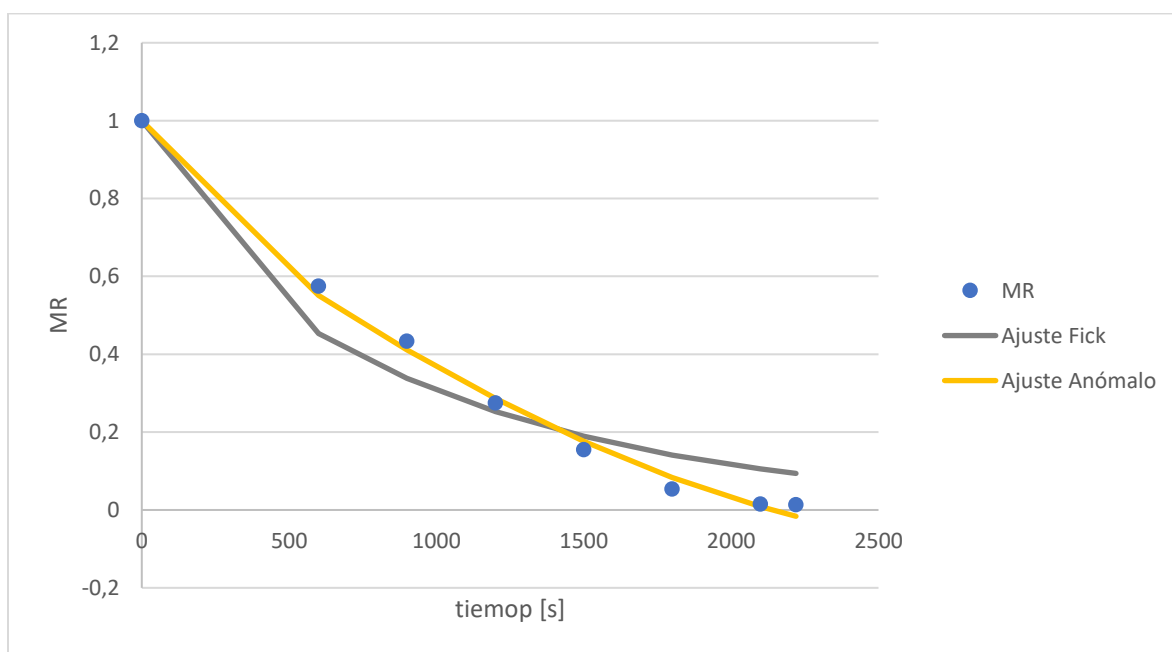


Figura 14. Ajustes Modelos de Difusión para Condición B.

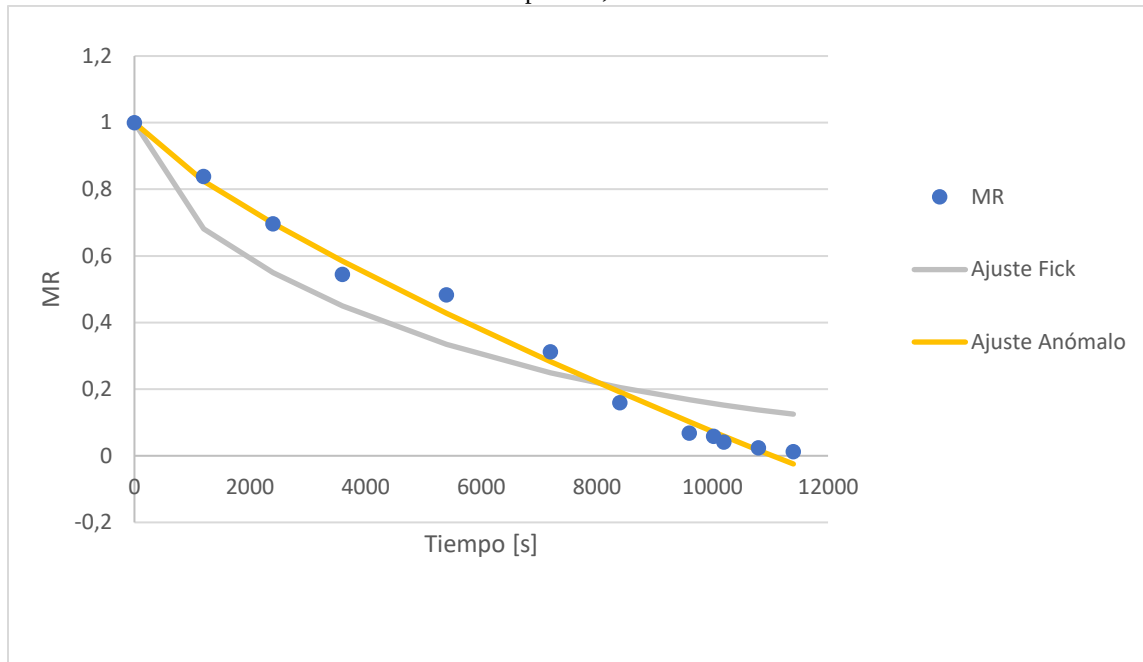


Figura 15. Ajustes Modelos para Condición C.

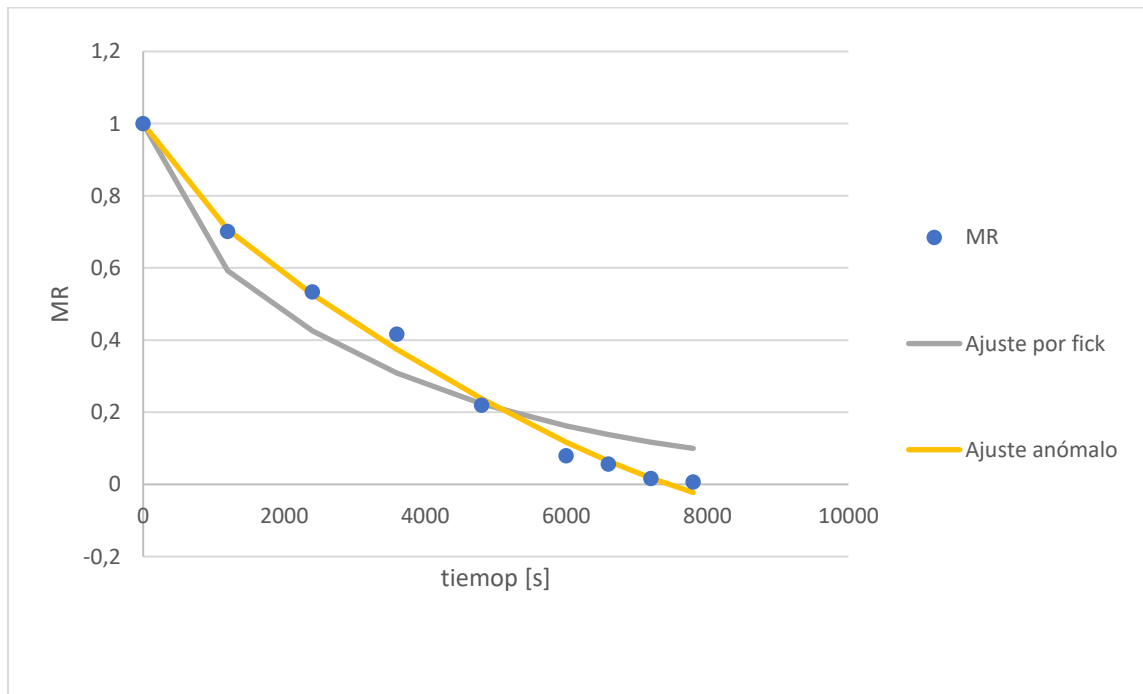


Figura 16. Ajustes Modelos para Condición D.

Así, los resultados de los ajustes de los modelos son:

Tabla 8. Coeficientes de Difusión para los modelos de difusión.

Condición de Secado	D_{eff} Fick [m ² /s]	R ² Fick	D_{eff} Anómalo [m ² /s ^{α}]	α Anómalo	R ² Anómalo
A 60°C 3,4[mm]	(2,79±0,85)·E-09	90,5%	(8,66±0,76)·E-11	1,44	98,5%
B 60°C 2,0[mm]	(1,57±0,45)·E-09	94,2%	(1,26±0,07)·E-10	1,34	99,6%
C 40°C 3,4[mm]	(7,68±2,26)·E-10	89,6%	(4,54±0,24)·E-12	1,57	99,3%
D 40°C 2,0[mm]	(4,35±1,28)·E-10	93,2%	(1,59±0,09)·E-11	1,38	99,6%

Se observa que el modelo de difusión anómala tiene coeficientes de ajustes del 99%, versus los coeficientes de ajustes para el modelo de difusión de Fick que tienen valores más bajos, por lo tanto, el modelo de difusión anómala es el que mejor se ajusta para el secado de suero en ventana refractaria.

Con respecto a los coeficientes de difusión, comparando por espesores, para el caso de 3,4mm, cuando sube la temperatura también lo hace el coeficiente de difusión para cualquiera de los ajustes por Fick o anómalo, del mismo modo ocurre en caso de 2,0mm, lo que evidencia un comportamiento normal y predecible coherentes con los modelos de difusión propuestos. Por otro lado, no se registran en la literatura valores para los coeficientes de difusión para el secado de suero mediante ventana refractiva, sin embargo, se registran valores para el secado de manzanas con órdenes de magnitud de exponentes -10 hasta -14 para secados de 4,0mm de espesor (Araya et al, 2022) (Hernández, 2017), los cuales están bastante cercanos a lo obtenido.

Los valores de alfa obtenidos, todos mayores a 1, indican el comportamiento superdifusivo del secado, lo que se explica por el efecto de la radiación como mecanismo de transferencia de calor sumado a la conducción como ventaja tecnológica frente a otras tecnologías (Araya et al, 2022).

6.5. Nitrógeno Total

La medición de los grupos alfa-aminos se realizó según el procedimiento indicado a partir de una hidrólisis de 36[h] y posterior neutralización. Para la medición de absorbancia primero se obtuvo una curva de calibración de absorción a partir de serina en diferentes concentraciones:

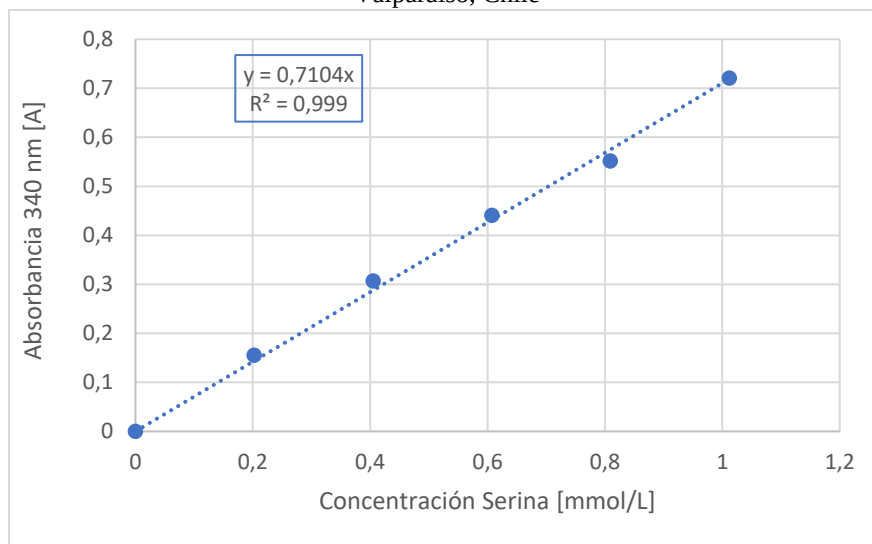


Figura 17. Curva de Calibración para Absorbancia a Diferentes Concentraciones de Serina

Con la curva obtenida de la Figura 17 se determinaron los grupos alfa aminos sabiendo que cada mol de serina tiene un mol de grupos alfa-aminos en su estructura, por lo tanto, los grupos alfa-aminos equivalentes para los concentrados y el suero son:

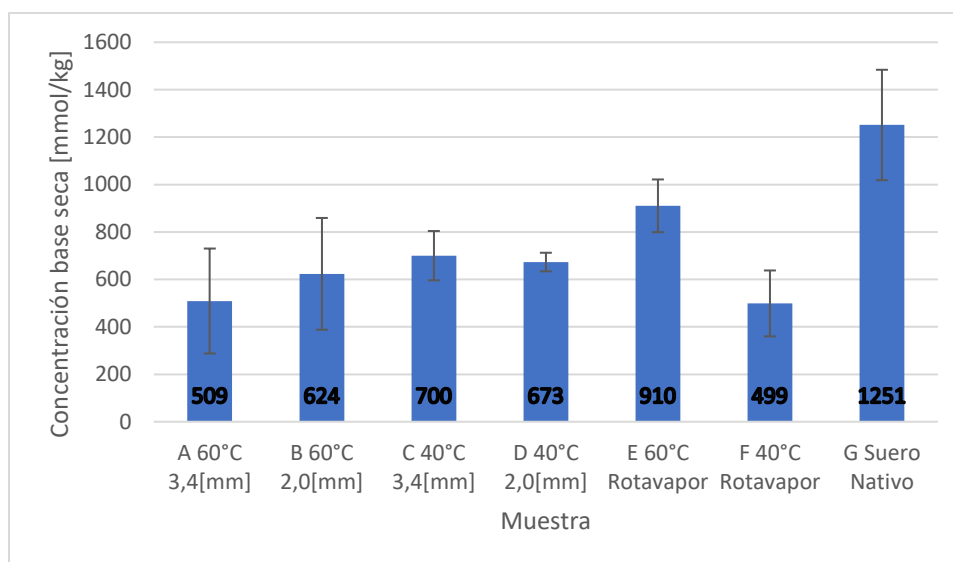


Figura 18. Grupos Alfa-aminos medidos para todos los concentrados y el suero nativo en base seca.

Y sabiendo que por cada grupo alfa-amino hay 14[g] de Nitrógeno se estimó la cantidad de proteínas como 6,25[g proteína / g nitrógeno], obteniendo así los resultados mostrados en la Figura 19:

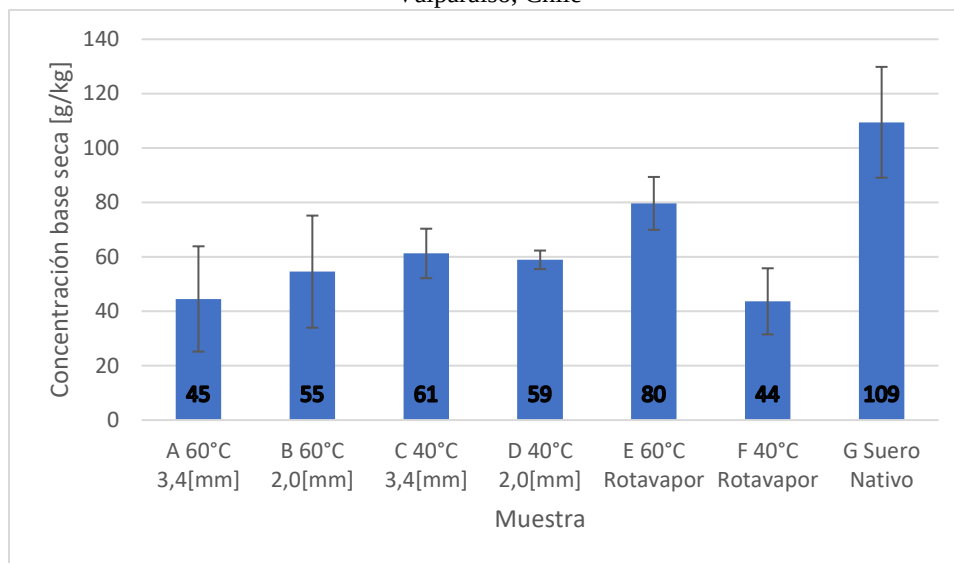


Figura 19. Concentración de proteínas en base seca para los concentrados y el suero nativo.

En particular, se obtuvo para el suero nativo G se obtuvo una concentración de 6,3g/L de proteínas en solución, dicho valor se encuentra dentro de lo normal, puesto que autores señalan que este valor oscila entre 5 y 8 [g/L]. (Alais, 1998) (INTI, 2017).

De la Figura 19 se observa una disminución en la concentración de proteínas en todos los concentrados. La disminución en el conteo de proteínas se da por reacciones de Maillard entre la lactosa y las proteínas solubles. Cabe mencionar que los productos de Maillard de etapa temprana pueden ser hidrolizados, por tanto, también podrían ser falsamente estimados como proteínas, mientras que los productos de etapas intermedias o avanzadas no son hidrolizables (Mohammad et al, 2005). Dado que existe una disminución en las proteínas, se puede hacer la hipótesis de que existen compuestos de Maillard y que además se encuentran en etapa intermedia.

Por otra parte, no es posible observar alguna tendencia clara en cuanto a la temperatura de secado y la preservación de proteínas. En los concentrados A y B que fueron secados a 60°C con espesores de 3,4 y 2,0 [mm] en tiempos de 47 y 30[min] respectivamente se observa que el A tiene una mayor pérdida de proteínas, que podría deberse al mayor tiempo de secado, sin embargo, el concentrado E secado en rotavapor a 60°C por 5[h] presenta una pérdida de proteínas menor. En los concentrados C y D secados a 40°C en tiempos de 2h47min y 1h50min respectivamente, se observó una disminución en la preservación de las proteínas con valores muy similares, mientras que el secado en rotavapor F de 2h30min presentó una pérdida de proteínas mayor.

En cuanto a la calidad del producto, para conservar el carácter low-heat, los concentrados deben preservar 6mg/g de nitrógeno en base seca. Dichos valores no se preservan, lo que queda evidenciado en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentración de nitrógeno proteico en suero base seca.

Muestra	Concentración nitrógeno [mg/g]
A	3,18 ± 1,38
B	3,90 ± 1,47
C	4,38 ± 0,65
D	4,21 ± 0,24
E	5,69 ± 0,69
F	3,08 ± 0,86
G	7,82 ± 1,45

6.6. Color

Para el análisis de color, se consideró comparar los secados en ventana refractaria en función de cuánto varían con respecto al secado en rotavapor para evaluar si la tecnología de secado influye en el color. Los valores de los parámetros L^* , a^* , b^* se muestran en la Tabla 10:

Tabla 10. Parámetros L^* , a^* y b^* para el suero y los concentrados.

MUESTRA	L^*	a^*	b^*
A 60°C 3,4[mm]	88,1 ± 3,2	-8,2 ± 0,4	27,2 ± 2,0
B 60°C 2,0[mm]	94,2 ± 2,0	-7,1 ± 0,8	23,0 ± 3,2
C 40°C 3,4[mm]	82,2 ± 3,6	-7,5 ± 0,3	25,1 ± 1,0
D 40°C 2,0[mm]	90,5 ± 2,7	-5,6 ± 1,2	18,8 ± 4,9
E Rotavapor 60°C	88,5 ± 1,4	-6,5 ± 0,6	22,3 ± 2,1
F Rotavapor 40°C	88,8 ± 3,0	-9,2 ± 0,1	27,4 ± 0,6
G Suero nativo	43,3 ± 0,1	-4,1 ± 0,3	6,6 ± 1,0

Para los valores anteriores, se compararon los concentrados de igual temperatura en ventana refractaria respecto del secado en rotavapor de igual temperatura para comparar el color resultante en ambas tecnologías, así se obtuvo:

Tabla 11. Variación de color de los concentrados a 40°C en ventana refractaria versus rotavapor a 40°C.

40°C	C	D	F
ΔE	7,2 ± 3,6	9,9 ± 4,7	0

Tabla 12. Variación de color de los concentrados a 60°C en ventana refractaria versus rotavapor a 60°C.

60°C	A	B	E
ΔE	5,8 ± 2,1	6,6 ± 1,1	0

Todos los valores de ΔE son mayores a 4, por lo que se pueden clasificar como distinguibles por el ojo humano. El parámetro L^* indica luminosidad, el parámetro a^* indica verde en negativo y rojo en valores positivos mientras que b^* indica azul en el negativo y amarillo en

el positivo. Si bien las variaciones de color son apreciables, no se puede decir que existe una relación entre tiempo de secado, tecnología, y temperatura en el color.

Por otra parte, cuando se compara el color de cada concentrado con respecto al suero original, se obtiene los valores mostrados en la Tabla 13:

Tabla 13. Variaciones de Color de los Concentrados Respecto del Suero Nativo.

Muestra	ΔE
A	49,5 $\pm$ 2,1
B	53,6 $\pm$ 2,9
C	43,3 $\pm$ 3,7
D	48,8 $\pm$ 1,1
E	47,9 $\pm$ 1,1
F	50,3 $\pm$ 3,0
G	0

Dichos valores presentan una variación de color bastante grande, sin embargo, esta variación de color se puede atribuir principalmente a la cristalización de la lactosa. No es posible atribuir estas variaciones de color a compuestos avanzados de Maillard, dado que estos se ubican en valores positivos para a^* y b^* .

6.7. Capacidad de Espumación

La capacidad de espumación se midió en función de la cantidad de sólidos, así, se prepararon soluciones al 1% en peso en sólidos y se midió la espumación al momento de la agitación y luego de 30 minutos. Cabe mencionar que se probaron soluciones al 0,5% en peso de sólidos, las cuales no espumaron. La figura 20 muestra la capacidad de espumación y la estabilidad se muestra en la figura 21:

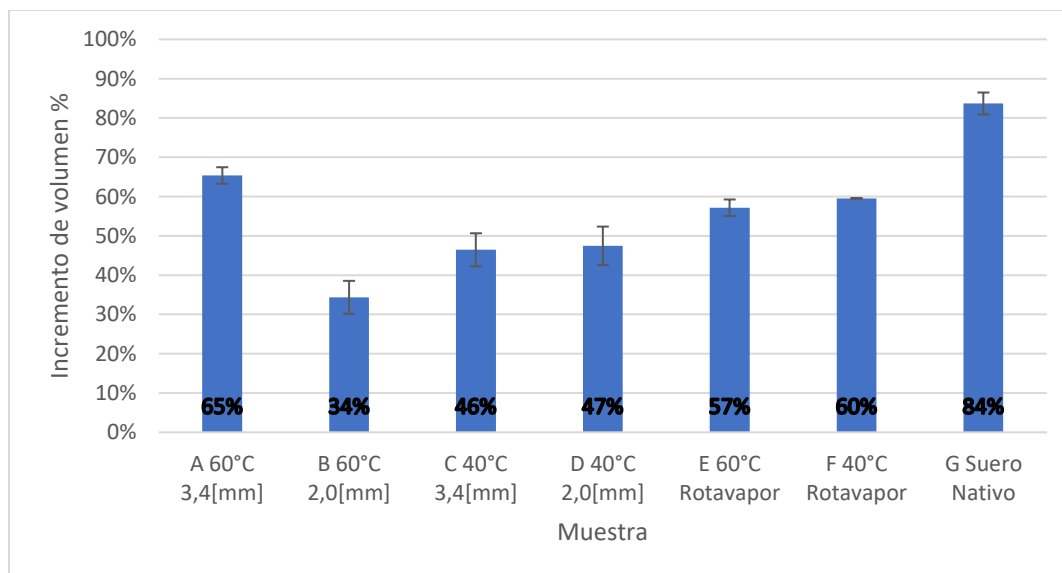


Figura 20. Capacidad de Espumación para todos los concentrados y el suero nativo.

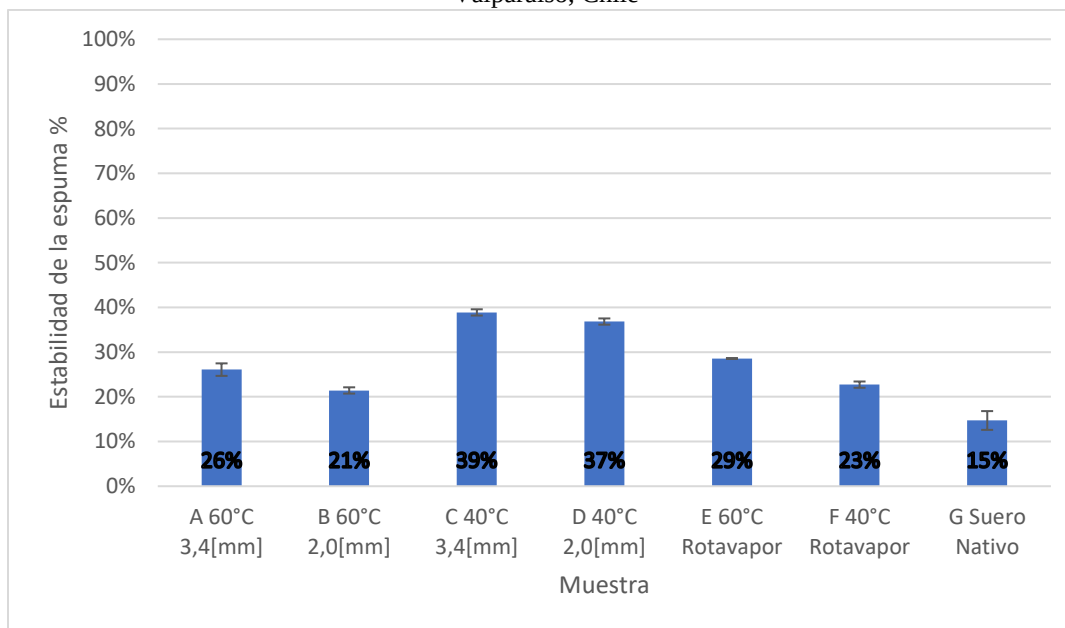


Figura 21. Estabilidad de la espuma luego de 30 [min]

A partir de la figura 20, se observa que hubo una disminución en la capacidad de espumación en los concentrados con respecto al suero nativo, lo que es coherente con lo visto en el apartado 6.5, puesto que los principales responsables de la espumación son las proteínas. Sin embargo, algunos autores indican que la glicación controlada (reacciones de Maillard) entre lactosa y proteínas puede mejorar la capacidad de espumación en la solución debido a los compuestos de Maillard en etapas tempranas (Mahony et al, 2016), lo que no se puede observar en este caso. Aunque la capacidad de espumación se puede deber a varios factores como la hidrofobicidad de los compuestos y la estructura molecular de los compuestos, lo que, además, determina la estabilidad de dichas espumas (Jian et al, 2015).

Por otra parte, la estabilidad de las espumas varía de una forma en que no se pueden encontrar patrones de comportamiento relacionados con la concentración de proteínas. La espuma formada por el suero nativo es muy poco estable, mientras que la espuma formada por los concentrados resulta más estable que el suero, siendo los concentrados a 40°C en ventana refractaria quienes mantienen mayor volumen de espuma durante el tiempo cercano al 40%, mientras que el resto de los concentrados se mantienen cercanos al 20%, lo que podría dar indicios de una glicación más controlada.

De los datos expuestos se podría concluir la existencia de compuestos glicosados y/o cambios en la estructura de la proteína, aunque no de forma controlada ni de etapa temprana, dado que la capacidad de espumación se ve disminuida en vez de aumentada, pero la estabilidad de las espumas sí mejora con respecto al suero nativo.

6.8. Capacidad de Emulsión

En la Figura 22 se muestran los valores obtenidos para la capacidad de emulsión:

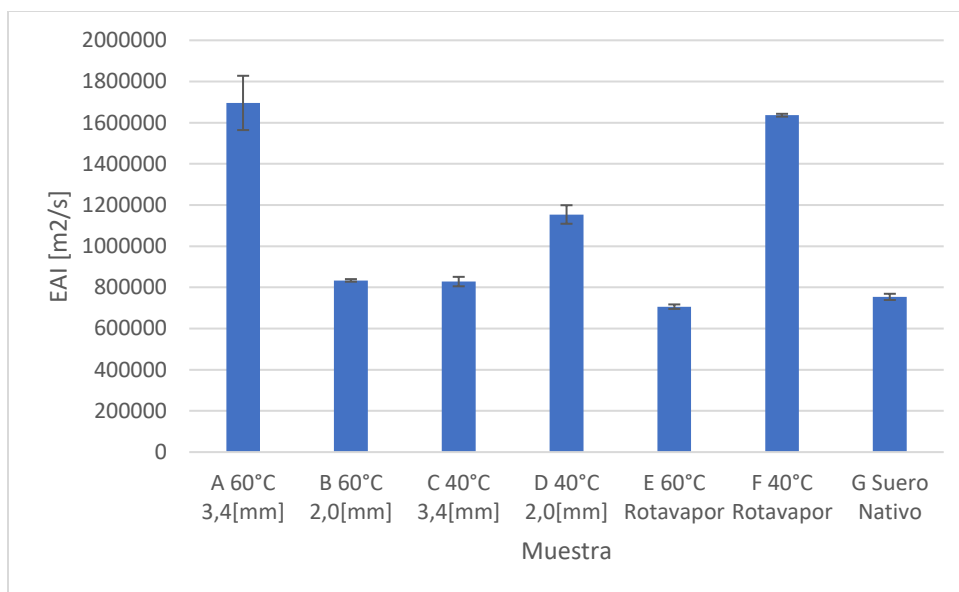


Figura 22. Índice de Capacidad de Emulsión para todos los concentrados y el suero.

Al contrastar con el contenido de proteínas ordenando de mayor a menor y ordenando la capacidad de emulsión de menor a mayor se puede observar en la Tabla 14 que:

Tabla 14. Muestras ordenadas de mayor a menor según contenido de proteínas y ordenadas de menor a mayor según capacidad de emulsión.

Muestra	Proteínas Base Seca [g/kg]	Muestra	EAI [m2/g]
G	109	E	7,06E+05
E	80	G	7,54E+05
C	61	C	8,28E+05
D	59	B	8,34E+05
B	55	D	1,15E+06
A	45	F	1,64E+06
F	44	A	1,70E+06

Si bien los órdenes no coinciden, se aprecia que quienes registran una mayor pérdida de proteínas son las muestras que a su vez emulsionan de mejor forma, en este caso A y F, y viceversa. Se cree que el principal responsable de este fenómeno es la desnaturalización de las proteínas, dado que la apertura de sus estructuras y la glicación para formar compuestos de Maillard puede dar paso a compuestos con superficies más activas para emulsionar las partículas de aceite. (Mahony et al, 2016)

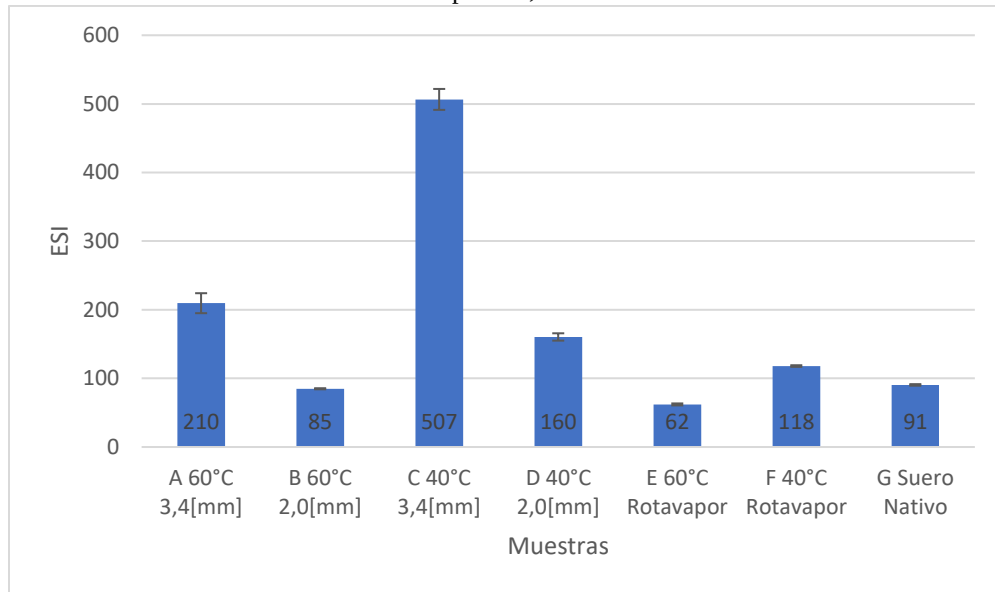


Figura 23. Índice de la estabilidad de las emulsiones luego de 10 minutos.

La figura 23 muestra el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones, la muestra C es quién mejor preserva las emulsiones, mientras que la muestra E es quién peor rendimiento entrega. No es posible observar alguna tendencia relacionada a la concentración de proteínas.

7. Conclusión

A partir de los resultados obtenidos sobre el estudio del secado en ventana refractaria de suero nativo de leche calidad low-heat para obtener un concentrado se puede concluir que:

El uso de la tecnología de ventana refractaria resultó en una ventaja productiva en comparación a la tecnología de rotavapor solo a 60°, con reducciones de tiempo de 70 y 80% para el secado en 3,4 y 2,0 mm de espesor, mientras que a 40°C solo mostró disminución de tiempo en el secado con 2,0mm de espesor, reduciendo el tiempo un 27%, mientras que el secado a 3,4mm fue un 11% más lento. No obstante, se hallaron incongruencias entre los tiempos de secado y temperaturas empleadas en el rotavapor, por lo que dichas reducciones de tiempo como ventaja comparativa pueden estar sujetas a error debido a operación en condición de saturación.

En particular para la ventana refractaria, en espesor constante a 2,0 mm el tiempo de secado se redujo en 78min, un 71%, cuando se aumentó la temperatura de 40 a 60°C. Mientras que, en 3,4mm de espesor el tiempo se redujo 120min, un 72%, en el mismo salto de temperatura. Esto se explica mediante el fenómeno difusivo, puesto que la difusión es directamente proporcional a la temperatura, lo que se evidencia en los valores obtenidos de difusividad efectiva, que, para las condiciones de secado ordenados de menor a mayor tiempo, B, A, D, C, son $1,26 \cdot 10^{-10}$, $8,66 \cdot 10^{-11}$, $1,59 \cdot 10^{-11}$, y $4,54 \cdot 10^{-12}$ m²/s, los que se obtuvieron a partir de una modelación anómala que mejor representaba el fenómeno difusivo. Por lo tanto, se concluye mayor temperatura significa mayor difusividad y menor tiempo de secado.

En cuanto al efecto del espesor de secado en ventana refractaria a temperatura constante, a 60°C los tiempos de secado aumentaron cuando aumentó el espesor, en razón 1,56, mientras que a 40°C la razón de los tiempos de secado fue de 1,52. Quedando en evidencia que un aumento del espesor de secado influye directamente en el tiempo de secado.

La estimación en la cantidad de proteínas mostró que hubo una disminución en la concentración luego de concentrar el suero, lo que resultó contrario a lo que muchos autores indican sobre la ventaja del secado en ventana refractaria como preservante de las propiedades de los alimentos. Dicha disminución, posiblemente dada por la glicación de las proteínas, dio indicios de reacciones de Maillard de etapa intermedia o bien de cambios en las estructuras de la proteína, lo que se reflejó en las propiedades de espumación y emulsión de los concentrados. Si bien no se encontró alguna correlación en cuanto a la capacidad de espumación, sí se observó que los concentrados obtenidos 40°C son más estables que los obtenidos a 60°C. Así mismo, la capacidad de emulsión se vio mejorada en forma directamente proporcional a la disminución de proteínas, reforzando lo que varios autores indican como mejora en la capacidad de emulsión por acción de glicación de proteínas.

La medición de color no dio indicios de degradación de color ni de presencia de melanoides, por tanto, las tecnologías estudiadas no tienen un efecto negativo sobre el color de los productos.

Por último, en cuanto a ventana refractaria y evaporación al vacío, no es posible aseverar que una u otra tecnología sea mejor que la otra, dado que las correlaciones de temperatura y

capacidades tecnológicas observadas en una tecnología son incongruentes con las resultantes en la otra. La mayor ventaja son los tiempos de producción, en el rotavapor dependen directamente de la masa a procesar, mientras que en el secado en ventana refractiva se puede equiparar cualquier productividad solo aumentando el área de secado dado que el tiempo solo depende del espesor, y este es constante para cualquier masa.

Recomendaciones

Mucha de las conclusiones presentadas, sobre todo en términos de propiedades tecnológicas, deben ser reforzadas con estudios sobre la composición real de compuestos de Maillard, furanos y otros, para entender de forma más precisa la trazabilidad de las proteínas, sus conformaciones estructurales y sus efectos. Sumado a lo anterior, un estudio de las cinéticas de glicación sería importante para poder controlar las propiedades tecnológicas de los productos concentrados.

Un estudio más preciso de los tiempos de secado y calidad de los productos debió considerar las condiciones óptimas de secado, como en el caso del rotavapor que operó con baja capacidad de condensación y por tanto en condición de alta saturación, lo que impidió su funcionamiento óptimo para la cantidad de masa utilizada, de esa forma las comparativas en cuanto a tecnología serían más correctas.

Finalmente, la selección de una tecnología por sobre otra debe mirar además las condiciones energéticas, climáticas, espaciales y productivas para poder declinarse por una u otra tecnología.

8. Referencias

- Alais, C. (1998). *Ciencia de la Leche, Principios de la Técnica Lechera*. Ciudad de México: Continental.
- Araya et al. (2022). Exploring The Potential Acceleration of Granny Smith Apple Drying By Pre-Treatment With CO₂ Laser Microperforation. *Food and Bioprocess Technology*.
- Astudillo, C. (2010). *Estudio de Microfiltración de Leche con Membranas Cerámicas para la Obtención de Concentrado de Caseínas y Proteínas de Suero*. Valparaíso.
- Astudillo, C. (2015). Limiting Flux and Critical Transmembrane Pressure Determination using an Exponential Model: the Effect of Concentration Factor, Temperature, and Cross-Flow Velocity during Casein Micelle Concentration by Microfiltration. *I&EC*.
- Astudillo, C. (2020). Prediction of the Limiting Flux and its Correlation with the Reynolds Number during Microfiltration of Skim Milk using an Improved Model. *Foods*.
- Bezie, A. (2019). The Effect of Different Heat Treatment on the Nutritional Value of Milk and Milk Products and Shelf-life of Milk Products. A review. . *Dairy & Veterinary Sciences*.
- Bird, B. (2006). *Fenómenos de Transporte*. Limusa.
- Bolland, K. M. (21 de Julio de 2000). Refractance Window Food Drying. *Food Online*. Obtenido de <https://www.foodonline.com/doc/refractance-window-food-drying-system-deliver-0001>
- Bylund et al. (1980). *Tetrapack*. Recuperado el 04 de noviembre de 2023, de Dairy Processing Handbook: <https://www.tetrapak.com/es-cl/solutions/processing/main-technology-area/pasteurization#:~:text=La%20pasteurizaci%C3%B3n%20consiste%20en%20el,una%20vida%20%C3%BAtil%20m%C3%A1s%20prolongada>.
- Chatterton et al. (2006). Bioactivity of b-lactoglobulin and a-lactalbumin - Technological Implications for Processing. *International Dairy*.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Illinois: Technomic.
- Coulter. (1998). *Manual de Química y Bioquímica de los Alimentos*. Acribia.
- Delavari et al. (2014). Alpha-lactalbumin: A new carrier for vitamin D₃ food enrichment. *Food Hydrocolloids*.
- Ferrandini et al, E. (2006). *Modelos estructurales de la micela de caseína*. Murcia.
- Fischer, C., & Kleinschmidt, T. (2015). Synthesis of galactooligosaccharides using sweet and acid whey as. *International Dairy*.

- GEM Machinery. (2023). *Gem Machinery & Allied industries*. Obtenido de Our products, industrial dryers, Refractance Window Dryer: <https://gemalliedgroup.com/product-details/refractance-window-dryer/>
- Hall, C., & Hedrick, T. (1971). *Drying of Milk and milk Products*. Connecticut: Avi.
- Harper, J., & Hall, C. (1976). *Dairy Technology and Engineering*. Connecticut: Avi.
- Hernández, Y. N. (2017). *Deshidratación de Manzanas Tipo Granny Smith en Ventana Refractiva con Pretratamiento de Deshidratación Osmótica y Campo Eléctrico Moderado*. Obtenido de Repositorio USM: <https://repositorio.usm.cl/bitstream/handle/11673/23645/3560900258387UTFSM.pdf>
- INEN. (1998). *Leche, determinación de sólidos totales y cenizas*.
- INTI. (2017). Valorización del Lactosuero. *Transferencia Tecnológica*.
- Jian et al. (2015). Comparative studies on physicochemical properties of bovine serum. *LWT - Food Science*.
- Khayrullin, M., & Rebezov, M. (2021). Study on the effects of different sterilization methods and storage conditions on milk quality. *Food Science and Technology*. doi:<https://doi.org/10.5327/fst.53421>
- Kumar et al. (2021). Refractance Window™-Drying vs. other drying methods and effect of different process parameters on quality foods: A comprehensive review of trends and technological developments. *Future Foods*.
- Lund et al. (2022). Effect of Processing of Whey Protein Ingredient on Maillard Reactions and Protein Structural Changes in Powdered Infant Formula. *Agricultural and Food Chemistry*.
- Mahony et al. (2016). Controlled glycation of milk proteins and peptides: Functional. *International Dairy*.
- Martínez, J. (2021). *INIA*. Obtenido de INIA Boletines: <https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/67574/Capitulo%202.pdf?sequence=3&isAllowed=y>
- MINSAL. (Julio de 2022). *Reglamento Sanitario de los Alimentos*. Obtenido de <https://www.isl.gob.cl/wp-content/uploads/2015/04/D.S-N---977actualizado-2013.pdf>
- Mohammad et al. (2005). Total and Reactive Lysine Contents in Selected Cereal-Based Food Products. *Agricultural and Food Chemistry*.
- Moses et al. (2014). Novel Drying Techniques for the Food Industry. *Springer Science*.

- Muuronen et al. (2021). Effects of conventional processing methods on whey proteins in production of native whey powder. *International Dairy*.
- Nath et al. (2015). Synthesis of Lactose-Derived Nutraceuticals from Dairy Waste Whey - a Review. *Food Bioprocess Technol*.
- Organización Internacional de Normalización. (2018). ISO 12647.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2007). Filtration. En *Perry Chemical Engineers' Handbook 8th Edition*. McGraw-Hill.
- Poveda, E. (2013). Suero lácteo, generalidades y potencial uso como fuente de calcio de alta biodisponibilidad. *Revista Chilena de Nutrición*. Obtenido de [https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-75182013000400011#:~:text=A%20partir%20de%20estas%20diferencias,concentraci%C3%B3n%20de%20prote%C3%ADnas%20\(21\).](https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-75182013000400011#:~:text=A%20partir%20de%20estas%20diferencias,concentraci%C3%B3n%20de%20prote%C3%ADnas%20(21).)
- Raghavi et al. (2017). Refractance window drying of foods: A review. *Food Engineering*.
- Schwartz, M. E. (1973). *Cheese-making Technology*. London: Noyes Data Corporation.
- Seader, Henley, & Roper. (2010). *Separation Process Principles*. Wiley.
- Simpson et al. (2012). Fractional Calculus as a Mathematical Tool to Improve the Modeling of a Mass Transfer Phenomena in Food Processing. *Food Engineering*.
- Tantford, C. (1968). Protein Denaturation. *Advances in Protein Chemistry*.
- Tontul et al. (2017). Functional properties of chickpea protein isolates dried by refractance window drying. *Biological Macromolecules*.
- Tontul et al. (2018). Physical and microbiological properties of yoghurt powder produced by refractance window drying. *International Dairy*.
- Tontul et al. (2021). The impact of refractance window drying conditions on the physical and microbiological properties of kefir powder. *Food Bioscience*.

9. Anexo

9.1. Código Matlab

Código Ventana 1

```
clc
clear all
x=xlsread('Ajustes Matlab.xlsx',5,'A2:A10');%aca va a leer el excel la columna A
de la hoja 1 tiempo en segundos
y=xlsread('Ajustes Matlab.xlsx',5,'B2:B10');%aca va a leer el excel la columna B
de la hoja 1 concentracion
b0=[2.7E-15];%valores de busqueda inicial, para fick
b0=[1.8E-12 1.6]; %valores de busqueda inicial para el caso de difusion anomala
fraccinal
mld=fitnlm(x,y, @test_exp_slab_norm, b0);%esta en la funcion que hace el ajuste
no lineal, y llama a la funcion que esta en test_exp_slab_norm.m. Ojo que es en
esta funcion donde se cargan los pаметros de tu experimento
parms=mld.Coefficients.Estimate;%esta es la funcion que calcula varios
estimadores estadisticos.
%en la ventana workspace aparece y le puedes hacer click para ver todo lo que
calcula
parms_2=mld.Rsquared;
plot(x,y,'o','MarkerSize',5,'Color',[0.48 0.06 0.89])
hold on
plot(x,test_exp_slab_norm(parms,x))
Rsquare=parms_2(1,1)
Deff=parms(1,1)
alpha=parms(2,1)%activar para difusion anomala solamente

ci=coefCI(mld,0.05);%aca se calcula el intervalo de confianza
desvesDeff=Deff-ci(1,1)%aca se presenta como el +- de la Deff, abajo se presenta
para el alpha
%desvestalpha=ci(2,2)-alpha
```

Código Ventana 2

```
function z = fobj_exp_slab_norm(u,x,ym)
figure (1)

ycal = test_exp_slab_norm(u,x);
z = sum((ym-ycal).^2);
plot(x,ym,'o','MarkerSize',5,'Color',[0.48 0.06 0.89])
hold on
yy=test_exp_slab_norm(u,x);

plot(x,yy,'-')
hold off
```

Código Ventana 3

```
function [e]=mlf(alf,bet,c,fi)
%
% MLF -- Mittag-Leffler function.
%           MLF (alpha,beta,Z,P) is the Mittag-Leffler function
%           E_{alpha,beta}(Z)
%           evaluated with accuracy 10^(-P) for each element of Z.
%           alpha and beta are scalars, P is integer, Z can be a vector or
%           a two-dimensional array. The output is of the same size as Z.
% (C) 2001-2012 Igor Podlubny, Martin Kacenak
% Last update: 2012-09-07

[cRows, cCols] = size(c);
c=m2v(c);

if nargin<4 , fi=6;           end
if nargin<3 || alf<=0 || fi<=0
else
[r,s]=size(c); [r1,s1]=size(alf); [r2,s2]=size(bet);
mx=max([r,s]); mx1=max([r1,s1]); mx2=max([r2,s2]);
if (r>1 && s>1) || (r1>1 && s1>1) || (r2>1 && s2>1) || (mx1>1 && mx2>1)
    sprintf('wrong number of input parameters')
else
    if mx1>mx2 , mxx=mx1; e=zeros(mx,mx1);
    else mxx=mx2; e=zeros(mx,mx2);end;
    for i1= 1:mx
        for i2=1:mxx

            if r>s , z=c(i1,1); else z=c(1,i1); end
            if mx1>mx2 , if r1>s1 , alfa=alf(i2,1); else alfa=alf(1,i2);end,
            beta=bet;
            else if r2>s2 ,beta=bet(i2,1); else beta=bet(1,i2); end, alfa=alf;
        end
        if beta<0 , rc=(-2*log(10^(-
fi)*pi/(6*(abs(beta)+2)*(2*abs(beta))^(abs(beta))))))^alfa;
        else rc=(-2*log(10^(-fi)*pi/6))^alfa; end
        r0=max([1,2*abs(z),rc]);
        if (alfa==1 && beta==1)
            e(i1,i2)=exp(z);
        else
            if (alfa<1 && abs(z)<=1) || ( (1<=alfa && alfa <2) &&
abs(z)<=floor(20/(2.1-alfa)^(5.5-2*alfa))) || (alfa>=2 && abs(z)<=50)
                oldsum=0;
                k=0;
                while (alfa*k+beta)<=0
                    k=k+1;
                end
                newsum=z^k/gamma(alfa*k+beta);
                while newsum~=oldsum
                    oldsum=newsum;
                    k=k+1;
                    term=z^k/gamma(alfa*k+beta);
                    newsum=newsum+term;
                end
            end
        end
    end
end
end
```

```

k=k+1;
term=z^k/gamma(alfa*k+beta);
newsum=newsum+term;
end
e(i1,i2)=newsum;
else
if (alfa<=1 && abs(z)<=fix(5*alfa+10))
if ((abs(angle(z))>pi*alfa) && (abs(abs(angle(z))-(
(pi*alfa))>10^(-fi)))
if beta<=1
e(i1,i2)=rombint('K',0,r0,fi,alfa,beta,z);
else
eps=1;
e(i1,i2)=rombint('K',eps,r0,fi,alfa,beta,z)+ ...
rombint('P',-pi*alfa,pi*alfa,fi,alfa,beta,z,eps);
end
elseif (abs(angle(z))<pi*alfa && abs(abs(angle(z))-(
(pi*alfa))>10^(-fi)))
if beta<=1
e(i1,i2)=rombint('K',0,r0,fi,alfa,beta,z)+ ...
(z^((1-beta)/alfa))*(exp(z^(1/alfa))/alfa);
else
eps=abs(z)/2;
e(i1,i2)=rombint('K',eps,r0,fi,alfa,beta,z)+ ...
rombint('P',-pi*alfa,pi*alfa,fi,alfa,beta,z,eps)+
...
(z^((1-beta)/alfa))*(exp(z^(1/alfa))/alfa);
end
else
eps=abs(z)+0.5;
e(i1,i2)=rombint('K',eps,r0,fi,alfa,beta,z)+ ...
rombint('P',-pi*alfa,pi*alfa,fi,alfa,beta,z,eps);
end
else
if alfa<=1
if (abs(angle(z))<(pi*alfa/2+min(pi,pi*alfa))/2)
% alfa
newsum=(z^((1-beta)/alfa))*exp(z^(1/alfa))/alfa;
for k=1:floor(fi/log10(abs(z)))
newsum=newsum-((z^(-k))/gamma(beta-alfa*k));
% k
end
e(i1,i2)=newsum;
else
newsum=0;
for k=1:floor(fi/log10(abs(z)))
newsum=newsum-((z^(-k))/gamma(beta-alfa*k));
end
e(i1,i2)=newsum;
end
else
if alfa>=2
m=floor(alfa/2);
sum=0;
for h=0:m

```

```
zn=(z^(1/(m+1)))*exp((2*pi*1i*h)/(m+1));
sum=sum+mlf(alfa/(m+1),beta,zn,fi);
```

```

                                end
                                e(i1,i2)=(1/(m+1))*sum;
                            else
e(i1,i2)=(mlf(alfa/2,beta,z^(1/2),fi)+mlf(alfa/2,beta,-z^(1/2),fi))/2;
                                end
                            end
                        end
                    end
                end
            end
        end
    end
end

if isreal(c)
    e = real(e);
end

e = v2m(e,cRows,cCols);

function [res]=rombint(funfcn,a,b,order,varargin)
if nargin<4 ,order=6; end
if nargin<3
    Warning ('Error in input format')
else
    rom=zeros(2,order);
    h=b-a;
    rom(1,1)=h*(feval(funfcn,a,varargin{:})+feval(funfcn,b,varargin{:}))/2;

    ipower=1;
    for i= 2:order
        sum=0;
        for j=1:ipower
            sum=sum+feval(funfcn,(a+h*(j-0.5)),varargin{:});
        end
        rom(2,1)=(rom(1,1)+h*sum)/2;
        for k=1:i-1
            rom(2,k+1)=((4^k)*rom(2,k)-rom(1,k))/(4^k-1);
        end

        for j=0:i-1
            rom(1,j+1)=rom(2,j+1);
        end
        ipower=ipower*2;
        h=h/2;
    end
    res=rom(1,order);
end

function res=K(r,alfa,beta,z)
res=r.^(((1-beta)/alfa).*exp(-r.^(1/alfa)).*(r*sin(pi*(1-beta))-...

```

```
z*sin(pi*(1-beta+alfa)))/(pi*alfa*(r.^2-2*r*z*cos(pi*alfa)+z.^2));

function res=P(r,alfa,beta,z,eps)
w=(eps^(1/alfa))*sin(r/alfa)+r*(1+(1-beta)/alfa);
res=((eps^(1+(1-beta)/alfa))/(2*pi*alfa))*((exp((eps^(1/alfa))*cos(r/alfa)).*...
    (cos(w)+1i*sin(w))))/(eps*exp(1i*r)-z);

function A = v2m(V, M, N)
if numel(V)==M*N,
    A = reshape(V, [N, M]);
    A = A' ;
else
    warning('Wrong dimensions of the output in V2M.')
end

function V = m2v(A)
M = A'; V = M(:);
```

Código Ventana 4

```
function MR_t=test_exp_slab_norm(u,x)%esta es la que funciona perfecto

k10=u(1);
alf=u(2); %dejr en 1 cuando se usa fick, para fraccional dejar como u(2)
i=1000;%numero de terminos de la sumatoria, en caso de usar tiempo largo dejar
en 1

L=0.0020; %corresponde al espesor de la muestra en metro, si hay difusion por
ambas caras L=L/2; por una cara L=L en metros
G_1=pi()^2/(4*L^2);%esto es el valor constante que acompaña a Deff en la
ecuación
j=numel(x);%esto se utiliza para conocer el largo de las fila correspondiente a
x
m_2(j,i)=0;%matriz de 0 que luego almacenara el calculo del ciclo for

%para activar el modelo que usaran deben borrar el simbolo "%" que esta
%delante de cada formula, y ponerlo delante de aquella que no usaran
for f=1:i
m_2(:,f)=((2*f-1)^-2)*exp(-(((2*f-1)^2*G_1*k10)*(x.^alf))); %Fick's second_law
model
m_2(:,f)=((2*f-1)^-2)*m1f(alf,1,(-(((2*f-1)^2*G_1*k10)*(x.^alf))),8); %anomalous
model_%Anomalo
m_20=sum(m_2,2);

end
MR_t=((m_20)*(8/pi()^2))%datos de MR generados por el modelo

% en command window llamar desde excel los datos de tiempo con
x=xlsread('nombre_archivo excel',1,'a1:a50')
% e y=xlsread('nombre_archivo excel',1,'b1:b50')
%luego usar el comando mld=fitnlm(x,y, @test_exp_slab_norm, [1E-9 1.2]),
%1E-9 y 1.2 son valores de busqueda iniciales para u(1) y u(2),
%respectivamente
%enter
%para el intervalo de confinaza usar CI=coefCI(mld,0.95)
```