

2018

APLICACIÓN DE MICROPERFORACIONES UTILIZANDO LASER-CO2 EN EL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN DE ALIMENTOS: EFECTO EN EL TIEMPO DE SECADO PRIMARIO

ULLOA MIRANDA, JAIME SALVADOR

<http://hdl.handle.net/11673/40794>

Repositorio Digital USM, UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

VALPARAÍSO - CHILE



**APLICACIÓN DE MICROPERFORACIONES UTILIZANDO
LASER-CO2 EN EL PROCESO DE LIOFILIZACIÓN DE
ALIMENTOS: EFECTO EN EL TIEMPO DE SECADO
PRIMARIO.**

JAIME SALVADOR ULLOA MIRANDA

TESIS PARA OPTAR A LOS GRADOS DE

INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Y

MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

PROFESOR GUÍA: Dr. SERGIO ALMONACID

PROFESOR CO-REFERENTE: Dr. RICARDO SIMPSON

PROFESOR CO-REFERENTE EXTERNO: Dra. PAULINA URRUTIA

Valparaíso 2018

“Material de referencia, su uso no involucra responsabilidad del autor o de la
Institución”

Agradezco a todos quiénes han marcado mi vida.

En orden casi cronológico: mis padres Jaime y Alejandra, la señora María Castro Aguayo, mi tía Candelaria Ulloa, mi querida mamá prestada Cecilia Castro, mis hermanos, mis profesores del Instituto Alemán, del Liceo de Hombres y del Colegio San Javier de Puerto Montt.

También a los académicos de la Universidad Técnica Federico Santa María que me guiaron en este viaje, a mis amigos que me acompañaron durante todo este tiempo, Y por supuesto, a mi amada Paloma, que estuvo conmigo cuando más lo necesitaba.

Resumen

El aumento en el interés por el consumo de alimentos beneficiosos para la salud, altos en fitoquímicos y fibra, tales como arándanos y frutillas, han acentuado las actividades de investigación y desarrollo de tecnologías que permitan aumentar su vida útil con un efecto mínimo en su calidad. Una opción reconocida para lograr dicho objetivo es la liofilización.

El proceso central de la liofilización es la sublimación y posterior difusión del agua dentro del producto en un ambiente de vacío, sin embargo, aquella requiere un gran consumo de energía y tiempo, aumentando entre 4 y 8 veces el costo de proceso respecto de tecnologías tradicionales. Esto, debido a la energía requerida para la difusión del vapor de agua desde el interior del producto a través de la capa seca hacia el exterior.

La aplicación de micro-perforaciones en el producto mediante un láser-CO₂, es una alternativa para facilitar la difusión. Es a partir de ello que se propone como objetivo la utilización de micro perforaciones para reducir el tiempo del secado primario durante la liofilización.

Este proceso es descrito matemáticamente utilizando una combinación de modelos de difusión y liofilización, que incorpora y estima el efecto de las microperforaciones en el tiempo requerido para el secado primario.

Los experimentos se realizan utilizando un alimento modelo a base de almidón, en forma de discos de 1 cm de alto y 2,5cm de diámetro. Estos se liofilizaron con y sin sus lados sellados con silicona, y con y sin microperforaciones de 200 μm de diámetro. El tiempo de liofilización experimental se extrae utilizando los datos de temperatura de las muestras, usando un ajuste de curva sigmoidea para aproximar el momento en que la energía del proceso pasa de un calor latente a un calor sensible.

Las perforaciones redujeron el tiempo de secado primario en 26% con lados sellados con silicona, y 18% con lados abiertos. Para un flujo unidimensional, esto implica una disminución del 25% de la energía requerida en la liofilización (sin considerar el ajuste fino del secado secundario) y hasta un 35% de aumento en la producción, siendo solamente un gasto 1,75J por poro realizado, cuando un proceso real opera en el rango

de 72MJ de energía por kilogramo de agua retirado. El modelo calibrado a los resultados con lados sellados y sin perforaciones, tiene un error de -0,77% para perforaciones con lados sellados, -3,8% para lados abierto sin perforaciones (ambos dentro del intervalo de confianza) y -12,8% para lados abiertos y perforados. El modelo postula una disminución del tiempo de liofilización proporcional al diámetro de perforaciones y a la cantidad de estas, sin embargo, requiere más experimentos para validarlo a distintas condiciones.

Índice General

Resumen	4
Índice de Tablas	7
Índice de figuras	7
1. Capítulo I: Introducción	9
1. Contexto general.....	9
2. Hipótesis y Objetivos	11
a) Hipótesis	11
b) Objetivo general.....	11
c) Objetivos específicos	11
2. Capítulo II: Antecedentes	12
1. Liofilización	12
a) Congelamiento.....	12
b) Secado Primario	13
c) Secado Secundario.....	13
2. Reducción de tiempo de proceso	14
3. Microperforaciones por Laser de CO ₂	15
3. Capítulo III: Materiales y Métodos.....	17
1. Modelo matemático para el proceso de liofilización	17
a) Modelo de difusión.....	17
b) Ajuste de difusión por microperforaciones	20
c) Modelo de liofilización.....	20
2. Algoritmo de simulación	23
3. Diseño experimental.....	24
a) Desarrollo alimento modelo	24
b) Microperforaciones Láser	26
c) Proceso de Liofilización.....	30
4. Calibración del modelo matemático a datos experimentales.....	31
a) Ajuste de área lateral.....	31
b) Ajuste de modelo por fracción de hueco y tortuosidad	32

4. Capítulo IV: Resultados	33
1. Resultados experimentales.....	33
2. Calibración del modelo y precisión.....	34
3. Tendencias del modelo.....	35
5. Capítulo V: Conclusión y recomendaciones	39
Bibliografía.....	41

Índice de Tablas

Tabla 1: Tiempos de secado primario de liofilización experimentales.	33
Tabla 2: Humedades iniciales y finales de productos.	34
Tabla 3: Tiempo de liofilización obtenidos con lado sellado y sin microperforaciones.	34
Tabla 4: Valores del modelo calibrado	34
Tabla 5: Tiempos estimados por modelo y diferencia con datos experimentales.....	35
Tabla 6: Tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones con lados sellados. (h).....	36
Tabla 7: Tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones sin lados sellados (h).....	36
Tabla 8: Porcentaje de reducción al tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones con lados sellados (h).....	36
Tabla 9 : Porcentaje de reducción al tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones sin lados sellados (h)	37

Índice de figuras

Figura 1: Liofilización Típica. Adaptado y modificado de la Fig. 1 de (Babic, Cantalejo, & Arroqui, 2009).....	12
Figura 2: Tipos de difusión. Figura 2 de (W. He, 2014)	17
Figura 3: Diagrama del cuerpo liofilizado. Modificado de Fig 1 de (Velardi & Barresi, 2008).....	22
Figura 4: Algoritmo de resolución (Elaboración Propia, 2018)	24
Figura 5: Alimentos modelo en base almidón. (Elaboración Propia, 2017).....	25

Figura 6: Microscopía electrónica del alimento modelo liofilizado (UTFSM, 2018)	25
Figura 7: Alimento modelo con silicona en el costado y un sensor de temperatura para el proceso de liofilización. (Elaboración Propia, 2018)	26
Figura 8: Alimento modelo perforado. (Elaboración Propia 2017)	27
Figura 9: Microscopía electrónica de barrido, corte vertical de microperforaciones. (UTFSM, 2018)	28
Figura 10: Microscopia electrónica de barrido, diámetro de poro laser. (UTFSM 2018).	28
Figura 11: Microscopia electrónica de barrido, grosor de poro. (UTFSM 2018).....	29
Figura 12: Microscopía electrónica de barrido, porosidades internas de poro laser. (UTFSM 2018)	29
Figura 13: Grafico de proceso de un batch de muestras perforadas. Software LPCplus. (Elaboración Propia 2018)	30
Figura 14: Ajuste sobre datos normalizados de temperatura y tiempo. Software MatLab (Elaboración Propia 2018)	31
Figura 15: Tiempo de secado según modelo matemático para producto con lados abiertos (Elaboración Propia 2018)	37
Figura 16: Tiempo de secado según modelo matemático para producto con lados abiertos. (Elaboración Propia 2018)	38
Figura 17: Flujo de agua sublimada según el modelo para cada caso vs tiempo de proceso. (Elaboración Propia 2018)	38
Figura 18: Flujo de agua sublimada según el modelo para cada caso vs humedad en base seca del producto. (Elaboración Propia 2018)	39

1. Capítulo I: Introducción

1. Contexto general

Actualmente se ha generado un profundo interés social en la incorporación de alimentos saludables, como uno de los agentes principales para mantener y mejorar la salud, calidad de vida y bienestar. Este incremento de la conciencia sobre la salud es apoyado por una cantidad importante de investigaciones científicas que reconocen el rol beneficioso de algunos alimentos, tales como frutas y vegetales debido a su rol protectora contra Enfermedades Crónicas No Transmisibles. (Cox, y otros, 1996; WCRF/AICR, 1997; Leather, 1995).

La organización mundial de la salud recomienda una ingesta de 400g/día de frutas y vegetales, sin embargo el consumo diario se mantiene debajo del valor recomendado en varios países, debido a barreras como falta de voluntad, especialmente por el estilo de vida moderno que deja menos tiempo para la preparación de alimentos como vegetales y frutas que requieren algún grado de preparación antes del consumo. (Ramos, Miller, Brandao, Texeira, & Silva, 2013). Un importante ejemplo de este tipo de alimentos son los llamados “súper alimentos”, debido a su alto contenido de fitoquímicos y fibra dietética; entre los que se encuentran los frutos berries como, arándanos, frambuesas, frutillas, maqui, mora y arándanos rojos. Estas frutas minimizan el problema de preparación dado que generalmente se consumen enteras y sin procesar. (Paredes, Cervantes, Vigna, & Hernández, 2010). Sin embargo, en este caso el problema principal, que representa un desafío para la industria de proceso de alimentos y comunidad científica, es la necesidad de extender su vida útil y disponibilidad, con un mínimo impacto en la calidad, funcionalidad bio-activa y propiedades organolépticas.

Berries frescos y refrigerados conservan su calidad original, pero con una vida útil de 5 a 7 días si es que está sujeto a una cadena de refrigeración apropiada. Berries congelados tienen una vida útil mayor, alcanzando una significativa retención de sabor y valor nutricional, pero necesitan de una temperatura baja uniforme durante el transporte y almacenamiento. Otras tecnologías, como la deshidratación y el enlatado producen un producto estable en el tiempo, sin embargo, las altas temperaturas a las que son sometidas las berries, tiene un gran impacto en el sabor, textura, forma y valor

nutricional. Una alternativa interesante es utilizar la liofilización, que combina los procesos anteriores para obtener un producto con la calidad de un producto congelado o refrigerado, pero sin la necesidad de ser mantenido en frío y con la vida útil de un producto deshidratado o enlatado. (Hammami & René, 1997). Las ventajas principales de los alimentos liofilizados son, el permitir la retención de virtualmente todo el sabor, textura y forma (una vez reconstituido) y características bio-activas. El liofilizado remueve el agua con un mínimo arrastre de aroma y sabor.

Los alimentos primero son congelados y el agua es sublimada a baja temperatura y presión (bajo 58°C), lo que genera un mínimo impacto en la estructura del alimento, permitiendo una rehidratación que reconstituye cada característica del alimento fresco.

Desde que la mayoría del agua es removida (98%), una reducción de masa es lograda, con la consiguiente facilidad para manipular y transportar. Así, 1000 kg de fruta fresca pesan solamente 100 kg después de liofilizada.

Debido a la baja actividad de agua de los productos liofilizados, pueden ser almacenados a temperatura ambiente por largos períodos de tiempo si su manejo y envasado son adecuados.

A su vez, a pesar de sus ventajas, el proceso de liofilización siempre se ha reconocido como el proceso más costoso para el procesamiento de productos deshidratados. El alto costo se debe a la alta inversión en tecnología de vacío para la sublimación y costos de operación. Un ciclo completo de liofilización puede durar entre 1 a 3 días. (Babic, Cantalejo, & Arroqui, 2009), con un gran consumo de energía asociado. Se ha estimado que la energía requerida para remover 1 kg de agua por liofilización es 8 veces a la necesaria por proceso de aire caliente, considerando calor, vacío y condensador, y aumenta el costo entre 4 y 8 veces. Sin embargo al momento de considerar la energía necesaria para el almacenamiento del producto como, por ejemplo, la congelación, al compararla con la liofilización, la energía necesaria es equivalente entre estas, por lo que la liofilización no se considera un proceso excesivamente costoso, sino que se considera como uno que agrega o mantiene el valor de un producto de alta calidad comparado a otros métodos. (Ratti, 2001; Yongzhong, Yanfei, & Xiao, 2008; Duan, Zhang, Mujumdar, & Wan, 2010).

Actualmente la industria de alimentos enfrenta un mercado competitivo, y los procesadores buscan oportunidades para reducir los costos sin afectar la calidad del producto terminado. Esto está relacionado con mejoras en la productividad, que apunta a optimizar el capital invertido y energía utilizada. El equipamiento de alto costo debe ser utilizado intensivamente, reduciendo el tiempo de ciclo, lo que permite más ciclos por día. (Masanet, Worrell, Graus, & Galitsky, 2008).

Para ello se considera la tecnología de microperforaciones por láser de CO₂, utilizado anteriormente para la mejora del proceso de secado osmótico de arándanos. (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012). Esta permitiría reducir el tiempo requerido en el secado primario de la liofilización, considerando las microperforaciones como un aumento en la porosidad y por ende, en el coeficiente de difusión efectiva del proceso.

2. Hipótesis y Objetivos

a) Hipótesis

- Mediante la utilización de microperforaciones utilizando un láser de CO₂, se reduce significativamente el tiempo de secado primario durante la liofilización de un alimento modelo.

b) Objetivo general

- Determinar la reducción en el tiempo de secado primario durante la liofilización mediante microperforaciones por láser de CO₂.

c) Objetivos específicos

- Desarrollar de un alimento modelo y su caracterización estructural.
- Determinar un criterio de fin del secado primario.
- Determinar condiciones de perforación laser.
- Describir matemáticamente el fenómeno.
- Utilizar un modelo matemático para aproximar el efecto de microperforaciones en el secado primario de la liofilización.

2. Capítulo II: Antecedentes

1. Liofilización

La liofilización ha sido utilizada en la industria alimentaria desde fines del siglo XIX, pero se ha limitado a productos de alto valor (Ratti, 2001). El aspecto central del proceso es ajustar las condiciones del proceso para operar bajo el punto triple del agua, y así permitir la sublimación del agua. El proceso se divide en tres etapas distintas; congelación, secado primario y secundario, como se puede observar en la Figura 1. (Babic, Cantalejo, & Arroqui, 2009; Devahastin, 2007)

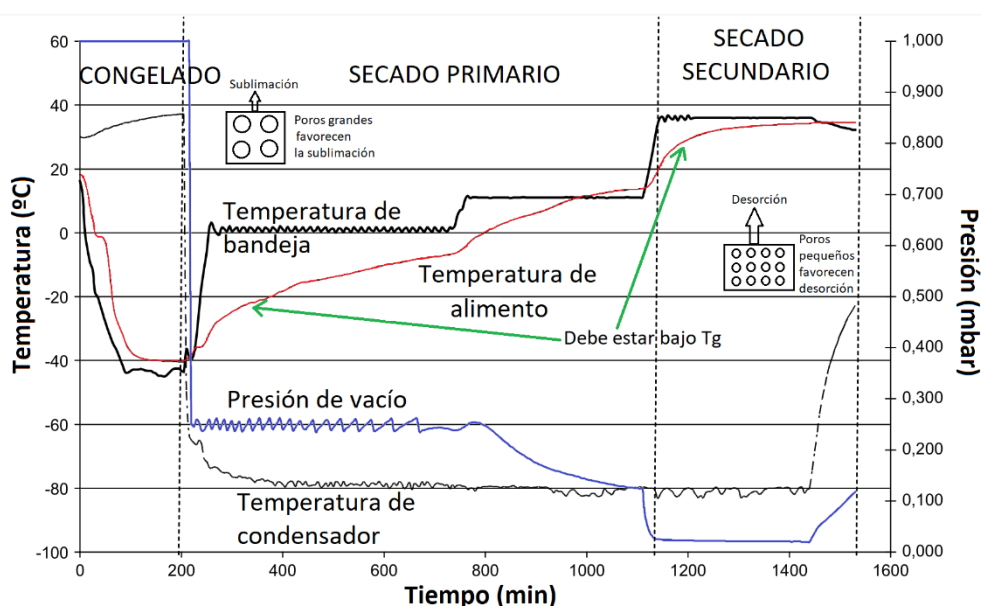


Figura 1: Liofilización Típica. Modificado de la Fig. 1 de (Babic, Cantalejo, & Arroqui, 2009)

a) Congelamiento

Durante la congelación del producto crecen cristales de hielo y sucede la crioconcentración. Es bien conocido que, al congelar alimentos, se suceden tres fases: enfriamiento del producto hasta el punto de congelación inicial, retiro del calor latente de cristalización y enfriamiento del producto hasta su temperatura final de almacenamiento. La segunda etapa es el factor determinante de la eficiencia del proceso y de la calidad del producto congelado. En ese momento es que se forman los cristales de hielo que fijan el tamaño de poro y la superficie específica de cada uno, modificando las condiciones del proceso de sublimación (secado primario) y desorción (secado

secundario). Una velocidad de enfriamiento menor a 1°C/min resulta en cristales de hielo grandes en ubicaciones extracelulares llevando a un gran daño en el tejido. Por otro lado, un enfriado rápido produce cristales pequeños y uniformes dentro y fuera de las células, obteniendo mejor calidad del producto; sin embargo, en la liofilización cristales más grandes son más deseados ya que producen un mayor tamaño de poro y por ende un más rápido proceso de sublimación, como se muestra en la Figura 1. (Saclier, Peczalski, & Andrieu, Effect on ultrasonically induced nucleation on ice crystals size and shape during freezing in vials, 2010) (Kiani & Sun, 2011) (W. He, 2014) (Khairnar, Kini, Harwalkar, Salunkhe, & Chaudhari, A Review on Freeze Drying Process of Pharmaceuticals. International Journal of Research in Pharmacy and science, 2012)

b) Secado Primario

El agua se retira del producto mediante sublimación, en función de tres variables; temperatura, presión y tiempo de proceso. Durante este proceso, se debe tener consideración de la temperatura de transición vítrea (T_g) como indica la Figura 1, que indica el punto donde el soluto crioconcentrado separado de la fase congelada colapsa si se supera, generando un encogimiento o reducción del tamaño del producto. Esto se debe a que el fluido crioconcentrado comienza a disminuir su viscosidad al punto que se desplaza generando el colapso de las estructuras internas. De igual manera si el existe agua líquida libre, esta se expande abruptamente generando daño al producto. Conocer estos parámetros permite generar un producto que mantenga su calidad. (Ratti, 2001), (Khairnar, Kini, Harwalkar, Salunkhe, & Chaudhal, 2013)

c) Secado Secundario

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

2. Reducción de tiempo de proceso

La necesidad de reducir el tiempo de proceso ha llevado a la comunidad científica a buscar distintas aproximaciones. La primera es aumentar el coeficiente de difusión, ya sea aumentando la porosidad o disminuyendo la tortuosidad (aumentar la difusividad efectiva). Una forma es encontrar un tamaño de cristal de hielo con un tamaño adecuado que combine entre facilitar el secado primario, al generar poros grandes y el secado secundario, al generar mayor superficie, facilitando la difusión como la desorción. Esto ha llevado a múltiples vías de modificar las condiciones de nucleación del hielo, el tamaño de los cristales y su orientación. (Hottot, Vessot, & Andrieu, 2004) (Ceballos, Giraldo, & Orrego, 2012). Para ello se utiliza, por ejemplo, vibración ultrasónica, aditivos, electro-congelado, cambios de presión, inducción congelado superficial por vacío entre varias. (Saclier, Peczalski, & Andrieu, 2010). La nucleación inducida por ultrasonido y el congelado superficial por vacío, si bien han mostrado una mejora al generar cristales grandes que disminuyen el secado primario, no han logrado ser implementadas a escala piloto e industrial debido a su gran complejidad técnica. (Khairnar, Kini, Harwalkar, Salunkhe, & Chaudhal, 2013).

Otra perspectiva es reducir el tiempo de proceso mediante el aumento de la transferencia de energía hacia el producto. El calentamiento mediante microondas, permite reducir el tiempo un 40% (Duan, Zhang, Mujumdar, & Wan, 2010), debido a que calienta directamente la parte interior del producto. Sin embargo, no se ha realizado una aplicación a escala industrial, debido a múltiples problemas técnicos, como derretimiento, calentamiento disparejo y sobrecalentamiento (Ratti, 2001; Barrett, y otros, 1997; Rosenberg & Bolgi, 1987; Sunderland, 1982b).

Como se puede observar, la mayoría de los intentos de reducir el tiempo del liofilizado aún no están disponibles, principalmente a consecuencia de problemas técnicos. La solución debe ir entre medios técnicos probados. En esta línea, (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012), examinó la utilidad de la microperforación de arándanos mediante un láser de dióxido de carbono (CO_2) como un modo de un pretratamiento a la cascara para un proceso de deshidratación por infusión osmótica con el objetivo de mejorar la transferencia de masa, mejorando el tiempo y el rendimiento. Si bien el secado por osmosis no es tan costoso como la liofilización, ocupa bastante tiempo de proceso, por

lo que se han buscado múltiples soluciones para acelerar la transferencia de masa. Esto se ha logrado mediante varios métodos físicos y químicos, como la degradación de la cascara, mediante cuchillas, agujas o aditivos químicos. Debido a la cascara cerosa de ciertas frutas como cerezas, uvas y arándanos azules y rojos, que resulta en un impedimento en la transferencia de masa durante la deshidratación (Sunjka & Raghavan, 2004), múltiples pretratamientos térmicos, químicos y físicos se han probado para ello (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012). Recientemente (Simpson, y otros, 2013) estudio la utilización del calentamiento óhmico para inducir electroporación de tejido de manzana para mejorar la transferencia de masa durante deshidratación osmótica. Sin embargo, la mayoría de estas técnicas fallan para retener la calidad necesaria del producto final, en el área de las características físicas como forma, textura y tamaño. (Sunjka & Raghavan, 2004). Una clara excepción de esto es el estudio de (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012), donde sus resultados mostraron una prometedora aplicación de microperforaciones por láser de CO₂ como pretratamiento a la cascara de arándanos. El estudio demostró que estas microperforaciones pueden ser un pretratamiento viable, que ofrece una mejora considerable del rendimiento del proceso y de la calidad del proceso. Esta tecnología ya probada es una alternativa atractiva para el proceso de liofilización, en orden de reducir el tiempo de secado y consumo de energía.

3. Microperforaciones por Laser de CO₂

Un láser es Luz amplificada por emisión estimulada de radiación, que produce un haz coherente, monocromático y con una dirección específica que puede ser colimado en pequeños puntos, permitiendo generar una destrucción con gran precisión y con daño mínimo al área circundante, significando una mínima disminución de la masa de un 0,4% (Tanzi, Lupton, & Alster, 2003) (Ferraz, Carlos, Mittal, Bilanski, & Abdullah, 2007). Se utiliza gas de CO₂ para obtener una longitud de onda específica de 10.6μm (SYNRAD, 2017). Entre varios tipo de laser comerciales, los láser de CO₂ son los más considerados para el tratamiento de matrices biológicas, dado que su longitud de onda es fuertemente absorbida por agua. (Bilanski & Ferraz, 1991) (Etxeberria, Miller, & Achor, 2006). Esta tecnología ha permitido transformar el procesamiento de materiales en varios campos debido a su precisión, seguridad y cuidado al medioambiente. Sin embargo, La industria de alimentos no ha incorporado completamente esta tecnología. Aplicaciones

experimentales han sido relacionadas con pelado de papas por (Bilanski & Ferraz, 1991), y marcado de productos en superficie de alimentos y empaques (Sood, Ference, Narciso, & Etxeberria, 2009). Recientemente (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012) realizaron múltiples pruebas de secado osmótico con microperforaciones de láser de CO₂, sin embargo, básicamente consto en probar variadas condiciones experimentales y ver la eficiencia alcanzada. Si bien estos estudios indican la capacidad potencial de esta tecnología, no hay estudios que reporten una aproximación descriptiva del fenómeno de las microperforaciones en berries que son sometidas a liofilización, que permitan entender de forma fenomenológica el fenómeno de transporte y permitir realizar una optimización de una función objetivo y restricciones. Se sugiere que la generación de microperforaciones aumente el coeficiente de difusividad efectiva y por ende disminuya el tiempo de liofilización.

3. Capítulo III: Materiales y Métodos

Se desarrolla un modelo matemático para el proceso de liofilización que toma elementos de distintos modelos de difusión y secado para plantear y calcular el efecto que tendrían las perforaciones láser en el tiempo de secado.

Posteriormente se utiliza un gel en base de almidón como alimento modelo para realizar pruebas estandarizadas sobre el tiempo de secado primario de la liofilización, usando la temperatura experimental como dato de proceso, para luego comparar los tiempos experimentales con los obtenidos según el modelo.

1. Modelo matemático para el proceso de liofilización

a) Modelo de difusión

La difusión del vapor de agua puede realizarse según una difusión de Knudsen, molecular o mixta en función de la estructura del producto (diámetro de poro). Esta finalmente es efectiva al considerar la tortuosidad de los poros y la fracción de hueco del cuerpo (Figura 2).

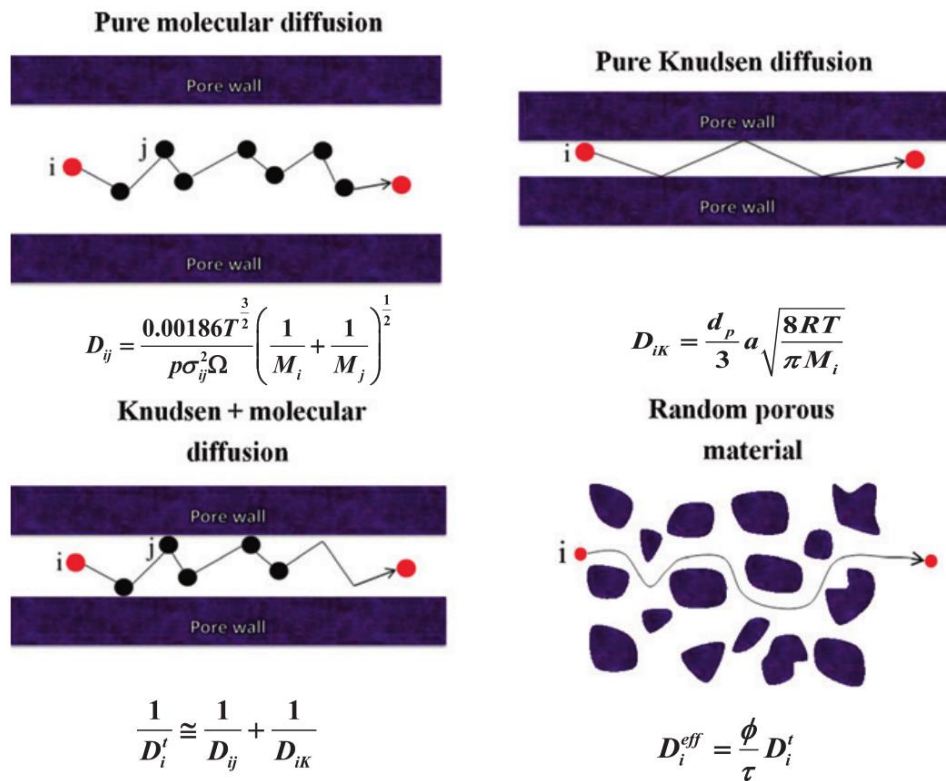


Figura 2: Tipos de difusión. Figura 2 de (W. He, 2014)

La difusividad molecular es dependiente de la temperatura, la presión y de las especies que subliman (Ec. 1):

$$D_{ij} \left[\frac{cm^2}{s} \right] = \frac{0.00186 * (T[K])^{\frac{3}{2}}}{p[atm] * \sigma_{ij}^2 * \Omega} \left(\frac{1}{M_i \left[\frac{g}{mol} \right]} + \frac{1}{M_j \left[\frac{g}{mol} \right]} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

Los valores de los parámetros asociados a esas ecuaciones (σ_{ij}^2 , Ω y $\frac{e_{ij}}{k_b}$) dependen de las especies químicas involucradas, sus interacciones y la temperatura, en este caso agua (i) y aire (j) (Ec. 2). (W. He, 2014)

$$\sigma_{ij}^2 = \left(\frac{1}{2} * (2.641 + 3.711) \right)^2 = 10.09 \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{e_{ij}}{k_b} = 252.2$$

$$\Omega = 1.4402 * \left(\frac{T[K]}{\frac{e_{ij}}{k_b}} \right)^{-0.455} \quad \text{Ec. 3}$$

$$M_i = 18 \frac{g}{mol} \quad M_j = 29 \frac{g}{mol}$$

El valor de omega (Ω) fue obtenida al realizar una regresión a los datos de la referencia, para valores de $T[K]$ entre 227[K] y 400 [K] (Ec. 3). (W. He, 2014) Con estos valores la difusividad molecular queda expresada dependiendo solamente de la temperatura y la presión (Ec. 4).

$$D_{ij} \left[\frac{cm^2}{s} \right] = \frac{0.00186 * (T[K])^{\frac{3}{2}}}{P[atm] * 10.09 * \Omega} \left(\frac{1}{18 \left[\frac{g}{mol} \right]} + \frac{1}{29 \left[\frac{g}{mol} \right]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 4}$$

La difusividad molecular presenta una dependencia inversamente proporcional a la presión de operación, por lo que cambiar este parámetro produce un gran cambio en el valor a obtener.

La difusividad de Knudsen depende de la temperatura de operación y el diámetro de poro (d_p) (Ec. 5).

$$D_i \left[\frac{cm^2}{s} \right] = 4850 * d_p[cm] * \left(\frac{T[K]}{18 \left[\frac{g}{mol} \right]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 5}$$

La difusión mixta corresponde a la consideración de ambas en paralelo. (Ec. 6)

$$D' \left[\frac{cm^2}{s} \right] = \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad \text{Ec. 6}$$

Para llevarlo a una difusión efectiva, se considera la tortuosidad y la fracción de hueco del producto (Ec. 7).

$$D_{eff} \left[\frac{cm^2}{s} \right] = D' * \frac{\varepsilon}{\tau^2} \quad \text{Ec. 7}$$

$$\tau = \frac{\Delta l}{\Delta x} \quad \text{Ec. 8}$$

$$\varepsilon = \frac{V_0}{V_T} \quad \text{Ec. 9}$$

La tortuosidad se considera como la razón entre el largo de una trayectoria por medio de un cuerpo y la distancia lineal entre ambos puntos. El cuadrado de la tortuosidad es lo que comúnmente se conoce como factor de tortuosidad. En este trabajo se considerara la tortuosidad como la razón entre el camino que debe recorrerse entre dos puntos y su distancia en línea recta. (Ec. 8). La fracción de hueco es la razón entre el volumen vacío y el volumen aparente del producto (Ec. 9). (Tjaden, Brett, & Shearing, 2018)

Por otra parte, la tecnología propuesta de perforación por Laser, se ha realizado en proceso de secado osmótico de arándanos, utilizando microperforaciones de 290 μm de diámetro como referencia. (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012)

La magnitud difusividad de la microperforación en comparación al seno del producto es varios órdenes de magnitud superior, por lo que la resistencia al proceso se sigue concentrando en el resto del producto. Se considera entonces que se puede aproximar directamente como un cambio del factor $\frac{\varepsilon}{\tau^2}$, para este trabajo será referenciado como “razón de porosidad”, al generar un área vacía cuantificable.

b) Ajuste de difusión por microperforaciones

Según (Kong, Zhang, Xu, & Chen, 2015), la relación entre la fracción de hueco y la tortuosidad puede ser aproximada como una función pura de la fracción de hueco (Ec. 10 y Ec. 11).

$$\tau = \frac{(1 + \varepsilon)^2}{\varepsilon * (1 + \varepsilon)^2 + 4 * \varepsilon^2 * (1 - \varepsilon)} \quad \text{Ec. 10}$$

$$\frac{\varepsilon}{\tau^2} = \frac{\varepsilon^2 * (3 * \varepsilon - 6 * \varepsilon - 1)^2}{(1 + \varepsilon)^4} \quad \text{Ec. 11}$$

Microperforaciones pueden considerarse como una variación de la porosidad del producto, al generar un espacio vacío de dimensiones conocidas, en función del volumen del poro (V_p) y del volumen total aparente de la muestra (V_T), generando un nuevo valor de fracción de hueco. (Ec. 12).

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1) * \frac{V_p}{V_T} \quad \text{Ec. 12}$$

De esta manera, el efecto de la perforación es considerado como un aumento del factor razón de porosidad (Ec. 11) que produce un aumento en la difusividad efectiva (Ec. 7) y por ende una disminución del tiempo de liofilización.

c) Modelo de liofilización

La sublimación del secado primario, se puede describir de manera simplificada y unidimensional según las ecuaciones de transferencia de calor y masa, adaptadas de (Velardi & Barresi, 2008) y de (Hua, Liu, & Zhang, 2010). El vapor que sublima durante el secado primario, el calor transferido desde la bandeja y su relación se pueden estimar según las siguientes ecuaciones (Ec. 13, Ec. 14, Ec. 15)

$$N_w(t) \left[\frac{kg}{m^2 * s} \right] = \frac{Mw * D'}{R * T_i(z, t)} * \frac{p_{w,i}(T_i) - p_{w,c}}{H(t)} \quad \text{Ec. 13}$$

$$Q(t) \left[\frac{W}{m^2} \right] = \left(\frac{x_v}{K_v} + \frac{L - H(t)}{K_f} \right)^{-1} * (T_s - T_i) \quad \text{Ec. 14}$$

$$Q(t) \left[\frac{W}{m^2} \right] = N_w(t) * \Delta H_s \quad \text{Ec. 15}$$

N_w es el flujo másico de agua sublimada, Mw es el peso molecular del agua, D' es el coeficiente de difusión efectiva del vapor de agua a través de la fase seca, K_v es conductividad térmica del vidrio suponiendo un recipiente donde se encuentre el producto, K_f es la conductividad térmica de la fase congelada, y $p_{w,i}$ es la presión de vapor del agua a la temperatura de la interfase. T_i es la temperatura de la interfase, T_s es la temperatura de la superficie en que se ubica la muestra, $p_{w,c}$ es la presión de vapor en la cámara. Se considera que todo el gas en la cámara es vapor de agua.

Una simplificación del modelo es considerar que el calor que se transfiere desde la base solamente es usado para la sublimación (Ec. 15). Se puede ver la aproximación que se utiliza del proceso en la Figura 3. La figura no se derrite desde la parte inferior debido a que el calor es absorbido por la sublimación en la posición de la interfase, impulsado por la diferencia de presión entre la presión de vapor y el vacío.

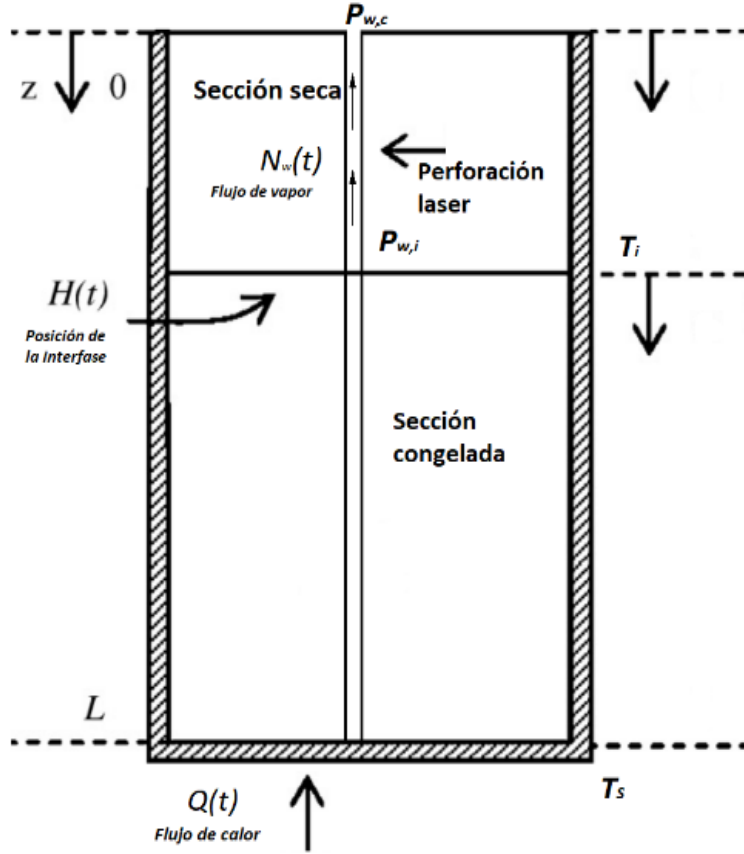


Figura 3: Diagrama del cuerpo liofilizado. Modificado de Fig 1 de (Velardi & Barresi, 2008)

Al combinar las ecuaciones de calor y masa, se obtiene la siguiente expresión (Ec. 16).

$$\left(\frac{x_v}{K_v} + \frac{L - H(t)}{K_f} \right)^{-1} * (T_s - T_i) = \Delta H_s * \frac{Mw * D'}{R * T_i(z, t)} * \frac{p_{w,i}(T_i) - p_{w,c}}{H(t)} \quad \text{Ec. 16}$$

Al despejar en función de la presión parcial requerida para el equilibrio se obtiene la siguiente expresión (Ec. 17).

$$p_{w,i}(T_i) = p_{w,c} + \left(\frac{(H(t) * R * T_i(z, t))}{Mw * D' * \Delta H_s} \right) * \left(\frac{x_v}{K_v} + \frac{L - H(t)}{K_f} \right)^{-1} * (T_s - T_i) \quad \text{Ec. 17}$$

Las variables son la temperatura de la interfase T_i y la posición de la interfase $H(t)$. Sin embargo, para cada valor de posición, la temperatura en la interfase debe ser tal que la presión de vapor sea suficiente para que se cumpla el flujo de vapor (Ec. 18). (Murphy & Koop, 2005). Para temperaturas sobre 0°C se utilizara una ecuación de presión parcial de vapor acorde (Ec. 19). (BUCK RESEARCH INSTRUMENTS, LLC, 2012)

$$T < 0^{\circ}\text{C} \quad p_{w,i}(T_i) = \text{Exp}\left(9.550426 - \frac{5723.265}{T} + 3.53068 \log(T) - 0.00728332\right) \quad \text{Ec. 18}$$

$$* T)$$

$$T > 0^{\circ}\text{C} \quad p_{w,i}(T_i) = 0.61121 * \text{Exp}\left(\left(18.678 - \frac{T}{234.5}\right) * \left(\frac{T}{257.14 + T}\right)\right) \quad \text{Ec. 19}$$

Para realizar el cálculo del tiempo de proceso, se asigna un valor de la posición de la interfase $H(t)$ desde 0 (inicial) hasta un largo L , y luego se iteran valores de T_i hasta que coincidan los valores de la presión de vapor según el balance del modelo (Ec. 17) con los de la función de la presión de vapor (Ec. 18-Ec. 19). La posición del frente de sublimación se analiza en “n” segmentos muy cortos, generando un set de datos con la temperatura y presión para cada largo.

El tiempo que se demora en alcanzar cada parte del proceso se obtiene de la integral definida de la velocidad de flujo por segmento de profundidad (Ec. 20). (Hua, Liu, & Zhang, 2010)

$$\int_0^t dt = \frac{\rho_s * (m_f - m_s) * R * T_i}{Mw * D'} * \int_0^{H(n)} \frac{H(t)}{p_{w,i} - p_{w,c}} * dH \quad \text{Ec. 20}$$

ρ_s es la densidad aparente de la fase seca del producto, m_f es la humedad relativa de la fase congelada, m_s es la humedad relativa de la fase seca. La integral se resuelve mediante una suma diferencial, obteniendo el tiempo necesario para alcanzar una profundidad L en “n” pasos. (Ec. 21)

$$t(n) = \frac{\rho_s * (m_f - m_s) * R * T_i}{Mw * D'} * \sum_{j=2}^{j=n} \frac{\frac{H(j)}{p_{w,i}(j) - p_{w,c}} + \frac{H(j-1)}{p_{w,i}(j-1) - p_{w,c}}}{2} * (H(j) - H(j-1)) \quad \text{Ec. 21}$$

2. Algoritmo de simulación

La simulación se realiza en base al tiempo que se demora el frente de liofilización en desplazarse un segmento de longitud de altura del frente de sublimación ($H(t)$). Para ello considera datos de temperatura (del producto y la bandeja), presión, humedad, distribución y tamaño de microperforaciones, tamaño del producto, propiedades térmicas y el factor de ajuste de la difusividad efectiva.

Para cada posición de la interfase, el algoritmo tomará los datos del proceso y resolverá de manera simultánea las ecuaciones de calor y masa, de manera que coincidan las ecuaciones de presión de vapor (Ec. 17 vs Ec. 18-Ec. 19). Esto lo realiza ajustando la temperatura supuesta de interfase. Posteriormente calcula el tiempo requerido para avanzar un intervalo de posición de interfase usando esos datos (Ec. 21). Se reconoce que desde el punto de vista térmico no es una simulación fidedigna del perfil de temperatura en el tiempo, pero sí permite una buena aproximación del tiempo final del proceso, que es el objetivo de este trabajo. El método de trabajo se puede ver en la Figura 4.

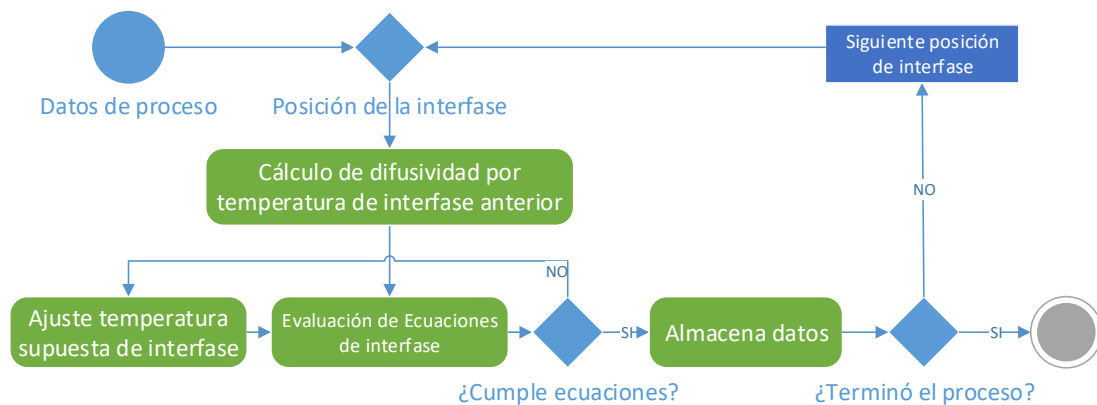


Figura 4: Algoritmo de resolución (Elaboración Propia, 2018)

Se utilizan 10.000 segmentos de largo para realizar la simulación, siendo ejecutada en MatLab.

3. Diseño experimental

a) Desarrollo alimento modelo

Para dar una consistencia a los experimentos se utiliza un producto estándar. Un gel se realiza en base a una solución de almidón al 30% en masa que se somete a un baño de solución de sacarosa a 30° Brix durante 8 días manteniéndose refrigerado. El gel resultante es moldeado en tubo para centrifuga de 1" o 2,51mm de diámetro (Rassis, Nussinovitch, & Saguy, 1997).

Estos cilindros son desmoldados y posteriormente cortados en discos de 1 cm de grosor, para ser congelados a -40°C por al menos 12 horas y mantenidos a -15°C hasta el momento de realizar la liofilización, en el que son enfriados en conjunto a las placas del liofilizador, hasta -33°C (Figura 5)



Figura 5: Alimentos modelo en base almidón. (Elaboración Propia, 2017)

En el caso de utilizar microperforaciones laser, al momento de realizarlas se vuelven a someter a -40°C por 15 minutos para volver a congelar el agua producto del calor al que es sometido el producto por el láser.

El alimento modelo presenta un diámetro de poro aproximado de $22,7\mu\text{m}$, siendo estos de manera irregular. Una de las muestras y sus dimensiones se puede ver en la Figura 6.

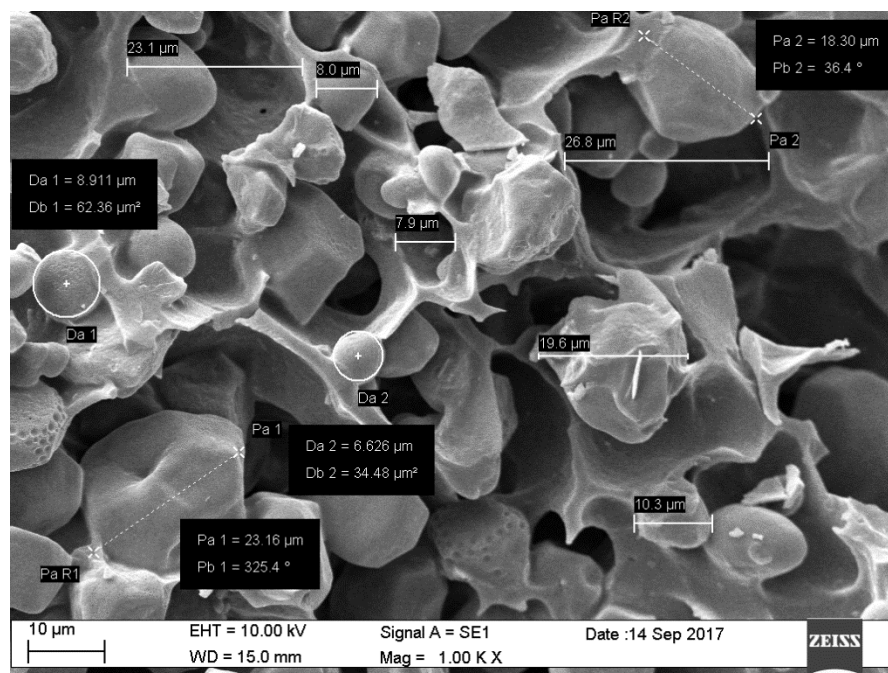


Figura 6: Microscopía electrónica del alimento modelo liofilizado (UTFSM, 2018)

Buscando que el flujo de calor y masa sea unidimensional, se sellan los lados de las muestras utilizando silicona comercial (Figura 7). También se hacen pruebas con lados sin sellar y corrección al modelo según la ecuación 23.

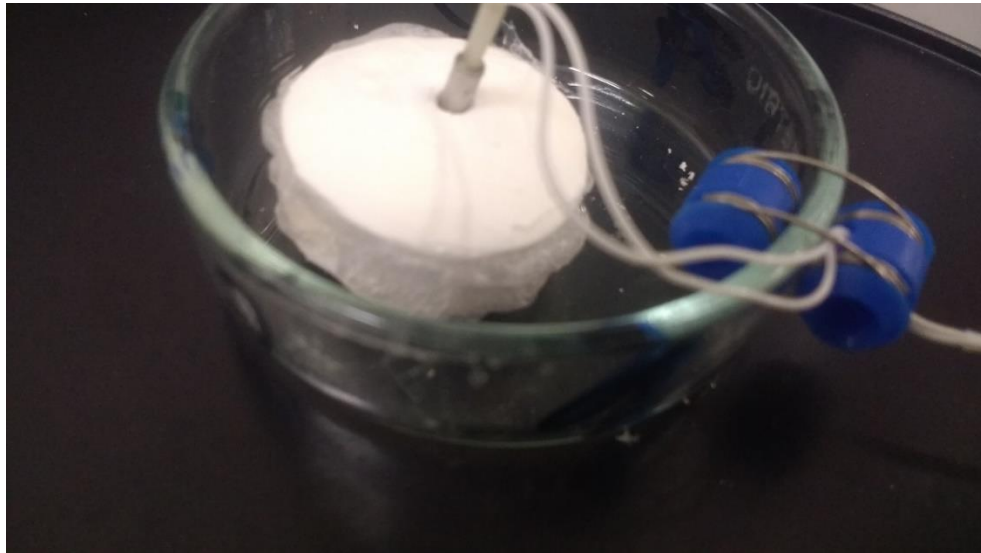


Figura 7: Alimento modelo con silicona en el costado y un sensor de temperatura para el proceso de liofilización. (Elaboración Propia, 2018)

b) Microperforaciones Láser

La microperforación laser se realiza con un láser de CO₂. El modelo es SYNRAD TI100 que posee una longitud de onda de 10.6μm. (SYNRAD, 2017) El producto se ubica a una distancia de 128 mm y con un 35% de potencia total de 100W, 10 pulsos de 5ms de duración, 50kHz de frecuencia y 50 cm/s de velocidad lineal, en un arreglo cuadrado con 2.5 mm de separación. Cada poro implica 1,75J de energía utilizada. El alimento perforado puede apreciarse en la Figura 8.

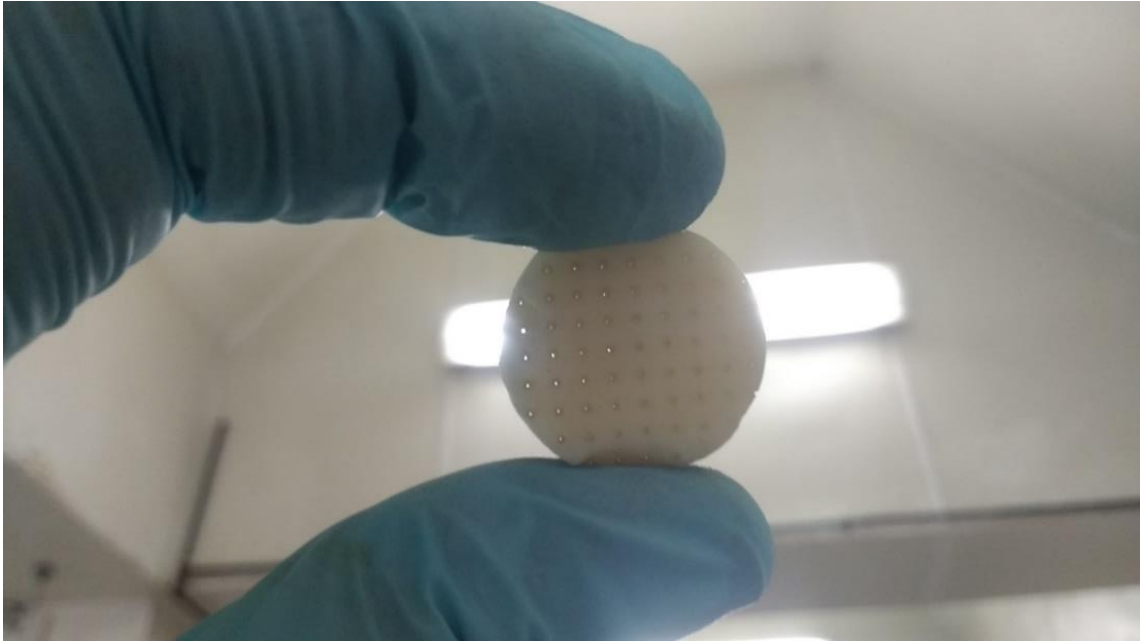


Figura 8: Alimento modelo perforado. (Elaboración Propia 2017)

Las microperforaciones muestran una distribución de aproximadamente 0,81 cm de largo (Figura 9) y de 200 μm de diámetro en promedio (Figura 10). Si bien pruebas preliminares indicaban un largo mayor de perforación, mediciones sobre productos procesados indican que el largo es menor. Se considera la perforación más larga medida y no las menores, debido a que el corte del material que permite ver los poros, no se puede asegurar que no exista desviación en la parte final del corte, haciendo parecer que los poros son más cortos. Tampoco considera una perforación aún más larga debido a que se observa que existe un colapso en la parte inferior del producto (lado derecho). Esto se debe probablemente a que en el proceso de perforación con láser y colocación del sensor de temperatura, el producto congelado sufre una leve descongelación y compresión en su parte inferior que puede llevar a que se produzca la fractura en el material que se observa. La masa vaporizada representa un 0,4% para esta configuración.

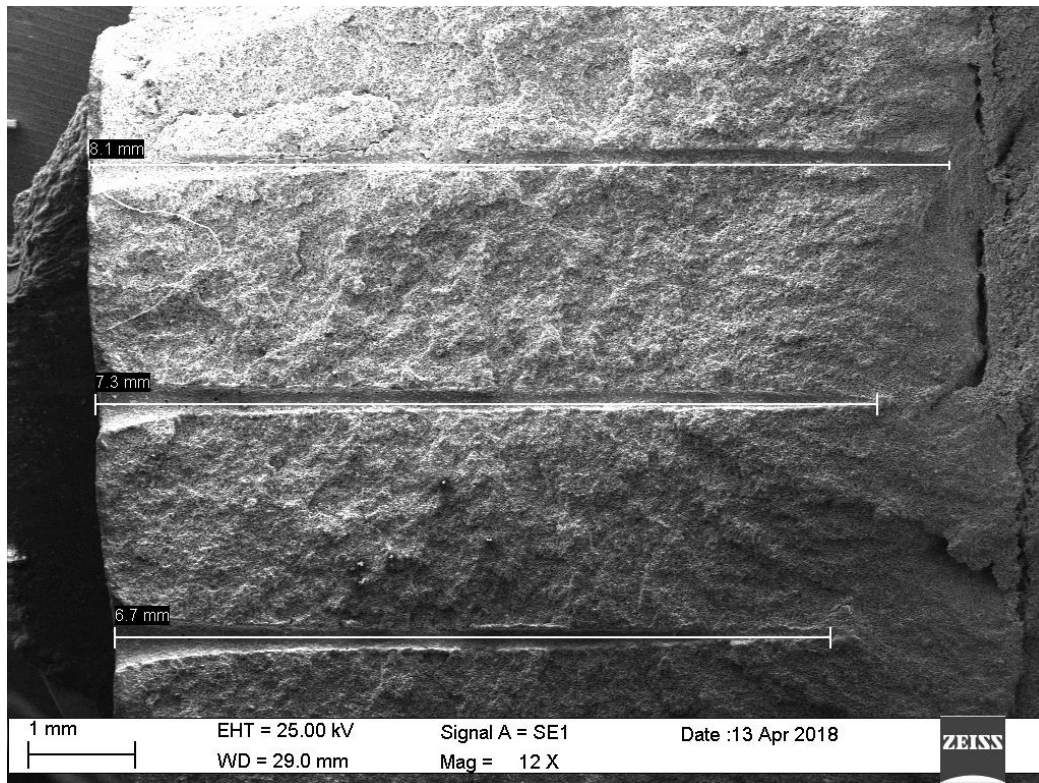


Figura 9: Microscopía electrónica de barrido, corte vertical de microperforaciones. (UTFSM, 2018)

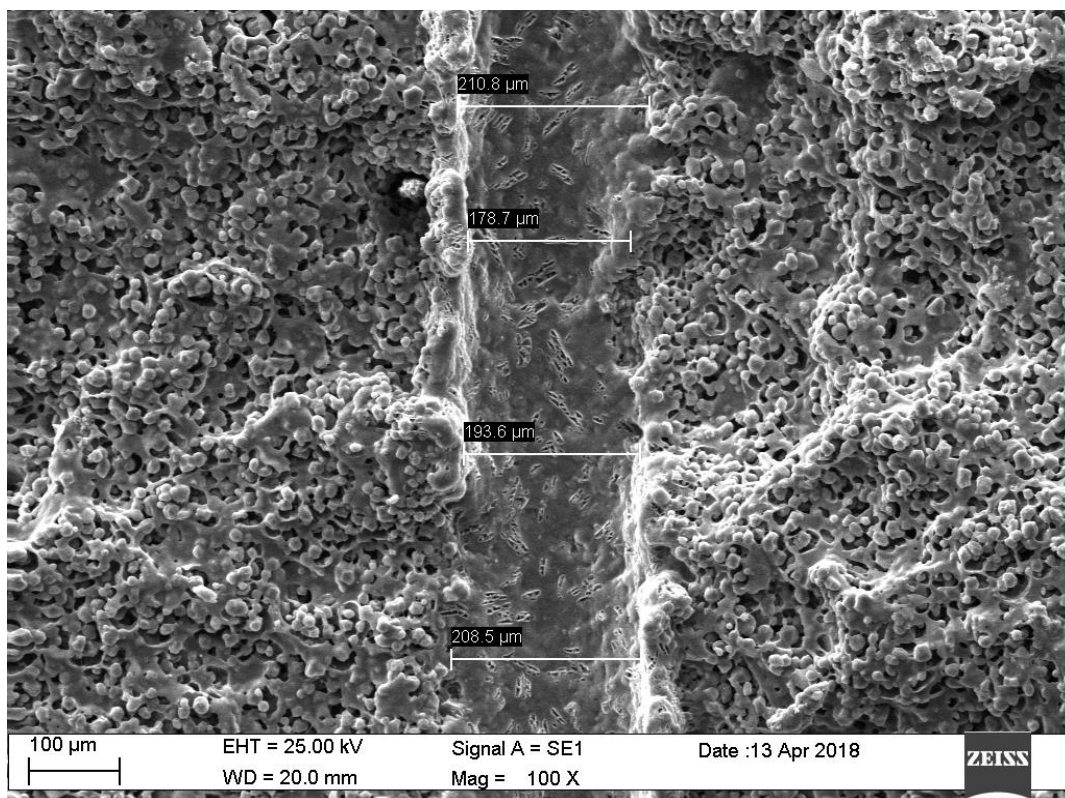


Figura 10: Microscopía electrónica de barrido, diámetro de poro laser. (UTFSM 2018).

En el poro mismo se forman una pared de material un poco más denso, con un grosor de $37\mu\text{m}$ (Figura 11) y porosidades alargadas de $22\mu\text{m}$ y de $5\mu\text{m}$ de largo y ancho (Figura 12).

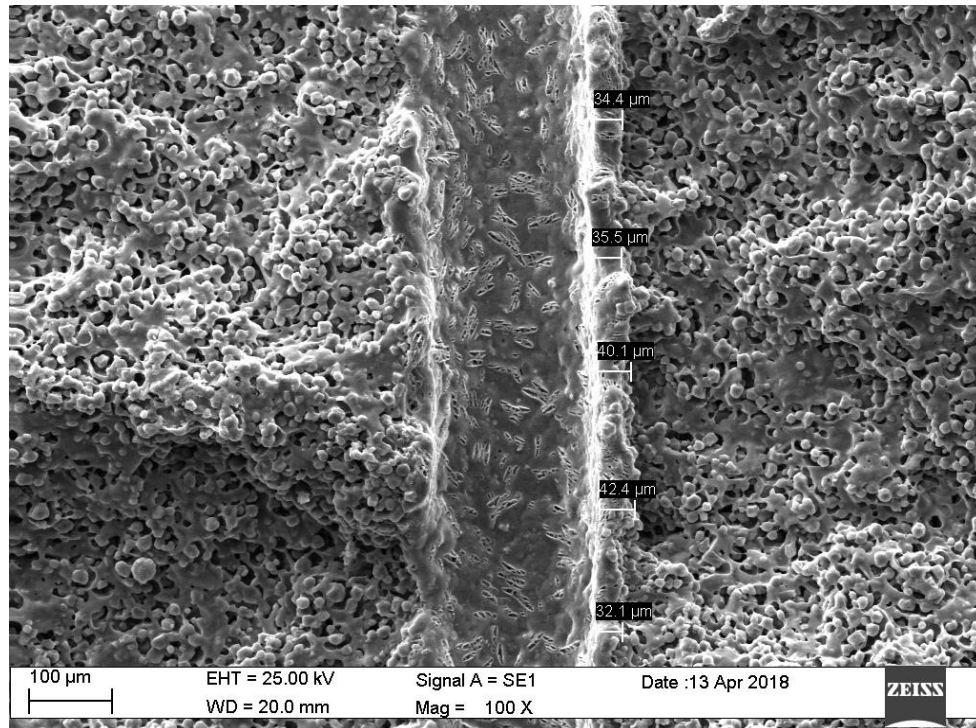


Figura 11: Microscopía electrónica de barrido, grosor de poro. (UTFSM 2018)

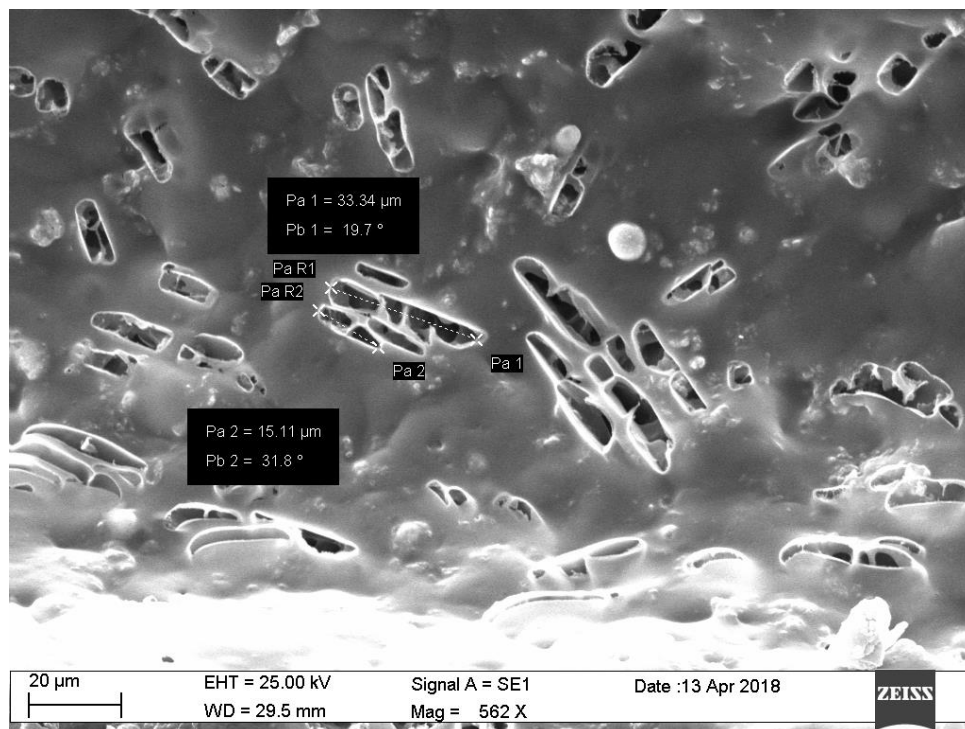


Figura 12: Microscopía electrónica de barrido, porosidades internas de poro laser. (UTFSM 2018)

c) Proceso de Liofilización.

El proceso de liofilización se llevó a cabo en el equipo Alpha 2-4 LSCplus (Martin Christ, 2018). Los productos se ubican en placas Petri en 3 bandejas con control de temperatura, se les coloca un sensor de temperatura PT100 y según el experimento se sellan los costados con silicona (Figura 7). La medición de temperatura permite estimar cuando la energía que está siendo entregada al producto pasa de ser utilizada como calor latente de sublimación a calor sensible debido a la ausencia de agua por sublimar.

La liofilización se llevó a una presión de 0,3 mbar durante 12 horas a 20°C temperatura de bandeja. Previo a esta tanto los productos como las bandejas se enfriaron en una congeladora para asegurar un calentamiento gradual y controlado. La temperatura inicial 240K (-33°C). Los datos fueron registrados cada 5 segundos, siendo las temperaturas de los productos, el condensador y las bandejas, la presión mediante un sensor capacitivo, que mide la presión absoluta, y un sensor Pirani, que mide la conductividad del gas presente y que varía en función de la presencia del vapor de agua.

El proceso se centra en el poder determinar el secado primario, realizando un monitoreo de las temperaturas del producto (Figura 5), y considerando el punto de la inflexión del aumento de la temperatura que se observa, ya que se considera en ese momento que el calor que estaba siendo principalmente utilizado para la liofilización, comienza a calentar el producto ya que se ha acabado el secado primario.

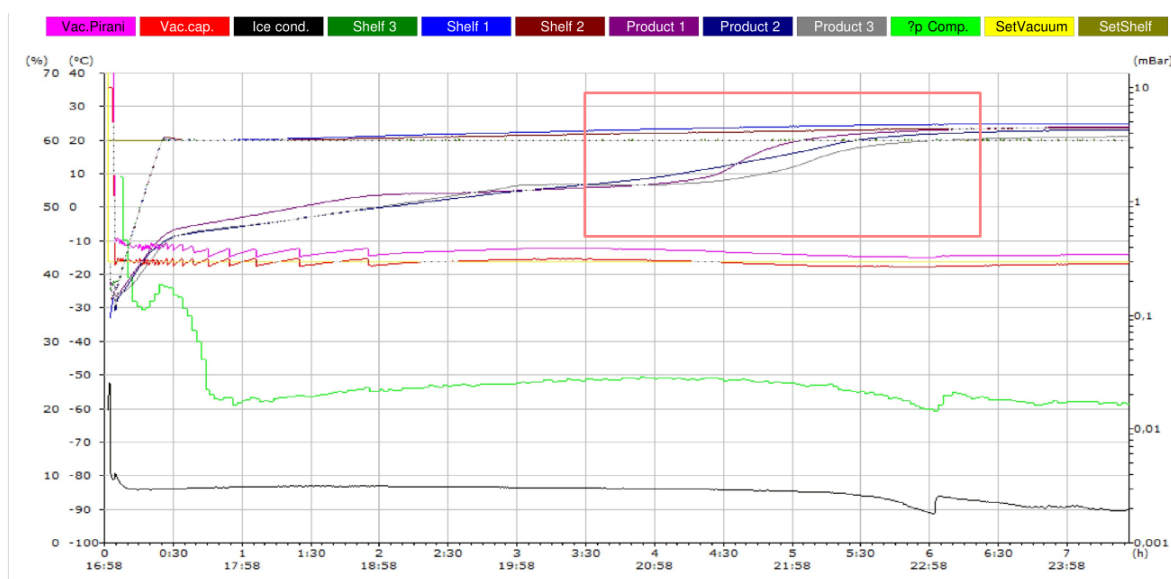


Figura 13: Grafico de proceso de un batch de muestras perforadas. Software LPCplus. (Elaboración Propia 2018)

El punto de inflexión se calcula mediante el ajuste de una curva sigmoidea a los datos de temperatura (Ec. 22). Un segmento de los datos se centra a un punto cercano de manera visual y los valores de temperatura se normalizan entre 0 y 1 usando los valores más altos y bajos del segmento de datos seleccionado obteniendo el ajuste observado en la Figura 6.

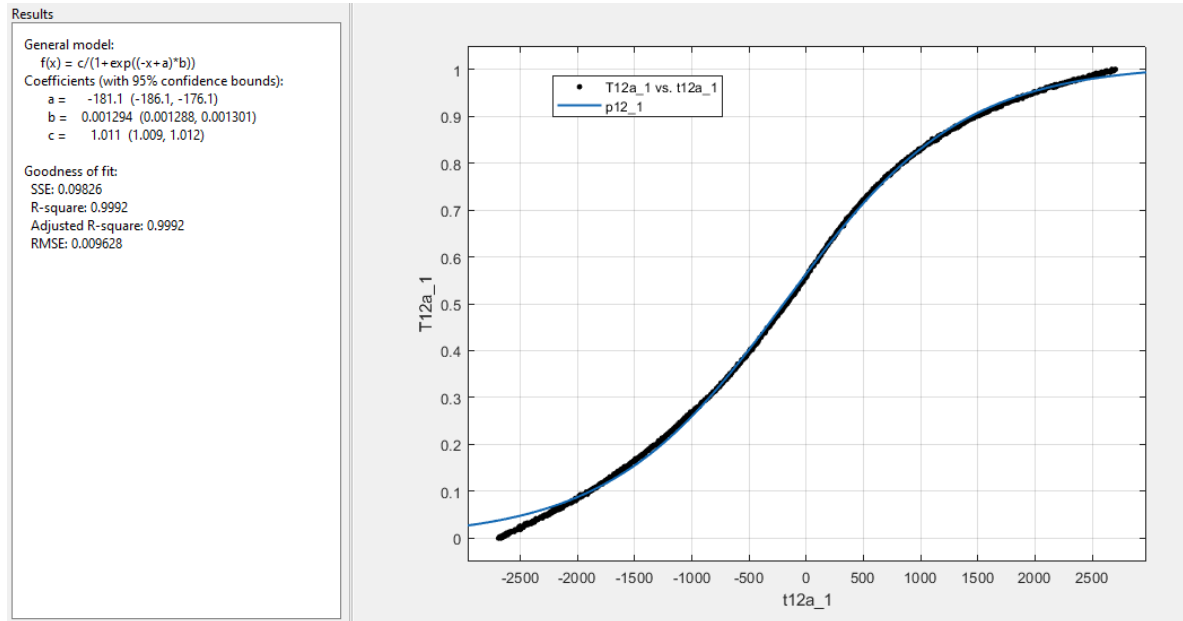


Figura 14: Ajuste sobre datos normalizados de temperatura y tiempo. Software MatLab (Elaboración Propia 2018)

$$|T(t')| = \frac{c}{1 + e^{(-t'+a)*b}} \quad \text{Ec. 22}$$

Los datos se ajustan a una ecuación de asíntota de 3 parámetros (a,b,c) donde “a” representa el ajuste la desviación del tiempo entre el punto central aproximado y el real. El rango del intervalo de confianza para los valores de “a” es del orden de 15 a 40 segundos, que para la escala utilizada no es significativa.

El ajuste fue realizado utilizando la herramienta CFTOOL de MatLab, que permite obtener mediante el valor de “a”, un valor de tiempo preciso y reproducible para cada muestra.

4. Calibración del modelo matemático a datos experimentales.

a) Ajuste de área lateral.

Durante los experimentos se realizaron pruebas con el producto con sus lados sellados con silicona y con sus lados abiertos. Para ajustar el modelo a estas condiciones, se

realiza un ajuste que aumenta la difusión de manera proporcional al área agregada por los lados (Ec. 24). El área equivalente (A_L) se calcula como el área lateral que estaría añadiendo si el modelo trabajara sobre un cilindro. Este ajuste considera el lado curvo de las muestras, el diámetro, el largo y altura del frente de liofilización, y el tamaño de la cuadrícula utilizada en el modelo, que es de 2,5x2,5mm (A) al ser la distribución de microperforaciones utilizada (Ec. 25). (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012).

$$\frac{\frac{\pi * d^2}{4}}{\pi * d * (L - H(t))} = \frac{A}{A_L} \quad \text{Ec. 23}$$

$$A_L = \frac{4 * (L - H(t)) * A}{d[m]} \quad \text{Ec. 24}$$

$$D_{eq} \left[\frac{cm^2}{s} \right] = \frac{(A + A_L) * D_{eff}}{A} \quad \text{Ec. 25}$$

b) Ajuste de modelo por fracción de hueco y tortuosidad

El modelo utiliza todas las variables del proceso, siendo la única que se modifica por las microperforaciones la razón de porosidad (Ec. 11). Se obtienen valores que hacen calzar el tiempo de liofilización del modelo con los resultados mediante mínimos cuadrados. Este factor se corresponde con el efecto que tendría finalmente una perforación en el producto. Se consideran 4 cifras significativas a una escala de 10^{-5} .

El experimento que se utiliza para calibrar el modelo es aquel sin microperforaciones y con la cara lateral sellada con silicona. A partir de ese valor del factor, se extrae la fracción de hueco y se analiza cual es el valor que tendría al realizar la perforación (Ec. 12), y se compara el tiempo calculado mediante el modelo con el tiempo obtenido de los datos experimentales.

Para los experimentos sin el lado sellado, se considera de área lateral (Ec. 25) y se vuelve a comparar el tiempo que sugiere el modelo con el tiempo obtenido experimentalmente, tanto sin perforar como perforado.

4. Capítulo IV: Resultados

1. Resultados experimentales

Las liofilizaciones se realizaron con y sin microperforaciones y a su vez, con y sin los lados sellados con silicona. Al promedio de cada liofilización se calculó el intervalo de confianza mediante t-student al 95%. (Tabla 1). La precisión de cada medición al realizar el ajuste (Figura 6) es de 10 segundos, lo que se mantiene a lo largo de los experimentos. Esta diferencia no es considerada debido a que su magnitud es mucho menor al efecto de la dispersión de los experimentos y no produce un efecto significativo en los resultados.

Tabla 1: Tiempos de secado primario de liofilización experimentales.

Experimento	Tiempo secado primario (h)
Sin microperforaciones y lados sellados con silicona	6,73 $\pm$ 0,32
Sin microperforaciones y lados abiertos	5,16 $\pm$ 0,15
Con microperforaciones y lados sellados con silicona	5,00 $\pm$ 0,24
Con microperforaciones y lados abiertos	4,22 $\pm$ 0,17

Para los productos con sus lados sellados, las microperforaciones representan una reducción de 25,73% del tiempo de secado primario, mientras que para los productos abiertos, representa un 18,27% de reducción de tiempo de secado primario.

La reducción de humedad durante el secado primario de la liofilización corresponde al 92% del agua del producto. Para ambos casos la cantidad de agua retirada es consistente entre ambos.

Tabla 2: Humedades iniciales y finales de productos.

	Humedad inicial (g _{agua} /g _{sólido})	Humedad inicial %(g _{agua} /g _{producto})	Humedad final (g _{agua} /g _{sólido})	Humedad final %(g _{agua} /g _{producto})	Porcentaje de agua retirada
Producto sin microperforaciones	1,016	50,31%	0,082	7,54%	91,95%
Producto con microperforaciones	1,030	50,73%	0,090	8,22%	91,29%

2. Calibración del modelo y precisión.

Los resultados preliminares en muestras selladas lateralmente y sin microperforaciones, son utilizados para obtener un valor de razón de porosidad que haga coincidir los tiempos del modelo con los tiempos medidos (Tabla 3). Estos valores permiten realizar una aproximación de la fracción de hueco y tortuosidad. (Tabla 4)

Tabla 3: Tiempo de liofilización obtenidos con lado sellado y sin microperforaciones

Tiempo Experimental [h]	Tiempo Modelo Ajustado [h]
6,73±0,32	6,73

Tabla 4: Valores del modelo calibrado

Razón de porosidad	$1,825 \cdot 10^{-5}$
Fracción de Hueco	$2,483 \cdot 10^{-2}$
Tortuosidad	36,882

Utilizando estos valores, los tiempos aproximados por el modelo son calculados para el resto de los casos, y se calcula el error entre estos y los resultados experimentales. (Tabla 5)

Tabla 5: Tiempos estimados por modelo y diferencia con datos experimentales.

Experimento	Tiempo Experimental (h)	Tiempo según modelo (h)	Diferencia
Sin microperforaciones y lados sellados con silicona	6,73 $\pm$ 0,32	6,73	0% (Calibrado a estas condiciones)
Sin microperforaciones y lados abiertos	5,16 $\pm$ 0,15	5,12	-0,77% ¹
Con microperforaciones y lados sellados con silicona	5,00 $\pm$ 0,24	4,81	-3,80% ¹
Con microperforaciones y lados abiertos	4,22 $\pm$ 0,17	3,68	-12,80%

Se puede observar que el modelo a las condiciones calibradas permite estimar para los productos sin microperforaciones y con lados abiertos, así como los productos perforados con lados sellados, con un error cuya magnitud es menor a la amplitud del intervalo de confianza. Sin embargo, para el modelo perforado y con lados abiertos el error se acerca al 13%, probablemente debido a que la silicona aplicada en los otros experimentos también ayuda a controlar la transferencia de energía al medio, acercándolo al supuesto del flujo unidimensional.

3. Tendencias del modelo.

Modificar el tamaño del poro realizado por láser (diámetro d_p) y la distribución de las microperforaciones (distancia en un arreglo cuadrado) cambia el valor de la razón de porosidad y por ende el tiempo de liofilización (Ec. 12). Conociendo que el modelo permite obtener una estimación cercana del tiempo de liofilización, se puede aproximar que resultados se obtendrían bajo otras condiciones de perforación.

Se prueban distintos valores de distancias y diámetros. Los valores de distancias son tomados de (Fujimaru, Ling, & Morrissey, 2012), como distancia entre

¹ Error dentro del intervalo de confianza.

microperforaciones realizadas en arándanos. El tamaño de las microperforaciones se ve limitado por las capacidades del equipo de poder generar una perforación profunda sin vaporizar en un área mayor, así como no generar un daño mayor y carbonización de la zona circundante al laser debido a la disipación producto del aumento del diámetro requerido.

El tiempo es calculado por el modelo en función del diámetro de poro, la distancia en arreglo cuadrado y si los lados están sellados con silicona (Tabla 6 y Tabla 7), permitiendo estimar el porcentaje de reducción de tiempo en función de los resultados experimentales sin microperforaciones (Tabla 8 y Tabla 9).

Tabla 6: Tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones con lados sellados. (h)

		Distancia en arreglo cuadrado (mm)		
		2,5	3,8	5
Diámetro de poro (μm)	100	6,15	6,47	6,76
	200	4,81	5,78	6,15
	300	3,40	4,85	5,53

Tabla 7: Tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones sin lados sellados (h)

		Distancia en arreglo cuadrado (mm)		
		2,5	3,8	5
Diámetro de poro (μm)	100	4,69	4,93	5,00
	200	3,68	4,41	4,69
	300	2,63	3,71	4,22

Tabla 8: Porcentaje de reducción al tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones con lados sellados (h)

		Distancia en arreglo cuadrado (mm)		
		2,5	3,8	5
Diámetro de poro (μm)	100	8,65%	3,92%	2,30%
	200	28,53%	14,19%	8,65%
	300	49,57%	27,95%	17,82%

Tabla 9 : Porcentaje de reducción al tiempo de liofilización según modelo con microperforaciones sin lados sellados (h)

		Distancia en arreglo cuadrado (mm)		
		2,5	3,8	5
Diámetro de poro (μm)	100	8,45%	3,80%	2,23%
	200	28,13%	13,96%	8,45%
	300	48,66%	27,56%	17,56%

Los efectos generales del arreglo de las microperforaciones según el modelo para alimentos sellados y abiertos muestran que a mayor diámetro, el efecto de la distancia entre perforaciones se hace mayor. (Figura 7 y Figura 8)

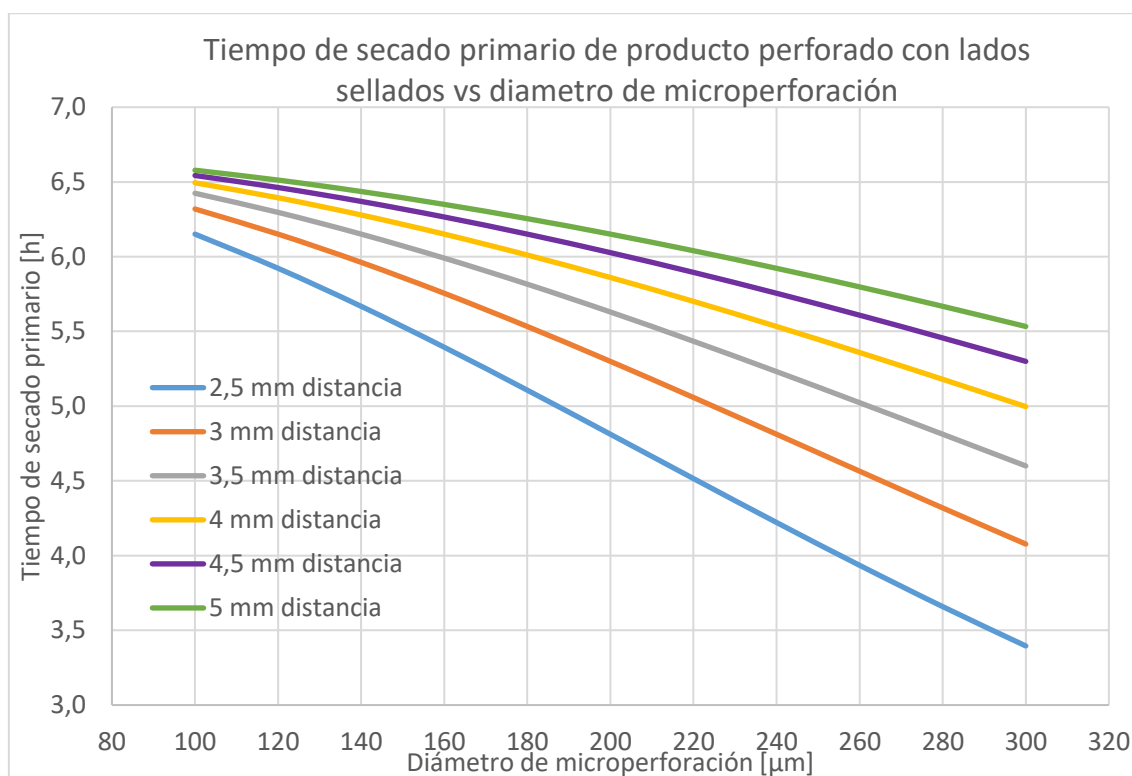


Figura 15: Tiempo de secado según modelo matemático para producto con lados abiertos (Elaboración Propia 2018)

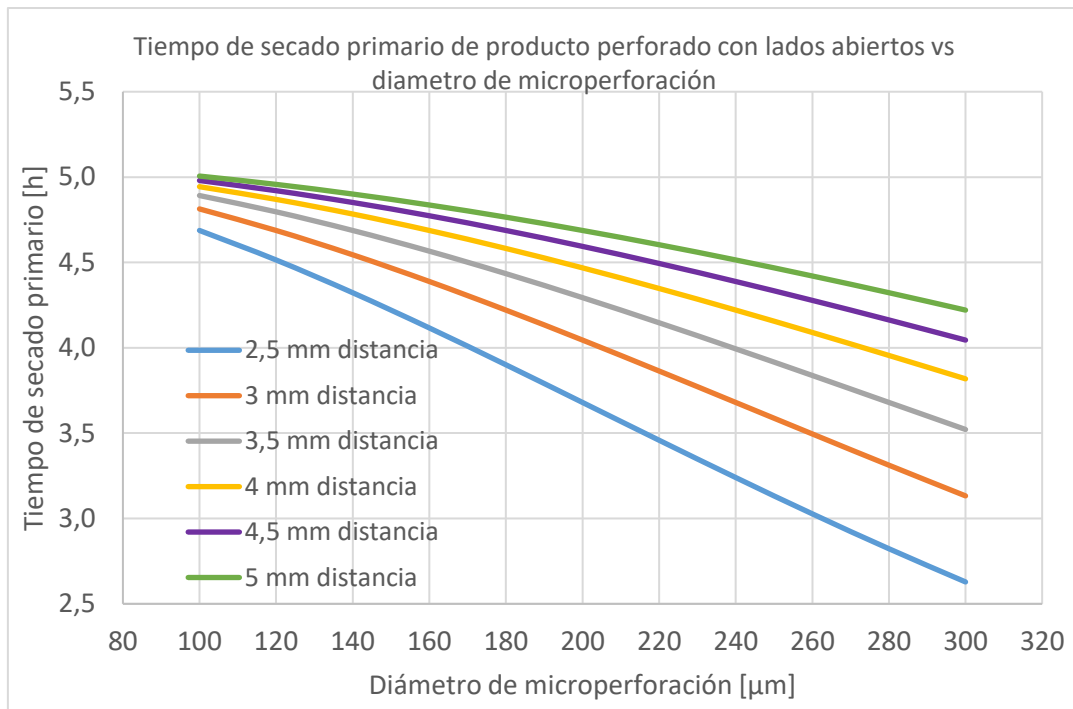


Figura 16: Tiempo de secado según modelo matemático para producto con lados abiertos. (Elaboración Propia 2018)

El modelo permite estimar el flujo de agua sublimada en el tiempo (Ec. 13). Se observa que al comienzo los productos con lados abiertos tienen un flujo mayor pero luego son aquellos con microperforaciones los que mantienen un flujo mayor. (Figura 9)

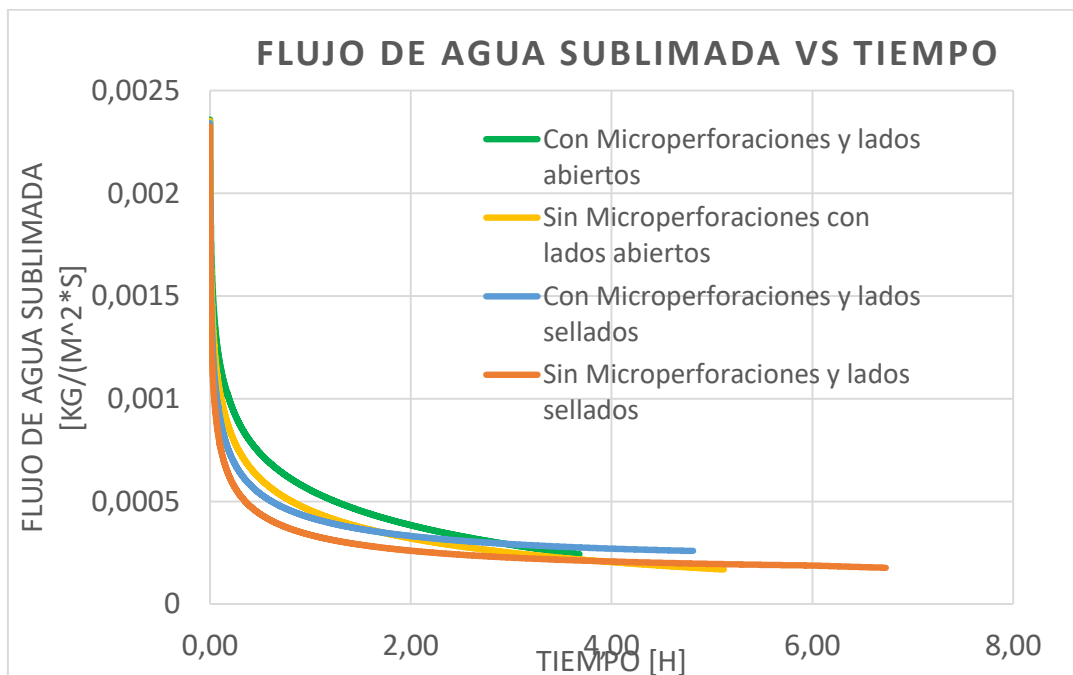


Figura 17: Flujo de agua sublimada según el modelo para cada caso vs tiempo de proceso. (Elaboración Propia 2018)

El flujo de agua vs humedad del producto muestra que siempre las microperforaciones generan un flujo mayor. Sin embargo esta simulación es una aproximación lineal del proceso de difusión, ya que se basa en valores iniciales y finales de humedad conocidos para calcular cada humedad intermedia como el valor proporcional entre la sección liofilizada y la sección sin liofilizar. (Figura 10)

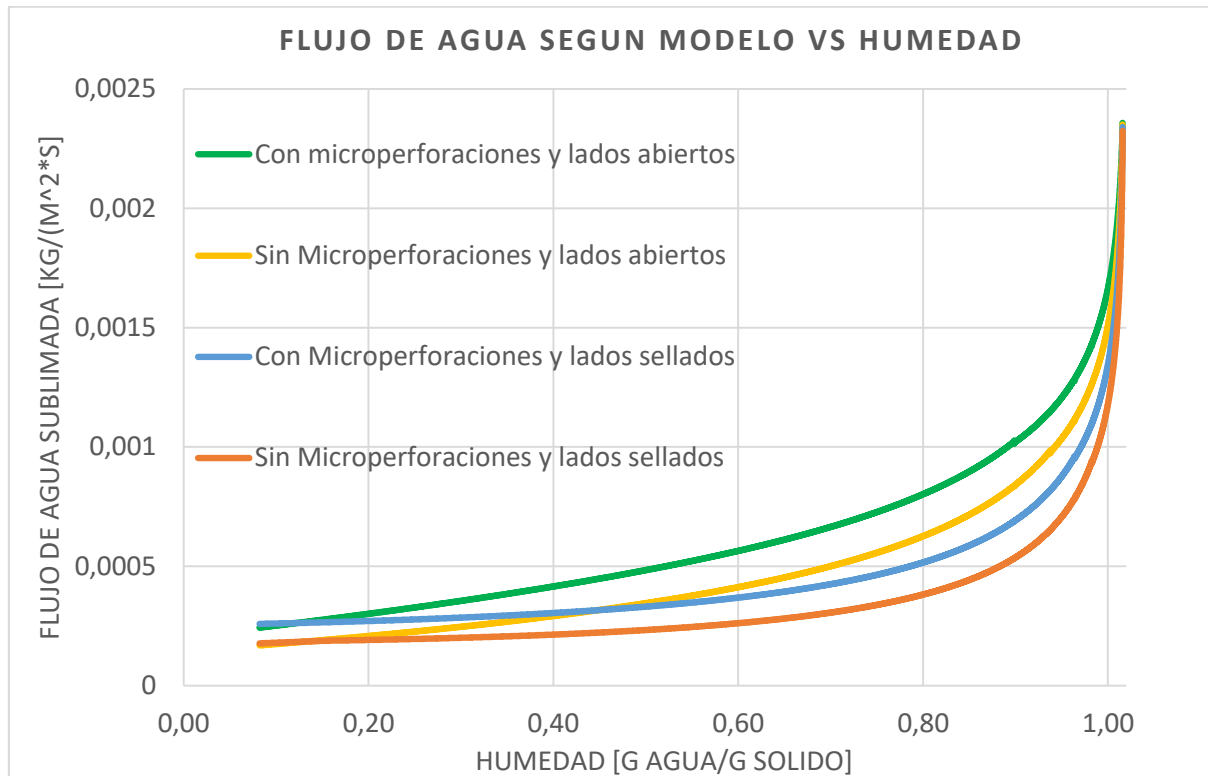


Figura 18: Flujo de agua sublimada según el modelo para cada caso vs humedad en base seca del producto.
(Elaboración Propia 2018)

5. Capítulo V: Conclusión y recomendaciones

El efecto de las microperforación sobre el tiempo de secado primario de liofilización es de una reducción considerable. Las pruebas demostraron que para un flujo unidimensional, las microperforaciones produjeron un efecto de reducción del secado primario de un 26%, que permite reducir en aproximadamente un cuarto el tiempo de esta etapa, significando solo un 0,4% de reducción de masa debido a la vaporización del material. El efecto de estas microperforaciones aumenta al incrementar su diámetro y su densidad (perforaciones por unidad de área).

Considerando la energía que se requiere en un proceso real para llevar un producto (pepino de mar) hasta un 7% de humedad en base humedad es de 72 MJ por kg de agua retirada (Duan, Zhang, Mujumdar, & Wan, 2010), y que el 96% de esa energía consiste en el calor entregado al materia, el vacío generado y el condensador (Ratti, 2001), suponiendo un flujo unidimensional se obtendría una disminución de 18MJ de energía por kg de agua retirado, que equivale a un 25% de la energía. De igual manera, considerando un uso continuo del equipo, la reducción de tiempo permitiría aumentar la producción en un 35%. Si bien los poros implican un gasto de 1.75J por cada uno, a la escala de la energía del proceso, esta no es significativa.

El modelo matemático propuesto, que considera las microperforaciones como una modificación de la porosidad, permite una buena aproximación de los efectos de las perforaciones sobre el tiempo de proceso para flujos unidimensionales y para el ajuste de flujos bidimensionales sin microperforaciones. Este modelo, si bien simplificado, ofrece aproximar de qué manera se afectaría teóricamente el tiempo de proceso al variar las condiciones de las perforaciones, necesitando solamente pruebas sin perforar para ser calibrado, lo que facilita poder considerar esta tecnología dentro de la producción como un medio viable de reducir los tiempos de proceso.

Es necesario a futuro la realización de nuevas pruebas para obtener una validación del modelo con alimentos como frutillas y arándanos, en la estimación de tiempo de proceso, así como analizar el funcionamiento de las aproximaciones realizadas por el modelo, especialmente en la consideración del área lateral como un área equivalente y la posibilidad de usarlo en la simplificación de otras geometrías. De igual manera se requiere la consideración de uso de medios no invasivos para la determinación del secado primario con exactitud, para obtener mejores valores iniciales sobre los que ajustar el modelo.

Bibliografía

- BUCK RESEARCH INSTRUMENTS, LLC. (2012). *MODEL CR-1A HYGROMETER WITH AUTOFILL OPERATING MANUAL*. Boulder, Colorado, USA: BUCK RESEARCH INSTRUMENTS, LLC.
- Babic, J., Cantalejo, M. J., & Arroqui, C. (2009). The effects of freeze-drying process parameters on Broiler chicken breast meat. *LWT - Food Science and Technology*, 42(8), 1325-1334.
- Barrett, A. H., Cardello, A. V., Prakash, A., Mair, L., Taub, I., & Leshner, L. (1997). Optimization of dehydrated egg quality by microwave assisted freeze-drying and hydrocolloid incorporation. *Journal of Food Processing and Preservation* 21, 225-244.
- Bilanski, W., & Ferraz, A. (1991, Diciembre 17-20). *Processing agricultural materials with aCO₂ laser: a liner model*. Intl. inter Meeting, Chicago, Illinois, Estados Unidos de America.
- Ceballos, A., Giraldo, G., & Orrego, E. (2012). Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. *Journal of Food Engineering* 111, 360-365.
- Cox, D. N., Anderson, A. S., McKellar, S., Reynolds, J., Lean, M. E., & Mela, D. J. (1996). Vegetables and fruit: barriers and opportunities for greater consumption. *Nutrition & Food Science*(96(5)), 44-47.
- Devahastin, S. (2007). Review of: "Industrial Drying of Foods" edited by Christopher G.J. Baker Blackie Academic & Professional, London, UK 1997, 309 pages. *Drying Technology* 16(3-5), 917-918.
- Duan, X., Zhang, M., Mujumdar, A. S., & Wan, S. (2010). Microwave freeze drying of sea cucumber (*Stichopus japonicus*). *Journal of Food Engineering* 96, 491-497.
- Etxeberria, E., Miller, W., & Achor, D. (2006). Anatomical and morphological characteristics of laser etching depressions for fruit labeling. *Horttechnology* 16, 527-532.
- Ferraz, A., Carlos, O., Mittal, S., Bilanski, K., & Abdullah, A. (2007). Mathematical modeling of laser based potato cutting and peeling. *BioSystems* 90, 602-613.
- Fujimaru, T., Ling, Q., & Morrissey, M. T. (2012). Effects of Carbon Dioxide (CO₂) Laser Perforation as Skin Pretreatment to Improve Sugar Infusion Process of Frozen Blueberries. *Journal of Food Science*, 77(2), E45-E51.
- Hammami, C., & René, F. (1997). Determination of Freeze-drying Process Variables for Strawberries. *Journal of Food Engineering* 32, 133-154.
- Hottot, A., Vessot, S., & Andrieu, J. (2004). A direct characterization method of the ice morphology. Relationship between mean crystals size and primary drying times of freeze-drying processes. *Drying Technology* 22 (8), 2009-2021.
- Hua, T.-C., Liu, B.-L., & Zhang, H. (2010). Heat-Mass Transfer Analyses and Modeling of the Drying Process. In T.-C. Hua, B.-L. Liu, & H. Zhang, *Freeze-drying of pharmaceutical and food products* (pp. 68-110). Boca Raton: CRC Press.

- Khairnar, S., Kini, R., Harwalkar, M., Salunkhe, K., & Chaudhal, S. (2013). A Review on Freeze Drying Process of Pharmaceuticals. *IJRPS* 4(1), 76-94.
- Khairnar, S., Kini, R., Harwalkar, M., Salunkhe, K., & Chaudhari, S. (2012). A Review on Freeze Drying Process of Pharmaceuticals. *International Journal of Research in Pharmacy and science*. *International Journal of Research in Pharmacy and science* (2013), 76-94.
- Kiani, H., & Sun, D. w. (2011). Water crystallization and importance to freezing of foods: A review. *Trends in food Science and Technology* 22, 407-426.
- Kong, W., Zhang, Q., Xu, W., & Chen, D. (2015). A Simple Expression for the Tortuosity of Gas. *School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University of Science and Technology*.
- Leather, S. (1995). Fruit and vegetables: consumption patterns and health consequences. *British Food Journal*, 97(7), 10-17.
- Martin Christ, G. G. (2018, Abril). *CHRIST*. Retrieved from Alpha 2-4 LSCplus:
<https://www.martinchrist.de/en/products/laboratory/product/p/pr/s/alpha-2-4-lscplus/>
- Masanet, E., Worrell, E., Graus, W., & Galitsky, C. (2008). *ENERGY STAR*. Retrieved from Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Fruit and Vegetable Processing Industry:
<https://www.energystar.gov/sites/default/files/buildings/tools/Food-Guide.pdf>
- Murphy, D. M., & Koop, T. (2005). Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc*, 1539-1565.
- Paredes, O., Cervantes, M., Vigna, M., & Hernández, T. (2010). Berries: Improving Human Health and Healthy Aging, and Promoting Quality Life - A Review. *Plant Foods for Human Nutrition* 65, 229-308.
- Ramos, B., Miller, F., Brandao, T., Texeira, P., & Silva, C. (2013). Fresh fruits and vegetables-An overview on applied methodologies to improve its quality and safety. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*(20), 1-15.
- Rassis, D., Nussinovitch, A., & Saguy, I. S. (1997). Tailor-made porous solid foods. *International Journal of Food Science & Technology*(32), 271–278.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. *Journal of Food Engineering* 49, 311-319.
- Rosenberg, U., & Bolgl, W. (1987). Microwave thawing, drying, and baking in the food industry. *Food Technology* 41, 85-91.
- Saclier, M., Peczalski, R., & Andrieu, J. (2010). Effect on ultrasonically induced nucleation on ice crystals size and shape during freezing in vials. *Chemical Engineering Science* 65, 3064-3071.

- Saclier, M., Peczalski, R., & Andrieu, J. (2010). Effect on ultrasonically induced nucleation on ice crystals size and shape during freezing in vials. *Chemical Engineering Science* 65, 3064-3071.
- Simpson, R., Moreno, J., Pizarroa, N., Pavez, C., Dorvil, F., Petzold, G., & Bugueño, G. (2013). Influence of ohmic heating/osmotic dehydration treatments on polyphenoloxidase inactivation, physical properties and microbial stability of apples (cv. Granny Smith). *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 20, 198-207.
- Sood, P., Ference, C., Narciso, J., & Etxeberria, E. (2009). Laser etching: a novel technology to label Florida grapefruits. *Horttechnology* 19, 504-510.
- Sunderland, J. (1982b). Microwave freeze drying. *Journal of Food Process Engineering* 4, 195-212.
- Sunjka, P., & Raghavan, G. (2004). Assessment of pretreatment methods and osmotic dehydration for cranberries. *Biosystems Engineering (Can Biosyst Eng)* 46, 3.35-3.40.
- SYNRAD. (2017). *Synrad, a Novanta company*. Retrieved from Synrad Web Site: <https://www.synrad.com/products/lasers/ti-series>
- Tanzi, E., Lupton, J., & Alster, T. (2003). Lasers in dermatology: four decades of progress. *J Am Acad Dermatol* 49, 1-31.
- Tjaden, B., Brett, D. J., & Shearing, P. R. (2018). Toruosity in elechthrochemical devices: a review of calculation approaches. *International Materials Reviews*, 63(2), 47-67.
- Velardi, S. A., & Barresi, A. A. (2008). Development of simplified models for the freeze drying process and investigation of the optimal operating conditions. *Chemical engineering resarch and design*, 86, 9-22.
- W. He, e. a. (2014). Gas Diffusion Mechanism and Models. In *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells* (pp. 9-13). SpringerBriefs in Energy.
- WCRF/AICR. (1997). *Food, nutrition and the prevention of cancer: a global perspective*. Washington: World Cancer Research Fund/American Institute for Cancer Research.
- Yongzhong, L., Yanfei, Z., & Xiao, F. (2008). Exergy analysis for freeze-drying process. *Applied Thermal Engineering* 28, 675-690.