

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENERÍA QUÍMICA, PETROQUÍMICA, AMBIENTAL Y ALIMENTOS



PROYECTO DE GRADO

**“DISEÑO Y ESCALAMIENTO DE UN EQUIPO DE SECADO POR
LIOFILIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ADITIVOS NUTRICIONALES A
PARTIR DE QUINUA PROCEDENTE DEL MUNICIPIO DE UMALA”**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

POSTULANTE: DANIELA ANDREA IRUSTA URÍA

TUTOR: ING. HERNÁN VICENTE AQUINO TARQUI

CO-TUTOR: M. Sc. LILY SALCEDO ORTÍZ

La Paz – Bolivia

2020



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad de cada día, a mi fe tan especial y real, a los amigos que estuvieron a mi lado en el momento exacto durante toda esta aventura universitaria, a mis tutores por tanto apoyo y a los docentes líderes en la construcción de nuestro futuro académico.

A los quiebres que me han enseñado tanto y a mi conciencia tan presente. Al entender que creer es poder y poder es surgir.

A asimilar el perdón que ayudará a comprender las consecuencias del destino. Todo converge en entender que dar lo mejor de mi es lo más justo para mis seres queridos.

A mi motivación, el eterno agradecimiento; cual abnegada mujer, decidió desde mi primer aliento tomarme siempre la mano para ayudarme a avanzar y, en este logro, ella no ha sido una variable, más bien, una constante a quien debo y quiero con todo mi ser entregarle uno de mis primeros y más importantes logros para que tenga presente de esta manera que todo lo que ha entregado y dejado por mí ha valido la pena. Esto es por ti y para ti, pilar de mi vida: mi Madre.

RESUMEN

La aplicación de una técnica muy poco conocida que consiste en deshidratar un producto previamente congelado, donde el agua se elimina (como vapor por sublimación) del material congelado en una cámara al vacío, permite ofrecer productos con características proteicas y fisicoquímicas sin modificaciones notables.

Este proyecto propone el diseño a escala bench del proceso de secado por liofilización aplicado al precipitado de la hidrólisis enzimática de quinua tipo Jacha. Caracterizando la materia prima y obteniendo valores de sus propiedades físicas, los mismos que fueron utilizados para el modelado matemático del proceso sustentado por balances de materia y energía a nivel microscópico proporcionando resultados significativos para el diseño del proceso. Complementando el estudio con diseño experimental el mismo que ayudó en la obtención de los parámetros recomendados de operación y finalmente la caracterización del producto mediante un análisis proximal.

Con los resultados de la simulación se propuso un diseño del equipo a escala bench aplicando criterios de similaridad geométrica, cinemática y dinámica, logrando presentar las dimensiones aproximadas de la cámara de secado para la parte geométrica y la determinación del flujo de succión de aire, la potencia y consumo de energía de la bomba para la parte dinámica. Finalmente se provee también, para el proceso a escala bench, el costo aproximado para la implementación del equipo necesario y los costos de operación básicos.

ABSTRACT

The application of a very little known technique, which consists of dehydrating a previously frozen product, where the water is eliminated (as vapor by sublimation) from the frozen material in a vacuum chamber, allows offering products with protein and physicochemical characteristics without notable modifications.

This project proposes the bench-scale design of the drying process by lyophilization applied to the precipitate mass of the enzymatic hydrolysis of Jacha quinoa type. Characterizing the raw material and obtaining the values its physical properties, the same ones that were used for the mathematical modeling of the process supported by material and energy balances at a microscopic level, providing significant results for the design of the process. Complementing the study with an experimental design that helped to obtain the recommended operating parameters and finally the characterization of the product through a proximal analysis.

With the results of the simulation, a bench scale equipment design was proposed applying criteria of geometric, kinematic and dynamic similarity, managing to present the approximate dimensions of the drying chamber for the geometric part and the determination of the air suction flow, the power and energy consumption of the pump for the dynamic part. Finally, it is also provided, for the bench scale process, the approximate cost for the implementation of the necessary equipment and the basic operating costs.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
Capítulo 1 Introducción	9
1.1 Importancia	9
1.2 Justificación	10
1.2.1 Económica.....	10
1.2.2 Social	10
1.2.3 Técnica.....	11
1.3 Objetivos	11
1.3.1 Objetivo General.....	11
1.3.2 Objetivos Específicos	11
1.4 Alcance del trabajo.....	12
Capítulo 2 Marco Teórico.....	13
2.1 La Quinoa	13
2.1.1 Antecedentes	13
2.1.2 Variedades	14
2.1.3 Propiedades generales.....	18
2.1.4 Distribución Geográfica	19
2.1.5 Condiciones meteorológicas.....	21
2.1.6 Usos de Quinoa.....	21
2.1.7 Hidrólisis enzimática	23
2.2 Proceso de Liofilización.....	26
2.2.1 Características.....	27
2.2.2 Fundamentos de la liofilización.....	27
2.2.3 Etapas de la Liofilización	28

2.3	Estudio fenomenológico del proceso de congelación	38
2.3.1	Consideraciones para el modelo matemático	39
2.3.2	Modelo matemático del proceso	40
2.4	Estudio fenomenológico del proceso de sublimación	43
2.4.1	Consideraciones para el modelo matemático	43
2.4.2	Modelo matemático del proceso	44
2.5	Elementos de inferencia estadística	59
2.5.1	Población o universo	59
2.5.2	Inferencia estadística	60
2.5.3	Distribución de probabilidad o distribución de una variable aleatoria X.....	60
2.6	Diseño Experimental	60
2.6.1	Definiciones básicas	61
2.6.2	Diseño factorial 2^k	62
2.6.3	Diseño completamente al azar y ANOVA	63
2.7	Modelaje y simulación de procesos.....	64
2.7.1	Simulink.....	64
2.7.2	ODE 45.....	64
2.7.3	Estimación de los parámetros en modelos no lineales.....	65
2.8	Criterios para escalamiento.....	66
2.8.1	Planta piloto.....	66
2.8.2	Principio de semejanza.....	67
Capítulo 3	Metodología Experimental	71
3.1	Esquema General	71
3.2	Caracterización de la Materia Prima.....	72
3.2.1	Densidad	72

3.2.2	Humedad Inicial.....	73
3.2.3	Cantidad de Sólidos Totales.....	74
3.2.4	Instrumentación.....	74
3.3	Procesos.....	75
3.3.1	Congelamiento.....	75
3.3.2	Sublimación.....	76
3.4	Caracterización del Producto Final.....	77
3.4.1	Contenido de Proteínas.....	77
3.4.2	Densidad, Contenido de Humedad y sólidos Totales Finales.....	77
3.4.3	Contenido de grasas (Según NB 103:1997).....	77
3.4.4	Determinación de Cenizas (Según NB 075:2000).....	79
3.5	Diseño Experimental.....	81
3.5.1	Pruebas Preliminares.....	81
3.5.2	Diseño Factorial.....	82
3.6	Simulación.....	82
Capítulo 4	Resultados y discusión.....	83
4.1	Caracterización de la Materia Prima.....	83
4.1.1	Densidad de la Muestra Inicial.....	83
4.1.2	Cantidad de Sólidos Totales y Humedad de la Muestra.....	83
4.1.3	Concentración de Sólidos en la Muestra.....	84
4.2	Resultados del Diseño Experimental.....	84
4.2.1	Pruebas Preliminares.....	84
4.2.2	Clasificación de Variables.....	85
4.2.3	Diseño Factorial 2^k	86

4.3	Resultados de la Simulación	91
4.3.1	Resultados del Proceso de Congelación	91
4.3.2	Resultados de la Simulación del Proceso de Sublimación	97
4.4	Producto Final.....	103
4.4.1	Contenido de Proteínas	103
4.4.2	Densidad del Producto Final.....	103
4.4.3	Contenido de Grasas.....	104
4.4.4	Contenido de Cenizas Totales.....	104
4.4.5	Determinación de Fibra Cruda	104
4.4.6	Humedad final	104
4.4.7	Cálculo de Carbohidratos	105
4.5	Resultados del Escalamiento	105
4.5.1	Capacidad del Secador a Escala Laboratorio	105
4.5.2	Características de la Bomba a Escala Laboratorio	106
4.5.3	Escalamiento Geométrico.....	106
4.5.4	Escalamiento Cinemático	109
4.5.5	Escalamiento Dinámico	110
4.6	Determinación de Costos	112
4.6.1	Costos de Equipo y Aceite.....	112
4.6.2	Costos de Funcionamiento	112
Capítulo 5	Conclusiones y Recomendaciones	114
5.1	Conclusiones	114
5.2	Recomendaciones	115
Bibliografía	117
ANEXOS	121

Capítulo 1 Introducción

1.1 Importancia

Con el pasar del tiempo, la necesidad de conservar los alimentos ha tomado lugar en la vida cotidiana de las personas independientemente de formar parte de países desarrollados o de menor desarrollo las industrias alimenticias han fomentado técnicas para ofrecer a la población alimentos que puedan ser almacenados de manera eficaz y de tiempo prolongado.

Dentro del mercado el aumento en la población procura no solo productos que puedan almacenarse por mucho tiempo, sino que estos tengan valor nutricional de modo que puedan formar parte de la dieta saludable necesaria entre todos nosotros, compitiendo así, con la comida comúnmente nombrada “chatarra” o “comida rápida”. La misma que es de fácil acceso y bajo costo, haciendo mención de los procesos industriales de producción se cuentan con técnicas para la conservación de alimentos como la conservería, los concentrados, los fermentados y los deshidratados como su nombre indica, enfocados en la eliminación del agua, evitando así el desarrollo de microorganismos (bacterias, levaduras y mohos), que dañen el producto en cuestión (Gaetano Paltrinieri, 1993).

En la práctica regular de deshidratación de alimentos es natural y muy común que esta acción se lleve a cabo en sistemas con temperaturas relativamente altas, las mismas que dañan el alimento provocando en muchos casos la desnaturalización de este, tomando en cuenta que se tratan alimentos de valor nutritivo considerable y en diferentes casos con propiedades organolépticas de importancia para la presentación de un producto final destinado al mercado y su competencia dentro de este. Por lo tanto, este proyecto está enfocado en la aplicabilidad de la técnica de liofilización al producto de la hidrólisis enzimática de quinua, grano altamente nutritivo, el mismo que mantendría sus propiedades principales y las que importa preservar en el producto final (Gaetano Paltrinieri, 1993).

1.2 Justificación

1.2.1 Económica

La Quinoa Jacha Grano con los estudios del proyecto en global “Investigación y diseño del proceso tecnológico para la producción piloto de aditivos nutricionales a partir de quinua”, pretende presentar una alternativa para exportarla ya no solo como materia prima, sino como un producto de valor agregado.

El presente proyecto de grado “Diseño y escalamiento de un equipo de secado por liofilización para la obtención de aditivos nutricionales a partir de quinua tipo Jacha Grano” pretende ofertar un aditivo nutricional con valor agregado de propiedades de mayor interés para el consumo en beneficio de la comunidad de Umala.

Por lo tanto, la comunidad será conocida no solo como productora de este tipo de grano sino también se pretende beneficiarla con la implementación de una planta piloto productora de alimentos modificados para mejorar su economía.

1.2.2 Social

El proyecto pretende promover una Planta procesadora de Aditivos Nutricionales en el Municipio de Umala, iniciando propuestas de desarrollo social, abriendo posibilidades de crear fuentes de trabajo para toda la cadena de producción, proporcionando no solo estabilidad social en el municipio, sino también ofreciendo un producto de alto valor nutritivo accesible para el enriquecimiento de los alimentos convencionales de consumo como lo son el yogur, algunas malteadas, desayunos escolares y, a su vez, complementar a los alimentos no solo para gente de la tercera edad, sino también incluir a personas con enfermedades celiaca.

1.2.3 Técnica

Tomando en cuenta la importancia que tienen los productos con bajo contenido de agua para su preservación es que se han desarrollado diferentes procesos de secado. Los mismos que aumentan la calidad y el tiempo de duración en ciertos productos dependiendo su composición, uso o consumo posterior. Debido al daño que algunos procesos pueden causar a las propiedades químicas y proteicas de ciertos productos es que se propone el estudio y diseño del proceso de secado por liofilización, ya que según investigaciones previas presenta menos daños en la estructura de su producto final como lo son células, enzimas, vacunas, virus, levaduras y en el caso de este proyecto se evitarían posibles reacciones no deseadas en presencia de agua de componentes tipo péptidos y carbohidratos obtenidos en el hidrolizado (Martínez Velásquez & Ortíz, 2009).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Diseñar un secador por liofilización a escala bench para la etapa de secado del precipitado de la hidrólisis enzimática de la quinua tipo Jacha proveniente de la región de Umala.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar la materia prima de entrada al proceso de secado por liofilización, la cual, proviene de la hidrólisis enzimática de la quinua variedad Jacha Grano.
- Diseñar el proceso de secado por liofilización en base a un liofilizador de laboratorio.
- Caracterizar el producto final obtenido después del secado por liofilización.
- Proponer el diseño y escalamiento del secador por liofilización.

1.4 Alcance del trabajo

Este proyecto abre las puertas para conocer un nuevo y poco estudiado proceso de secado dentro de nuestra universidad, dicho proceso está enfocado en el secado de alimentos con importantes características no solo nutricionales, sino también organolépticas. Sin embargo, se ocupará de complementar la información bajo el estudio de secado aplicado al sub producto de la hidrólisis enzimática de la harina de quinua del tipo jacha. A su vez se cuenta con información necesaria para desarrollar y estudiar los principales factores que afectan a este tipo de secado. Con todo lo anterior se pretende obtener el diseño del proceso y ofrecer una propuesta de su escalamiento.



Capítulo 2 Marco Teórico

2.1 La Quinua

2.1.1 Antecedentes

La quinua (*Chenopodium quinoa Willd.*) es un alimento ancestral de los andes sudamericanos, sin embargo, según investigaciones científicas el origen de la quinua se habría dado en inmediaciones del Lago Titicaca y desde allí dicho cultivo se habría expandido a las demás regiones de los países andinos. Según Jacobsen (2003) la quinua es uno de los cultivos más antiguos de la región Andina, con aproximadamente 7.000 años de cultivo, en cuya domesticación y conservación han participado grandes culturas como la Tihuanacota y la Incaica. (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013).

La quinua fue descrita por primera vez en sus aspectos botánicos por Willdenow en 1778, como una especie nativa de Sudamérica, cuyo centro de origen, según Buskasov, se encuentra en los Andes de Bolivia y Perú (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013). La importancia de la quinua fue investigada en Bolivia en la década de 1960; recibiendo diferentes contribuciones en el área genética, agronómica y nutricional de la quinua, incrementando el tamaño de sus cultivos, así como a la información positiva que se difundía de este, caracterizándose también por su adaptabilidad a condiciones adversas, pues por su rusticidad y su alta variabilidad genética es capaz de ser desarrollada en condiciones climáticas diversas, probada y cultivada así, con éxito en diferentes zonas agroecológicas y ligada a diversos sistemas productivos consiguiendo ser expandida a otros países de los cinco continentes, como en Norteamérica y Europa en primera instancia. (Agricultura, 2015)

2.1.2 Variedades

Según Lescano, en el caso de la quinua se identifican cuatro grandes grupos por las condiciones agroecológicas donde se desarrollan: valles interandinos, altiplano, salares y nivel del mar, los que presentan características botánicas, agronómicas y de adaptación diferentes. En el caso particular de Bolivia, al estudiar la variabilidad genética de la colección de germoplasma de quinua, ha determinado seis subcentros de diversidad, cuatro de ellos ubicados en el altiplano de La Paz, Oruro y Potosí y que albergan la mayor diversidad genética y dos en los valles interandinos de Cochabamba, Chuquisaca y Potosí (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013).

Sin embargo, según El Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), existen muchos términos para las diferentes variedades de la quinua, para un mejor manejo de la información, el IICA divide a estas variedades en dos diferentes grupos. Aquellas variedades que son producto de la selección por parte de agricultores han sido llamadas variedades nativas, algunos son presentados en la *Tabla 1*, llamadas también; variedades, razas, ecotipos o morfotipos, por otro lado, aquellas variedades que son obtenidas por procesos de mejoramiento genético han sido llamadas variedades mejoradas, también llamadas cultivares o variedades, referirse a la *Tabla 2* (Agricultura, 2015).

Tabla 1

Variedades Nativas de Quinua Real del Altiplano Sur

Cultivo	Características morfológicas		Características agronómicas			
	Color de planta	Color de grano	Altura [cm]	Ciclo [días]	Tolerancia	Susceptibilidad
Real Blanca	Amarillo Claro	Blanco	105	90	Heladas	
Toledo	Naranja Oscuro	Naranja	120	90	Ticonas	
Ultusaya	Rosado Claro	Blanco	73	50	Heladas	

Rosa Blanca	Rojo Oscuro	Blanco	134	00		Heladas
Q'illu	Amarillo Oscuro	Amarillo	95	85	Heladas	
Pandela	Rosado Claro	Rosado	90	70	Heladas	Liebre
Chullpi	Amarillo Claro	Chillpi	75	70	Polilla	
Manzana	Rojo Oscuro	Rojo	110	95	Desgrane	
Toledo Amarilla	Naranja	Amarillo	90	80	Heladas	Sequía
Real Elba	Amarillo Claro	Blanco	80	60	Heladas	Liebre
Rosada	Rosado	Rosado	80	85	Heladas	Sequía

Fuente: (Agricultura, 2015)

Tabla 2

Variedades de Quinoa de Bolivia Obtenidas Mediante Mejoramiento Genético

N°	Variedad	Año	Características morfológicas		Características agronómicas		
			Color de planta	Color de grano	Altura [cm]	Ciclo [días]	Tolerancia
1	Sajama	1967	Amarillo pálido	Blanco Calcáreo	110	160	Heladas (5°C) Mediana a sequia
2	Samar anti	1982	Amarillo pálido	Blanco Calcáreo	120	160	Heladas (5°C) Mediana a sequia
3	Huaranga	1982	Verde	Blanco	97	160	Susceptible a heladas y mildiu
4	Camiri	1986	Amarillo pálido	Blanco Calcáreo	120	180	Heladas (5°C) Mediana a sequia
5	Chuca paca	1986	Rojo	Blanco Calcáreo	130	180	Heladas (5°C) Mediana a sequia
6	Sayama	1992	Anaranjado	Amarillo	110	145	Heladas (5°C) Mediana a sequia
7	Batuque	1993	Amarillo pálido	Blanco Calcáreo	90	150	Heladas (5°C) Mediana a sequia
8	Rabuda	1994	Amarillo pálido	Blanco Calcáreo	120	175	Heladas (5°C) Mediana a sequia
9	Misquita	1994	Amarillo	Crema suave	110	145	Buena tolerancia a heladas y mildiu
10	Amolda	1994	Amarillo	Crema suave	113	151	Buena tolerancia a heladas y mildiu

Fuente: (Agricultura, 2015)

2.1.2.1 Variedad Quinua Jacha Grano.

Es un grano nuevo, genéticamente mejorado orientado a la variedad de ciclo precoz, de grano grande, blanco, amargo y de amplia adaptación, escasa en la región del altiplano norte y central. Por el hecho de que en estas regiones abundan granos pequeños y en su mayoría dulces, se convierte en una desventaja especialmente para parcelas pequeñas ya que son atacadas por pájaros de la zona, por lo tanto, esta variedad ha sido modificada según demandas específicas de los agricultores de la región, la misma que ha sido calificada como “buena” positiva ante las desventajas y resistente al mildiu. (Chuquimia, 2003)

2.1.2.1.1 Progenitores y sus características.

Accesión 1489 (*Progenitor materno*): Proveniente del Altiplano Sur, alta precocidad, panoja amarantiforme, grano grande, amargo y blanco.

Huaranga [3-49] (*Progenitor paterno*): Obtenida en Patacamaya, semitardía, panoja tipo glomerulado, grano dulce, blanco, medianamente resistente al mildiu (Chuquimia, 2003).

2.1.2.1.2 Procesos de obtención.

Hibridación seguida por selección por pedigrí en las generaciones iniciales y selección individual - masal en las generaciones avanzadas. Sus progenitores fueron cruzados en el año 1985, optando en las generaciones siguientes por el método combinado individual – masal. (Chuquimia, 2003)

2.1.2.1.3 Características morfológicas de la variedad.

Hábito de crecimiento: Sencillo

Tipo de raíz: Axonomorfa

Color de planta: Verde

Color del tallo: Verde claro con estrías verdes ligeramente oscuras

Forma tallo (secc. transv.): Redondo, parte basal y apical anguloso

Forma de hojas y tipo de panoja: Lobulado y Glomerulado

Superficie foliar de una hoja: 25 cm^2

Color de panoja juvenil: Verde oscuro

Color de panoja a madurez: Verde amarillenta

Flores: Hermafroditas, rara vez con flores pistiladas en los glomeros basales de la inflorescencia ver Figura 2-1 (Chuquimia, 2003).

2.1.2.1.4 Características del grano.

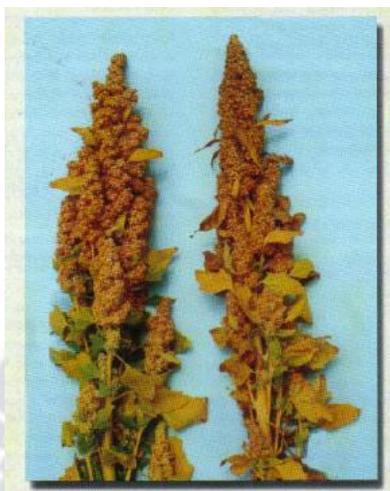
Las características del grano vienen resumidas a continuación en la Tabla 3:

Tabla 3
Características del Grano Tipo Jacha

Color de grano	Blanco
Color de pericarpio	Blanco
Color del epispermo	Blanco
Tamaño de grano	Grande
Diámetro de grano (promedio)	2,6 mm
Espesor de grano (promedio)	1,4 mm
Peso de 100 granos	0,62 gr
Presencia de saponina	Amargo
Grano de primera clase	85%

Fuente: (Chuquimia, 2003)

Figura 2-1
Variedad “Quinoa Jacha Grano”



Fuente: (Chuquimia, 2003)

2.1.3 Propiedades generales

La Quinoa, en su amplia variedad genética, se convierte en un grano estratégico para el desarrollo de variedades superiores donde se puede trabajar con su precocidad, su tamaño, su color, rendimiento de grano, entre otros. A su vez, su calidad nutritiva, es la característica más importante y la más atractiva al público en general, está representada por su composición de aminoácidos esenciales tanto en calidad como en cantidad, entre estas la presencia de la Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Fenilalamina, Treonina, Triftofano y Valina, constituyéndose en un alimento funcional e ideal para el organismo. Fuente natural de proteína vegetal, no tiene colesterol, no forma grasas en el organismo, no engorda y es de fácil digestibilidad, tiene un porcentaje de 0,08% de saponinas, además de ser un producto natural ecológico (Zamudio, 2016 - 2019). En las siguientes Tabla 4 y Tabla 5 se muestra la composición y minerales presentes en el grano de la quinoa comparándola con otros cereales de gran consumo en el mercado (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013).

Tabla 4

Composición de la Quinua

Comparación con otros cereales				
Valor Energético	Quinua	Trigo	Arroz	Maíz
Kcal/100g	350.00	309.00	353.00	338.00
Proteínas / 100g	13.81	11.50	7.40	9.20
Grasa / 100g	5.01	2.00	2.20	3.80
Carbohidratos / 100g	59.74	59.40	74.60	65.20
Agua / 100g	12.65	13.20	13.00	12.50

Fuente: (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013)

Tabla 5

Minerales de la Quinua

Valor Energético (mg/100g)	Quinua	Trigo	Arroz	Maíz
Calcio	66.60	43.70	23.00	15.00
Fósforo	408.30	406.00	325.00	256.20
Magnesio	204.20	147.00	157.20	120.00
Potasio	1040.00	502.00	150.00	330.00
Hierro	10.90	3.30	2.60	-----
Manganeso	2.47	3.40	1.10	0.48
Zinc	7.47	4.10	-----	2.50

Fuente: (Instituto Boliviano de Comercio Exterior, 2013)

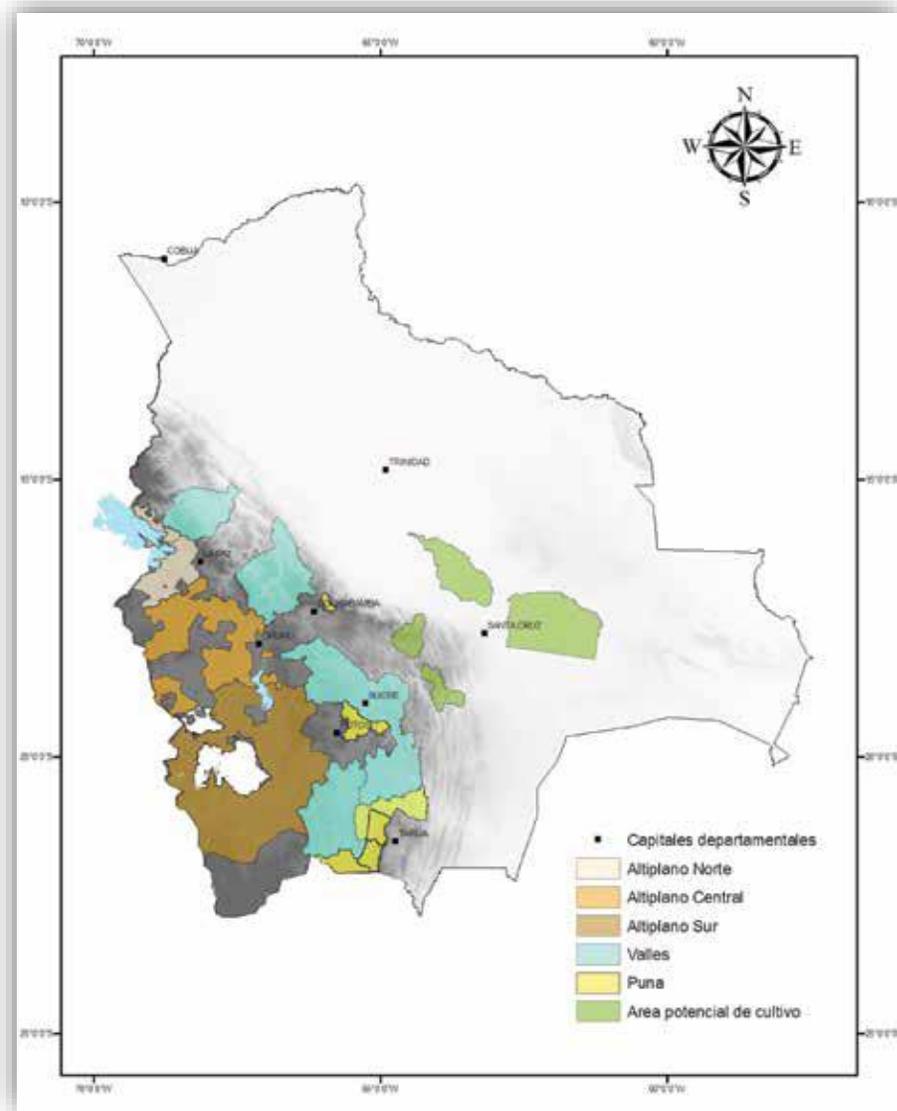
2.1.4 Distribución Geográfica

En la Figura 2-2 se puede ver la distribución de la quinua a nivel nacional. El Altiplano del sur es la principal zona de producción del país, esta área está enfocada a la producción de este grano de exportación, seguida por el altiplano central, área que se ha caracterizado

por su gran expansión en el cultivo de este cereal, dejando al altiplano norte con diversidad en cultivo (Agricultura, 2015).

Figura 2-2

Zonas de producción de Quinoa en Bolivia



Fuente: (Agricultura, 2015)

mejoradas, e incluso nuevos usos han surgido de aquello. A continuación, se hará mención de los usos más conocidos por la sociedad. (Zamudio, 2016 - 2019)

2.1.6.1.1 Ornamental.

Debido a la variedad de colores en las que se puede presentar la planta y sus formas de inflorescencia, se la utiliza como adornos no solo en parques y plazas, sino también dentro el hogar debido a la duración de la planta sin que sus granos se desprendan (Zamudio, 2016 - 2019).

2.1.6.1.2 Medicina humana.

La planta en general desde su semilla hasta la saponina, es utilizada para curar más de veintidós dolencias y afecciones humanas perfectamente conocidas por los nativos de las tierras altas y frías de los Andes de América. Algunas de las dolencias que pueden curarse son: abscesos del hígado, analgésico dental, desinflamante, cicatrizante, repelente de insectos, entre varios otros (Zamudio, 2016 - 2019).

2.1.6.1.3 Medicina animal.

Se usan las semillas para controlar el mal de altura en los pollos, pavos y patos, a su vez, con el ganado vacuno, disminuyendo el edema que se presenta en la generalidad de los casos (Zamudio, 2016 - 2019).

2.1.6.1.4 Control de plagas.

El contenido de saponinas infiere en la amargura de la planta, característica que tienen los granos de color oscuros en su mayoría, protegiéndose así de ataques de pájaros o insectos, sus raíces actúan como trampas de nematodos las mismas que afectan a los tubérculos como lo son la papa, oca y olluco (Zamudio, 2016 - 2019).

2.1.6.1.5 Industrial.

A nivel industrial se puede extraer alcohol, saponina, quinoína, ácido quinoico, cartón a partir de la celulosa, almidón de buena calidad, harina, aceite, entre otros (Zamudio, 2016 - 2019)

2.1.7 Hidrólisis enzimática

Los primeros procesos de hidrólisis se realizaban de manera química y la extracción con solventes orgánicos, estas hidrólisis que no tuvieron resultados positivos en función a la calidad nutricional. Por lo tanto, la aplicación de enzimas presentada en posteriores estudios había mostrado mejores resultados en la obtención de hidrolizados proteicos. (Anrea J. Baez Suarez, 2016). Se sabe que, la hidrólisis enzimática viene dada en presencia de enzimas llamadas hidrolasas, estas enzimas, ejercen un efecto catalítico hidrolizante, lo que quiere decir es que se produce la ruptura de enlace por agua llevándose a cabo, de manera general, así, la hidrólisis enzimática, proceso que para un buen rendimiento dependiendo de lo que se desee obtener deberá ser tratado en condiciones específicas. (L. Oliver Smith, 1970 - 1972)

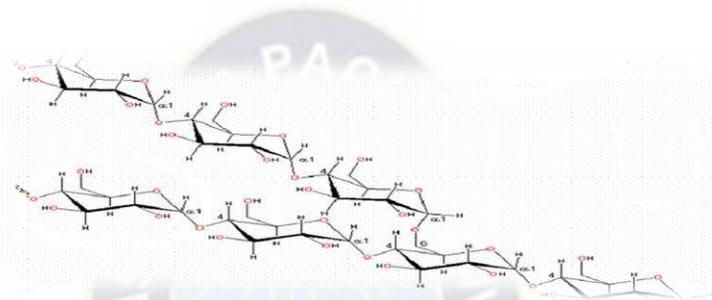
2.1.7.1 Hidrólisis enzimática del almidón.

El almidón es el carbohidrato de reserva más abundante en los tejidos vegetales. Se encuentran en grandes cantidades de tubérculos y semillas de cereales y leguminosas. Este polisacárido contiene alrededor de un 20% de una fracción insoluble en agua llamada amilosa y un 80% de una fracción soluble denominada amilopectina, composición que variará según el tipo de semilla, cereal o leguminosa de la que se hable (L. Oliver Smith, 1970 - 1972). Los polisacáridos del almidón están densamente empaquetados por medio de enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares formados como se había mencionado antes, por amilosa formada por cadenas lineales de glucosa con enlaces $\alpha(1 - 4)$, aproximadamente 600

unidades de glucosa, y la amilopectina con cadenas lineales de $\alpha(1 - 4)$ de 10 a 60 unidades de glucosa, y ramificadas en $\alpha(1 - 6)$ con 15 a 45 unidades de glucosa, ver Figura 2-4. El resultado final de la acción secuencial de las enzimas es la degradación del almidón obteniendo glucosa. (A. Peña, 2009)

Figura 2-4

Estructura del Almidón



Fuente: (A. Peña, 2009)

2.1.7.1.1 Enzimas de conversión de almidón.

Según el producto que se desee obtener las enzimas convertoras de almidón estarían separadas o clasificadas en cinco diferentes grupos. Las endoamilasas capaces de hidrolizar enlaces α , 1-4 en la parte interior de la cadena ya sea de la amilasa o de la amilopectina, siendo de este grupo la más conocida o representativa la alfa-amilasa, sus productos finales son oligosacáridos de longitud variable, y dextrinas con límite- α que constituyen oligosacáridos ramificados. Están también las exoamilasas, que actúan en los residuos externos de la glucosa de la amilosa o amilopectina, por lo tanto, su producto es glucosa o maltosa. Las amilolíticas son enzimas que unen los residuos glucósidos del sustrato. Las desramificadoras hidrolizan exclusivamente enlaces α , 1-6 y como productos se tiene maltosa y maltotriosa. y por último las transferasas hidrolizan enlaces α , 1-4 transfiriendo al aceptor con la formación de un nuevo enlace glucósido (A. Peña, 2009).

2.1.7.2 Hidrólisis enzimática de proteínas.

Los hidrolizados de proteínas son utilizados con mucha frecuencia en el rubro alimenticio, esto gracias a sus propiedades nutricionales o funcionales como solubilidad, poder emulsificante y capacidad espumante. El hidrolizado de proteínas mediante el uso de enzimas en cuanto a su producto final presenta ventajas considerables como no lo hacen cuando la hidrólisis es realizada como lo era tradicionalmente en medios químicos, ácidos o alcalinos. Las condiciones de trabajo de enzimas se dan en rangos de temperatura moderada y pH comprendido entre 4 y 8, no se añaden ninguna sustancia extraña, por tanto, la desnaturalización de la enzima es térmica sin elevación en la presencia de sales como lo sería en un medio ácido básico, y el valor nutritivo que es uno de los factores más importantes se mantiene elevado sin ningún tipo de degradación. (Guadix, 2000)

2.1.7.2.1 Etapas de la hidrólisis enzimática.

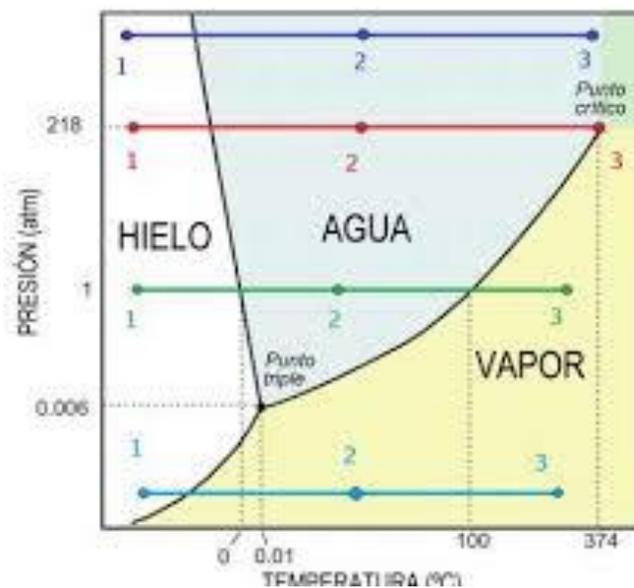
El producto o el uso final del producto es la característica principal de para elegir la fuente proteica de la que se partirá, ya sean propiedades gelificantes, se puede usar colágeno o gelatina, y si se desea obtener una fuente de nitrógeno pues se recurrirá a proteínas de pescado, soja y lácteas también entre otros. La hidrólisis enzimática de proteínas es un proceso que ocurre a través de un conjunto de etapas algo complejas, por lo cual ha sido propuesta una alternativa más sencilla para facilitar su estudio (Ricardo Benitez, 2008). Primero se formaría un complejo enzima-sustrato la cual sería la proteína, la ruptura del enlace amídico que le sigue liberaría un péptido y finalmente, pasando por un ataque nucleofílico tendríamos al péptido restante o uno más pequeño el cual tendría por nombre, aminoácido. Las especies intermedias se diferencian entre sí por su solubilidad, los cuales corresponden con los tamaños de molécula y su relación nitrógeno amino / nitrógeno total. (Guadix, 2000)

2.2 Proceso de Liofilización

La liofilización fue desarrollada como proceso industrial en los años de 1950, (Ortiz Dairo, 2009). Consiste en deshidratar un producto previamente congelado exponiéndolo a aire muy frío, donde el agua se elimina como vapor por sublimación del material congelado en una cámara al vacío (Geankoplis, 1998). El cambio de estado de líquido a gas, se realiza primero por el paso de fase líquida a sólida y directamente de sólido a gas (sublimación), evitando así que los componentes del producto queden rodeados de soluciones hipertónicas durante la extracción del agua fuera de él, para que este fenómeno suceda la presión máxima a la cual puede estar la muestra es la del punto triple visto en el diagrama de fases del agua Figura 2-5, es decir a 0,006 atmósferas y a una temperatura máxima de 0,01°C (Martínez, 2012).

Figura 2-5

Diagrama de Fases



Fuente: (Velasquez, s.f.)

2.2.1 Características

De las diversas formas de secado, la liofilización ha sido un proceso desarrollado y recomendado para aquellos productos que no pueden ser sometidos a altas temperaturas, con el fin de reducir las pérdidas de los compuestos responsables del sabor y el aroma en los alimentos, ofrece las máximas garantías de calidad en lo que se refiere a la conservación de las cualidades organolépticas y nutritivas si es aplicado a alimentos, fármacos o productos medicinales (Javier Parra, 2007).

Al realizarse esta operación a temperaturas bajas las reacciones tanto químicas como enzimáticas se inhiben evitando el daño al producto además que las proteínas no se desnaturalizan, inalterando sus propiedades físicas, químicas y biológicas. (García, 2002)

Al sublimarse el hielo deja una estructura porosa permitiendo una fácil rehidratación del producto original. Los productos resultantes de este proceso son livianos facilitando su transporte y pueden almacenarse por mucho tiempo. (García, 2002)

2.2.2 Fundamentos de la liofilización

Al someter hielo a una presión inferior a la presión máxima del vapor de agua, el hielo entonces sublima transformándose directamente en vapor extrayendo toda el agua que este contiene y no así la sustancia que aquella contenía puesto que estas al no ser líquidas no se evaporan, por lo tanto, el producto obtenido exento de agua es un polvo fino en el que están concentradas todas las sustancias que lo integran y que puede conservarse a temperaturas normales o incluso a temperaturas bajas con la única precaución de evitar su contacto con la humedad (García, 2002).

Enfriando y congelando el sistema a liofilizar, manteniendo un alto vacío y una velocidad adecuada en el suministro de calor, se puede tener las condiciones necesarias para que el agua exista solo en las fases hielo – vapor. Este gradiente de presión de vapor origina

el flujo constante de las moléculas de agua desde la masa hacia el ambiente, dicho gradiente se puede establecer en la práctica operando con presiones del orden 0,1mmHg (García, 2002).

Simultáneamente, con la creación de este gradiente de presión, es necesario suplir el calor latente de sublimación del hielo a la temperatura a la que se efectúa el cambio de estado, de modo de mantener una cierta velocidad de sublimación, dicho calor, sin embargo, no debe llegar a fundir el hielo, lo cual, destruiría la masa porosa, por otra parte, la fusión del hielo ocasionaría la modificación de la forma y volumen del producto procesado. Como norma general se trata que la temperatura a la que se mantiene el producto congelado sea lo más alto posible, el límite más bajo de temperatura de congelación es aquel en el que la presión de vapor de hielo sea igual a la presión de vapor del sistema. En la práctica esta temperatura debe ser algo mayor, para establecer el gradiente de presión. La mantención de la velocidad de hidratación así mismo las condiciones en las que se desenvuelve la sublimación dependen en alto grado del suministro de calor a la masa congelada. Una vez sublimada el agua del sistema congelado, queda todavía agua adsorbida en las estructuras internas del producto. La eliminación de esta humedad residual es parte importante del proceso, constituyendo la fase llamada desorción. (García, 2002)

2.2.3 Etapas de la Liofilización

En términos generales, el proceso de secado por liofilización consta de dos etapas o procesos principales: Una de ellas la congelación y la otra el secado. El comportamiento global del proceso se muestra en la Figura 2-6. El proceso al inicio es veloz debido a que no existen resistencias al flujo ya sea de masa o energía, sin embargo, al transcurrir el tiempo el mismo se hace más lento debido a que el material congelado se encuentra ahora cubierto por la materia que ha quedado seca y porosa, es decir que ha aumentado espesor de capa seca conforme el proceso de eliminación de agua se lleva a cabo (García, 2002).

Figura 2-6**Etapas de la Liofilización**

Fuente: (García, 2002)

Para explicar la secuencia por el cual este proceso se lleva a cabo en su forma global, se hará un reconocimiento más específico de las etapas que conlleva este (García, 2002):

- Pretratamiento del producto
- Congelación
- Vacío
- Sublimación
- Desorción
- Ruptura del vacío

2.2.3.1 Pretratamiento del producto.

Este tratamiento se enfoca en el manejo previo de la materia prima, buscando de acuerdo a las características del mismo aumentar la eficiencia del proceso, ya sea en la reducción de su tamaño como ser dividiendo su volumen, triturado, raspado o cortado, de ser

sólido con el fin de aumentar la superficie de contacto y por ende de transferencia, o una pre concentración si es líquido, dentro de este pre proceso el más compatible con la liofilización es la crio concentración, no obstante se puede aplicar la eliminación del agua de forma sólida como hielo e incluso aplicar la ósmosis inversa (García, 2002).

2.2.3.2 Proceso de congelación.

La congelación es aquella operación unitaria en la que la temperatura del alimento se reduce por debajo de su punto de congelación, con lo que una proporción elevada del agua que contiene cambia de estado formando cristales de hielo. La inmovilización del agua en forma de hielo y el aumento de la concentración de los solutos en el agua no congelada reduce la actividad de agua del alimento (Fellows, 2007). Se requiere evitar una fusión y una inadecuada congelación para evitar sustancias porosas y gomosas que podrían aparecer en el producto final. El punto de congelación debe encontrarse ligeramente por debajo de la temperatura eutéctica del producto, para que este se halle completamente solidificado. Las temperaturas finales de congelación son muy variadas. Estas temperaturas dependen del producto a congelar, normalmente oscilan entre -20°C y -70°C . Este proceso previo se considera de gran importancia para la liofilización (García, 2002).

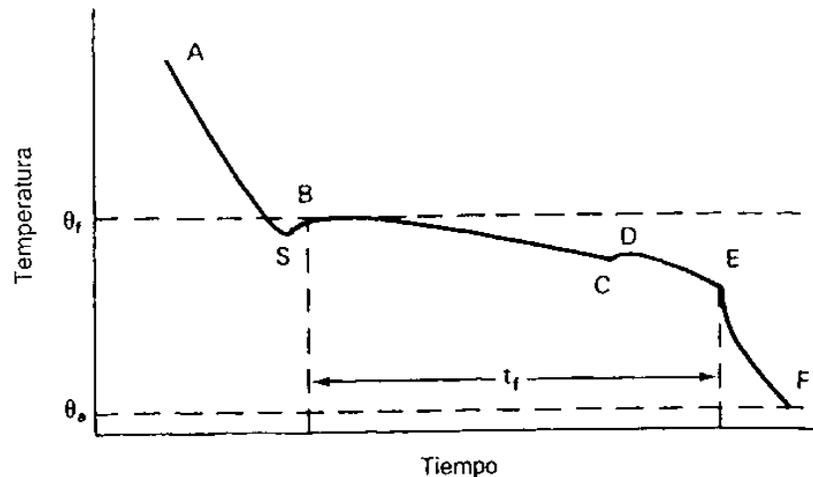
2.2.3.2.1 Descripción cualitativa de la congelación de alimentos.

En este proceso se verifica primero la eliminación del calor sensible por enfriamiento, luego eliminando el calor latente durante la congelación, la misma que es la proporción energética más considerable. Las curvas que ofrece la bibliografía con respecto al comportamiento de la congelación de alimentos, nos aseguran que no hay un punto de congelación definido con un solo calor latente de congelación (Orrego Alzate, 2008). Si a lo largo del proceso de congelación se registra la temperatura del alimento en su centro térmico el mismo que es el punto que tarda más en congelar se obtiene una gráfica que posee una forma característica como se ve en la Figura 2-7 (Fellows, 2007).

Dicha curva posee seis zonas distintas:

Figura 2-7

Evolución del tiempo vs temperatura durante la congelación



Fuente: (Fellows, 2007)

Zona AS El alimento se enfría por debajo de su punto de congelación θ_f siempre inferior a 0°C (temperatura de congelación del agua). En el punto S, en el que el agua se halla a una temperatura inferior al punto de congelación, ésta se encuentra todavía en estado líquido. A este fenómeno se lo conoce como *sobre enfriamiento*. El sobre enfriamiento puede producirse hasta 10°C por debajo del punto de congelación.

Zona SB La temperatura aumenta rápidamente hasta alcanzar la temperatura de congelación a una velocidad superior a la que éste se extrae del alimento.

Zona BC El calor se elimina a la misma velocidad que en las fases anteriores. Se elimina el calor latente y se forma el hielo, pero la temperatura permanece casi constante. El incremento de la concentración de solutos en la fracción de agua no congelada provoca un descenso en el punto de congelación y la temperatura desciende ligeramente. Es en esta fase en la que se forma la mayor parte de hielo.

Zona CD Uno de los solutos alcanza la sobre saturación y cristaliza. La liberación del calor latente de cristalización provoca un aumento de la temperatura hasta la temperatura eutéctica del soluto.

Zona DE La cristalización de agua y solutos continúa. El tiempo total t_{fr} (*meseta de congelación*) se halla determinado por la velocidad a la que le calor se extrae.

Zona EF La temperatura de la mezcla de agua y hielo desciende hasta alcanzar la del congelador. La proporción de agua no congelada, a las temperaturas de congelación utilizadas comercialmente, dependen de la composición del alimento y de la temperatura de almacenamiento (por ejemplo, para una temperatura de almacenamiento de -20°C el porcentaje de hielo en la carne de cordero es de 88%, en el pescado es del 91% y en la albúmina de huevo del 93%) (Fellows, 2007).

2.2.3.2.2 *Cristalización y velocidad de congelación.*

Conforme los cristales de hielo van sublimando se van formando capilares en forma de largos poros en la masa congelada. A través de estos poros el agua cristalizada de las capas más profundas de la muestra va escapando hacia afuera por sublimación (García, 2002).

Hay varias definiciones de la velocidad de enfriamiento o rapidez de la congelación. Se la puede expresar como los grados del espécimen en el medio de enfriamiento, otra forma para explicar la velocidad de enfriamiento, es la distancia mínima entre su superficie y el centro térmico y el tiempo que transcurre entre el momento en que la superficie llegue a 0°C y el centro térmico alcance una temperatura inferior a 5°C a la inicial de formación de hielo en el centro térmico (Orrego Alzate, 2008).

La congelación lenta produce cristales grandes, y la congelación rápida produce cristales pequeños. Una velocidad de congelación se elige, a menudo, para proteger células

de posible daño mecánico, previniendo el crecimiento de cristales. En varios casos deben encontrarse velocidades óptimas de congelación, tomando lineamientos de las referencias de la literatura, evitando ya sean velocidades altas o bajas dependiendo lo que se desee proteger. Por otra parte, el tamaño de cristales no depende únicamente de las velocidades de congelamiento sino también intervienen, la composición del producto y la viscosidad de la solución acuosa (García, 2002).

2.2.3.3 Vacío.

La sublimación del hielo sólo puede realizarse cuando la presión de vapor del aire dentro de la cámara de liofilizado es inferior a la presión del vapor del agua encima del producto. A medida que la presión disminuye en la cámara la sublimación se acentúa, pero se ha comprobado experimentalmente que esta aceleración no es indefinida y que la velocidad máxima se alcanza cuando el vacío de la cámara llega al 50% de la presión de vapor encima del producto, pruebas realizadas por el *Instituto Internacional de Froid en 1973*. Sin embargo, no es necesario tener un vacío muy avanzado durante el periodo de sublimación, porque por debajo del límite que se ha definido, de una parte del vacío o aporta ninguna mejoría en la rapidez de evaporación del producto y de otra parte, el vacío demasiado profundo se vuelve un obstáculo importante en la transferencia indispensable de calor de la placa calentadora hacia el producto (García, 2002).

2.2.3.4 Sublimación.

Durante el proceso de liofilización se pueden distinguir dos etapas de secado: el primario conocido también como sublimación y el secundario llamado también desorción, el mismo está esquematizado en la Figura 2-6, esta migración de vapores a través de la capa seca de la muestra bajo la acción de una diferencia de presión, esta transferencia es alta cuando la diferencia de presión es grande (Martinez Velásquez & Ortíz, 2009).

Las tres fases presentadas en la Figura 2-8 se distinguen de la siguiente manera:

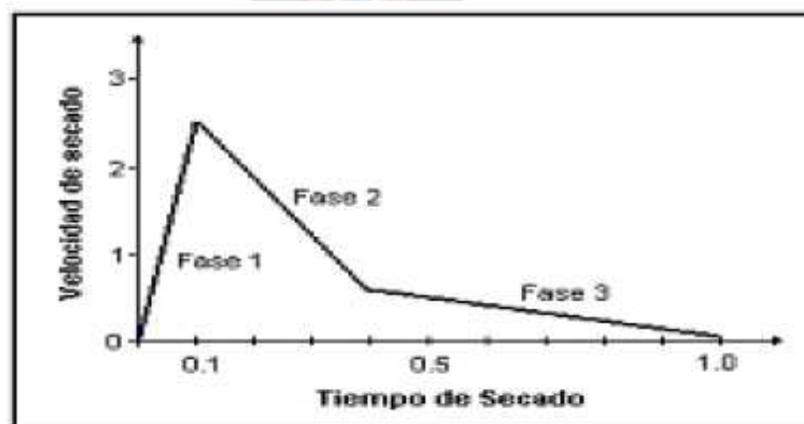
Fase 1: Llamada etapa conductiva. Inicialmente por el calentamiento de la muestra, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. El tiempo para agotar esta fase es relativamente corto; en ella se lleva a cabo la mayor parte de remoción de agua del producto (entre un 75 – 90 %), siendo el mecanismo preponderante la transferencia de calor por conducción.

Fase 2: Primera etapa difusiva. Muestra un descenso importante de la velocidad de sublimación debido a la formación de una capa porosa de material seco que opone resistencia creciente al flujo de calor y al vapor a medida que procede el secado.

Fase 3: Segunda etapa difusiva. La velocidad de sublimación continúa decreciendo de forma que se aproxima a cero. Esto debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación. Puesto que la difusividad de los aromas disminuye sensiblemente cuando la humedad es pequeña, por lo tanto, es posible en esta etapa incrementar la temperatura de calefacción y del producto hasta valores del orden de 50°C, dependiendo del material que se trate (Martinez Velásquez & Ortíz, 2009).

Figura 2-8

Curva de velocidad de sublimación



Fuente: (Ortiz Dairo, 2009)

2.2.3.4.1 *Proceso de sublimación.*

Durante el secado primario, el solvente (vapor) es extraído directamente del material (ya congelado). El secado empieza siempre por la parte superior del material congelado, en los lugares en donde sublima el hielo se forman pequeños orificios que no se perciben fácilmente a primera vista. A través de los cuales, el agua en forma de vapor, escapa de las capas cada vez más bajas o profundas de la masa congelada. El grosor o espesor de la capa seca aumenta gradualmente durante el proceso de secado y el vapor de agua experimenta un aumento de resistencia a escapar en la capa seca. De este modo, la velocidad de sublimación va disminuyendo durante el proceso por los diferentes tipos de resistencias como lo son las de la capa de producto seco y la de la cámara de liofilización (debido a su diseño geométrico específico) (García, 2002).

2.2.3.4.2 *Efectos sobre la velocidad de sublimación.*

La velocidad de sublimación se encuentra influenciada por diferentes factores que se describirán a continuación (García, 2002):

- *Influencia de la presión de la cámara de secado:* Al aumentar la presión disminuye el gradiente de presión entre el frente de sublimación y la superficie del producto; por otra parte, se aumenta la temperatura de sublimación, lo que provoca la disminución del gradiente de temperatura. Por otra parte, el vacío muy intenso provoca desairado del producto de tal manera que cesan los movimientos de convección, lo que provoca disminución de la velocidad de sublimación.
- *Influencia del espesor de la capa del producto:* La duración de la sublimación es aproximadamente proporcional al cuadrado del espesor del producto, de donde se comprende el interés por trabajar con capas delgadas o con trozos de pequeño tamaño.

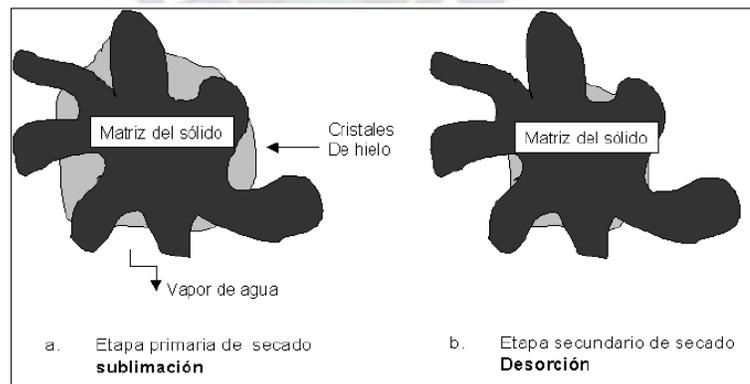
- *Influencia de la porosidad del producto:* Entendiendo la porosidad como la talla de los poros y no como la proporción de volumen de la fase no sólida del producto. La permeabilidad a la difusión de vapor aumenta con la porosidad, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de sublimación (si el transporte de masa es limitante) (García, 2002).

2.2.3.5 Desorción.

Esta etapa conocida también como secado secundario, comienza una vez desaparecido el hielo y corresponde a la eliminación del agua absorbida (desorción), en este punto la humedad proviene del agua parcialmente ligada en el material que se está secando, tal como se ve en la Figura 2-9, en este momento la velocidad de calentamiento debe disminuir como ya se había mencionado al explicar la Figura 2-8 (García, 2002).

Figura 2-9

Eliminación del agua en el secado



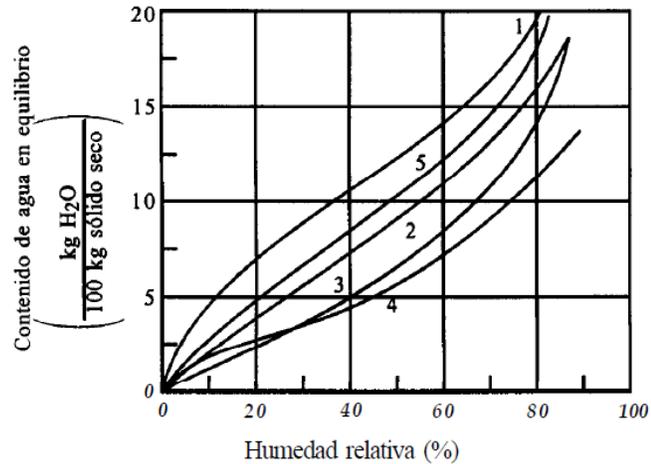
Fuente: (García, 2002)

2.2.3.5.1 *Humedad de equilibrio.*

El secado secundario es muy importante en el proceso de liofilización, sin embargo, no es siempre adecuado, puesto que se disminuye el contenido de humedad al máximo. Varias sustancias son estables cuando no están totalmente secas (García, 2002)

El mecanismo particular que controla el secado de determinado producto depende tanto de su estructura como de parámetros de secado tales como contenido de humedad, dimensiones del producto, temperatura del medio de secado, tasas de transferencia de calor y contenido de humedad en equilibrio, esta última la define las características de sorción de humedad del material, tanto como las propiedades termo físicas se puede obtener a partir de experimentos de laboratorio o por modelos predictivos (Alzate, 2003).

El contenido de humedad de equilibrio varía notablemente con el tipo de material para cualquier porcentaje de humedad relativa. En la Figura 2-10 se ven graficados los contenidos de humedad de equilibrio de algunos materiales alimenticios típicos en función del porcentaje de humedad relativa. Los datos de esta figura indican que con valores altos de porcentaje de humedad relativa de aproximadamente 60 a 80%, el contenido de humedad de equilibrio aumenta con gran rapidez al elevarse la humedad relativa. En general, cuando las humedades relativas son bajas, el contenido de humedad de equilibrio es mayor para materiales alimenticios con alto porcentaje de proteínas, almidones, u otros polímeros de alto peso molecular, y más bajo para los materiales alimenticios con gran cantidad de sólidos solubles. Las sales cristalinas y los azúcares, así como las grasas, generalmente adsorben cantidades pequeñas de agua (Geankoplis, 1998).

Figura 2-10**Contenido de humedad de equilibrio de algunos materiales alimenticios**

Fuente: (Geankoplis, 1998)

2.2.3.6 Ruptura del vacío.

La fase final de la operación de liofilización corresponde a la ruptura del vacío dentro de la cámara, esta maniobra debe efectuarse con las precauciones consiguientes para evitar la deliquesencia, oxidación por el aire o contaminación bacteriana. Si son productos higroscópicos, de fácil oxidación, o fabricados en condiciones estériles, como podría ser el caso de productos farmacéuticos inyectables.

Con el fin de recuperar la presión atmosférica en la cámara de secado se abre una válvula que permite reducir progresivamente el vacío; además se toma la precaución de alcanzar una presión final ligeramente superior a la atmósfera, de modo que la descarga se haga hacia el exterior y no a la inversa (García, 2002).

2.3 Estudio fenomenológico del proceso de congelación

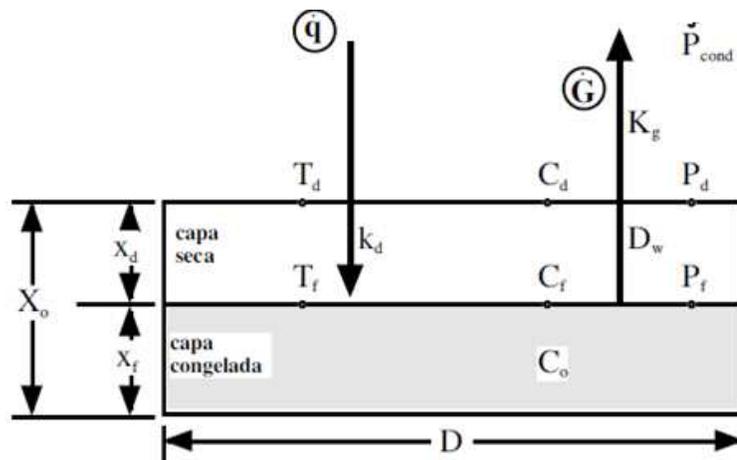
La transferencia de energía en este proceso ocurre por conductividad, provocando el cambio de estado de líquido a hielo en la frontera, por lo cual se realizará los respectivos

balances en la región con el medio refrigerante, región en la cual la transferencia de energía viene dada por el tipo convectivo (Javier Parra, 2007).

2.3.1 Consideraciones para el modelo matemático

Figura 2-11

Esquema del proceso



Fuente: (Javier Parra, 2007)

- En la Figura 2-11 donde se representa el esquema del proceso, el flujo de calor \dot{q} es unidimensional, perpendicular a la superficie de transferencia de energía.
- La congelación ocurre en una interfase paralela a la superficie a una distancia x_f respecto al fondo del recipiente, el cual se considera aislado a la transferencia de calor.
- La capa congelada es homogénea con conductividad térmica, densidad y calor específico.
- Solo se realizará un balance de energía entre la capa congelada y el medio refrigerante, debido a que no se tienen métodos definidos para la medición de la variable x_d con lo cual solo se quiere obtener el comportamiento de la temperatura en dicha región.

2.3.2 Modelo matemático del proceso

Análisis para los balances en estado estacionario. Basado en la ley de enfriamiento de Newton. Se tiene lo siguiente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de acumulación} \\ \text{de energía en la capa} \\ \text{congelada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de transferencia} \\ \text{de energía del medio} \\ \text{refrigerante} \end{array} \right\}$$

El balance de calor con respecto a la capa sólida del sistema en estudio para un intervalo de tiempo pequeño dt , será igual a la variación de energía interna del mismo.

2.3.2.1 Balances de energía.

$$\frac{dU}{dt} = hS(T - T_{\infty}) \quad \text{ecuación 2.1}$$

Utilizando la definición de la variación interna de energía se tiene:

$$\frac{d(mCT)}{dt} = hS(T - T_{\infty})$$

De la misma manera la masa mediante la definición de la densidad:

$$\rho VC \frac{dT}{dt} = hS(T - T_{\infty})$$

Ordenando la ecuación:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{hS}{\rho VC} (T - T_{\infty}) \quad \text{ecuación 2.2}$$

Si la temperatura T del cuerpo es mayor que la temperatura del medio ambiente T_{∞} entonces el cuerpo pierde una cantidad de calor, por lo tanto, en la ecuación (2.2) el signo negativo significa la pérdida de calor de la materia representada en la variación de la temperatura en función del tiempo.

2.3.2.2 Adimensionalización de las variables

Para adimensionalizar la variable *tiempo* se debe relacionar parámetros de transporte de energía además de parámetros ya medidos para poder simplificar la unidad de tiempo. Una vez despejada, reemplazarla en la ecuación (2.2), de este modo, agrupar términos e identificar números adimensionales. Dicha relación se la puede escribir de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{X_o k_d}{\rho V C} * t \quad \text{ecuación 2.3}$$

Donde:

$$k_d \left[\frac{J}{s * m * ^\circ K} \right] = \text{Conductividad térmica en la capa congelada}$$

$$\theta = \text{Variable adimensional de tiempo}$$

Despejando y diferenciado “t” de la ecuación (2.3):

$$dt = \frac{\rho V C}{X_o k_d} * \partial \theta \quad \text{ecuación 2.4}$$

Para adimensionalizar la temperatura se propone:

$$\tau = \frac{T}{T_{max}}$$

$$\tau = \text{Variable adimensional de tiempo}$$

Despejar y diferenciar la variable T, que en este caso es analizado dentro del proceso de congelación:

$$dT = T_{max} * \partial \tau \quad \text{ecuación 2.5}$$

Reemplazando y ordenando las ecuaciones (2.4) y (2.5) en la ecuación (2.2):

$$\frac{d\tau}{d\theta} = -\frac{hS}{X_o k_d T_{max}} (T - T_\infty)$$

Buscando el número adimensional:

$$\frac{d\tau}{d\theta} = -\frac{hS}{X_o k_d T_{max}} * \frac{X_o}{X_o} (T_{max}\tau - T_\infty)$$

$$\frac{d\tau}{d\theta} = -\frac{hX_o}{k_d} * \frac{S}{T_{max}X_o^2} (T_{max}\tau - T_\infty)$$

El número adimensional encontrado es el Número de Nusselt:

$$N_{Nu} = \frac{hX_o}{k_d}$$

Por lo tanto,

$$\frac{d\tau}{d\theta} = -N_{Nu} * \frac{S}{T_{max}X_o^2} (T_{max}\tau - T_\infty)$$

Ordenando:

$$\frac{d\tau}{d\theta} = -N_{Nu} * \frac{S}{X_o^2} \left(\tau - \frac{T_\infty}{T_{max}} \right)$$

ecuación 2.6

Si:

$$\beta_1 = \frac{S}{X_o^2} \quad y \quad \beta_2 = \frac{T_\infty}{T_{max}}$$

Finalmente, la ecuación adimensionalizada es:

$$\frac{d\tau}{d\theta} = N_{Nu}\beta_1 * (\beta_2 - \tau)$$

ecuación 2.7

2.4 Estudio fenomenológico del proceso de sublimación

En la transferencia de calor y masa se combinan la acción de la temperatura y los gradientes de presión como fuerzas impulsoras, que deben vencer las resistencias puestas por el espesor de la muestra y sus características físicas. El espesor es importante: mientras éste es más delgado, hay menor resistencia para que el flujo de calor y masa pase a través de la muestra. En este proceso la transferencia de calor preponderante es la convección (Orrego Alzate, 2008).

2.4.1 Consideraciones para el modelo matemático

El modelo bajo el esquema ya presentado en la Figura 2-11 se basa en las siguientes consideraciones:

- a) Tanto el flujo de calor \dot{q} como el de masa \dot{G} son unidimensionales y perpendiculares al frente de sublimación y ambos pueden ser aproximados al estado cuasi-estacionario.
- b) La sublimación ocurre en una interfase paralela a la superficie, a una distancia definida como x_f respecto al fondo del recipiente, las paredes laterales se consideran aisladas a la transferencia de calor. El espesor de la interfase se toma como infinitesimal.
- c) En la interfase la concentración de vapor de agua está en equilibrio con el hielo.
- d) Debido a que el frente de sublimación cambia en el tiempo por la transformación de hielo en vapor, las fronteras móviles cambiarán también, por esto es que se obtendrán perfiles de temperatura y concentración en estado estacionario; con lo que se asumirá que cuando la frontera móvil varíe en el tiempo los perfiles mencionados anteriormente se mantienen iguales.
- e) La capa seca porosa y el gas se encuentran en equilibrio térmico.

- f) La capa sólida es homogénea con conductividad térmica, densidad y calor específico.
- g) El calor sensible en las capas seca porosa y sólida es despreciable con respecto al calor latente de sublimación.

Todas las consideraciones descritas anteriormente se basan en el modelo URIF (Retiro Uniforme del Frente Congelado) de placa infinita, en el cual tanto la transferencia de calor y masa solo se efectúan a través de la parte seca porosa superior, considerando que las paredes laterales y el fondo del recipiente están aisladas a dichas transferencias (Javier Parra, 2007).

2.4.2 Modelo matemático del proceso

Los balances de materia y energía son realizados en base al esquema mostrado de la Figura 2-11

2.4.2.1 Balances de materia.

2.4.2.1.1 Balance en estado estacionario en la capa seca porosa.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada} \\ \text{de materia} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de materia} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de producción} \\ \text{de materia} \end{array} \right\} = 0$$

De acuerdo al inciso “d” de las consideraciones para el planteamiento del modelo matemático, y debido a la existencia de una frontera móvil, se asume que en la capa porosa no existe acumulación. El proceso se lleva a cabo en estado estacionario, dicha transferencia de masa se da a través de la sección S perpendicular a la dirección del eje x , se tiene que:

$$S * N_w|_x - S * N_w|_{x+\Delta x} = 0$$

Dividiendo todo entre $S * \Delta x$ y tomando el límite $\Delta x \rightarrow 0$ se tiene que:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{S * N_w|_x - S * N_w|_{x+\Delta x}}{S * \Delta x} = 0$$

$$-\frac{dN_w}{dx} = 0 \quad \text{ecuación 2.8}$$

Analizando la ley de Fick, ecuación general de transporte de materia:

$$N_{W_x} = x_w(N_{W_x} + N_B) - C_g * D_{WB} * \frac{\partial C}{\partial x}$$

Debido a que la difusión prima en este sistema la ecuación de Fick se reduce a:

$$N_{W_x} = -C_g * D_{WB} * \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{ecuación 2.9}$$

Sustituyendo la ecuación (2.9) en (2.8)

$$\frac{d}{dx}(-C_g * D_{WB} * \frac{\partial C}{\partial x}) = 0$$

El coeficiente de transporte de difusividad es constante al igual que la concentración global del sistema, ambas afirmaciones se sustentan en la suposición descrita en el inciso “f” de las consideraciones para el modelo matemático. Por lo tanto, ambos términos quedan fuera del diferencial:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{ecuación 2.10}$$

Aplicando un cambio de variable a la anterior ecuación:

$$\frac{dA}{dx} = 0$$

Integrando:

$$\int dA = \int dx$$

$$A = C_1$$

Volviendo en el cambio de variable:

$$\frac{dC}{dx} = C_1$$

Integrando nuevamente:

$$\int dC = C_1 \int dx$$

Ecuación global:

$$C = C_1 * X + C_2 \quad \text{ecuación 2.11}$$

Condición inicial en (t = 0)

$$x_f = x_o$$

Condiciones de frontera en (t > 0)

Condición 1.

$$x = x_o \rightarrow C = C_d$$

Condición 2.

$$x = x_f \rightarrow C = C_f$$

Reemplazando las condiciones de frontera en la ecuación (2.11) se obtiene:

$$C_d = C_1 * x_o + C_2$$

$$C_f = C_1 * x_f + C_2$$

Resolviendo el sistema anterior para hallar las constantes C_1 y C_2 :

$$C_1 = \frac{C_f - C_d}{x_f - x_o}$$

$$C_2 = C_f - \frac{C_f - C_d}{x_f - x_o} x_f$$

Reemplazando ambas constantes en la ecuación (2.11) nuevamente, se obtiene el perfil de concentraciones de agua en estado estacionario a lo largo del eje x dentro del rango de x_d (capa seca porosa). Ya que en el sistema hay una frontera móvil debido a la sublimación del agua, el valor de x_d aumenta mientras que el valor de x_f se reduce, ambas en función del tiempo.

$$C = \frac{C_f - C_d}{x_f - x_o} * (X - x_f) + C_f \quad \text{ecuación 2.12}$$

Entonces para cada tiempo "t" existen nuevas condiciones de frontera, por lo tanto, un nuevo perfil de concentraciones, esto permite entender que el sistema transcurre en un estado netamente no estacionario. Entonces, para evitar las dificultades matemáticas en este problema, se supondrá que el perfil de concentraciones planteado en la ecuación (2.12) es el mismo para cada tiempo "t" en sus respectivas condiciones de frontera.

2.4.2.1.2 **Balance en estado no estacionario en el frente de sublimación**

Se considera que la variación de la concentración a lo largo de x es proporcional a la variación de la longitud x_f (frente de sublimación) en el tiempo debido a la diferencia causada entre la concentración inicial C_o y la concentración en el frente de sublimación C_f en un tiempo dado, se tiene:

$$D_w * \frac{\partial C_{(x_f,t)}}{\partial x} = (C_o - C_f) * \frac{d_{x_f(t)}}{dt} \quad \text{ecuación 2.13}$$

Derivamos la ecuación anterior y evaluándola en x_f se tiene:

$$\frac{\partial C_{(x_f,t)}}{\partial x} = \frac{C_f - C_d}{x_f - x_o}$$

Reemplazando en la ecuación (2.13)

$$D_w * \frac{C_f - C_d}{x_f - x_o} = (C_o - C_f) * \frac{dx_f(t)}{dt} \quad \text{ecuación 2.14}$$

Considerando que la altura total es la suma de las fronteras, entonces:

$$x_o = x_d + x_f$$

Despejando x_d :

$$x_d = x_o - x_f \quad \text{ecuación 2.15}$$

Derivando la ecuación (2.15) respecto de t:

$$\frac{dx_d}{dt} = - \frac{dx_f}{dt} \quad \text{ecuación 2.16}$$

Si reemplazamos las ecuaciones (2.15) y (2.16) en la ecuación (2.14) y ordenando:

$$D_w * \frac{C_d - C_f}{x_d} = - (C_o - C_f) * \frac{dx_d}{dt}$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{C_f - C_d}{C_o - C_f} \right) \quad \text{ecuación 2.17}$$

2.4.2.2 Balances de energía.

2.4.2.2.1 *Balace en estado estacionario en la capa seca porosa.*

De acuerdo a la Figura 2-11 antes presentada, además de las consideraciones hechas para el planteamiento del modelo matemático, con el fin de simplificar este modelo debido a la existencia de una frontera móvil, se realiza la suposición de que el flujo de energía por conductividad en la capa sólida es continuo y el proceso se lleva a cabo en estado estacionario.

El flujo de energía es paralelo al eje x, dicha energía es transmitida por la capa seca porosa; la cual llega a culminar en el frente de sublimación realizándose así el cambio de

estado de hielo a vapor (Javier Parra, 2007). Realizando el balance de energía en estado estacionario de la siguiente manera:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de entrada de} \\ \text{energía calorífica a través} \\ \text{del área transversal situada en } x \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de salida de} \\ \text{energía calorífica a través} \\ \text{del área transversal situada en } x \end{array} \right\} = 0$$

$$S * q_x|_x - S * q_x|_{x+\Delta x} = 0$$

Dividiendo todo entre $S * \Delta x$ y tomando el límite $\Delta x \rightarrow 0$ se tiene que:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{S * q_x|_x - S * q_x|_{x+\Delta x}}{S * \Delta x} = 0$$

$$\frac{dq_x}{dx} = 0 \quad \text{ecuación 2.18}$$

De acuerdo a la ley de Fourier, la densidad de flujo de calor se define por:

$$q_x = -k_{d(sol)} * \frac{dT}{dx} \quad \text{ecuación 2.19}$$

Sustituyendo la ecuación (2.19) en (2.18)

$$\frac{d}{dx} \left(-k_{d(sol)} * \frac{dT}{dx} \right) = 0$$

Se asume el valor constante en todo el rango de la dirección de x de $k_{d(sol)}$:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad \text{ecuación 2.20}$$

Se aplica un cambio de variable para facilitar la ecuación se tiene:

$$\frac{dB}{dx} = 0$$

Integrando:

$$\int dB = \int dx$$

$$B = C_1$$

Volviendo a la variable original:

$$\frac{dT}{dx} = C_1$$

Integrando nuevamente:

$$\int dT = C_1 \int dx$$

Ecuación global:

$$T = C_1 * X + C_2$$

ecuación 2.21

Condiciones de frontera en ($t > 0$)

Condición 3.

$$x = x_o \Rightarrow T = T_d$$

Condición 4.

$$x = x_f \Rightarrow T = T_f$$

En la ecuación global número (2.21) junto a las condiciones frontera se obtiene las siguientes ecuaciones:

$$T_d = C_1 * x_o + C_2$$

$$T_f = C_1 * x_f + C_2$$

Resolviendo el sistema para hallar las constantes C_1 y C_2 :

$$C_1 = \frac{T_d - T_f}{x_o - x_f}$$

$$C_2 = T_d - \frac{T_d - T_f}{x_o - x_f} x_o$$

Finalmente reemplazando ambas constantes en la ecuación global (2.21) se obtiene el perfil de Temperatura del sistema en estado estacionario a lo largo del eje x dentro del rango de x_d (capa seca porosa).

$$T = \frac{T_d - T_f}{x_o - x_f} * (X - x_o) + T_d \quad \text{ecuación 2.22}$$

Al igual que para la ecuación (2.12) en la ecuación (2.22) para cada valor de tiempo “t” existen nuevas condiciones de frontera para el cual existe un nuevo perfil de temperaturas.

2.4.2.2.2 Balance en estado no estacionario en el frente de sublimación.

Este balance se realiza sabiendo que la energía transmitida por conductividad en la capa sólida (de acuerdo al perfil de temperaturas) será utilizada para la contribución en la conversión del hielo a vapor. Dicha sublimación hace que la frontera x_f disminuya en el tiempo (Javier Parra, 2007). Esto se expresa de la siguiente manera:

$$-k_{d(sol)} * \frac{\partial T(x_f,t)}{\partial x} = (C_o * \Delta H_{sublim}) * \frac{d x_f(t)}{dt} \quad \text{ecuación 2.23}$$

Derivando la ecuación (2.22) y evaluándola en x_f se tiene:

$$\frac{\partial T(x_f,t)}{\partial x} = \frac{T_d - T_f}{x_o - x_f}$$

Se reemplaza en la ecuación (2.23)

$$-k_{d(sol)} * \frac{T_d - T_f}{x_o - x_f} = (C_o * \Delta H_{sublim}) * \frac{d x_f(t)}{dt} \quad \text{ecuación 2.24}$$

Aplicando las consideraciones anteriores:

$$x_d = x_o - x_f$$

$$\frac{dx_d}{dt} = -\frac{dx_f}{dt}$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en la ecuación (2.24) se tiene que:

$$k_{d(sol)} * \frac{T_d - T_f}{x_d} = -(C_o * \Delta H_{sublim}) * \frac{dx_d}{dt}$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{k_{d(sol)}}{(C_o * \Delta H_{sublim})} * \frac{T_d - T_f}{x_d} \quad \text{ecuación (2.25)}$$

Se obtiene el comportamiento de x_d en función a la concentración del agua ec (2.17) y en función a la energía externa suministrada ec (2.25). Se requiere hallar el comportamiento de la temperatura, cuya relevancia se encuentra en T_f .

2.4.2.3 Balances adicionales.

2.4.2.3.1 Cantidad de agua sublimada en el frente de sublimación.

La cantidad de agua sublimada es una función neta de la diferencia de concentración inicial y la concentración en el frente de sublimación en un tiempo dado, x_f disminuye su valor, y las fronteras de la capa seca porosa van en aumento en el tiempo, por lo que la cuantificación del agua sublimada es proporcional a la variación de las fronteras de la capa seca porosa x_d en el tiempo, la misma está dada por la ecuación siguiente:

$$\frac{dm}{dt} = S * (C_o - C_f) * \frac{dx_d}{dt} \quad \text{ecuación (2.26)}$$

Entonces la cantidad de agua sublimada atravesará la capa seca porosa de acuerdo con la ecuación (2.17), y la ecuación (2.26) cuantificará dicha agua sublimada.

Entonces reemplazando la ecuación (2.17) se obtiene:

$$\frac{dm}{dt} = S * (C_o - C_f) * \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{C_f - C_d}{C_o - C_f} \right)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{S * D_w}{x_d} (C_f - C_d) \quad \text{ecuación (2.27)}$$

Esta ecuación representa el flujo de agua que sale del frente de sublimación y llega hasta la superficie atravesando la capa seca porosa (transferencia interna de masa). La concentración C_d en condiciones de presión baja, característico de un proceso de liofilización, puede calcularse con la ecuación general de gases ideales al igual que C_f pero esta multiplicándola por la porosidad de la fracción seca (ε), calculada en función de la diferencia de densidades (Javier Parra, 2007):

$$C_d = \frac{P_d M_{H_2O}}{RT_d} \quad \text{ecuación (2.28)}$$

Como se había mencionado para el valor en el frente de sublimación debe multiplicarse por la porosidad, la misma que está en función a las densidades como se observa a continuación:

$$C_f = \frac{P_f M_{H_2O}}{RT_f} * \left(\frac{\rho_f - \rho_d}{\rho_f} \right)$$

$$C_f = \frac{P_f M_{H_2O}}{RT_f} * \varepsilon \quad \text{ecuación (2.29)}$$

La presión de vapor de agua en el frente de sublimación P_f se puede calcular mediante la ecuación empírica de Rankine – Kirchoff (rango de operación 154.15 K a 273.5 K) (Javier Parra, 2007)

$$P_f * T_f = \frac{1}{T_f^{0.62993}} e^{\left(\frac{-6302.53}{T_f} + 33.022\right)} \quad \text{ecuación (2.30)}$$

2.4.2.3.2 **Transferencia externa de materia.**

El vapor de agua sublimada que atraviesa la capa seca porosa x_d al exterior del sistema en estudio su puede cuantificar mediante la siguiente ecuación, en función a la diferencia de la presión en la frontera x_d y la presión de vapor exterior.

$$\frac{dm}{dt} = K_g * S((P_d - P_{cond})) \quad \text{ecuación (2.31)}$$

Al igualar las ecuaciones (2.20) y (2.24), las mismas que representan las transferencias de masa internas y externas de vapores sublimados, se obtiene lo siguiente:

$$\frac{S * D_w}{x_d} (C_f - C_d) = K_g * S(P_d - P_{cond})$$

Realizando las simplificaciones correspondientes además de reemplazar la ecuación (28) en la anterior.

$$\begin{aligned} \frac{D_w}{x_d} C_f - \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{P_d M_{H_2O}}{R * T_d} \right) &= K_g (P_d - P_{cond}) \\ (K_g * P_d) + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{P_d M_{H_2O}}{R * T_d} \right) &= \frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond}) \\ P_d \left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right) &= \frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond}) \end{aligned}$$

$$P_d = \frac{\frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond})}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} \quad \text{ecuación (2.32)}$$

Reemplazando la ecuación (2.32) en la ecuación (2.31):

$$\frac{dm}{dt} = K_g * S \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond})}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} - P_{cond} \right) \quad \text{ecuación (2.33)}$$

Igualando y simplificando las ecuaciones (2.33) y (2.26):

$$S * (C_o - C_f) * \frac{dx_d}{dt} = K_g * S \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond})}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} - P_{cond} \right)$$

Para la ecuación anterior se asume que el valor de la concentración en la interfase es muy baja con respecto a la concentración inicial, ($C_f \lllll C_o$) por lo tanto se puede simplificar la ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} C_f + (K_g * P_{cond})}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} - P_{cond} \right)$$

Utilizando además la ecuación (2.29)

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} * \frac{P_f M_{H_2O}}{RT_f} * \varepsilon + (K_g * P_{cond})}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} - P_{cond} \right)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} * \frac{P_f M_{H_2O}}{RT_f} * \varepsilon + (K_g * P_{cond}) - P_{cond} * \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) - P_{cond} * K_g}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} \right)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} * \frac{P_f M_{H_2O}}{RT_f} * \varepsilon - P_{cond} * \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right)}{\left(K_g + \frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R * T_d} \right) \right)} \right)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{\frac{D_w}{x_d} \left(\frac{M_{H_2O}}{R} \right) \left(\frac{P_f}{T_f} * \varepsilon - \frac{P_{cond}}{T_d} \right)}{\left(\frac{K_g * x_d * R * T_d + D_w * M_{H_2O}}{x_d * R * T_d} \right)} \right)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o} \left(\frac{D_w * M_{H_2O} \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)}{K_g * x_d * R * T_d + D_w * M_{H_2O}} \right)$$

Entonces:

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_d \right)} \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right) \quad \text{ecuación (2.34)}$$

Igualando las ecuaciones (2.25) y (2.34)

$$\frac{k_d(sol)}{(C_o * \Delta H_{sublim})} * \frac{T_d - T_f}{x_d} = \frac{K_g}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_d \right)} \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)$$

$$\frac{k_d(sol)(T_d - T_f)}{x_d * C_o * \Delta H_{sublim}} - \frac{K_g \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_d \right)} = 0 \quad \text{ecuación (2.35)}$$

Con la ecuación anterior se determinará la temperatura en el frente de sublimación debido a que en este punto es donde se lleva a cabo la transferencia de masa y energía.

2.4.2.4 Adimensionalización de variables.

Los cambios de variable propuestos son:

Para el tiempo:

$$\theta = \frac{K_C}{X_0} * t \quad \rightarrow \quad t = \frac{X_0}{K_C} * \theta$$

Para la altura:

$$xD = \frac{x_d}{x_o} \quad \rightarrow \quad x_d = x_o * x_D$$

Para la Temperatura:

$$\tau_f = \frac{T_f}{T_{fmin}} \quad \rightarrow \quad T_f = \tau_f * T_{fmin}$$

Reemplazando los cambios de variable propuestos, en la ecuación (2.35) y simplificando de la siguiente manera, se tiene:

$$\frac{k_{d(sol)} (T_d - \tau_f * T_{fmin})}{x_o * x_D * C_o * \Delta H_{sublim}} - \frac{K_g \left(\frac{T_d}{\tau_f * T_{fmin}} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_o * x_D \right)} = 0$$

$$\frac{T_d - \tau_f * T_{fmin}}{x_D \frac{C_o * \Delta H_{sublim}}{h} * \frac{x_o * h}{k_{d(sol)}}} - \frac{K_g \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right)}{C_o + \frac{C_o * K_g * R * T_d}{M_{H_2O}} * \frac{x_o * K_C}{D_w} * \frac{1}{K_C} * x_D} = 0$$

$$\frac{T_d - \tau_f * T_{fmin}}{x_D \frac{C_o * \Delta H_{sublim}}{h} * \frac{x_o * h}{k_{d(sol)}}} - \frac{K_g \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right)}{C_o + \frac{C_o * K_g * R * T_d}{M_{H_2O}} * \frac{x_o * K_C}{D_w} * \frac{1}{K_C} * x_D} = 0$$

Donde:

$$\alpha_1 = \frac{T_d * P_f * \varepsilon}{T_{fmin}}$$

$$\alpha_2 = \frac{C_o * K_g * R * T_d}{M_{H_2O}}$$

$$\alpha_3 = \frac{C_o * \Delta H_{sublim}}{h}$$

Aplicando la definición del número adimensional de Nusselt:

$$Nu = \frac{x_o * h}{k_{d(sol)}}$$

Aplicando la definición del número de Sherwood:

$$Sh = \frac{x_o * K_C}{D_w}$$

Finalmente reemplazando las constantes α_1, α_2 y α_3 además de los números adimensionales encontrados halladas Nu y Sh se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{T_d - \tau_f * T_{fmin}}{\alpha_3 * x_D * Nu} - \frac{K_g \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right)}{C_o + * \frac{\alpha_2 * Sh}{K_C} * x_D} = 0 \quad \text{ecuación (2.36)}$$

La ecuación (2.36) representa a la ecuación (2.35) con la variable tiempo adimensionalizada para el proceso de liofilización.

Aplicando los cambios de variable a la ecuación (2.34) para adimensionalizar la variable temperatura y simplificando, se tiene:

$$\frac{d(x_o * x_D)}{d \frac{X_o}{K_C} * \theta} = \frac{K_g}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_o * x_D \right)} \left(\frac{T_d}{\tau_f * T_{fmin}} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)$$

$$\frac{dx_D}{\frac{d\theta}{K_C}} = \frac{K_g}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_o * x_D \right)} \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right)$$

$$\frac{dx_D}{d\theta} = \frac{K_g}{C_o * K_C + \frac{K_C * x_o}{D_w} * \frac{C_o * K_g * R * T_d}{M_{H_2O}} * x_D} * \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right)$$

Donde:

$$\alpha_5 = \frac{C_o * K_g * R * T_d}{M_{H_2O}}$$

$$Sh = \frac{x_o * K_C}{D_w}$$

Finalmente:

$$\frac{dx_D}{d\theta} = \frac{K_g}{C_o * K_C + Sh * \alpha_5 * x_D} * \left(\frac{\alpha_1}{\tau_f} - P_{cond} \right) \quad \text{ecuación (2.37)}$$

La ecuación (2.37) no es más que la ecuación (2.34) con las variables temperatura y tiempo adimensionalizadas. Misma que representa al modelo matemático del proceso de sublimación (Aquino Tarqui, 2014).

2.4.2.4.1 Flujo de capa límite y turbulencia en la transferencia de calor.

En mecánica de fluidos el flujo externo es aquel en el que las capas límite se desarrollan libremente sin restricciones impuestas por superficies adyacentes. Por lo tanto, siempre existirá una región de flujo fuera de la capa límite en el que los gradientes de velocidad, temperatura y/o concentración son despreciables. Para este estudio se toma la siguiente correlación para el número de Nusselt (Geankoplis, 1998).

$$Nu = 0,664 Re^{L^{1/2}} Pr^{L^{1/3}} \quad \text{ecuación (2.41)}$$

2.5 Elementos de inferencia estadística

2.5.1 Población o universo

Es una colección o totalidad de posibles individuos, especímenes, objetos o medidas de interés sobre los que se hace un estudio. Las poblaciones pueden ser finitas o infinitas. Si es finita y pequeña se pueden medir todos los individuos para tener un conocimiento “exacto” de las características (parámetros) de esa población. Si la población es infinita o grande es imposible e incosteable medir a todos los individuos, en este caso se tendrá que sacar una muestra representativa de dicha población, y con base en las características medidas en la muestra (estadísticos) se podrán hacer afirmaciones acerca de los parámetros de la población (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

2.5.2 Inferencia estadística

Es realizar afirmaciones válidas acerca de la población o proceso con base en la información contenida en una muestra. La inferencia estadística por lo general se divide en estimación y prueba de hipótesis, y se apoya en cantidades o datos estadísticos (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008)

2.5.3 Distribución de probabilidad o distribución de una variable aleatoria X

Relaciona el conjunto de valores posibles de X (rango de X), con la probabilidad asociada a cada uno de estos valores y los representa a través de una tabla o por medio de una función planteada como una fórmula.

Las distribuciones de probabilidad que más se usan en intervalos de confianza y pruebas de hipótesis son las distribuciones: normal, T de Student, ji-cuadrada y F , a estas las definen por completo los parámetros que reciben el nombre de grados de libertad.

Las distribuciones normal y T de Student sirven para hacer inferencias sobre las medias. Mientras que la distribución "ji-cuadrada" será de utilidad para hacer inferencias sobre varianzas y la distribución F se empleará para comparar varianzas. Es por esto que la distribución F es la de mayor relevancia en diseño de experimentos, dado que el análisis de la variabilidad que se observa en un experimento se hace comparando varianzas (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

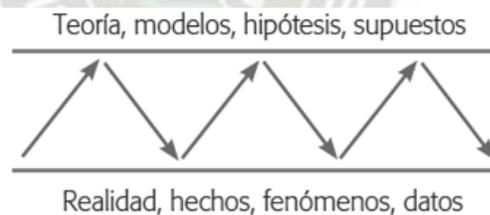
2.6 Diseño Experimental

En ingeniería, la experimentación desempeña un papel importante en el diseño de productos nuevos, desarrollo de procesos de manufactura y el mejoramiento de procesos, es una herramienta para conocer mejor el funcionamiento de sistemas y procesos. (Montgomery, 2013).

El diseño estadístico de experimentos conocido normalmente como diseño experimental es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas. Consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clarificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras. Este tratamiento experimental tiene como objetivo principal lograr que el proceso de generar conocimiento y aprendizaje sea lo más eficiente posible. En este proceso el cual ha demostrado ser secuencial interactúan dos polos. Como se ve en la Figura 2-12, por un lado están la teoría, los modelos, las hipótesis, las conjeturas y los supuestos; por el otro, están la realidad, los hechos, los fenómenos, la evidencia y los datos (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008).

Figura 2-12

Proceso interactivo de la experimentación



Fuente: (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008)

2.6.1 Definiciones básicas

Dentro de las definiciones básicas, se definen a ciertos términos con el fin de comprender el análisis global dentro de un mismo lenguaje.

EXPERIMENTO Y UNIDAD EXPERIENTAL. – Es el cambio en las condiciones de operación de un sistema o proceso, con el fin de analizar los efectos en el cambio sobre una o más variables.

VARIABLES, FACTORES Y NIVELES. – Las variables son los factores que forman parte del estudio del experimento, dentro de estos tenemos distintos factores. Factores controlables, factores no controlables, factores estudiados. Con respecto a los niveles, definidos dentro de lo que es un diseño de experimentos, son los valores ya sean máximos, mínimos, medios u otros que se le asigna a cada factor para delimitar si así se puede comprender mejor el margen de su estudio.

ERROR ALEATORIO Y ERROR EXPERIMENTAL. - Este tipo de error es más conocido como la variabilidad natural del proceso, debidas a causas comunes o aleatorias. Sin embargo, este tipo de error absorberá todos los errores que el experimentador cometa durante los experimentos y al considerar estos errores como graves, entonces se comenzará a hablar de error experimental (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008).

2.6.2 *Diseño factorial 2^k*

El diseño factorial estudia el *efecto* de factores sobre una o varias respuestas, y así se determina una combinación de *niveles* de los factores en la que el desempeño del proceso sea el más conveniente según lo que se desea estudiar u obtener.

En general, la familia de diseños factoriales 2^k consiste en k factores, todos con dos niveles de prueba donde, los *factores* pueden ser de tipo *cualitativo* o de tipo *cuantitativo* (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

2.6.3 *Diseño completamente al azar y ANOVA*

Se llama completamente al azar porque todas las corridas experimentales se realizan en orden aleatorio completo, de manera que los posibles efectos ambientales y temporales se vayan repartiendo equitativamente entre los tratamientos.

Esta es la técnica central en el análisis de datos experimentales. Toda la información necesaria para calcular el estadístico F_0 hasta llegar al valor-p se escribe en la llamada tabla de análisis de varianza (ANOVA) que se muestra en la Tabla 6.

La hipótesis nula H_0 indica que no existe diferencia o efecto entre las variables de entrada de un proceso respecto a la variable de respuesta (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008).

Tabla 6

Para el diseño completamente aleatorio

FV	SC	GL	CM	F_0	Valor-p
Tratamientos	$SC_{TRAT} = \sum_{i=1}^k \frac{Y_{i*}^2}{n_i} - \frac{Y_{**}^2}{N}$	$k - 1$	$CM_{TRAT} = \frac{SC_{TRAT}}{k - 1}$	$\frac{CM_{TRAT}}{CM_E}$	$P(F > F_0)$
Error	$SC_E = SC_T - SC_{TRAT}$	$N - k$	$CM_E = \frac{SC_E}{N - k}$		
Total	$SC_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - \frac{Y_{**}^2}{N}$	$N - 1$			

Fuente: Análisis y diseño de experimentos (Gutiérrez Pulido & De la Vara Salazar, 2008)

Nota: Para esta tabla, las siguientes abreviaturas son:

FV: Fuente de variabilidad (efecto)

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

CM: Cuadrado medio

Fo: Estadístico de prueba

valor-p: Significancia observada.

2.7 Modelaje y simulación de procesos

2.7.1 Simulink

Simulink es la interfase gráfica de simulación de MATLAB. Permite el análisis y estudio de sistemas mediante la simulación de los modelos donde, la creación de estos modelos es sencilla e intuitiva, ya que se forman mediante la interconexión gráfica de distintos bloques. Dentro del editor de modelos de Simulink se insertan bloques, se conectan y se parametrizan para su posterior simulación (Departamento de Automática, 2006/2007).

2.7.2 ODE 45

Conocido también como el método Dormand-Prince (RKDP) o método DOPRI es un método explícito para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias. El método es miembro de la familia Runge-Kutta de solucionadores de ODE. Más específicamente, usa seis evaluaciones de funciones para calcular soluciones precisas de cuarto y quinto orden. La diferencia entre estas soluciones se toma como el error de la solución (de cuarto orden). Esta estimación de error es muy conveniente para algoritmos de integración adaptativos de paso de pasos.

El método Dormand-Prince tiene siete etapas, pero usa solo seis evaluaciones de funciones por paso porque tiene la propiedad FSAL (First Same As Last): la última etapa se evalúa en el mismo punto que la primera etapa del siguiente paso. Dormand y Prince eligieron los coeficientes de su método para minimizar el error de la solución de quinto orden. Esta es la principal diferencia con el método Fehlberg, que se construyó de modo que la solución de cuarto orden tiene un pequeño error. Por esta razón, el método de Dormand-Prince es más

adecuado cuando se usa la solución de orden superior para continuar la integración, una práctica conocida como extrapolación local.

Dormand-Prince es actualmente el método predeterminado en el solucionador de MATLAB ode45 y es la opción predeterminada para el solucionador de exploradores modelo de Simulink (MathWorks, 2018).

2.7.3 *Estimación de los parámetros en modelos no lineales.*

2.7.3.1 Mínimos cuadrados no lineales.

Se aplican primeramente a una base de datos de problemas clasificados como difíciles, se muestra el comportamiento de algoritmos para el estudio implementado en ambiente MATLAB donde se puede visualizar su comportamiento en base a iteraciones y exactitud de la solución encontrada respecto a valores utilizados en nuestro caso de bibliografía (Oscar Cornejo Zúñiga, 2016).

2.7.3.2 Algoritmo Levenberg-Marquardt.

Es un algoritmo de optimización que provee una solución numérica al problema de minimizar una función, generalmente, no lineal dentro de un espacio de parámetros de la función. La característica de este algoritmo es que interpola entre el algoritmo de Gauss - Newton y un descenso de gradiente.

Este método ha sido una técnica estándar para problemas de mínimos cuadrados no lineales, comúnmente usada en varias disciplinas para el ajuste de datos. Este algoritmo iterativo puede ser visto como una combinación de los métodos de máximo descenso y el método de Gauss-Newton. Cuando la solución actual se encuentra lejos del mínimo local, el algoritmo se comporta como el método del máximo descenso: lento, pero garantiza convergencia. Sin embargo, cuando la solución está cercana al mínimo local, el método presenta un comportamiento parecido a Gauss-Newton exhibiendo una rápida convergencia.

Levenberg-Marquardt surge como una buena alternativa para evitar los problemas que el método de Gauss-Newton presenta cuando la matriz Jacobiana es no singular (Oscar Cornejo Zúñiga, 2016).

2.8 Criterios para escalamiento

Una de las actividades principales de la ingeniería química es el dimensionalizar el equipo mayor involucrado en el proceso (Castellanos, 2000) siendo el escalamiento una herramienta vital para la ingeniería, con ella se pueden reducir errores en diseños directos, debidos a correlaciones inexactas o a la falta de información. El concepto de escalamiento parte de la propia definición de medición: Medir es asignar números a las propiedades de los objetos u operaciones, de acuerdo con ciertos criterios y reglas (Duran, 2008). Pues bien, el escalamiento es una técnica de diseño para definir un sistema grande a partir de uno pequeño (Castellanos, 2000).

2.8.1 Planta piloto

Se define como Planta Piloto al proceso que consiste en partes específicas ensambladas que operan como un todo armónico con el propósito de reproducir, a escala, procesos productivos. En estos procesos intervienen fenómenos, simples o complejos, de interés para la ingeniería química, permitiendo el análisis de las interacciones presentes en operaciones tales como la termodinámica, el flujo de fluidos, la transferencia de masa y energía, las reacciones químicas, la biotecnología, el control de procesos, entre otras. También facilita la posterior operación y aplicación a nivel industrial o en algún área de trabajo determinada (Baasel, 1990).

La planta piloto es una pieza fundamental en el desarrollo de nuevas tecnologías. Pues al realizar estudios en ella se generan nuevos conocimientos y criterios técnicos que permiten

dar pasos hacia delante en la optimización, control, alcance, seguridad, rentabilidad, etc., de procesos, equipos y energías productivas (Duran, 2008)

2.8.2 Principio de semejanza

El principio de semejanza tiene que ver con las relaciones entre sistemas físicos de tamaños diferentes y es por consiguiente fundamental para la ampliación y disminución de escala en los procesos físicos y químicos (Castellanos, 2000).

Para la aplicación del principio, se parte de considerar que los objetos materiales y los sistemas físicos en general, se caracterizan por tres cualidades: tamaño, forma y composición, las cuales son variables independientes. Esto quiere decir que dos objetos pueden diferir en tamaño teniendo la misma composición química y forma o pueden ser iguales en forma, pero tener diferentes tamaños y estar compuestos de materiales diferentes.

En términos más precisos se define que:

El Principio de Semejanza establece que la configuración espacial y temporal de un sistema físico, se determina por relaciones de magnitud dentro del sistema mismo y no depende del tamaño del sistema ni de las unidades de medida en las cuales se miden esas magnitudes.

Estas relaciones de magnitud pueden ser medidas de dos formas diferentes: especificando las proporciones entre diferentes mediciones en el mismo cuerpo (proporciones intrínsecas o factores de forma) o comparando mediciones correspondientes en cuerpos diferentes (relaciones o factores de escala).

En el primer caso se requieren valores de un cierto número de factores de forma para poder definir la configuración de un objeto y por lo tanto su semejanza con otro, mientras que en el segundo basta un único y constante factor de escala para definir esa semejanza. Como ejemplo de lo anterior tenemos que la forma geométrica de un cuerpo se determina por sus

proporciones intrínsecas: (relación **altura/ancho**, relación, ancho/espesor de la pared, etc.) por ello dos cuerpos serán semejantes geoméricamente, cuando esos factores de forma son iguales entre ambos (Castellanos, 2000). A su vez cuando se comparan dos cuerpos geoméricamente semejantes, las relaciones entre sus respectivas alturas, anchos y espesores son constantes y constituyen el llamado factor de escala definido por la relación a continuación:

$$FE = \frac{\text{Propiedad del prototipo}}{\text{Propiedad del modelo}} \quad \text{ecuación (2.42)}$$

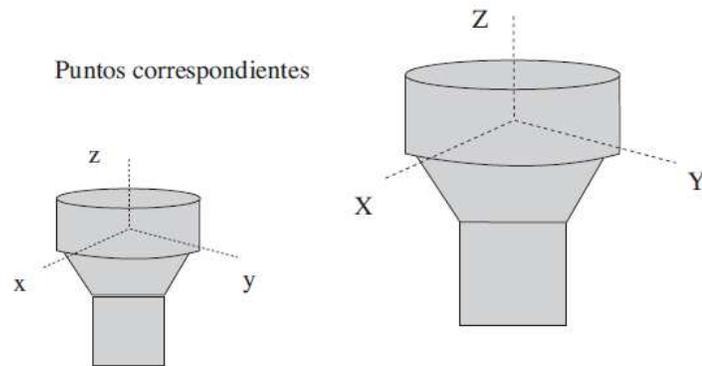
2.8.2.1 Semejanza geométrica.

La similaridad geométrica se define con mayor precisión en términos de correspondencia. Considerando dos cuerpos sólidos Figura 2-13, cada uno provisto de tres ejes imaginarios en el espacio que los intersectan a fin de ser descritos de igual forma en todos los sus puntos en un mismo sistema de coordenadas. Un punto en el primer cuerpo está dado por las coordenadas x, y, z , mientras que en el segundo cuerpo un punto correspondiente está dado por las coordenadas X, Y, Z . Ambos grupos de coordenadas están relacionados por la ecuación:

$$\frac{X}{x} = \frac{Y}{y} = \frac{Z}{z} = L \quad \text{ecuación (2.43)}$$

Otra forma de indicar analíticamente la semejanza geométrica sería mediante el uso de razones entre dimensiones pertenecientes a un mismo sistema, que reciben el nombre de factores de forma. Según se ejemplifica en la siguiente ecuación.

$$\frac{r_1}{L_1} = \frac{r_2}{L_2} = K \quad \text{ecuación (2.44)}$$

Figura 2-13**Similaridad Geométrica**

Fuente: (Duran, 2008)

Donde la relación de escalamiento lineal L es constante. Estos dos puntos y todos los demás pares de coordenadas espaciales que están relacionados en términos de L son conocidos como puntos correspondientes. Con esto se define que dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para todo punto en el primer cuerpo existe un punto en el segundo (Duran, 2008).

2.8.2.2 Semejanza cinemática

Esta concepción tiene aplicación para sólidos o fluidos en movimiento. Como en la similaridad geométrica se implican las tres coordenadas espaciales, además, se introduce en este caso la dimensión tiempo. Los tiempos se miden desde un criterio arbitrario para cada sistema y los tiempos correspondientes se definen como aquellos para los cuales T es constante y se define como la relación de escala del tiempo y se cumple lo siguiente:

$$T = \frac{t_{Prototipo}}{t_{Modelo}} \quad \text{ecuación 2.45}$$

Los sistemas en movimiento con similaridad geométrica están en similaridad cinemática cuando partículas correspondientes trazan trayectorias geométricas correspondientes en intervalos de tiempo también correspondientes (Duran, 2008).

La semejanza cinemática es un estado de particular interés para los ingenieros químicos, porque si dos sistemas de fluidos son geoméricamente semejantes, entonces los patrones de flujo también lo serán y las variaciones con respecto al tiempo de las transferencia de calor y masa en los dos sistemas, conformarán una relación simple entre sí y por consiguiente, si L es relación de escala lineal, los coeficientes de transferencia de calor y masa en el prototipo serán 1/L veces del modelo, lo que permite calcular fácilmente la cantidad total de calor y masa transferido (Castellanos, 2000).

2.8.2.3 Semejanza dinámica

La semejanza dinámica está relacionada con las fuerzas que aceleran o retardan el movimiento de las masas dentro de sistemas dinámicos. Sistemas en movimiento geoméricamente semejantes son dinámicamente similares cuando las relaciones de todas las fuerzas correspondientes son iguales. En los sistemas fluidos o en los sistemas compuestos por partículas sólidas discretas, la semejanza cinemática necesariamente está ligada a la semejanza dinámica, puesto que implica la igualdad de todas las razones o números adimensionales entre las fuerzas significativas que intervienen en los sistemas analizados. Para que exista semejanza dinámica deben cumplirse distintas igualdades, que dependen de las fuerzas que actúan sobre los sistemas superficiales (Castellanos, 2000). Si todas las fuerzas que actúan en un punto dado son n tipos diferentes ($F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$) y se requiere el cumplimiento de la siguiente ecuación (Duran, 2008):

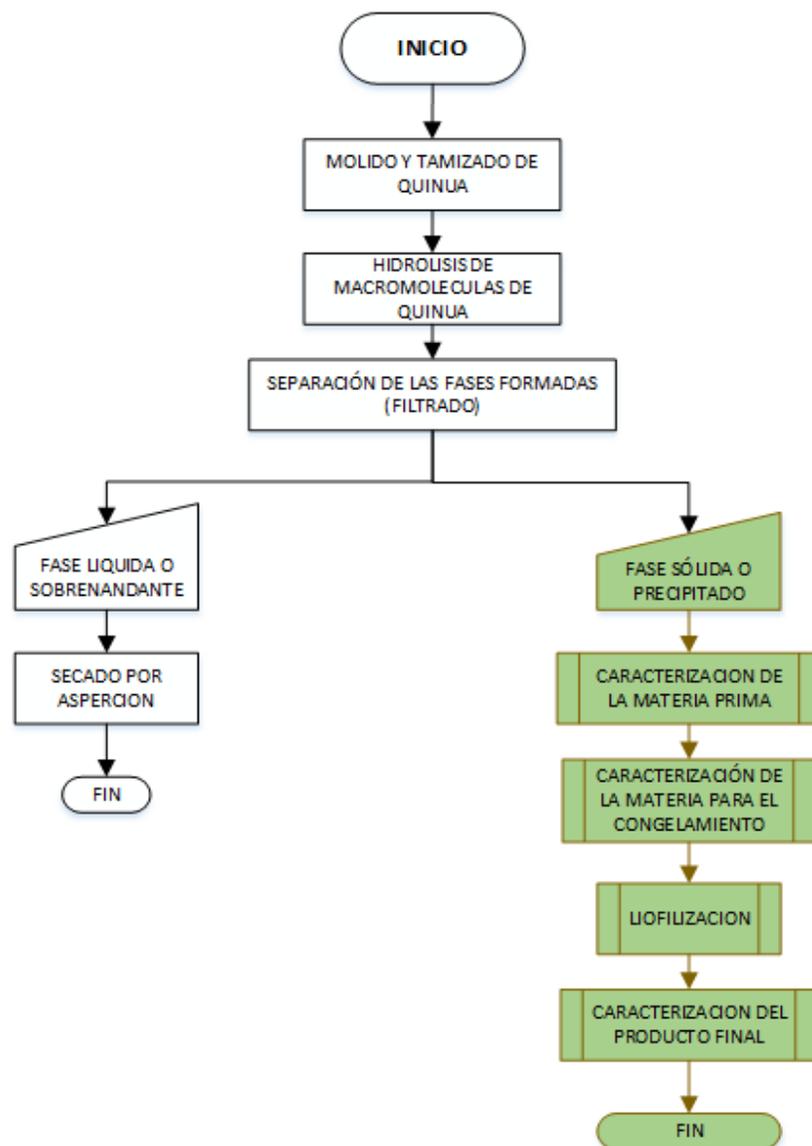
$$\frac{F''_1}{F_1} = \frac{F''_2}{F_2} = \frac{F''_n}{F_n} = cte \quad \text{ecuación 2.46}$$

Capítulo 3 Metodología Experimental

3.1 Esquema General

En la Figura 3-1 se presenta la secuencia del proyecto global para la obtención de productos a partir de quinua hidrolizada.

Figura 3-1
Esquema General del Proyecto



Fuente: Elaboración propia

3.2 Caracterización de la Materia Prima

El producto obtenido del proceso de la separación de fases representa la materia prima para el secado por liofilización. Para el cual se realiza la caracterización correspondiente, como se presenta a continuación:

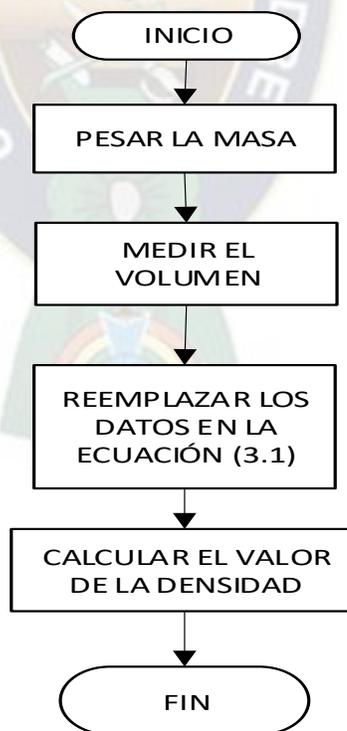
3.2.1 Densidad

Para el cálculo correspondiente de la ecuación (3.1) se sigue el procedimiento presentado en la Figura 3-2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{ecuación (3.1)}$$

Figura 3-2

Cálculo de la de Densidad



Fuente: Elaboración propia

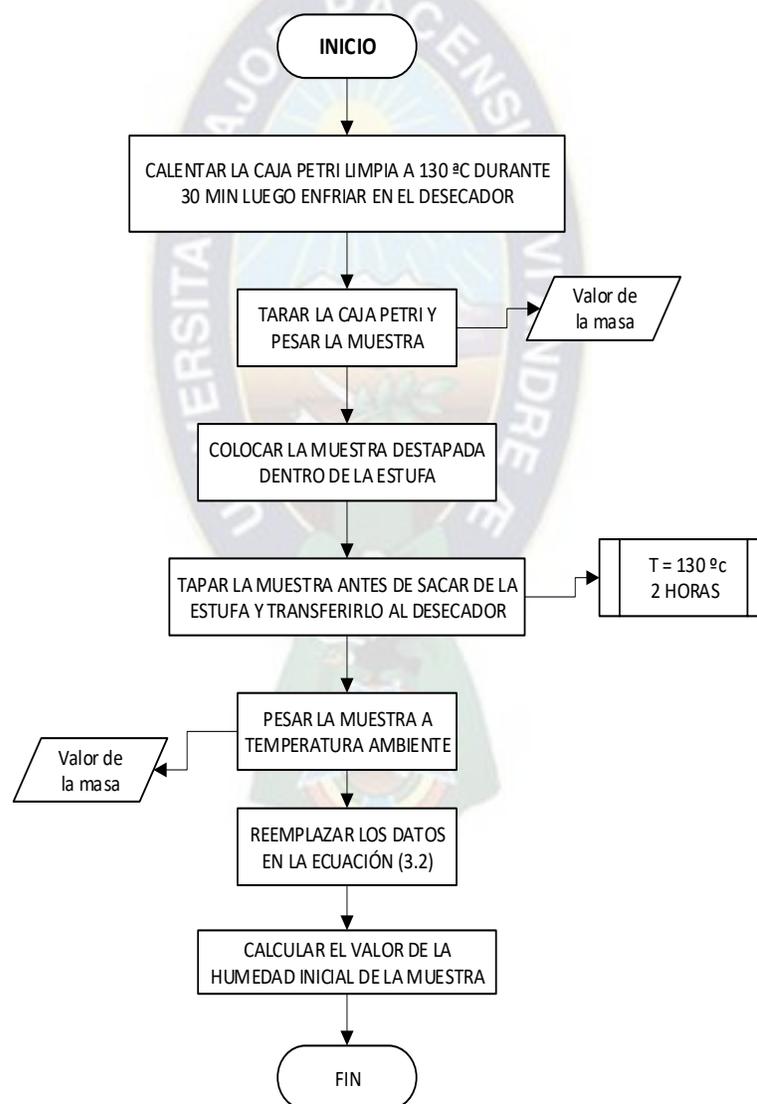
3.2.2 Humedad Inicial

La Figura 3-3 muestra el procedimiento para el cálculo del porcentaje de humedad inicial en la muestra, el cálculo se realiza mediante la ecuación (3.2) (Según NB 074:2000).

$$H\% = \frac{m_{húmeda} - m_{seca}}{m_{húmeda}} * 100\% \quad \text{ecuación (3.2)}$$

Figura 3-3

Cálculo de la Humedad



Fuente: Elaboración propia

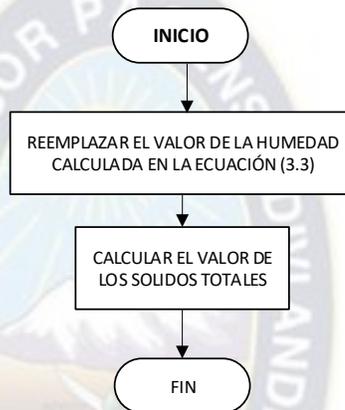
3.2.3 Cantidad de Sólidos Totales

La determinación de sólidos totales se lo realiza según el procedimiento de la Figura 3-4 y el cálculo con la ecuación (3.3).

$$\text{Sólidos Totales} = 100 - H\% \quad \text{ecuación (3.3)}$$

Figura 3-4

Cálculo de Sólidos Totales



Fuente: Elaboración propia

3.2.4 Instrumentación

Para la caracterización de la materia prima se utilizaron los siguientes instrumentos pertenecientes al Instituto de Investigaciones Químicas:

- Balanza analítica Mettler Toledo
- Estufa de secado
- Cajas Petri
- Desecador
- Pinzas para manipulación
- Recipiente con volumen conocido

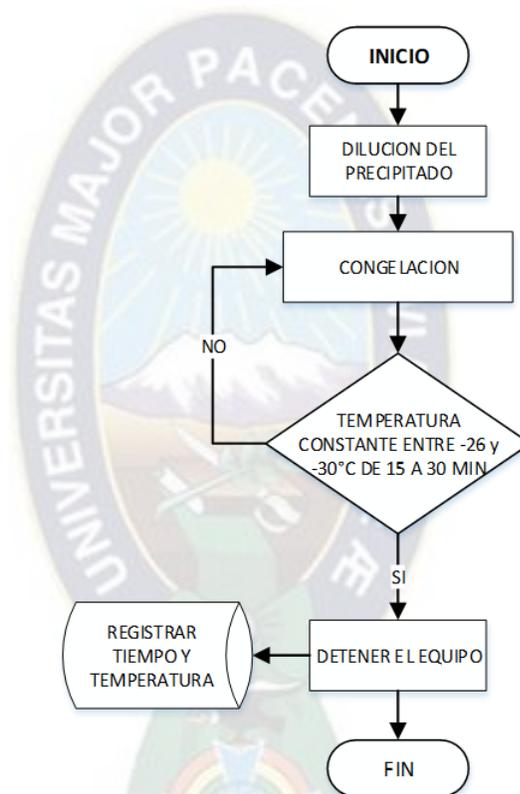
3.3 Procesos

3.3.1 Congelamiento

La Figura 3-5 representa la serie de pasos para la etapa de congelamiento.

Figura 3-5

Proceso de Congelamiento



Fuente: Elaboración propia

3.3.1.1 Instrumentación

Para la etapa de congelamiento se utilizó el equipo de BIOBASE modelo BK – FD18P Freeze dryer, el mismo que cuenta con un sensor de temperatura que mediante una interfase digital permite ver la variación de la temperatura de la muestra en tiempo real. Dicho equipo pertenece al Instituto de Investigaciones Químicas de la facultad de Ciencias Puras.

3.3.2 Sublimación

En la Figura 3-6 se esquematiza el proceso de sublimado de la muestra para la obtención del producto final.

Figura 3-6

Proceso de Liofilización



Fuente: Elaboración propia

3.3.2.1 Instrumentación.

Para la etapa de sublimación se utilizó el equipo de BIOBASE modelo BK – FD18P Freeze dryer perteneciente al Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la Facultad de Ciencias Puras, además del software y sensores NI Signal Express 2015 perteneciente al Instituto de Procesos Químicos (IDEPROQ) de la Facultad de Ingeniería.

3.4 Caracterización del Producto Final

La caracterización de producto final se la obtiene mediante un análisis proximal. Este tipo de análisis es un conjunto de métodos que determinan la composición en términos nutricionales a un alimento, haciendo referencia al contenido de sustancias nutritivas de un alimento, como son: la cantidad de grasas, proteínas, hidratos de carbono, vitaminas y minerales que contiene el producto final (UNAM, 2009).

3.4.1 Contenido de Proteínas

En el trabajo de rutina se determina mucho más frecuentemente la proteína total que las proteínas o aminoácidos individuales. En general, el procedimiento de referencia Kjeldahl determina la materia nitrogenada total (UNAM, 2009). Para este fin se envió una muestra de producto al Laboratorio de Calidad Ambiental (LCA) perteneciente a la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés.

3.4.2 Densidad, Contenido de Humedad y sólidos Totales Finales

Para este cálculo se repite el procedimiento realizado para la materia prima descritas en lasFigura 3-2, Figura 3-3, y Figura 3-4, respectivamente.

3.4.3 Contenido de grasas (Según NB 103:1997)

Para este cálculo se sigue el esquema presentado en la Figura 3-7 y se utiliza la ecuación (3.4) (Según NB 103:1997).

$$G_T = \frac{100(G_2 - G_1)}{G} \quad \text{ecuación (3.4)}$$

Donde:

G_T = Contenido de materia grasa, porcentaje en peso seco de muestra seca.

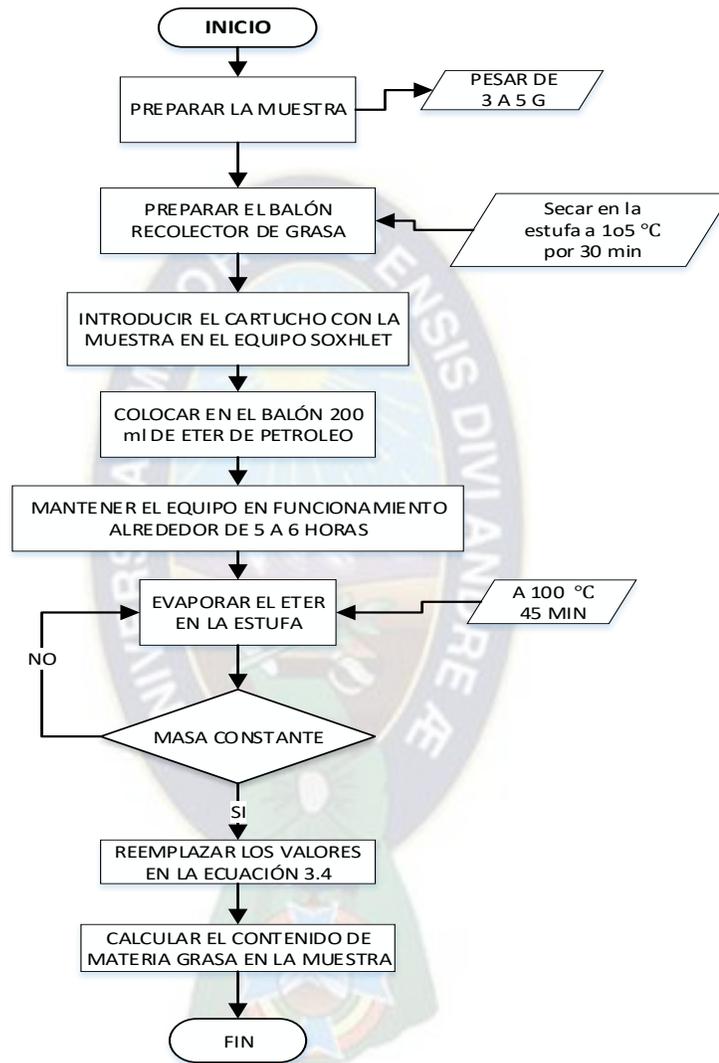
G = Peso de la muestra seca en gramos.

G_2 = Peso del matraz conteniendo el extracto etéreo, en gramos.

G_1 = Peso del matraz en gramos.

Figura 3-7

Contenido de Materia Grasa



Fuente: Elaboración propia

3.4.3.1 Instrumentación

- Balanza Analítica Mettler Toledo
- Estufa de secado
- Desecador

- Extractor Soxhlet (Equipo con balones de 250 ml de capacidad)
- Hornilla Eléctrica
- Papel Filtro
- Reactivos (Éter de petróleo, éter etílico o hexano)

Los instrumentos de trabajo pertenecen al Instituto de Investigaciones Químicas, Laboratorio de Orgánica II.

3.4.4 Determinación de Cenizas (Según NB 075:2000)

Para el contenido de grasas se sigue el esquema presentado en la Figura 3-8 con ayuda de la ecuación 3.5 tomada de la norma correspondiente.

$$C = \frac{100(G_2 - G_1)}{G(100 - H)} * 100 \quad \text{ecuación (3.5)}$$

Donde:

C = Contenido de cenizas en 100g de muestra seca.

G = Peso de la muestra en g.

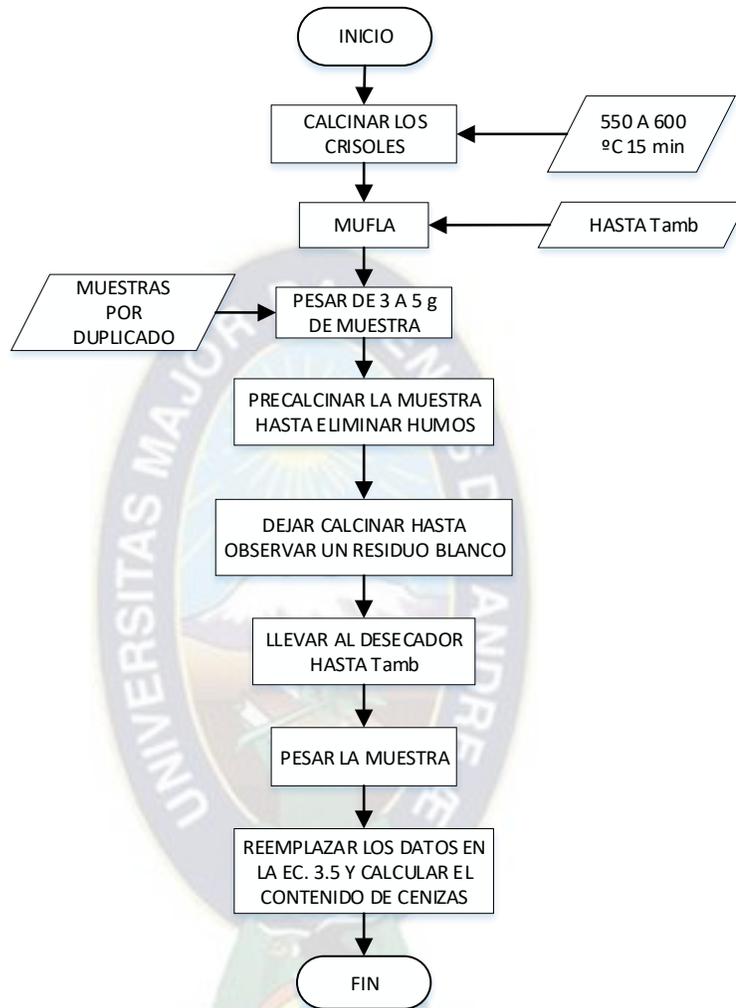
G_1 = Peso del crisol vacío en g.

G_2 = Peso del crisol con las cenizas en g.

H = Contenido de humedad porcentual en la muestra según NB 074.

Figura 3-8

Determinación de Cenizas



Fuente: Elaboración propia

3.4.4.1 Instrumentación.

- Balanza analítica Mettler Toledo
- Mufla eléctrica
- Crisoles de cuarzo o porcelana
- Desecador

Instrumentos pertenecientes al Instituto de Investigaciones Químicas, Laboratorio de Orgánica II.

3.5 Diseño Experimental

Los pasos para realizar el diseño experimental para obtener el modelo estadístico y la clasificación de las variables de entrada son los siguientes.

3.5.1 Pruebas Preliminares

Para las pruebas preliminares se analizaron una serie de variables de entrada. Para la etapa de congelamiento se propuso:

- Dilución
- Espesor de la muestra
- Temperatura del equipo refrigerante

Para la etapa de sublimación se consideraron:

- Temperatura de congelamiento del producto
- Tiempo de congelamiento

Como posibles variables de salida fueron consideradas las siguientes variables:

- Temperatura de secado del proceso
- Humedad del producto final
- Tamaño de partícula

Para descartar algunas variables y a su vez, definir límites de trabajo se realizaron pruebas de congelamiento y sublimación según se indica en los procedimientos de las Figura 3-5 y Figura 3-6 respectivamente donde se clasificaron las variables de entrada y salida.

3.5.2 *Diseño Factorial*

Para el diseño factorial según se mencionó en el punto 2.6.2 se estudió el efecto de los factores sobre la variable respuesta, aplicando como herramienta en esta fase el Software Design Expert 10 para obtener de esta manera el modelo estadístico y a su vez, identificar la variable de mayor incidencia dentro el proyecto.

3.6 Simulación

La resolución del modelo matemático DAE (Diferential Algebraic Ecuación) se lo hace mediante el algoritmo ODE (2.7.2). Y para la validación se aplica el algoritmo de Levenberg – Marquart (2.7.3.2). Dichos métodos fueron aplicados en el Software de simulación MatLab en la aplicación Simulink.



Capítulo 4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización de la Materia Prima

4.1.1 Densidad de la Muestra Inicial

Los resultados de la densidad de la materia prima se presentan en la Tabla 7, de acuerdo al procedimiento planteado en la Figura 3-2.

Tabla 7

Tabla resumen del valor de la densidad

DENSIDAD			
Masa [Kg]	Volumen [m^3]	Densidad [Kg /m^3]	Densidad promedio [Kg /m^3]
0.015	1.6 E-05	951	1017.875
0.028	2.8E-05	991	
0.017	1.6E-05	1055	
0.029	2.8E-05	1038	
0.016	1.6E-05	994	
0.030	2.8E-05	1060	
0.016	1.6E-05	1010	
0.029	2.8E-05	1044	

Fuente: Elaboración propia

4.1.2 Cantidad de Sólidos Totales y Humedad de la Muestra

En la Tabla 8 se resumen los resultados obtenidos para el análisis de la materia prima según Figura 3-4 en cuanto a la cantidad de sólidos totales iniciales y la Figura 3-3 para la humedad inicial de la muestra.

Tabla 8

Tabla resumen de valores de Cantidad de Sólidos totales y Humedad

SÓLIDOS TOTALES Y HUMEDAD					
Masa Húmeda [Kg]	Masa Seca [Kg]	Sólidos Totales [%]	Cantidad promedio de Sólidos Totales [%]	Humedad [%]	Cantidad promedio de Humedad Total [%]
0.016885	0.003	18.6	18.7	81.4	81.3
0.029058	0.006	19.5		80.5	
0.015903	0.004	22.1		77.9	
0.029686	0.006	19.1		80.9	
0.016167	0.003	17.1		82.9	
0.029239	0.005	16.0		84.0	

Fuente: Elaboración propia

4.1.3 Concentración de Sólidos en la Muestra

Conociendo el valor de la densidad de la muestra y el porcentaje de sólidos totales, se procede a realizar los cálculos correspondientes para determinar la concentración de sólidos en la muestra:

$$C_0 = \frac{18,7kg_{sólidos}}{100kg_{muestra}} * 1017,875 \frac{kg_{muestra}}{m^3_{muestra}} = 190,34 \frac{kg_{sólidos}}{m^3_{muestra}}$$

4.2 Resultados del Diseño Experimental

4.2.1 Pruebas Preliminares

En la Tabla 9 se presenta los datos de las primeras pruebas preliminares, donde los resultados se presentan en función al porcentaje final de masa obtenido luego del proceso de secado, en estas pruebas preliminares se definió el efecto de la dilución en la muestra y los límites de espesor máximo y mínimo.

Tabla 9**Pruebas preliminares**

Espesor [m]	Dilución	Masa (i) [Kg]	Masa (f) [Kg]	% Masa Final
MUESTRA 1				
0.025		0.065	0.006	9.65
0.020	Sin	0.047	0.005	9.52
0.015	dilución	0.037	0.004	9.47
0.010		0.031	0.003	10.5
MUESTRA 2				
0.025		0.066	0.005	7.15
0.020	1 a 2	0.048	0.005	9.50
0.015		0.037	0.002	6.24
0.010		0.025	0.003	10.6
MUESTRA 3				
0.025		0.060	0.003	4.36
0.020	1 a 3	0.046	0.002	4.77
0.015		0.022	0.001	4.54
MUESTRA 4				
0.025		0.033	0.002	6.34
0.020	1 a 4	0.023	0.001	3.72
0.015		0.017	0.001	3.71
MUESTRA 5				
0.030		0.074	0.007	9.00
0.025	1 a 5	0.066	0.006	8.75
0.020		0.049	0.001	2.56
0.015		0.040	0.002	4.29

Fuente: Elaboración Propia

4.2.2 Clasificación de Variables

De acuerdo a los resultados de las pruebas preliminares, las variables que se pondrán en discusión son:

4.2.2.1 Variables de Entrada.

- Espesor de la muestra (cm)
- Dilución de la muestra.

Las variables de entrada fueron definidas de acuerdo a los valores y comportamiento de las muestras al final del proceso de liofilización, los mismos obtenidos de la Tabla 9. Si bien en el producto liofilizado de la muestra sin dilución la obtención de masa final es considerable respecto a las muestras diluidas, su porcentaje de reducción en la masa final está alrededor del 10%, sin embargo, para las muestras diluidas el porcentaje de reducción es mayor por lo tanto el efecto de la porosidad formada en el proceso de secado permite que la nucleación en la etapa de congelamiento permita al momento de la sublimación obtener un producto con menor humedad. Se descartaron las diluciones de 1 a 4 y 1 a 5 debido a que, si bien el porcentaje de secado es mayor, la obtención de masa final es alrededor de 1 gr lo mismo que para este tipo de proceso no es recomendable ni el tiempo aplicado ni la energía gastada para tan baja obtención de producto final. Cabe recalcar que un análisis visual fue necesario para poder definir la presencia de dilución en la muestra, debido a que una muestra diluida presenta un producto de mejor aspecto.

4.2.2.2 Variables de Respuesta

La variable de respuesta más importante en este proceso es la humedad final del producto, ya que de este valor depende la durabilidad y estabilidad del mismo.

4.2.3 *Diseño Factorial 2^k*

4.2.3.1 **Diseño Factorial Propuesto**

Se tomarán las dos variables de entrada (Espesor y Dilución) como factores de estudio, entonces se tiene que, $k = 2$, con 3 réplicas, se propuso el diseño factorial presentado en la Tabla 10:

Tabla 10**Diseño Factorial Propuesto**

	Espesor (cm)	Dilución
Valor Máximo	2.5	0.2
Valor Mínimo	1.5	0.5

Fuente: Elaboración propia

Teniendo los niveles máximos y mínimos, y con 3 réplicas se obtiene una tabla con pruebas aleatorias mediante el software Design Expert ver ANEXO 1.

4.2.3.2 Efectos Estimados.

La contribución de los efectos estimados se presenta a continuación en la Tabla 11, dicha contribución esta presentada en valor de porcentaje, el detalle de las pruebas aleatorias se puede ver en el ANEXO 1.

Tabla 11**Análisis de la Tabla de pruebas Aleatorias del Diseño Factorial**

Efecto	% Contribución
A Dilución	17.57
B Espesor	0.67
AB	14.2
Error	68.55

Fuente: Elaboración basada en resultados del Análisis del Software

4.2.3.3 Análisis de Varianza ANOVA.

De acuerdo con los resultados estadísticos de análisis de ANOVA para el modelo factorial, la contribución de cada efecto se muestra en la siguiente Tabla 12. Los detalles de los resultados del análisis ANOVA se encuentran en el ANEXO 2.

Tabla 12**Resultados de la Contribución de cada uno de los Efectos**

Efecto	F	Prob>F
A Dilución	2.08	0.1871
B Espesor	0.08	0.7847
AB	1.68	0.2309

Fuente: Elaboración basada en el Software

El análisis de ANOVA indica que para la condición estadística del 95% de confianza el efecto de dilución tiene mayor significancia, seguido de la interacción (AB) y por último con menos relevancia está el efecto del espesor de la muestra.

4.2.3.4 Estimación de Coeficiente del Modelo de Regresión

Posteriormente se realizó la estimación de los coeficientes del modelo estadístico, cuyos resultados detallados se encuentran en el ANEXO 2, el modelo obtenido es el siguiente:

$$H[\%] = 9.76 + 0.90D[ad] - 0.18E[cm] - 0.81D[ad]E[cm] \quad \text{ecuación (4.1)}$$

Dónde:

$H [\%]$ = Humedad del producto

$D [ad]$ = Dilución de la muestra.

$E [cm]$ = Espesor de la muestra

Los resultados presentados se encuentran respaldados con la gráfica Normal de residuales como se puede apreciar en el ANEXO 3.

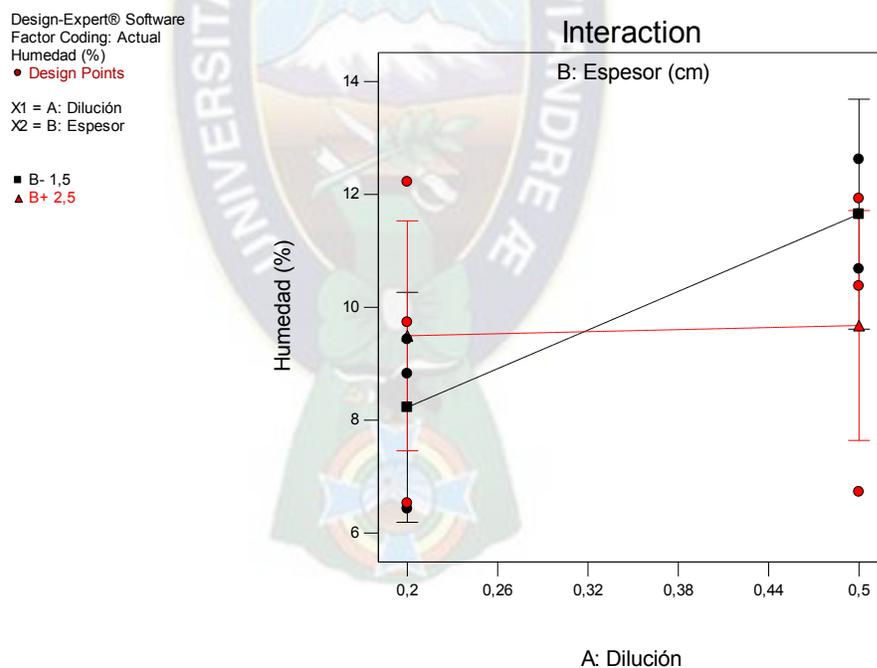
La ecuación anterior representa al modelo estadístico en función a todas las variables que interfieren en el análisis y su efecto en el modelo, siendo la dilución el que causa mayor efecto, seguido por la interacción entre la dilución y el espesor y por último el espesor, todo esto siguiendo la línea de información que brindan sus coeficientes.

4.2.3.5 Análisis de Interacción entre Factores

En la Figura 4-1 se puede constatar que la respuesta a la humedad a partir del espesor (línea roja) tiende a un comportamiento horizontal, afirmando que los efectos del espesor no tienen relevancia. Respecto a la humedad a partir de la dilución (línea negra), se marca un efecto importante debido a la inclinación de su comportamiento. Ya que ambos comportamientos se cruzan entre sí, por lo tanto, se puede afirmar también, que existe una influencia de la interacción de ambas variables. Dado este comportamiento, se respalda la idea de que es la Dilución la que influye en el secado de las muestras.

Figura 4-1

Gráfica de Interacción de Factores



Fuente: Resultado del software Design Expert 10

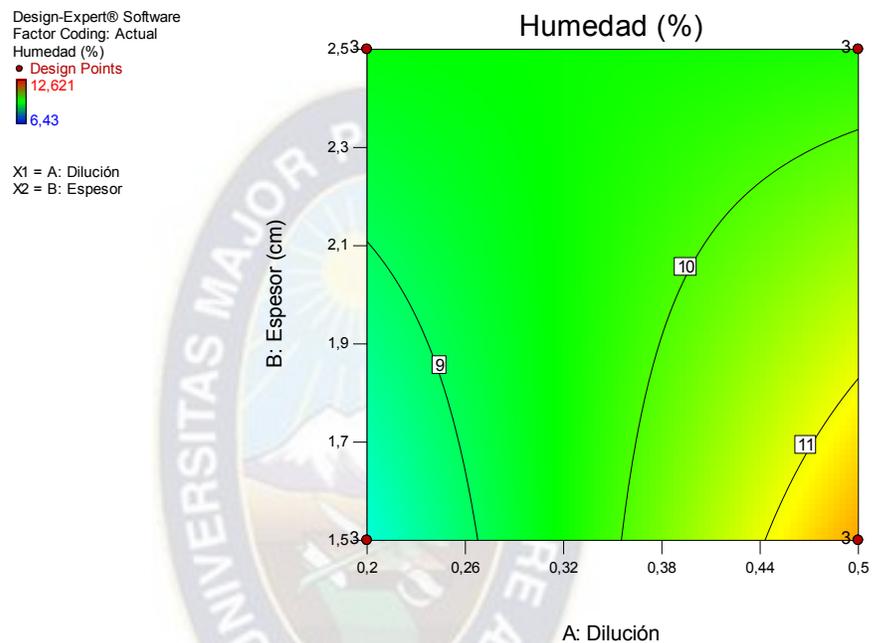
4.2.3.6 Análisis de la Gráfica de Contorno y 3D

Para poder encontrar los valores recomendables de operación del proceso de liofilización, se realizará el análisis respectivo en las gráficas de contorno Figura 4-2 y en 3D

donde se puede apreciar que a menor dilución y espesor se obtiene baja humedad del producto final.

Figura 4-2

Gráfica de Contorno de los Factores y Variable Respuesta



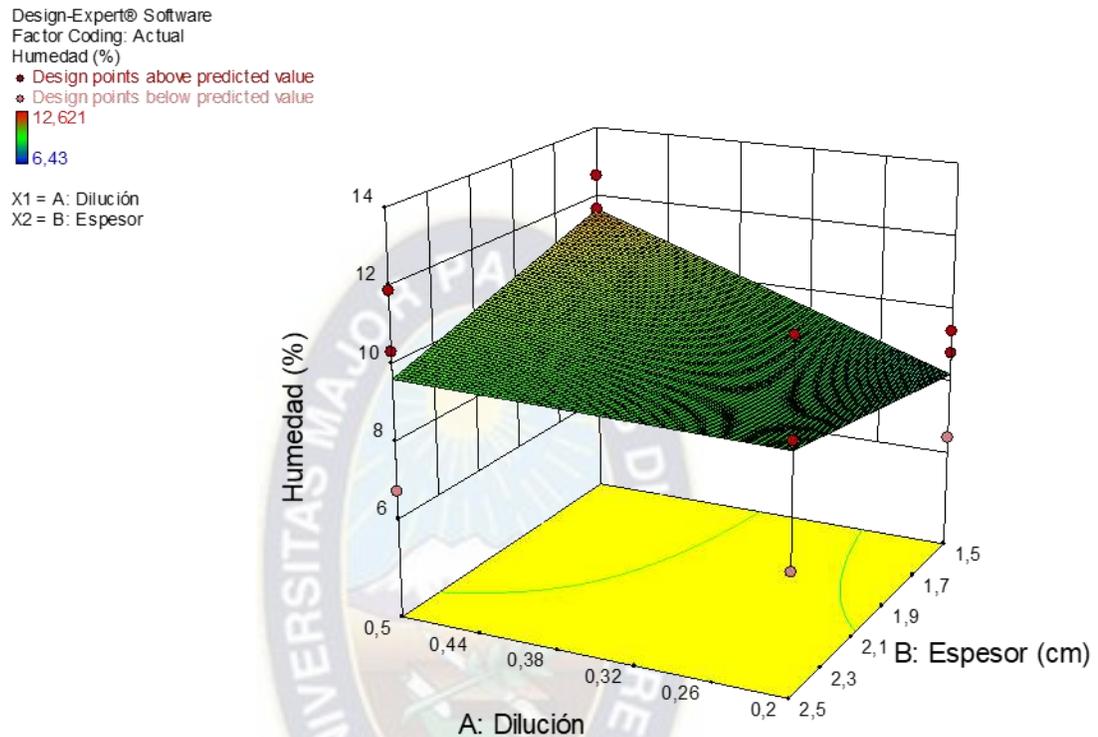
Fuente: Resultado del Software Design Expert 10

En la Tabla 13 se puede ver que a menor dilución y menor espesor se obtienen un producto con menor humedad. Por lo tanto, en la Figura 4-3 se presentan los valores recomendables para la preparación de la muestra para el secado por liofilización:

Tabla 13
Valores Recomendables de Operación

	Valores
A Dilución	0.2
B Espesor [cm]	1.5

Fuente: Elaborado en base a resultados del software Design Expert 10

Figura 4-3**Gráfica 3D de la Interacción de los Factores de Estudio**

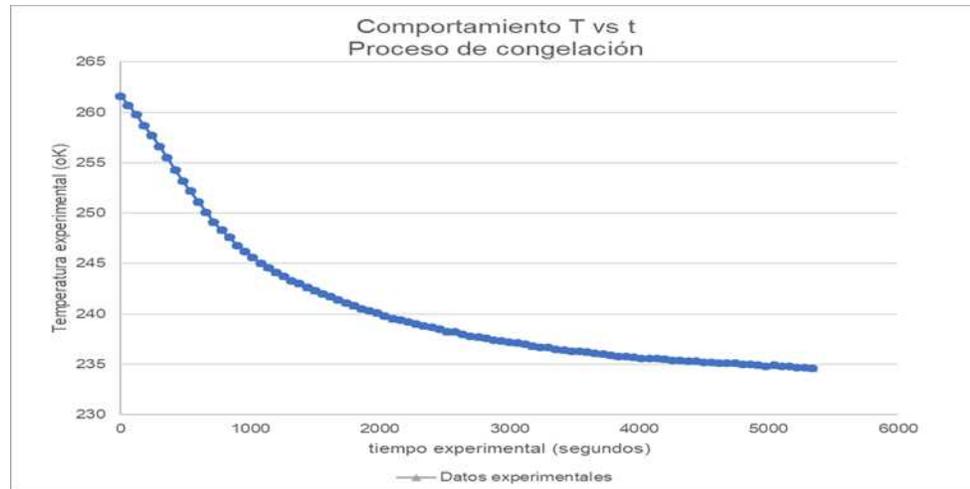
Fuente: Resultados del Software Design Expert 10

4.3 Resultados de la Simulación

4.3.1 Resultados del Proceso de Congelación

4.3.1.1 Resultados Experimentales del Comportamiento de la Temperatura en el Tiempo.

De acuerdo al diseño experimental se trabaja con los valores recomendados de operación Tabla 13, obteniendo el comportamiento de la temperatura en función al tiempo, según la Figura 4-4.

Figura 4-4**Datos Experimentales**

Fuente: Elaboración propia

4.3.1.2 Características Previas a la Simulación

Reemplazando las ecuaciones (2.4) y (2.5) y los cambios de variable β_1 y β_2 en la ecuación (2.7) descritas en el capítulo 2 se obtiene el modelo matemático planteado para el proceso de congelado:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{SN_{Nu}k_d}{\rho VCX_o}(T - T_{\infty})$$

Constituye una ecuación diferencial ordinaria (ODE), la solución describirá la evolución de la temperatura en la capa congelada, cuyo comportamiento de la energía lleva a cabo la solidificación en la frontera con la capa líquida.

Para poder simular el modelo matemático y luego validarlo. En la Tabla 14 se puede apreciar los datos iniciales que se utilizaron tanto para la simulación y la estimación de los parámetros, estos datos fueron recomendados en la bibliografía.

Tabla 14

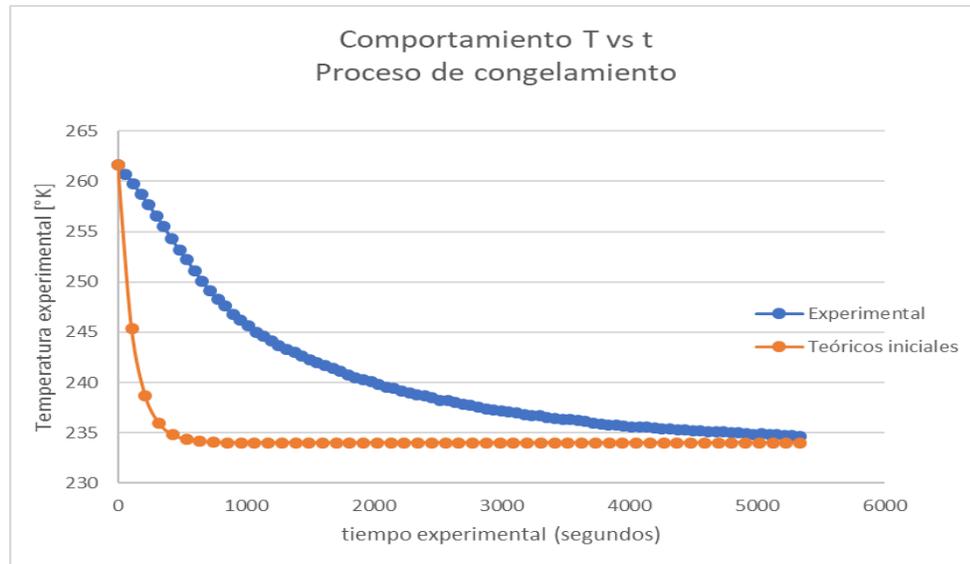
Valores Iniciales utilizados para la Simulación y Validación

Parámetros de transporte valores iniciales	
$k_d [W/mK]$ (Orrego Alzate, 2008)	1.8
Características medidas	
$S [m^2]$	1.000×10^{-3}
$V [m^3]$	1.500×10^{-5}
$X_0 [m]$	0.015
Parámetros adicionales	
$C [J/Kg * K]$ (Kenneth & Donald, 1972)	2.05×10^3
$\rho [Kg/m^3]$	1017.875
Valores de la temperatura	
$T_o [K]$	261.6
$T_\infty [K]$	234.0
Valor del parámetro adimensional	
N_{Nu} Fuente: (Aquino Tarqui, 2014)	2.037

Fuente: Elaborado en base a Referencias Bibliográficas

4.3.1.3 Resultados de la Simulación del Modelo Teórico

En la Figura 4-5 se representa el comportamiento de la temperatura de congelamiento en función al tiempo, se compara el comportamiento experimental (línea naranja) con el comportamiento teórico que presenta el modelo matemático (línea azul). El comportamiento teórico está en función a los parámetros iniciales obtenidos de bibliografía y también parámetros medidos de forma experimental ver Tabla 14.

Figura 4-5**Gráfica Temperatura vs Tiempo del Proceso de Congelación**

Fuente: Elaboración basada en Datos Experimentales tratados y Simulados con Simulink - MatLab

4.3.1.4 Validación del Proceso de Congelación.

Para resolver la ecuación ODE, se lo representa abreviadamente de la siguiente manera:

$$\dot{T} = F(t, T, \alpha)$$

Donde $\alpha = [k_d, h, C]$ es el vector de los parámetros de transporte a estimar, se utilizan los algoritmos numéricos de Levenberg-Marquardt y ode45 (Dormand-Prince) en forma acoplada, partiendo de un conjunto de valores iniciales ver Tabla 14, algunos de ellos arbitrarios (temperatura inicial y parámetros iniciales):

$$a \quad t = 0 ; T_{(0)} = T_o \rightarrow \alpha^o = [k_d^o, h^o, C^o]$$

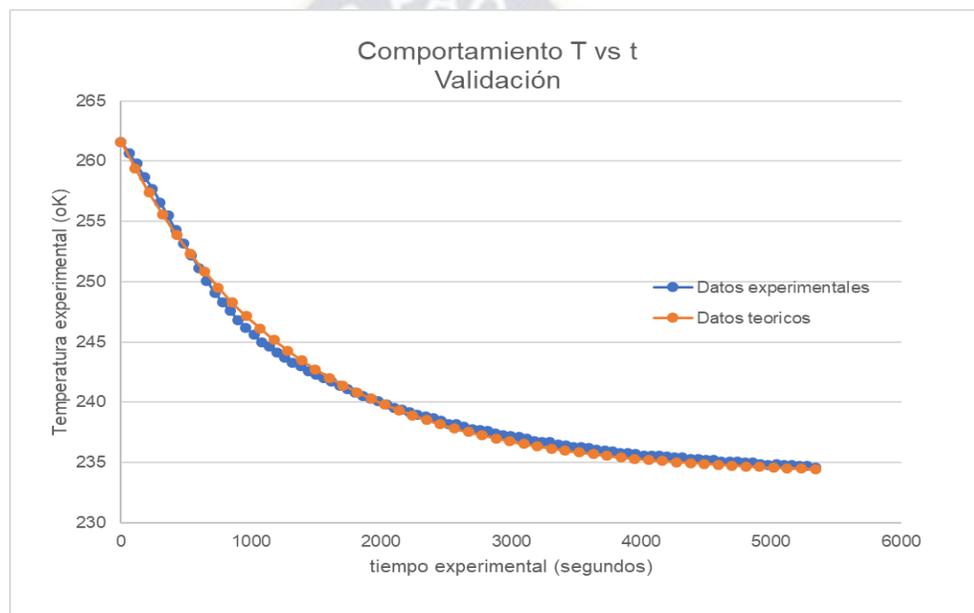
Obteniéndose como resultados la variable estimada $T(t)$.

La ecuación EDO fue representada en diagramas de bloque en el programa de Simulink en MatLab, la ejecución y programación se encuentran adjuntos en el .

Luego de 4 iteraciones se obtuvieron los valores de los parámetros, este comportamiento se muestra en la Figura 4-6.

Figura 4-6

Datos Validados de la Temperatura en función del Tiempo



Fuente: Elaboración basada en resultados de la Simulación y Aproximación mediante Mínimos Cuadrados de Simulink

En la Figura 4-6 están graficados los datos experimentales (línea punteada azul) y los datos teóricos (línea punteada roja), validando el modelo teórico con la experimentación correspondiente, dicho comportamiento dentro de la validación fue obtenida luego de realizar cuatro iteraciones dentro de la simulación para asemejar el comportamiento obtenido con los datos experimentales ver ANEXO 5.

4.3.1.5 Parámetro Estimados

De acuerdo a la estimación realizada en Simulink ver ANEXO 6, los valores estimados de los parámetros del modelo se encuentran en la Tabla 15:

Tabla 15
Parámetros Estimados

	Valores Iniciales	Valores Estimados
Parámetros de transporte valores iniciales		
$k_d \left[\frac{W}{m K} \right]$	1.8	0.7173
Parámetros adicionales		
$C = \left[\frac{J}{Kg K} \right]$	2.050x10 ³	3.3004x10 ³
Valor del parámetro adimensional		
N_{Nu}	2.037	0.8117

Fuente: Resultados obtenidos de Simulink

El valor estimado del número adimensional de Nusselt indica que el fenómeno de transferencia de energía en el proceso de congelamiento está dominado por la transferencia de energía por conductividad. Esta idea está respaldada en el hecho de que la muestra en estado sólido. El modelo matemático mediante métodos numéricos logró asemejarse al comportamiento experimental, validando de esta forma el proceso de congelación junto con sus parámetros medidos y estimados.

4.3.1.6 Modelo Adimensionalizado.

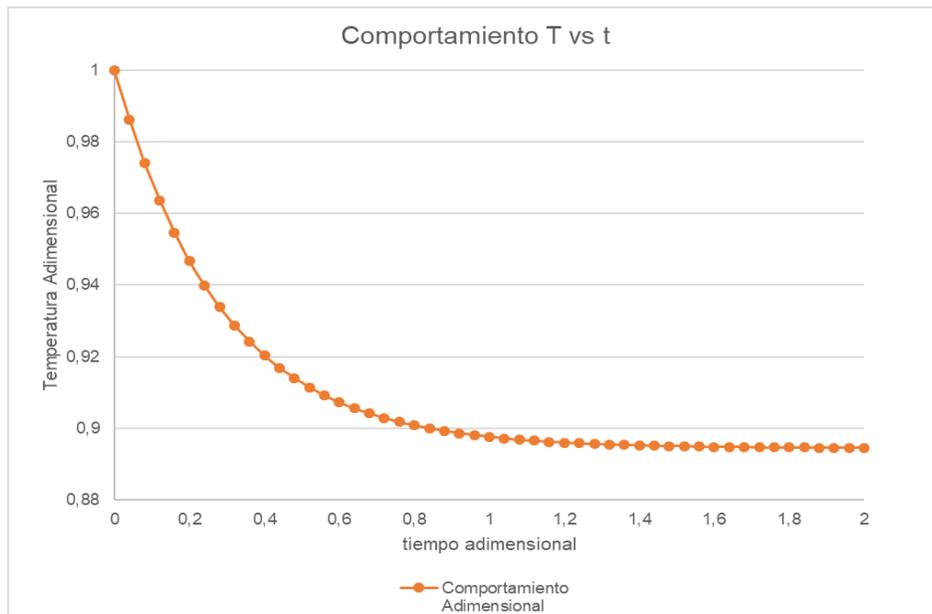
Con los parámetros estimados anteriormente y en función a la ecuación (2.7) presentada en el capítulo 2 del proceso adimensionalizado del congelamiento, reemplazando valores se tiene:

$$\frac{\partial \tau}{\partial \theta} = 3.607(0.8945 - \tau)$$

Cuya resolución mediante el simulink ver ANEXO 7, se puede ver en la siguiente Figura 4-7:

Figura 4-7

Comportamiento Adimensional del Modelo de Congelación

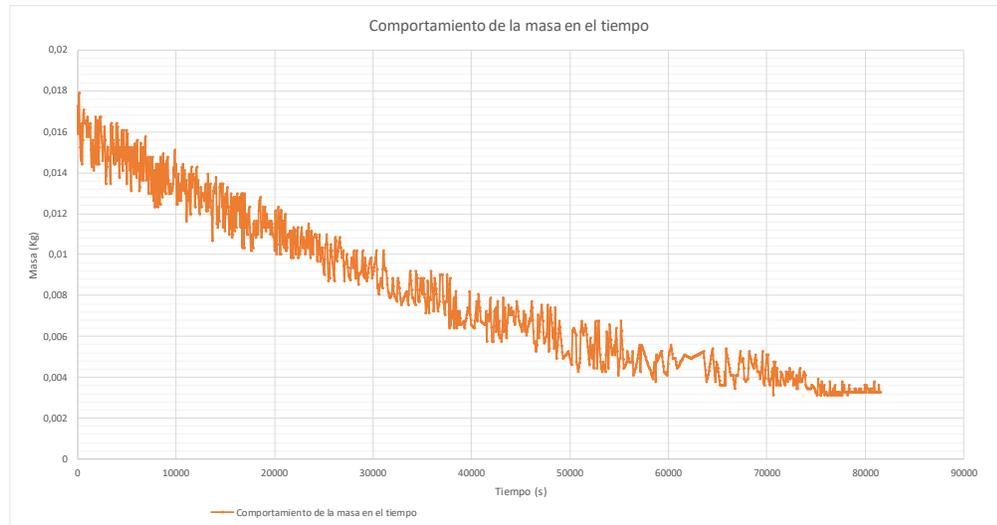


Fuente: Elaboración propia basada en resultados de Simulink

4.3.2 Resultados de la Simulación del Proceso de Sublimación

4.3.2.1 Resultados Experimentales del Comportamiento de la Masa en función del Tiempo.

Luego de realizar los estudios del proceso de congelamiento, se procede al estudio experimental del proceso de sublimación, con los parámetros establecidos en el diseño experimental, se realizó el análisis respectivo del comportamiento de la masa en función del tiempo, los datos que fueron tomados con el sensor de masa están tabulados como se muestra en el ANEXO 8, se realizó el tratamiento de los datos, obteniendo un comportamiento el cual se puede apreciar en la Figura 4-8.

Figura 4-8**Datos Experimentales**

Fuente: Elaboración propia

4.3.2.2 Características Previas a la Simulación

El modelo matemático está representado por el sistema de ecuaciones diferencial (ecuación 2.34) y algebraico (ecuación 2.35) respectivamente, modificadas en función a números adimensionales, Sherwood y Nusselt respectivamente:

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{K_g}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d * Sh}{x_o * k_c * M_{H_2O}} * x_d \right)} \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)$$

$$\frac{x_o * h * (T_d - T_f)}{Nu * x_d * C_o * \Delta H_{sublim}} - \frac{K_g \left(\frac{T_d}{T_f} * P_f * \varepsilon - P_{cond} \right)}{C_o \left(1 + \frac{K_g * R * T_d}{D_w * M_{H_2O}} * x_d \right)} = 0$$

Para la simulación del modelo matemático algunos de los datos iniciales fueron obtenidos de bibliografía y los otros mediante experimentación, dichos datos se pueden apreciar en la Tabla 16.

Tabla 16

Valores utilizados para la Simulación y Validación

Parámetros de transporte, valores iniciales	
$D_w \left[\frac{m^2}{s} \right] (*)$	2.0840×10^{-3}
$K_c \left[\frac{m}{s} \right] (*)$	3.8000×10^{-3}
$K_g \left[\frac{Kg}{sm^2Pa} \right] (*)$	4.3003×10^{-6}
$h \left[\frac{Kg}{Wm^2K} \right] (**)$	3300
Características medidas	
$C_o \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	190.34
$X_o [m]$	0.015
$T_d [K]$	253,5
$P_{cond} [Pa]$	100
Parámetros adicionales	
$\Delta H_{sublim} \left[\frac{J}{Kg} \right] (**)(*)$	3×10^6
$\mathcal{E} (*)$	0.95
$M_{H_2O} \left[\frac{Kg_{masa}}{Kg_{mol}} \right]$	18
$R \left[\frac{m^3Pa}{Kg_{mol}K} \right]$	8.314×10^3
Valores iniciales	
$T_f [K]$	253
$x_d [m]$	1.000×10^{-3}
Valor del parámetro adimensional.	
$N_{Nu} (***)$	320.65
$Sh (***)$	6.6363

Fuente: Elaboración en base a referencia bibliográfica.

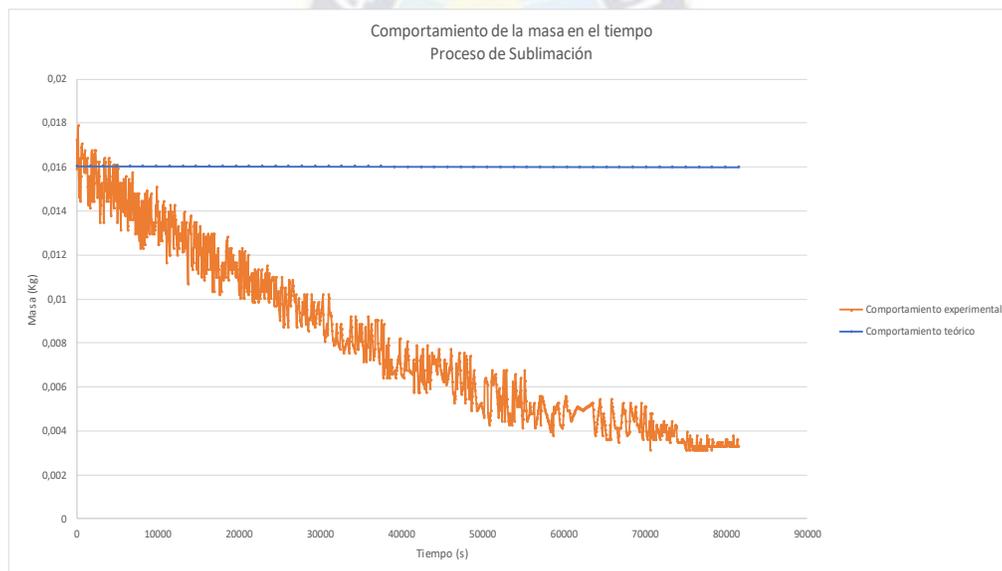
(*) (Javier Parra, 2007), (**) (Orrego Alzate, 2008), (***) (Aquino Tarqui, 2014)

4.3.2.3 Resultados de la Simulación del Modelo Teórico

En la Figura 4-9 se presenta el comportamiento de la masa en función del tiempo, comparando el comportamiento experimental (línea naranja) con el comportamiento teórico que lanza el modelo matemático (línea azul). El comportamiento teórico está en función a los parámetros iniciales obtenidos de bibliografía y también parámetros medidos de forma experimental (ver Tabla 16).

Figura 4-9

Proceso de Sublimación



Fuente: Elaboración basada en los Datos Experimentales tratados y Simulados con Simulink-MatLab

4.3.2.4 Validación del Proceso de Sublimación.

El sistema de ecuaciones simultáneas diferencial-algebraica (DAE), cuya solución pretende describir la evolución del frente de sublimación $m(t)$ durante el periodo de sublimación. Para resolver el sistema DAE, se lo representa de forma abreviada en la siguiente manera:

$$\dot{m} = F(t, m, \alpha)$$

$$0 = G(t, m, \alpha)$$

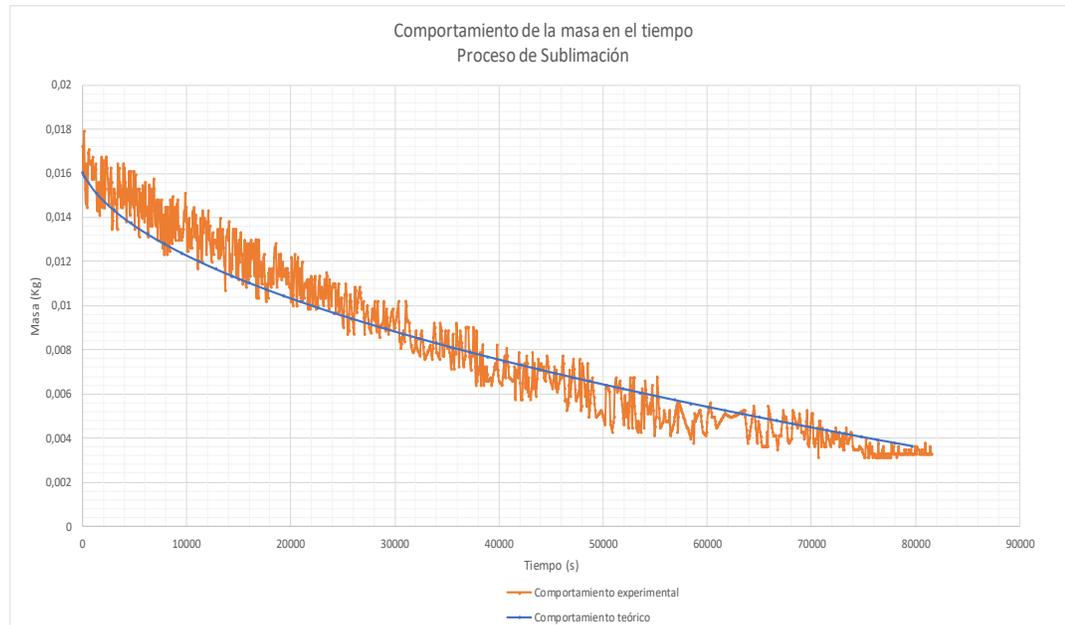
Donde $\alpha = [K_c, Sh, D_w, K_g, h, Nu, k_d]$ es el vector de los parámetros de transporte a estimar, se utilizan los algoritmos numéricos de Levenberg-Marquardt para los mínimos cuadrados no lineales y ODE45 (Dormand-Prince) para resolver la ecuación diferencial en forma acoplada, partiendo de un conjunto de valores iniciales, algunos de ellos arbitrarios (temperatura inicial y parámetros iniciales):

$$a \quad t = 0 \quad ; \quad m_{(0)} = 0,0172 \text{ Kg}$$

$$\alpha^0 = [K_c^0, Sh^0, D_w^0, K_g^0, h^0, Nu^0, k_d^0]$$

Obteniéndose como resultados la variable estimada $m(t)$.

La ecuación DAE fue representada en diagramas de bloque en el programa de Simulink en MatLab, la respuesta de la ejecución y programación se encuentran adjunto en el ANEXO 9. Luego de 4 iteraciones se obtuvieron los valores de los parámetros, el comportamiento de la temperatura se muestra en la Figura 4-10.

Figura 4-10**Datos Validados de la Masa en función del Tiempo**

Fuente: Elaboración basada en resultados de la Simulación y Aproximación mediante Mínimos Cuadrados de Simulink

4.3.2.5 Parámetros Estimados.

De acuerdo a la estimación realizada en Simulink los valores estimados de los parámetros del modelo se resumen en la Tabla 17 con los valores de los parámetros estimados.

Tabla 17**Valores de Parámetros Estimados**

	Valores Iniciales	Valores Estimados
Parámetros de transporte de energía		
$D_w [m^2/s]$	2.0840×10^{-3}	0.021
$h [W/m^2K]$	3300	36.89
$K_c [m/s]$	3.8000×10^{-3}	6.0887

$K_g [Kg/sm^2Pa]$	4.3003×10^{-6}	0.1611
Valor del parámetro adimensional		
N_{Nu}	320.65	0.7914
Sh	6.6363	0.0820

Fuente: Resultados obtenidos del Software Simulink

Según los datos estimados para los valores adimensionales que de acuerdo al valor de Nusselt el fenómeno de transferencia de energía está regido por la conductividad, mientras que el fenómeno de transferencia de materia, de acuerdo al número adimensional Sherwood, está dominado por la difusividad.

4.4 Producto Final

4.4.1 Contenido de Proteínas

El contenido de proteínas en el producto final fue determinado mediante el contenido de Nitrógeno.

$$\text{Contenido de proteínas} = \%N * k$$

$$\text{Contenido de proteínas} = 2,9 * 5,70$$

$$\text{Contenido de proteínas} = 16,53 \%$$

Donde **k** es el factor de conversión de nitrógeno a proteínas para nuestro producto (Southgate, 2003).

4.4.2 Densidad del Producto Final

La densidad real fue calculada en base a la ecuación (3.1) previamente mencionada en el capítulo 3, para lo cual el valor obtenido es de:

$$\rho = 149,4 \frac{Kg}{m^3}$$

4.4.3 **Contenido de Grasas**

El cálculo para el contenido de grasas en el producto final fue realizado por duplicado y así se obtiene un valor promedio presentado a continuación:

$$\textit{grasa cruda en base seca} = 12,6 \%$$

4.4.4 **Contenido de Cenizas Totales**

El cálculo para el contenido de cenizas totales en el producto final fue realizado por duplicado y se obtiene un valor promedio presentado a continuación.

$$\% \textit{Cenizas totales} = 5.63\%$$

4.4.5 **Determinación de Fibra Cruda**

El cálculo para la determinación de fibra cruda en el producto final fue realizado por duplicado y se obtiene un valor promedio presentado a continuación.

$$F = 43.52 \%$$

4.4.6 **Humedad final**

El valor de la humedad final fue determinado en base a la ecuación (3.2) previamente mencionada en el capítulo 3, para lo cual el valor promedio obtenido es de:

$$H = 12 \%$$

4.4.7 Cálculo de Carbohidratos

$$\%CH = 100 - (\%H + \%C + \%P + \%G)$$

$$\%CH = 100 - (12\% + 5.63\% + 16.53\% + 12.6\%)$$

$$\%CH = 53.24\%$$

4.5 Resultados del Escalamiento

Se adjunta en el ANEXO 10 la imagen del equipo utilizado para el experimento junto a sus accesorios.

4.5.1 Capacidad del Secador a Escala Laboratorio

4.5.1.1 Cálculo de la Cantidad de Masa Total en el Secador.

$$V_{plato} = \frac{\pi}{4} D^2 h$$

$$V_{plato} = \frac{\pi}{4} (240mm)^2 (15mm) = 6.79 * 10^{-4} m^3$$

$$m_{plato} = \rho_{muestra} V_{plato} = 1017,875 \frac{Kg}{m^3} * 6.79 * 10^{-4} m^3$$

Sabiendo que el número de platos del equipo es 4, se tiene:

$$m_{plato} = 4 * 0.692 Kg$$

$$m_{n-plato} = 2.769 Kg$$

Por otra parte, el proyecto propone un secador a escala piloto de 5 Kg de capacidad. Entonces la determinación de los factores de escala y otros parámetros están en función a dicha propuesta.

4.5.2 Características de la Bomba a Escala Laboratorio

Tabla 18

Datos de la Bomba

Datos de la bomba	
Velocidad de bombeo	4 [L/seg]
Velocidad de revoluciones	1400 [rpm]
Presión máxima	0,06 [Pa]
Potencia de motor	0.55[Kw]

Fuente: Valores tomados de la bomba usada

4.5.3 Escalamiento Geométrico

4.5.3.1 Cálculo del Volumen del Prototipo.

Calculado el volumen del modelo según las dimensiones del domo cilíndrico del equipo usado:

$$V_{Modelo} = \frac{\pi}{4} (D_M)^2 (h_M)$$

$$V_{Modelo} = \frac{\pi}{4} (30cm)^2 (46.5cm) * \frac{1 L}{1000cm^3} = 32.87 L$$

Por definición se tiene:

$$\phi_{Modelo} = \frac{m_{Modelo}}{V_{Modelo}}$$

Queriendo escalar desde una masa inicial de 1Kg se reemplaza los valores necesarios y se tiene lo siguiente:

$$\phi_{Modelo} = \frac{1 Kg}{32.87 L} = 0.03 \frac{Kg}{L}$$

Si sabemos que debe cumplirse

$$\phi_{Prototipo} = \phi_{Modelo}$$

Despejamos el Volumen del prototipo asumiendo el valor propuesto de 5Kg como masa de prototipo.

$$V_{Prototipo} = \frac{m_{Prototipo}}{\phi_{Prototipo}} = \frac{5 \text{ Kg}}{0.03 \frac{\text{Kg}}{\text{L}}}$$

$$V_{Prototipo} = 166.67 \text{ L}$$

4.5.3.2 Cálculo del Factor de Escalamiento Geométrico.

En función a las ecuaciones (2.42) y (2.43) citadas en el capítulo 2 se tiene:

$$L = \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}} = \frac{h_{Prototipo}}{h_{Modelo}}$$

Por lo tanto, se cumple que:

$$L = \frac{h_{Modelo}}{D_{Modelo}} = \frac{h_{Prototipo}}{D_{Prototipo}}$$

Donde:

$$L = \frac{h_{Modelo}}{D_{Modelo}} = \frac{46.5 \text{ cm}}{30 \text{ cm}}$$

Obteniendo así el factor de escala geométrica:

$$L = 1.55$$

4.5.3.3 Cálculo del Diámetro del Prototipo.

Si:

$$L = \frac{h_{Prototipo}}{D_{Prototipo}} \quad \text{despejando} \quad h_{Prototipo} = L * D_{Prototipo}$$

Sabiendo que:

$$V_{Prototipo} = \frac{\pi}{4} (D_{Prototipo})^2 * h_{Prototipo}$$

Reemplazando $h_{Prototipo}$ en la ecuación anterior se tiene:

$$V_{Prototipo} = \frac{\pi}{4} (D_{Prototipo})^2 * L * D_{Prototipo}$$

Despejando $D_{Prototipo}$ se tiene:

$$D_{Prototipo} = \sqrt[3]{\frac{4 * V_{Prototipo}}{\pi * L}}$$

$$D_{Prototipo} = \sqrt[3]{\frac{4 * 166.67L * \frac{1000cm^3}{1L}}{\pi * 1.55}}$$

$$D_{Prototipo} = 51.54 \text{ cm}$$

$$D_{Prototipo} = 52 \text{ cm}$$

4.5.3.4 Cálculo de la Altura del Prototipo

Sabiendo que:

$$L = \frac{h_{Prototipo}}{D_{Prototipo}} \quad \text{despejando} \quad h_{Prototipo} = L * D_{Prototipo}$$

Reemplazando los valores hallados:

$$h_{Prototipo} = 1.55 * 51.54 \text{ cm}$$

$$h_{Prototipo} = 79.88 \text{ cm}$$

$$h_{Prototipo} = 80 \text{ cm}$$

4.5.4 Escalamiento Cinemático

Para este cálculo utilizaremos el número adimensional que nos ayude a relacionar tiempos de la siguiente manera:

$$Fo_{Modelo} = \frac{k * t_{Modelo}}{\rho * C * D_{Modelo}} \quad y \quad Fo_{Prototipo} = \frac{k * t_{Prototipo}}{\rho * C * D_{Prototipo}}$$

Relacionando ambas ecuaciones respecto a la ecuación (2.42) presentado en el capítulo 2 se tiene lo siguiente:

$$FE = \frac{Fo_{Prototipo}}{Fo_{Modelo}} = \frac{\frac{k * t_{Prototipo}}{\rho * C * D_{Prototipo}}}{\frac{k * t_{Modelo}}{\rho * C * D_{Modelo}}}$$

Simplificando resulta en:

$$FE = \frac{Fo_{Prototipo}}{Fo_{Modelo}} = \frac{t_{Prototipo} * D_{Modelo}}{t_{Modelo} * D_{Prototipo}}$$

$$FE = \frac{Fo_{Prototipo}}{Fo_{Modelo}} = \frac{t_{Prototipo}}{t_{Modelo}} * \frac{1}{\frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}}}$$

Debido a que queremos que se lo menos que podemos aceptar es que la velocidad de transferencia sea constante para el modelo como para el prototipo entonces se cumple lo siguiente:

$$N_{Fo} = \frac{N_t}{N_D} = 1$$

$$N_t = N_D$$

Volviendo en los cambios

$$\frac{t_{Prototipo}}{t_{Modelo}} = \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}}$$

Despejando $t_{Prototipo}$ se obtiene:

$$t_{Prototipo} = \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}} * t_{Modelo}$$

Reemplazando los datos necesarios

$$t_{Prototipo} = \frac{52 \text{ cm}}{30 \text{ cm}} * 28.84 \text{ h}$$

Donde se tiene un tiempo aproximado de 50 horas de secado para 5Kg

$$t_{Prototipo} = 50 \text{ h}$$

4.5.5 Escalamiento Dinámico

$$P_{vacío_{Modelo}} \cong P_{vacío_{Prototipo}} < 10 \text{ Pa}$$

Si:

$$Q_{Modelo} = Q_{Prototipo}$$

$$Q_{Modelo} = V_{Modelo} * A_{Modelo}$$

Utilizamos el número adimensional que relaciona el flujo de líquidos

$$Re_{Modelo} = \frac{V_{Modelo} * D_{Modelo}}{\vartheta} \quad y \quad Re_{Prototipo} = \frac{V_{Prototipo} * D_{Prototipo}}{\vartheta}$$

Relacionando ambas ecuaciones respecto a la ecuación (2.42) presentado en el capítulo 2 se tiene lo siguiente:

$$FE = \frac{Re_{Prototipo}}{Re_{Modelo}} = \frac{\frac{V_{Prototipo} * D_{Prototipo}}{\vartheta}}{\frac{V_{Modelo} * D_{Modelo}}{\vartheta}}$$

Simplificando resulta en:

$$FE = \frac{Re_{Prototipo}}{Re_{Modelo}} = \frac{V_{Prototipo} * D_{Prototipo}}{V_{Modelo} * D_{Modelo}}$$

$$FE = \frac{Re_{Prototipo}}{Re_{Modelo}} = \frac{V_{Prototipo}}{V_{Modelo}} * \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}}$$

Debido a que lo mínimo que se desea es que el flujo sea constante para el modelo como para el prototipo entonces se cumple lo siguiente:

$$N_{Re} = N_V * N_D = 1$$

Volviendo en los cambios

$$\frac{V_{Prototipo}}{V_{Modelo}} = \frac{D_{Modelo}}{D_{Prototipo}}$$

$$\frac{\frac{Q_{Prototipo}}{\pi * D_{Prototipo}}}{\frac{Q_{Modelo}}{\pi * D_{Modelo}}} = \frac{D_{Modelo}}{D_{Prototipo}}$$

Simplificando

$$\frac{Q_{Prototipo}}{Q_{Modelo}} = \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}}$$

$$Q_{Prototipo} = \frac{D_{Prototipo}}{D_{Modelo}} * Q_{Modelo}$$

$$Q_{Prototipo} = \frac{52cm}{30cm} * 0.004 \frac{m^3}{seg}$$

$$Q_{Prototipo} = 0.007 \frac{m^3}{seg}$$

4.6 Determinación de Costos

4.6.1 Costos de Equipo y Aceite

Un liofilizador con una capacidad de 10 Kg tiene un costo de Bs 171.120,00 y un liofilizador con capacidad de 20 Kg tiene un valor de Bs 174.300,00 ver ANEXO 11.

El aceite requerido para el funcionamiento y mantenimiento de la bomba viene en diferentes volúmenes. Para este proyecto se trabajará con un Balde de 19L, volumen que será usado según la cantidad de cambios que requiera el equipo con un costo de Bs 598, ver ANEXO 12.

4.6.2 Costos de Funcionamiento

4.6.2.1 Consumo de Energía.

De acuerdo al diseño del proceso, el tiempo de liofilizado propuesto por este proyecto es de 28.84 hrs por lote. Asumiendo un equipo de 10 Kg de capacidad, y sabiendo por la experiencia que la materia introducida en el equipo se reduce en masa a un promedio del 15%, para abastecer los 5 Kg requeridos en producto terminado, se debería procesar una cantidad aproximada de 3 lotes por semana, completando el requerimiento de producción en 2 semanas. Dada esta estimación, el cálculo de consumo de energía mensual se haría en base a la producción de 12 lotes al mes, para lo cual, el total de horas de trabajo sería de 346.08. Además, el requerimiento de energía del equipo necesitado es de 5 Kw ver ANEXO 13. Entonces:

$$346.08 \text{ h} * 5000 \frac{\text{J}}{\text{s}} * \frac{1 \text{ BTU}}{1055.06 \text{ J}} * \frac{1 \text{ kw} - \text{h}}{3412.14 \text{ BTU}} * \frac{0.64 \text{ Bs}}{1 \text{ kw} - \text{h}} * \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 1107.4 \text{ Bs}$$

Por lo tanto, el consumo de energía que se estima es de 1107.4 Bs al mes.

4.6.2.2 Consumo de Aceite

Se recomienda cambio de aceite cada 200 hrs, usando además la información que nos provee el catálogo de bombas ANEXO 14 el cual indica como límite máximo 1.8 L para cada cambio. Por lo tanto, el requerimiento de aceite al mes viene presentado por la siguiente conversión:

$$346.08 \text{ hrs} * \frac{1.8 \text{ L}}{200 \text{ hrs}} = 3,11 \text{ L}$$

Asumiendo la adquisición de un balde el cual contiene 19 L de aceite, y contando con el dato anterior podremos estimar el tiempo de abastecimiento de dicho tambor.

$$19 L_{\text{Tambor}} * \frac{1 \text{ mes}}{3.11 \text{ L}} = 6.11 \text{ meses}$$

A largo plazo entonces, dado el caso de adquirirse el tambor, el abastecimiento de aceite para la bomba de vacío estaría asegurado para 6 meses o 10 cambios de aceite.

Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se caracterizó la materia prima para el secado por liofilización, se tomaron muestras de la fase sólida húmeda, en la cual se determinaron parámetros como la densidad, cantidad de sólidos totales y el parámetro principal para este proceso de secado como lo es la humedad que se encuentra en un valor promedio de 81.3%.

Dentro del diseño del secador, se determinaron las condiciones de entrada de la materia prima, como ser: la dilución y espesor de la muestra a tratar. También se realizaron balances de masa y energía, los cuales predicen el comportamiento de la masa del sistema en el proceso, dichos modelos fueron validados experimentalmente, pudiendo conocer la humedad final del producto y el tiempo de secado. Además de obtener los parámetros de transporte de materia (Sh) y de energía (Nu) logrando caracterizar de forma microscópica el sistema.

Para la caracterización de producto final, los parámetros determinados fueron: la densidad de producto final, contenido de proteínas, grasas, cenizas, fibra cruda; todas estas son útiles para cumplir los objetivos del proyecto en global, concluyendo esta parte con el hecho de que el secado por liofilización no altera las propiedades químicas del producto, solamente se dedica a reducir el contenido de agua en el mismo, respaldando el hecho de que por tal razón en el diseño experimental y en el modelado la variable respuesta principal fue el contenido de humedad, lográndose alcanzar un valor de 12%, en el cual el producto se mantiene estable y transportable para su comercialización.

Posteriormente se propuso el diseño del proceso a escala piloto mediante el escalamiento geométrico, cinemático y dinámico. Logrando presentar las dimensiones de la cámara de secado para la parte geométrica. Para la parte dinámica se determinaron el flujo

de succión de aire, la potencia y consumo de energía de la bomba. Se propuso también, para el proceso a escala piloto, el costo aproximado para la implementación del equipo estudiado y los costos de operación básicos.

5.2 Recomendaciones

Debido al enfoque principal del proyecto, que es el diseño del equipo de liofilización a escala piloto, se tuvo que realizar muchas suposiciones en el modelo matemático, ya que se sabe que la realización de suposiciones es proporcional al error cometido en los cálculos, es por eso muy necesario el estudio netamente fenomenológico del proceso de liofilización, a nivel microscópico, en el cual ya no se suponga un perfil de temperatura como una función de comportamiento constante, sino más bien una función de la variación de la frontera de sublimación.

En la parte instrumental, si bien se obtuvo un comportamiento aceptable de la masa, se recomienda tratar de reducir el ruido causado por la bomba de vacío para que la pequeña balanza sólo determine la variación del contenido de agua en la muestra. También para mejorar el estudio experimental de la temperatura, se puede añadir una gran cantidad de sensores de temperatura en varios puntos en el espacio de la muestra. Esto puede facilitar el estudio del modelo, pero en 3 dimensiones y no así solo en una dimensión para disminuir el error.

Como se mencionó al principio de este acápite, el proyecto ya presentó la propuesta del proceso de secado por liofilización a escala piloto, por lo que los siguientes proyectos consecutivos son recomendables para su completa aplicación: Estudio de factibilidad del proyecto de construcción de la planta piloto, Construcción y puesta en marcha de la planta piloto, Optimización de las variables de operación en la planta piloto, Propuesta de la planta

industrial de secado, Construcción y puesta en marcha de la planta industrial, Optimización de la producción de la planta industrial.



Bibliografía

- A. Peña, D. M. (2009). . *HIDRÓLISIS DE ALMIDÓN DE YUCA MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE PREPARACIONES SOLUBLES E INSOLUBILIZADAS DE ALFA-AMILASA*. Santander, Colombia.
- Agricultura, I. I. (2015). *PRODUCCIÓN Y MERCADO*. La Paz, Bolivia: Juan Risi, Wilfredo Rojas, Mauricio Pacheco.
- Alzate, C. E. (2003). *PROCESAMIENTO DE ALIMENTOS*. Colombia: Sede Manizales.
- Anrea J. Baez Suarez, N. O. (Diciembre de 2016). Efecto de la Temperatura, pH, Concentración de Sustrato y Tipo de Enzima en la Hidrólisis Enzimática de Vísceras de Tilapia Roja. *Infomación Tecnológica* . Medellín, Colombia: La Serena.
- Aquino Tarqui, H. V. (2014). *Estudio fenomenológico del proceso de secado del extracto de Ayrampu para utilizarlo como agente antiviral*.
- Baasel, W. D. (1990). *Preliminary Chemical Engineering Plan Design*. Nueva York.
- Castellanos, D. R. (2000). *PRINCIPIOS BASICOS DE ESCALADO*. Matanzas.
- Chuquimia, E. (2003). *VARIEDAD "QUINUA JACHA GRANO"*. Cochabamba: PROPINPA.
- Departamento de Automática, I. E. (2006/2007). Simulación de sistemas en Simulink.
- Duran, A. A. (Enero de 2008). Escalamiento el arte de la ingeniería química. *Tecnología Ciencia y Educación*, 31-39.
- FACE. (2017). *Federación de Asociaciones de Celiacos de España*. Obtenido de <https://www.celiacos.org/enfermedad-celiaca.html>

- Fellows, P. (2007). Congelación. En P. Fellows, *Tecnología del procesado de los alimentos: principios y prácticas* (págs. 515 - 522). Celesa.
- Gaetano Paltrinieri, F. F. (1993). *DEPÓSITO DE DOCUMENTOS DE LA FAO*. Obtenido de Procesamiento de frutas y hortalizas mediante métodos artesanales y de pequeña ...: <http://www.fao.org/docrep/x5062s/x5062s08.htm>
- García, S. A. (2002). PROPUESTA DE DISEÑO DE UN EQUIPO DE LIOFILIZACIÓN PARA EL LABORATORIO DE OPERACIONES UNITARIAS. Santafé de Bogotá, Colombia.
- Geankoplis, C. J. (1998). *PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS*. MÉXICO: CECSA, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V.
- Guadix, P. D. (2000). Procesos tecnológicos y métodos de control en la hidrólisis de proteínas. Granada, España: Universidad de Granada.
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México, México: McGraw Hill.
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Segunda Edición ed.). México D.F., México: Mc Graw Hill.
- Humberto Gutiérrez Pulido, R. d. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México: MacGraw Hill Interamericana.
- Instituto Boliviano de Comercio Exterior, I. (2013). La Quinoa Boliviana traspasa fronteras para el consumo mundial. *COMERCIO EXTERIOR, Un mundo de oportunidades*, 8-9.
- Javier Parra, H. G. (2007). La Importancia de media la temperatura de sublimación para estimar parámetros efectivos de transporte en el proceso de liofilización.

Kenneth, W. J., & Donald, E. R. (1972). *TERMODINAMICA* (sexta ed.). Mc Graw Hill.

L. Oliver Smith, S. J. (1970 - 1972). *Química Orgánica*. Barcelona: Reverté, S. A.

Martinez Velásquez, D., & Ortiz, D. (14 de Mayo de 2009). LIOFILIZACIÓN. Medellín, Colombia.

Martínez, F. I. (Junio de 2012). INFLUENCIA DEL MÉTODO DE CONGELAMIENTO EN EL DAÑO MICROESTRUCTURAL DE ARÁNDANOS LIOFILIZADOS. Santiago, Chile.

MathWorks. (2018). *MathWorks*. Obtenido de <https://la.mathworks.com/help/index.html>

Montgomery, D. (2013). *Diseño y análisis de experimentos*. Arizona: Wiley.

Orrego Alzate, C. E. (2008). *CONGELACIÓN Y LIOFILIZACIÓN DE ALIMENTOS*. Colombia: ISBN.

Orrego Alzate, C. E. (2008). *Congelación y liofilización de alimentos*. (U. N. Colombia, Ed.) Manizales, Caldas, Colombia.

Ortiz Dairo, M. V. (2009). *LIOFILIZACION*. Medellín, Colombia.

Oscar Cornejo Zúñiga, R. R. (2016). ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN MODELOS NO LINEALES. *EIA*, 81-98.

Ricardo Benitez, A. I. (Abril - Junio de 2008). Hidrolizados de proteína: procesos y aplicaciones. Colombia - España.

Southgate, H. G. (2003). *Datos de composición de alimentos*. Roma: B.A. Burlingame y U.R. Charrondiere.

UNAM. (2009). *Manual de Análisis de alimentos*.

Velasquez, C. (s.f.). *Cienciorama*. Recuperado el 15 de Agosto de 2018, de http://www.cienciorama.unam.mx/a/pdf/412_cienciorama.pdf

Zamudio, D. T. (2016 - 2019). *Derechos de los Pueblos Indígenas*. Obtenido de <http://indigenas.bioetica.org/base/base-a7.htm>

ANEXOS

Nomenclatura

ESCALARES

$N_w _x \left[\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right]$	Densidad de flujo de materia en la uperficie x.
$N_w _{x+\Delta x} \left[\frac{Kg}{m^2 \cdot s} \right]$	Densidad de flujo de materia en la superficie x+Δx
$S [m^2]$	Superficie perpendicular al flujo de materia
$D_w \left[\frac{m^2}{s} \right]$	Difusividad de vapor de agua a través de la capa seca porosa.
$t [s]$	tiempo
$C_o \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	concentración inicial del agua.
$C_f \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	concentración de vapor de agua.
$q_x \left[\frac{J}{m^2 \cdot s} \right]$	Densidad de flujo de energía en la dirección x.
$k_{d(sol)} \left[\frac{J}{ms^\circ K} \right]$	Conductividad calorífica de la sección congelada.
$T [^\circ K]$	Temperatura
$\Delta H_{sublim} \left[\frac{J}{Kg} \right]$	Calor latente de sublimación del agua
$m [Kg]$	masa de agua en el producto
$P_d [Pa]$	Presión parcial del agua en x_d
$M_{H_2O} \left[\frac{Kg_{masa}}{Kg_{mol}} \right]$	Peso molecular
$R \left[\frac{m^3 Pa}{mol K} \right]$	Constante universal de los gases
$P_f [Pa]$	Presión de vapor de agua en el frente de sublimación.

$\rho_d \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	Densidad en la región seca
$\rho_f \left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	Densidad de la región congelada
$K_g \left[\frac{Kg}{s m^2 Pa} \right]$	Coefficiente de transferencia externa de masa
$S [m^2]$	Superficie perpendicular al flujo de \dot{q} y \dot{G}
$P_{ext} [Pa]$	Presión de vapor de agua
$V [m^3]$	Volumen total de la muestra a congelar
$C_e \left[\frac{J}{Kg K} \right]$	Capacidad calorífica de la capa congelada
$h \left[\frac{J}{s m^2 K} \right]$	Coefficiente de transferencia de energía por convección
$T_{\infty} [K]$	Temperatura del medio refrigerante
$T [K]$	Temperatura de la capa congelada
θ	Variable adimensional de tiempo
τ	Variable adimensional de tiempo
β_1 y β_2	Cambios de variable
D	Factor de escalamiento dinámico
L	Factor de escalamiento geométrico

ANEXO 1 Datos Aleatorios de las Pruebas para el Diseño Experimental

Std	Run	Factor 1 A:Dilución	Factor 2 B:Espesor cm	Response 1 Humedad %
8	1	0,2	2,5	6,53
10	2	0,5	2,5	6,73
5	3	0,5	1,5	11,651
7	4	0,2	2,5	12,222
3	5	0,2	1,5	6,43
2	6	0,2	1,5	9,433
11	7	0,5	2,5	10,377
4	8	0,5	1,5	12,621
12	9	0,5	2,5	11,927
9	10	0,2	2,5	9,735
1	11	0,2	1,5	8,824
6	12	0,5	1,5	10,68

ANEXO 2 Análisis ANOVA

Resultado de la Estimación de Efectos en Porcentaje Respectivamente

	Term	Stdized Effect	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-Dilución	1,80	9,74	17,57
M	B-Espesor	-0,35	0,37	0,67
M	AB	-1,62	7,87	14,20
e	Lack of Fit		0,000	0,000
e	Pure Error		37,45	67,55
	Lenth's ME	3,23		
	Lenth's SME	4,18		

Resultados del Análisis ANOVA

ANOVA for selected factorial model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	17,99	3	6,00	1,28	0,3451 not significant
A-Dilución	9,74	1	9,74	2,08	0,1871
B-Espesor	0,37	1	0,37	0,080	0,7847
AB	7,87	1	7,87	1,68	0,2309
Pure Error	37,45	8	4,68		
Cor Total	55,43	11			

Estimación de Coeficientes para el Modelo Estadístico

signal and we should not use this model to navigate the design space.

Factor	Coefficient		Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	9,76	1	0,62	8,32	11,20	
A-Dilución	0,90	1	0,62	-0,54	2,34	1,00
B-Espesor	-0,18	1	0,62	-1,62	1,26	1,00
AB	-0,81	1	0,62	-2,25	0,63	1,00

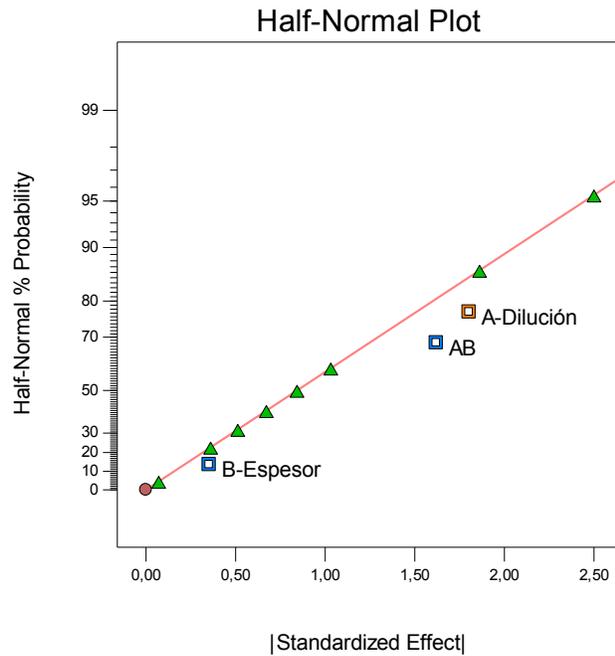
Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{Humedad} = +9,76 + 0,90 * A - 0,18 * B - 0,81 * AB$$

ANEXO 3 Diagnóstico de los Resultados del análisis ANOVA

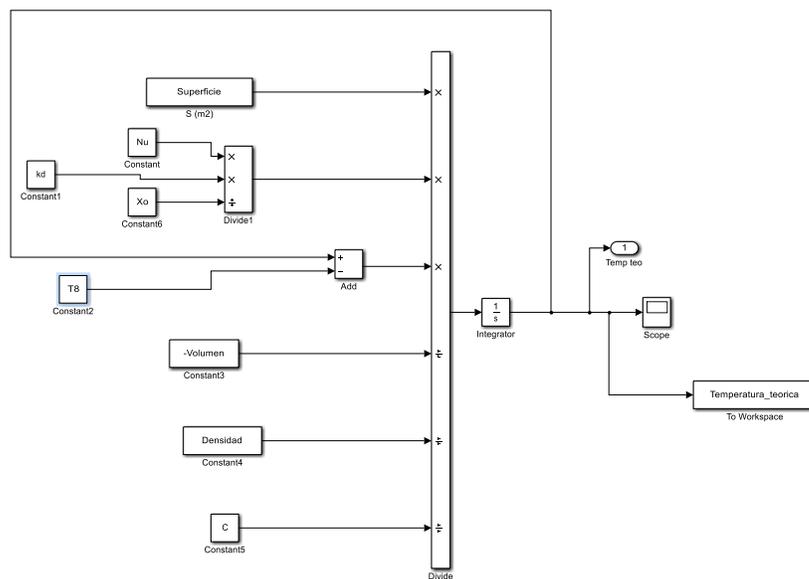
Design-Expert® Software
Humedad

- ▲ Error estimates
- A: Dilución
- B: Espesor
- Positive Effects
- Negative Effects



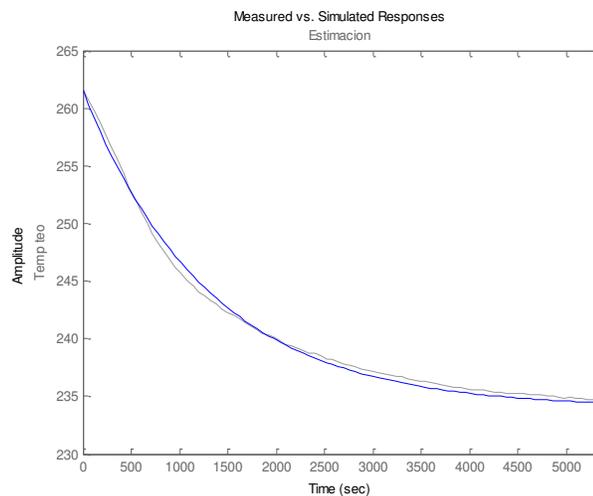
ANEXO 4 Diagrama de bloques

A continuación, se presenta el diagrama de bloques que representa el modelo teórico del proceso de congelamiento, realizado en el software Simulink, programa anexo al MatLab.



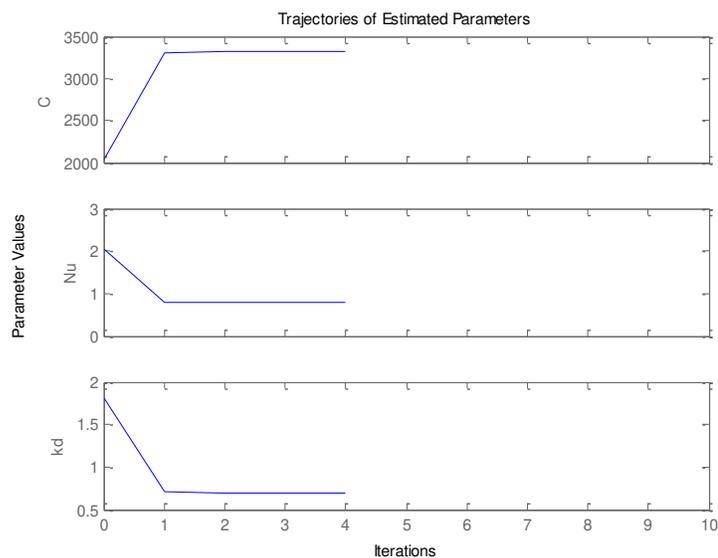
ANEXO 5 Resultados de la Estimación de Parámetros

El simulador de Simulink utiliza el método ode45 (Dormand-Prince) en forma acoplada realiza los correspondientes mínimos cuadrados no lineales mediante el algoritmo de Levenberg – Marquardt, cuya aproximación se puede ver en la siguiente gráfica:



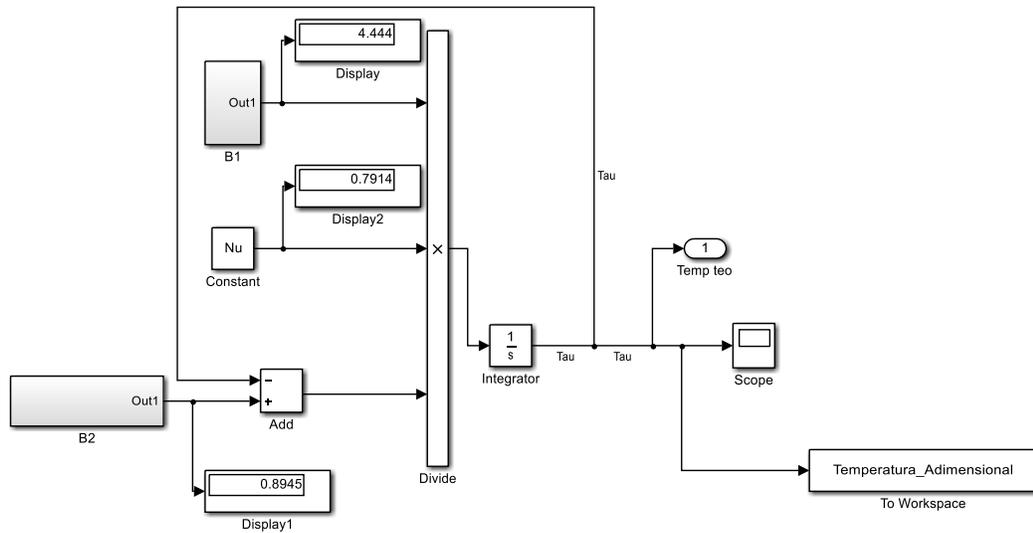
ANEXO 6 Gráfica del comportamiento de los Parámetros Estimados

La siguiente gráfica muestra el comportamiento de la estimación de los parámetros del modelo, dicha estimación se realizó en 4 iteraciones:

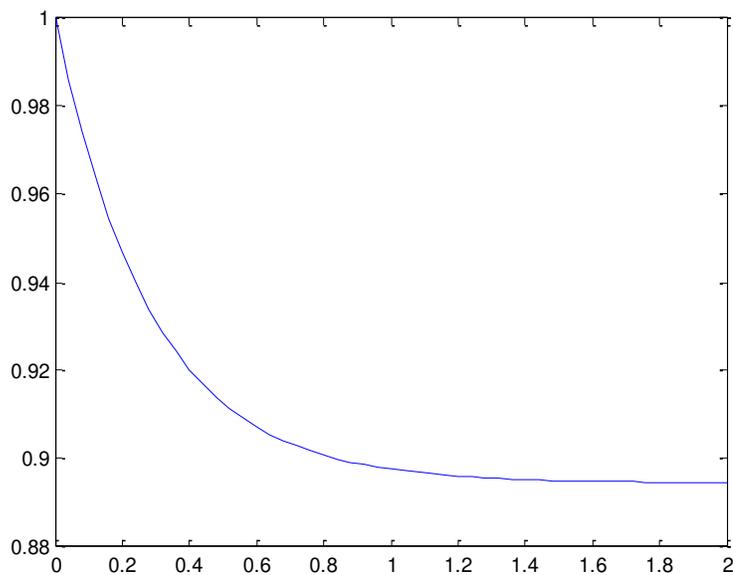


ANEXO 7 Simulación del Modelo Adimensionalizado

Diagrama de bloques esquematizado en Simulink para el modelo adimensionalizado.

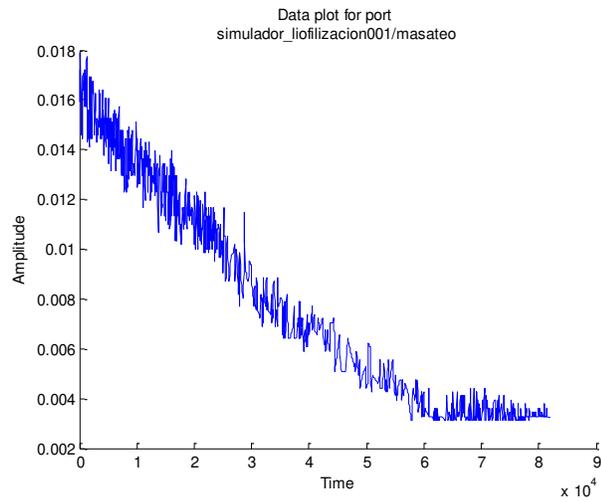


Los resultados de la simulación del modelo adimensional en Simulink se presentan en la siguiente gráfica:



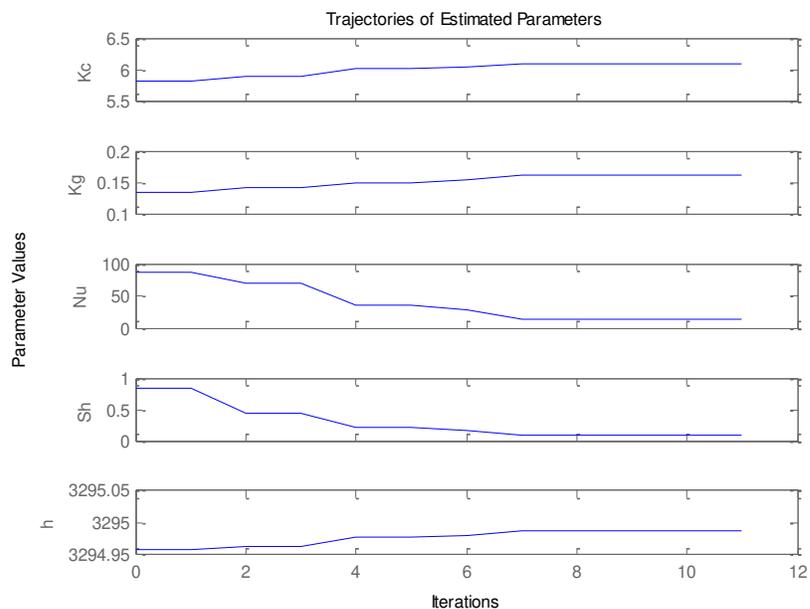
Resultados de la Simulación y Validación del Proceso de Sublimación

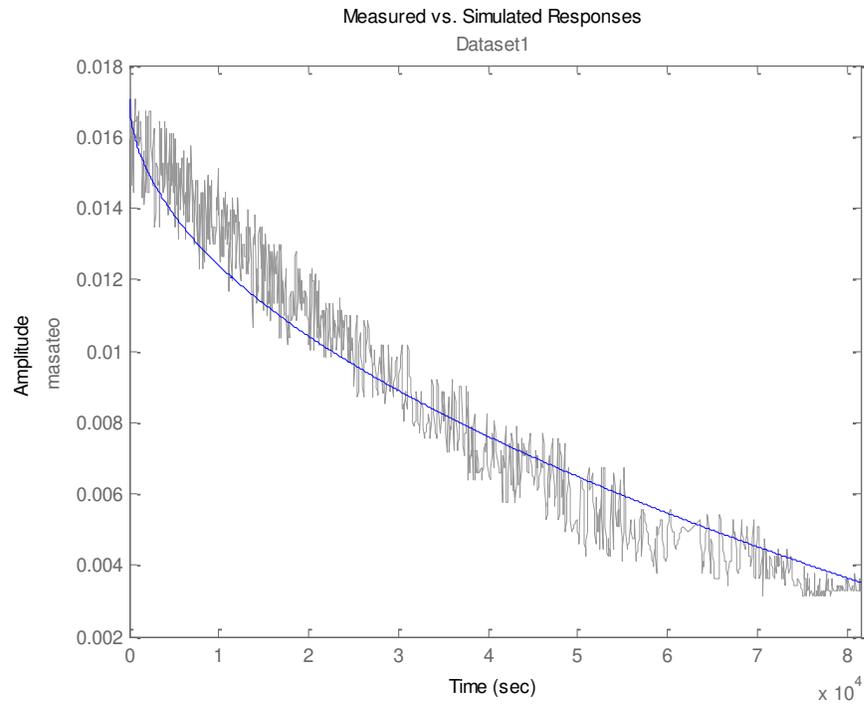
ANEXO 8 Comportamiento de la Masa (eje y) vs Tiempo (eje x)



ANEXO 9 Resultados de la Estimación de Parámetros

El simulador de Simulink utiliza el método ode45 (Dormand-Prince) en forma acoplada realiza los correspondientes mínimos cuadrados no lineales mediante el algoritmo de Levenberg – Marquardt, cuya aproximación se puede ver en las siguientes gráficas.





ANEXO 10 BK -FD18P Freeze Dryer



ACCESSORIES



ANEXO 11 Cotización de Equipos

Empresas proveedoras

- En la ciudad de La paz – Bolivia

INDSOL - INDUSTRY SOLUTIONS



NDSOL
Industry Solutions



Tecnología a su disposición

Señores:
UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS – PROYECTO IDH
Presente.-

La siguiente proforma tiene por objeto presentarle nuestra propuesta para la adquisición de los siguientes equipos:

COTIZACIÓN: M-054-19
LA PAZ, 04 DE ABRIL DE 2019

Descripción

Liofilizador

Origen: China
Marca: BIOBASE



BK-FD20S



BK-FD30T



BK-FD50S

Miraflores. Av. Saavedra Edificio Girasoles #625 Local 3
La Paz - Bolivia

Teléfonos: 2241032 Fax: 2241032
Cel. 73013730 – 73078045 - 73086116

www.ind-sol.com
E-mail : info@ind-sol.com



- Contacto en Hong Kong – China

KEMOLO Freeze Dryer Manufacturer

ANEXO 12 Cotización de Aceite

- En la ciudad de Santa Cruz – Bolivia

WIDMAN INTERNATIONAL SRL. (Lubricantes – Aceites)

Widman International SRL
Carretera al Norte Km 6
(3)344-2233

Fecha de Impresión: 16/11/2017
Hora de Impresión: 14:57:15

COTIZACION

ID Cotización: 3,619

Cliente : Ventas Directas Estacion de Servicios y

NIT Cliente: 0

Vendedor : Torrico Guzman Leny

Fecha Cotización: 16/11/2017

Válido hasta: 23/11/2017

Moneda: Bolivianos

COD REF	CODIGO	DESCRIPCION	OBS	UNI	CANT	P/U	PARCIAL	DESCUENTC	TOTAL
20130	20130	Premium Hydraulic Fluid A/W ISO 68		Tambor	1,00	5,979.00	5,979.00	0.00	5,979.00
30110	30110	Premium Hydraulic Fluid A/W ISO 68		Balde	1,00	598.00	598.00	0.00	598.00
35090	35090	Premium Hydraulic Fluid A/W ISO 68		Galon	1,00	178.50	178.50	0.00	178.50
90838	90838	Premium Hydraulic Fluid A/W ISO 68		Cuarto	1,00	45.17	45.17	0.00	45.17

Observaciones :

TOTAL GENERAL:

6,800.67

Ventas Directas Estacion de Servicios

Torrico Guzman Leny

ANEXO 13 Parámetros Técnicos del Equipo.

Liofilizador para la Industria

Modelo	FD-10	FD-20	FD-50	FD-100	FD-200	FD-300
Tipo	Tipo conductivo					
Capacidad de hielo (kg)	10kg	20kg	50kg	100kg	200kg	300kg
Temperatura del condensador	-45°C	-45°C	-45°C	-45°C	-45°C	-45°C
Temperatura del estante (°C)	-30 to 60	-30 to 60	-30 to 60	-30 to 60	-30 to 60	-30 to 60
Refrigeración del producto	en situ	en situ	en situ	en situ	en situ	en situ
Área útil del estante (m ²)	1 m ²	2 m ²	5 m ²	10 m ²	20m ²	30m ²
Número de estantes	5+1	5+1	6+1	8+1	10+1	14+1
Dimensión del estante (m)	0.5*0.4	1.0*0.4	1.2*0.7	1.6*0.8	2.01*1	1.95*1.1
Espacio entre estantes (mm)	40	40	50	50	50	50
Medio de transferencia	aceite	aceite	aceite	aceite	aceite	aceite
Número de bandejas del producto	5 piezas	10 piezas	12 piezas	16 piezas	60 piezas	84 piezas
Dimensión de la bandeja (mm)	400*500	400*500	600*700	800*800	500*670	550*650
Carretilla (1460*1390mm)	/	/	/	/	/	/
Carril para carga rápida	/	/	/	/	/	/
Congelador rápido individual	/	/	/	/	/	/
Refrigerante	R404a	R404a	R404a	R404a	R404a	R404a
El modo de enfriamiento	por aire	por aire	por aire	por agua	por agua	por agua
Último vacío (Pa)	10 Pa	10 Pa	10 Pa	10 Pa	10 Pa	10 Pa
La forma de descongelar	por agua	por agua	por agua	por agua	por agua	por agua
Requisito de poder (kw)	5kw	7kw	12kw	20kw	34kw	65kw
Área de instalación (m ²)	5	7	9	10	15	20
Dimensión de cámara(m)	1.9*1*1.8	1.9*1*1.8	2.6*1.2*2	3*1.4*2.1	3.7*2*2.2	5.5*2*2.5
Peso estimado (kg)	1200	1500	2000	2500	3500	7000

Fuente: Extracto tomado del catálogo KEMOLO

ANEXO 14 Parámetros Técnicos de Bomba**Leybold: Paleta rotatoria Serie de bomba de vacío TRIVAC D 4T - 30T**

TRIVAC T		D4T	D8T	D16T	D30T
Nominal Pumping Speed (50 Hz) ¹⁾	m ³ h ⁻¹	5.3	9.2	17	31.4
Pumping Speed (50 Hz) ¹⁾	m ³ h ⁻¹	4.3	8.2	16.2	30.2
Ultimate total pressure without gas ballast ¹⁾	mbar	5 · 10 ⁻³			
Ultimate total pressure with gas ballast (pos. 1) ¹⁾	mbar	8 · 10 ⁻³			
Ultimate total pressure with gas ballast (pos. 2) ¹⁾	mbar	2 · 10 ⁻²			
Water vapour tolerance ¹⁾	mbar	15	15	20	20
Water vapour capacity	g/h	55	95	230	400
Oil filling, min./max.	l	0.6 / 0.9	0.7 / 1	1.0 / 1.6	1.1 / 1.8
Noise level to DIN 45 635 without / with gas ballast	dB(A)	52 / 54	54 / 56	58 / 60	58 / 60
Ambient temperature	°C	12-45	12-45	12-45	12-45
Weight without oil (for 3 phase motor)	kg	23	24	34	37
Connections, intake and exhaust side	DN (mm)	16 KF	16 KF	25 KF	25 KF

Fuente: Extracto tomado del catálogo de bombas