



Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química

**Modelos avanzados de simulación del proceso de
congelación de alimentos por inmersión en soluciones
acuosas refrigerantes**

Ing. Qco. Héctor Alfredo Tello Alonso

I N T E C



Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Directora: **Dra. Susana E. Zorrilla**
Co-Directora: **Dra. Amelia C. Rubiolo**

Miembros del jurado de la Tesis: **Dra. Viviana O. Salvadori**
Dr. Jorge E. Lozano
Dr. Mario G. Chiovetta

2012

A todos los que directa o indirectamente hacen posible la educación pública.

Agradecimientos

Esta Tesis Doctoral no hubiese sido finalizada sin el ambiente de confianza existente en el Grupo de Ingeniería de Alimentos y Biotecnología conformado por: A. Rubiolo, S. Zorrilla, D. De Piante Vicin, A. Celeghin, E. Mammarella, R. Verdini, G. Sihufe, L. Olivares, J.M. Peralta, B. Meza, E. Miccolo, M. Soazo, R. Manzo, R. Ceruti y C. Fenoglio, con quienes además me sentí a gusto por su calidez y porque me brindaron sus conocimientos ante mis inquietudes, por lo cual les doy las gracias. En particular agradezco a la Dra. Susana Zorrilla quien dirigió con cordura mis actividades doctorales, estuvo pendiente de mis descompensaciones de salud y comprendió, desde la postura de ser humano y/o como una madre, mis momentos.

Agradezco sinceramente a los miembros del jurado por su voluntad en calificar esta Tesis Doctoral.

Agradezco a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que como instituciones públicas me dieron la posibilidad para mejorar mi formación profesional mediante el financiamiento de mi beca doctoral y al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), la Universidad Nacional del Litoral y CCT CONICET Santa Fe, instituciones que me brindaron la infraestructura para realizar mi Tesis.

Agradezco a todos los Becarios, personal del INTEC y conocidos del ámbito del doctorado con quienes compartí algún momento.

Agradezco a los cordiales amigos ganados en Santa Fe: D. Oliva, C. Sánchez, J. Padula, A. Iglesias y su familia, C. Abraham, R. Manzo, R. Ceruti, S. Addona, B. Guilliar, E. Garau, G. Garcés, M. De Paula, S. Hernández, V. Gonzáles, O. Gonzáles, A. Melano, D. Lavagna, L. Castañeda, E. Castillo, S. Flores, S. Ramírez, E. Torres, A. Forischi, con los cuales cuento y confío en su amistad.

Agradezco a mi familia, mi padre José, mis hermanas Paula y Sonia y mi querido sobrino Nicolás, que a la distancia motivaron mis estudios y esperaron todos los años mi visita a mi ciudad natal, Salta, para compartir cortos pero gratificantes momentos.

A todos en general, mi sincero y cordial agradecimiento.

Resumen

Resumen

La congelación de un alimento mediante el proceso de enfriamiento y/o congelación por inmersión (ICF, *Immersion Chilling and Freezing*) consiste en someter al producto a bajas temperaturas usando soluciones acuosas concentradas como medio refrigerante y puede ser descrita como la formación de un frente de congelación que se propaga desde la superficie del alimento hacia el interior, manteniendo un pequeño espesor superficial descongelado. Así, en estado transiente se transfiere calor hacia el medio refrigerante hasta alcanzar el equilibrio térmico, mientras que el alimento pierde humedad y va ganando solutos. El uso de soluciones refrigerantes multicomponentes posee ventajas no sólo por la posibilidad de permitir formular soluciones con mejores propiedades termofísicas (mayor conductividad térmica y calor específico) y fluidodinámicas (menor viscosidad para facilitar su manejo durante el bombeo) a bajas temperaturas, sino también la posibilidad de formular productos alimenticios funcionales (por incorporación de solutos tales como vitaminas, antioxidantes, etc.). Actualmente las posibilidades de control del proceso son deficientes y por consiguiente, el actual procesamiento es relativamente empírico. Por lo tanto, el objetivo de esta Tesis fue estudiar el proceso de congelación de alimentos por inmersión considerando aspectos avanzados para mejorar el diseño de un método de congelación alternativo que afecte menos al medio ambiente y que permita obtener productos con apropiada calidad de comercialización. Así, se propuso un modelo matemático para representar la transferencia de materia y energía en una matriz alimenticia considerando el transporte de multicomponentes en las condiciones operativas de los procesos ICF, completándose

la formulación matemática con la predicción de propiedades críticas (temperatura de congelación, coeficientes de difusión y coeficientes superficiales de transferencia de materia para sistemas multicomponentes) mediante desarrollos termodinámicamente consistentes. Se validó un modelo termodinámico para la predicción de la temperatura de congelación de soluciones multicomponentes. Se desarrolló un modelo termodinámicamente consistente para predecir coeficientes de difusión fickianos de soluciones multicomponentes electrolíticas a partir de la ecuación de Maxwell-Stefan y del modelo de UNIQUAC extendido. En base a este desarrollo y a la teoría de la película extendida a multicomponentes se obtuvo un modelo para predecir los coeficientes superficiales de transferencia de materia para las condiciones de trabajo de ICF. El modelo así formulado fue validado con datos experimentales obtenidos para el sistema NaCl-KCl-H₂O / esferas de papa. Los resultados fueron satisfactorios, por lo cual el modelo constituye una herramienta robusta para estudiar posibles escenarios de interés.

Índice de contenidos

Índice de contenidos

Agradecimientos	I
Resumen	II
Índice de contenidos	V
Capítulo 1	1
Introducción y objetivos	2
1.1. Proceso de enfriamiento y/o congelación por inmersión (ICF)	2
1.2. Fundamentos del proceso	5
1.3. Modelado matemático	7
1.4. Propiedades físicas, de transporte y termodinámicas necesarias para el modelado	9
1.5. Objetivos	10
1.6. Bibliografía	11
Capítulo 2	14
Predicción de la temperatura de congelación de soluciones acuosas refrigerantes multicomponentes	15
2.1. Resumen	15
2.2. Introducción	16
2.3. Teoría	17
2.4. Materiales y métodos	20
2.4.1. Parámetros del modelo de UNIQUAC extendido	23
2.5. Resultados y discusión	24
2.6. Conclusiones	30
2.7. Nomenclatura	30
2.8. Bibliografía	31
Capítulo 3	35
Predicción de coeficientes de difusión en soluciones refrigerantes multicomponentes	36
3.1. Resumen	36
3.2. Introducción	37
3.3. Teoría	38
3.3.1. Caso de un sistema binario	41
3.3.2. Caso de un sistema ternario	43
3.3.3. Modelo para la predicción de $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}$	45
3.4. Materiales y métodos	46

3.4.1 Datos experimentales	46
3.4.2. Parámetros del modelo.....	47
3.4.3. Propiedades físicas.....	49
3.5. Resultados y discusión.....	49
3.6. Conclusiones.....	52
3.7. Nomenclatura.....	53
3.8. Bibliografía.....	55
Capítulo 4.....	58
Predicción de coeficientes de transferencia de materia en soluciones refrigerantes multicomponentes	59
4.1. Resumen.....	59
4.2. Introducción.....	60
4.3. Teoría.....	62
4.3.1. Modelo de la película.....	63
4.3.2. Teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober.....	65
4.4. Materiales y métodos.....	66
4.4.1. Datos para la predicción de los coeficientes de transferencia de materia a partir de los coeficientes de transferencia de materia de Maxwell-Stefan.....	66
4.4.2. Datos para la predicción del coeficiente de transferencia de materia a partir de la teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober.....	67
4.5. Resultados y discusión.....	68
4.6. Conclusiones.....	70
4.7. Nomenclatura.....	70
4.8. Bibliografía.....	72
Capítulo 5.....	74
Factores que influyen en los fenómenos de transferencia durante la congelación de alimentos por inmersión en soluciones multicomponentes.....	75
5.1. Resumen.....	75
5.2. Introducción.....	76
5.3. Materiales y métodos.....	77
5.3.1. Sistema alimenticio modelo.....	77
5.3.2. Sistema experimental.....	77
5.3.3. Diseño experimental.....	77
5.3.4. Determinación de la temperatura central.....	78
5.3.5. Determinación de la ganancia de solutos.....	79
5.3.6. Determinación del coeficiente superficial de transferencia de energía h..	79
5.4. Resultados y discusión.....	80
5.4.1. Comportamiento térmico.....	80
5.4.2. Ganancia de solutos.....	81
5.4.3. Efecto de la temperatura y concentración de la solución y del tiempo de inmersión.....	82
5.5. Conclusiones.....	83
5.6. Bibliografía.....	84

Capítulo 6	85
Modelo matemático del proceso de congelación de alimentos por inmersión en soluciones acuosas multicomponentes	86
6.1. Resumen	86
6.2. Introducción	87
6.3. Teoría	88
6.3.1. Desarrollo del modelo	88
6.3.2. Condiciones de contorno	91
6.3.3. Ecuaciones promediadas en el volumen	93
6.3.4. Condiciones iniciales y de contorno	95
6.3.5. Propiedades termofísicas para el proceso ICF	96
6.4. Materiales y métodos	98
6.4.1. Resolución numérica para una geometría unidimensional.....	98
6.4.2. Validación del modelo	105
6.5. Resultados y discusión	107
6.5.1. Comparación de los modelos considerando propiedades de transporte constantes y variables con la concentración.....	110
6.6. Conclusiones	111
6.7. Nomenclatura	112
6.8. Bibliografía.....	114
 Capítulo 7	 116
Conclusiones	117
 Apéndices	 120
 Apéndice I	 121
Predicción de la temperatura de congelación para sistemas ternarios	121
I.1. Introducción.....	121
I.2. Código.....	121
 Apéndice II	 125
Predicción de coeficientes de difusión para sistemas ternarios	125
II.1. Introducción.....	125
II.2. Código	125
 Apéndice III	 132
Predicción de coeficientes superficiales de transferencia de materia para sistemas ternarios.....	132
III.1. Introducción	132
III.2. Código	132

Apéndice IV	140
Propiedades termofísicas de las soluciones utilizadas	140
como refrigerantes.....	140
IV.1. Introducción.....	140
IV.2. Densidad	140
IV.3. Viscosidad dinámica	141
IV.4. Calor específico	142
IV.5. Conductividad térmica.....	143
IV.6. Regla de mezcla	144
IV.7. Nomenclatura.....	144
IV.8. Bibliografía	145
 Apéndice V	 147
Programa para estudiar la transferencia de materia y energía en una geometría 1-D durante el proceso de ICF	147
V.1. Introducción	147
V.2. Código	147

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Los alimentos perecederos requieren condiciones especiales de conservación o preservación. Según el Código Alimentario Argentino (CAA, 2010), se entiende por alimentos conservados o alimentos preservados, los que, habiendo sido sometidos a tratamientos apropiados de conservación o preservación, se mantienen en las debidas condiciones higiénico-sanitarias y de aceptabilidad para el consumo durante lapsos variables (Art. 158). Dentro de los procedimientos de conservación autorizados por el CAA se encuentra la conservación por frío (refrigeración y/o congelación) que consiste en someter los alimentos a la acción de bajas temperaturas para inhibir o eliminar, fundamentalmente, las actividades microbianas, enzimáticas y fenómenos físicos de pérdida de calidad, por el cambio de estado del agua líquida en hielo.

La selección de una tecnología de conservación por frío, para una dada tasa de extracción de calor de un dado producto, es determinada por la minimización del costo total del proceso. La minimización de los costos del proceso se logra escogiendo la tecnología adecuada y por la optimización del proceso tecnológico. Un criterio importante, a la hora de escoger una tecnología de congelación de alimentos, es que el proceso de congelación se realice en el menor tiempo posible y a la temperatura más baja para que la calidad del producto no se vea afectada. El tamaño de los cristales formados durante la congelación tiene una gran influencia en la calidad del producto alimenticio después de ser descongelado causando pérdida de humedad por goteo, modificaciones en la textura y el color. Así, una tecnología de congelación rápida que permite ahorrar cantidades considerables de energía es el proceso de enfriamiento y/o congelación por inmersión (ICF, *Immersion Chilling and Freezing*) (Chourot et al., 2003).

1.1. Proceso de enfriamiento y/o congelación por inmersión (ICF)

El proceso ICF consiste en someter al alimento a bajas temperaturas usando soluciones acuosas concentradas como medio refrigerante. En el medio refrigerante

generalmente se usan compuestos inorgánicos (por ej., NaCl, CaCl₂) o compuestos orgánicos (por ej., azúcar, etanol); estas soluciones usualmente suelen referirse como refrigerantes secundarios. Durante la inmersión se produce un transporte cruzado de soluto y agua, acoplado a la transferencia de energía, lo cual es característico del proceso ICF. La transferencia de materia está representada por el soluto que ingresa al alimento desde el medio refrigerante y un transporte de agua y algunos solutos que pierde el alimento. Este transporte de materia conlleva dificultades técnicas y económicas debido a la no controlabilidad de la ganancia de soluto y a la contaminación de la solución refrigerante (Lucas y Raoult-Wack, 1996). Esta tecnología podría ser una alternativa favorable si se recuperan las soluciones refrigerantes, por ser un factor de costo y por ser potencialmente contaminantes, y si se mejora el control de la ganancia de solutos. Además, mediante ICF se puede obtener un mayor rendimiento debido a que la pérdida de agua es menor en comparación con la congelación con aire (Lucas y Raoult-Wack, 1998). Por lo tanto, el proceso ICF podría generar costos anuales menores en comparación con otras alternativas (Chourot et al., 2003), ventaja que no ha sido adecuadamente explotada.

Otra motivación encontrada para el desarrollo y uso del proceso ICF es que es un proceso asociado a elevadas velocidades de transferencia y es muy versátil, puede ser usado solo o como pretratamiento para un parcial enfriamiento y/o congelación antes de la congelación con aire (Lucas y Raoult-Wack, 1998). Es sabido que soluciones mezclas permiten trabajar con temperaturas de congelación menores, permitiendo una velocidad de enfriamiento mayor, resultando una mejora en el sabor y textura respecto al uso de soluciones binarias; además, desde el punto vista de la formulación de alimentos esta tecnología es potencialmente útil para incorporar solutos de interés desde el medio refrigerante hacia el alimento.

Industrialmente, algunos productos cárnicos (productos de mar, cortes bovinos, cortes porcinos, piezas de aves) son congelados usando soluciones multicomponentes por el contacto directo con superficies refrigeradas (Nagoshi, 1987) o inmersión en soluciones refrigerantes. Existen patentes para las tecnologías de inmersión con adecuadas soluciones refrigerantes de contacto. Wang (1990) patentó un método de congelación de productos alimenticios con una unidad de refrigeración que combina la técnica de contacto por spray y la inmersión, presentó la composición de las soluciones

ternarias de propilenglicol, cloruro de sodio y agua. Mientras el producto alimenticio es rociado con la solución de inmersión, es mantenido en contacto con el refrigerante durante un tiempo suficiente para congelar los alimentos a una temperatura deseada (Figura 1).

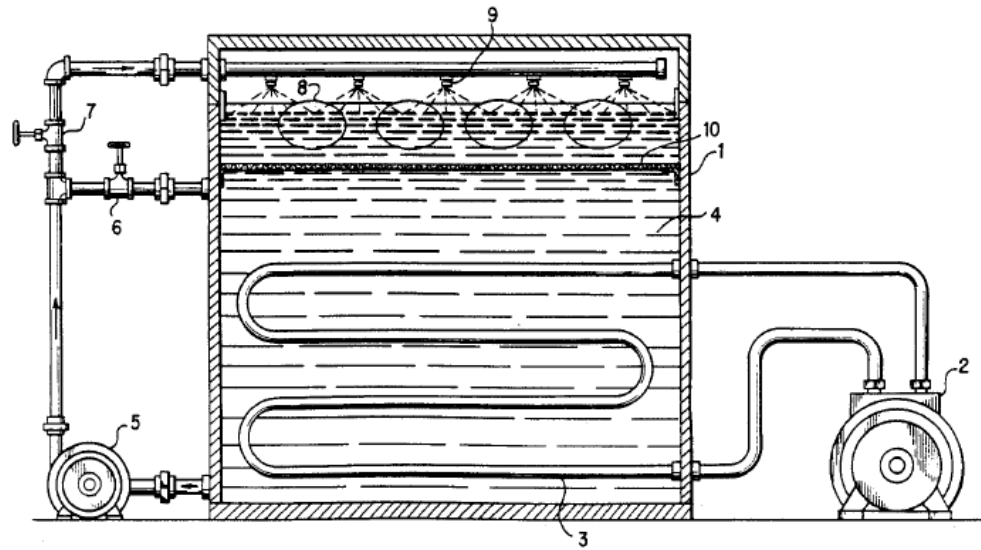


Figura 1. Sistema de congelación por inmersión combinado con pulverizadores (Wang, 1990). 1) tanque de almacenamiento de fluido refrigerante, 2) compresor del refrigerante primario, 3) espiral de expansión del refrigerante primario, 4) líquido refrigerante, 5) bomba de circulación del fluido refrigerante, 6) válvula de control de flujo hacia el seno del tanque, 7) válvula de control de flujo hacia las boquillas de pulverización, 8) alimento, 9) boquillas de pulverización, 10) filtro para el material particulado.

Liberman et al. (1998) patentaron un método y equipo con el que aseguran mejorar la formación de pequeños cristales de hielo durante la inmersión en soluciones multicomponentes conteniendo aceite de crucíferas. Los alimentos son distribuidos en bastidores que permiten separar las piezas de alimento y distribuirlos con un constante movimiento en el refrigerante (Figura 2).

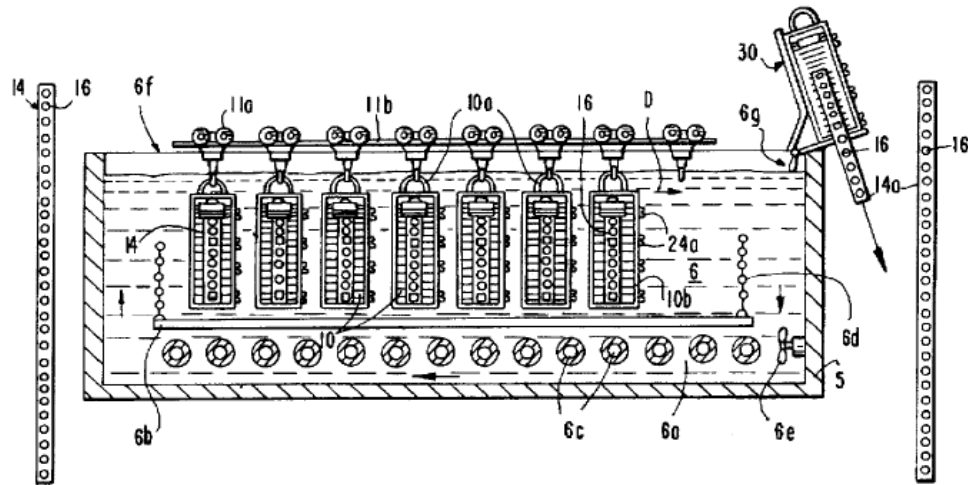


Figura 2. Sistema de congelación por inmersión discontinuo (Lieberman et al., 1998). 5) tanque, 6) baño de solución refrigerante, 6b) piso de acero inoxidable, 6c) serpentines de refrigerante primario, 6d) placas de malla, 6e) impulsor, 6f) carga de producto, 6g) descarga de producto, 10) bastidor, 10a) manija del bastidor, 11a) enganche de carro, 11b) rieles, 14) alimento sellado al vacío con cintas de polipropileno, 16) piezas de alimento, 24a) rodillos de tracción, 30) bandeja de drenaje.

Los autores consideran que mediante estas técnicas se mejoran las propiedades de la solución y aseguran que en consecuencia, los productos alimenticios se pueden enfriar rápidamente con mínima formación de cristales de hielo, menor desintegración del tejido celular y deterioro del alimento. A pesar de las ventajas del proceso ICF, de las patentes tecnológicas y de que ha sido estudiado considerando varios tipos de alimentos, el mismo no ha sido totalmente aprovechado, ya sea como técnica de congelación o de formulación de productos.

1.2. Fundamentos del proceso

Algunos de los principales trabajos relacionados con los fundamentos del proceso de ICF se resumen a continuación:

Lucas y Raoult-Wack (1996) observaron claramente dos etapas diferentes durante ICF. Usando cilindros de geles de gelatina y soluciones de inmersión de NaCl, los autores estudiaron las secciones transversales de los cilindros y mostraron que en una primera etapa, la formación de una barrera de hielo limita la transferencia de materia y

que en una segunda etapa luego del equilibrio térmico, la descongelación periférica es evidente. Más aún, la temperatura, la concentración y la agitación de la solución de inmersión afectaron el cambio de fase y la ganancia de sal en el gel.

Lucas et al. (1998) usaron trozos de manzana con geometría cilíndrica para estudiar los fenómenos de transferencia de energía y materia que ocurren simultáneamente antes y después del equilibrio térmico en ICF. Además estudiaron el efecto de la concentración de la solución, del agregado de sacarosa, de la temperatura inicial del alimento y del pretratamiento de la superficie con agua fría sobre la transferencia de materia. Los autores concluyeron que la formación de una barrera de hielo sobre la superficie del producto limitó sólo parcialmente la impregnación, que el transporte de soluto puede ser eficientemente reducido congelando rápidamente y trabajando a la menor temperatura posible, y que la adición de sacarosa a la solución de inmersión así como el pre-recubrimiento de las piezas de alimentos con agua fría antes de la ICF, conducen a una reducción de la impregnación. También encontraron que el uso de soluciones bifásicas (presencia de cristales de hielo en la solución) previene el sobreenfriamiento y reduce el ingreso del soluto.

Lucas y Raoult-Wack (1998) realizaron una revisión de la situación en la que se encontraba el proceso ICF para el año 1998, discutiendo sus ventajas y desventajas con sus posibles soluciones. Los autores indicaron que el proceso ICF está relacionado con menores tiempos de procesamiento, consecuentemente con un ahorro de energía y mejor calidad del alimento, cuando se compara con los procesos de congelación tradicionales. También destacaron la versatilidad del proceso para ser usado ya sea en el enfriamiento y/o congelación o como pretratamiento antes de la congelación con aire. Los autores afirman que ICF puede ser usado para una amplia variedad de sólidos o para alimentos líquidos empacados, poniendo énfasis en lo mucho que quedaba por hacer ya que lo hecho hasta ese momento era prácticamente empírico.

Lucas et al. (1999) ante la evidencia de que el flujo de soluto en la interfase de una pieza alimenticia es alto aún después de iniciada la congelación del producto, decidieron verificar que existe impregnación en una capa superficial no congelada cuando un producto es sometido a congelación por inmersión. Los autores propusieron un modelo teórico sencillo basándose en la fenomenología del proceso, obtuvieron una solución analítica que les permitió realizar un análisis dimensional y estimar teóricamente que la

zona superficial descongelada no excedería 1 mm en espesor considerando los niveles de impregnación en un alimento real. La presencia de una capa superficial no congelada estaría disponible para la difusión de soluto, en principio, hasta el equilibrio másico con la solución frigorífica. Por lo tanto, es necesario pre-tratar la superficie del producto, decisión a analizar en cada caso específico.

Lucas et al. (2000) examinaron los mecanismos de impregnación/descongelación de un sistema alimenticio y discutieron dos modelos, uno resuelto numéricamente (Lucas et al., 2001) y el otro analíticamente. El sistema fue considerado como un medio poroso con un medio ocluido en estado líquido o en estado de líquido+hielo. Se consideraron tres variables, la temperatura, la fracción másica de soluto relativa, y la fracción másica de hielo relativa a la mezcla líquido+hielo. Los transportes de energía y materia fueron descritos por las leyes de Fourier y de Fick, respectivamente. Las ecuaciones fueron resueltas para un sistema unidimensional por un método de diferencias finitas para representar las fases primaria y secundaria, mientras que el modelo analítico sólo representó la fase secundaria. Los cambios predichos en el frente de descongelación y la ganancia de soluto concordaron con los valores experimentales.

Chourot et al. (2001) estudiaron el efecto del proceso de congelación por inmersión sobre la calidad de chauchas antes y después de un período de almacenamiento del producto congelado, comparando tanto la transferencia de energía como la de materia cuando se usa congelación con aire y por inmersión. La velocidad de enfriamiento del proceso ICF fue más alta que con la tecnología con aire, la cantidad de soluto total ganado estuvo en valores admisibles y el panel sensorial prefirió las chauchas congeladas por ICF debido a su mejor textura.

1.3. Modelado matemático

El entendimiento fenomenológico del proceso ICF es complejo dado que involucra las transferencias simultáneas de energía y materia con la presencia de cambio de fase, dificultándose aún más si se trabaja con soluciones multicomponentes. Por lo tanto, resulta difícil configurar las condiciones de funcionamiento, controlar y optimizar el proceso en forma puramente empírica. A continuación se resumen los principales trabajos que podrían considerarse para modelar los fenómenos de transferencia involucrados en el proceso ICF con soluciones multicomponentes:

Lucas et al. (2001) asumiendo que los alimentos son medios porosos de dimensiones finitas y que la ecuación constitutiva de transferencia de materia es de la forma de la ley de Fick, desarrollaron un modelo pseudohomogéneo para el proceso ICF considerando un flujo convectivo de energía y materia en la interfase medio poroso-solución concentrada. Obtuvieron buenas predicciones con o sin cambio de fase salvo cerca de la superficie cuando existe cambio de fase.

Zorrilla y Rubiolo (2005a) formularon un modelo fenomenológico basándose en el método de los promedios volumétricos desarrollado por Whitaker (1977) para representar los fenómenos de transporte involucrados en el proceso ICF, teniendo en cuenta la existencia de cambio de fase y considerando al alimento como un medio poroso con una solución ocluida, siendo la ecuación constitutiva de transferencia de materia de la forma de la ley de Fick. El cálculo de las propiedades térmicas agrega una dificultad adicional por ser dependientes del punto de congelación que depende de la concentración de solutos cambiantes con el tiempo y la posición en el alimento. La solución numérica del modelo tuvo buena concordancia con los datos experimentales.

Zorrilla y Rubiolo (2005b) realizaron un estudio de sensibilidad paramétrica del modelo de predicción de transferencia de energía y materia durante el proceso ICF de alimentos. Se estudió la respuesta del modelo ante cambios en los parámetros, resultados útiles para la optimización y control del proceso en un estudio más riguroso.

El modelado de la transferencia de materia en sistemas multicomponentes es complejo y más aún en sistemas alimenticios, no habiéndose encontrado en la literatura para procesos ICF. Una línea teórica interesante desde el punto de vista de la generalización de los resultados es la formulación de Maxwell-Stefan (MS). En este sentido, Krishna y Wesselingh (1997) hacen una argumentación de las limitaciones de la ley de Fick frente a las ventajas de la formulación de Maxwell-Stefan. Esta última formulación es la más apropiada para soluciones no ideales y cuando existe influencia de campos de fuerzas externas en el transporte de materia a través de cualquier tipo de medio material con o sin transferencia acoplada de energía. Los coeficientes de MS se plantean para cada par de componentes, son simétricos y dependen del sistema y de la composición (pero en menor medida que los coeficientes fickianos) y no dependen del gradiente de concentración. La formulación completa es bastante complicada pero se simplifica de acuerdo a cómo va a ser usada. Así, las ecuaciones de Fick y de Nernst-

Plank (esta última generalmente usada para soluciones electrolíticas) son casos especiales de la formulación de MS para soluciones diluidas. Asimismo, los autores demuestran que las predicciones con la formulación MS son superiores a las obtenidas con la formulación de Fick, siendo además esta formulación muy útil para un análisis cualitativo de transferencia de materia.

En sistemas alimenticios, esta teoría fue usada por [Payne y Morison \(1999\)](#), quienes modelaron el fenómeno de salado de quesos por inmersión en una solución salina concentrada. Los autores usaron la formulación de Maxwell-Stefan para sistemas multicomponentes, considerando como especies la sal, el agua y la matriz porosa conformada por la red de proteínas y grasa. Para obtener los flujos, se usaron tres coeficientes de difusión binarios y una correlación para determinar los coeficientes de actividad que contempla la no idealidad de la solución a través de un factor de corrección termodinámico. Con este modelo se comprobó que los coeficientes de difusión cambian con la composición y que los porcentajes teóricos de soluto ganado y humedad perdida concordaron apropiadamente con los valores experimentales.

1.4. Propiedades físicas, de transporte y termodinámicas necesarias para el modelado

En la formulación de los modelos matemáticos es muy importante completar la misma con los valores de las propiedades físicas, de transporte y termodinámicas adecuadas para asegurar una buena predicción de las variables del proceso en estudio. Los problemas intrínsecos asociados a la formulación de los modelos para sistemas multicomponentes se hacen extensivos a la determinación de las propiedades con un buen nivel de exactitud.

Una de las propiedades de transporte clave es el coeficiente de difusión. A medida que aumenta la concentración y el número de componentes en una solución, los modelos de predicción de coeficientes de difusión son menos exactos y los datos experimentales, más escasos en la bibliografía. Esto se debe fundamentalmente a que son sistemas no ideales, aumentando el problema cuando se consideran componentes de cualquier naturaleza eléctrica. Por lo tanto, para el desarrollo del modelo que considera la fenomenología del proceso ICF en sistemas multicomponentes es necesario

desarrollar un modelo para la predicción de coeficientes de difusión para sistemas de interés en ICF.

Para el modelado de los fenómenos de interfase, se requiere la determinación de los coeficientes de transferencia superficiales debido a su rol preponderante en el control del proceso. Así, por ejemplo, se podría usar un modelo sencillo de transferencia en el que los flujos son proporcionales al cambio de concentración que provoca el flujo de solutos desde el refrigerante hacia la interfase alimento-refrigerante. La proporcionalidad está dada por los llamados coeficientes superficiales de transferencia de materia. Nuevamente no existe información en la literatura relacionada con la predicción de los coeficientes para el proceso ICF usando soluciones multicomponentes.

El conocimiento de propiedades físicas como calor específico, conductividad térmica, viscosidad o densidad subyace en los modelos matemáticos. En la bibliografía se pueden encontrar valores experimentales ([Tanner y Lamb, 1978](#); [Ramires et al. 1994](#); [Hai-Lang y Shi-Jun, 1996](#); [Ramires y Nieto de Castro, 2000](#); [Lugo et al., 2002](#); [ICT, 2003](#)) aunque son muy escasos en las condiciones de operación de los procesos ICF y más aún para sistemas multicomponentes.

Finalmente, dado que en ICF existe un fenómeno de cambio de fase, es necesario poseer información apropiada de la temperatura de congelación de las soluciones refrigerantes, no sólo porque es útil para la predicción de las propiedades cuando existe cambio de fase, sino porque es una de las propiedades críticas que se requiere para completar la formulación matemática asociada a los fenómenos de transporte involucrados en el proceso ([Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b](#)). El modelo de UNIQAC extendido ([Sander et al., 1986](#)) constituye una base para la predicción de la temperatura de congelación de soluciones acuosas multicomponentes de electrolitos y no electrolitos ([Peralta et al., 2007](#)).

1.5. Objetivos

Si bien el proceso ICF ha sido estudiado para diversos tipos de alimentos ([Lucas y Raoult-Wack, 1998](#)), existen pocos trabajos en los que se realice un modelado de los fenómenos asociados al proceso ([Lucas et al., 2001](#); [Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b](#)) y al momento de esta presentación no existen modelos matemáticos para el proceso ICF cuando se usan soluciones refrigerantes multicomponentes. Actualmente las

posibilidades de controlar el proceso son deficientes y por consiguiente el actual procesamiento es relativamente empírico, siendo un incentivo más para hacer un estudio más profundo en cuanto al modelado matemático.

Por lo tanto, en la presente Tesis se propuso como **objetivo general**:

- Estudiar el proceso de congelación de alimentos por inmersión considerando aspectos avanzados para mejorar el diseño de un método de congelación alternativo que afecte menos al medio ambiente y que permita obtener productos con apropiada calidad de comercialización.

Además, se propuso como **objetivos específicos**:

- Seleccionar posibles soluciones multicomponentes para ser usadas como refrigerantes.
- Estudiar las propiedades termodinámicas de las soluciones multicomponentes usadas como refrigerantes.
- Obtener modelos matemáticos avanzados para la representación de los fenómenos de transporte involucrados cuando se usan soluciones multicomponentes como refrigerantes.
- Comprobar experimentalmente los resultados de los modelos matemáticos propuestos cuando se usan soluciones multicomponentes como refrigerantes.

1.6. Bibliografía

CAA, 2010. Código Alimentario Argentino. Disponible en:

http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp.

Chourot, J.M., Lauwers, J., Massoji, N., Lucas, T., 2001. Behaviour of green beans during the immersion chilling and freezing. *International Journal of Food Science and Technology* 36, 179-187.

Chourot, J.M., Macchi, H., Fournaison, L., Guilpart, J., 2003. Technical and economical model for the freezing cost comparison of immersion, cryomechanical and air blast freezing processes. *Energy Conversion and Management* 44, 559-571.

- Hai-Lang, Z., Shi-Jun, H., 1996. Viscosity and density of water + sodium chloride + potassium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 516-520.
- ICT, 2003. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (1st ed.). Knovel, Norwich, USA.
- Krishna, R., Wesselingh, J.A., 1997. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science* 52(6), 861-911.
- Lieberman, B.L., Vandervoort, K.C., Glidden, P.H., Peacock, R.J., 1998. Ribbon-freezing method and apparatus. Patent No. 5761913. Winterlab Limited, New York, USA.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1996. Immersion chilling and freezing: Phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1), 127-132.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: Review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21(6), 419-429.
- Lucas, T., Francois, J., Raoult-Wack, A.L., 1998. Transport phenomena in immersion-cooled apples. *International Journal of Food Science and Technology* 33, 489-499.
- Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A.L., 1999. Mass and thermal behavior of food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering* 41, 23-32.
- Lucas, T., Flick, D., Chourot, J.M., Raoult-Wack, A.L., 2000. Modeling and control of thawing phenomena in solute-impregnated frozen foods. *Journal of Food Engineering* 45, 209-218.
- Lucas, T., Chourot, J.M., Bohuon, P., Flick, D., 2001. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modeling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2093-2106.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J.M., Guilpart, J., 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916-923.
- Nagoshi, K., 1987. Freezing method for perishable foods. Patent No. 4657768. Tadaaki Sakai, Osaka, Japan.
- Payne, M.R., Morison, K.R., 1999. A multi-component approach to salt and water diffusion in cheese. *International Dairy Journal* 9, 887-894.

- Peralta, J.M., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E., 2007. Prediction of heat capacity, density and freezing point of liquid refrigerant solutions using an excess Gibbs energy model. *Journal of Food Engineering* 82, 548-558.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., Fareleira, J.M.N.A., Wakeham, W.A., 1994. Thermal conductivity of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39(1), 186-190.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., 2000. Thermal conductivity of aqueous potassium chloride solutions. *International Journal of Thermophysics* 21(3), 671-679.
- Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P., 1986. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation, *Chemical Engineering Science* 41, 1171-1183.
- Tanner, J.E., Lamb, F.W., 1978. Specific heats of aqueous solutions of NaCl, NaBr, and KCl: Comparisons with related thermal properties. *Journal of Solution Chemistry* 7(4), 303-316.
- Wang, P.Y., 1990. Freezing of food products. Patent No. 4968520. Swift-Eckrich, Inc., Downers Grove, USA.
- Whitaker, S., 1977. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: a theory of drying. *Advances in Heat Transfer* 13, 119-203.
- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development. *Journal of Food Engineering* 66, 329-338.
- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: Model solution. *Journal of Food Engineering* 66, 339-351.

Capítulo 2

Predicción de la temperatura de congelación de soluciones acuosas refrigerantes multicomponentes

Capítulo 2

Predicción de la temperatura de congelación de soluciones acuosas refrigerantes multicomponentes

2.1. Resumen

La temperatura de congelación es una de las propiedades críticas que se requiere para completar la formulación matemática asociada a los fenómenos de transporte involucrados en el proceso de enfriamiento y/o congelación de alimentos por inmersión en soluciones concentradas. Desafortunadamente, los datos experimentales y las predicciones teóricas de la temperatura de congelación para sistemas ternarios y de orden superior son escasos. El objetivo de este capítulo fue verificar la validez de un modelo de energía libre de Gibbs de exceso para la predicción de la temperatura de congelación de mezclas multicomponentes de electrolitos y no electrolitos, teniendo en cuenta las condiciones operativas utilizadas en la refrigeración y/o congelación de alimentos por inmersión en soluciones refrigerantes acuosas. Se utilizó el modelo de UNIQUAC extendido. Los datos experimentales de la temperatura de congelación fueron obtenidos de la bibliografía para las soluciones acuosas ternarias de los sistemas NaCl-KCl-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O y NaCl-EtOH-H₂O, los que fueron comparados con las predicciones. Cabe aclarar que estas mezclas fueron seleccionadas dado que tienen aplicación potencial en la industria de los alimentos. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, obteniéndose una desviación máxima absoluta entre los valores teóricos y los experimentales menor a 1.71 °C sobre 378 datos experimentales.

2.2. Introducción

Para los procesos ICF es necesario poseer información apropiada de la temperatura de congelación de las soluciones refrigerantes, no sólo porque es útil para la predicción de las propiedades cuando existe cambio de fase, sino porque es una de las propiedades críticas que se requiere para completar la formulación matemática asociada a los fenómenos de transporte involucrados en el proceso ([Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b](#)). En general, la información relacionada con valores experimentales o predicciones de la temperatura de congelación de las soluciones refrigerantes es escasa, particularmente para el caso de soluciones de más de un soluto. Así, por ejemplo, [Ge y Wang \(2009\)](#) predijeron los valores del punto de congelación para soluciones electrolíticas a diferentes concentraciones usando la teoría de Pitzer. El modelo propuesto es sencillo, pero no es adecuado para soluciones de concentraciones muy altas. [Haghighi et al. \(2008\)](#) desarrollaron un modelo semiempírico basado en la ecuación de estado de la cubic-plus-association (CPA EoS) extendida con un término del tipo Debye-Hückel para las interacciones de largo alcance en las soluciones electrolíticas. El modelo incorpora un parámetro de interacción binaria entre el agua y la sal disuelta, dependiente de la temperatura y de la concentración de la sal, dando buenos resultados aunque sólo está disponible para ocho sales.

Los modelos con base termodinámica permiten un análisis conveniente y flexible de los diferentes escenarios físicos (por ejemplo, la simulación y optimización de procesos para una amplia gama de condiciones físicas para lograr las mejores condiciones de funcionamiento). [Peralta et al. \(2007\)](#) presentaron un modelo termodinámico de energía libre de Gibbs de exceso para predecir la capacidad calorífica, la densidad y la temperatura de congelación de refrigerantes acuosos usados en el procesos ICF. El modelo fue comprobado para sistemas acuosos binarios comúnmente usados en ICF de alimentos. El objetivo de este capítulo fue implementar y validar un modelo teórico para la predicción de la temperatura de congelación de soluciones acuosas multicomponentes de electrolitos y no electrolitos, potencialmente útiles en la industria de los alimentos, considerando las condiciones de operación usadas en ICF de alimentos.

2.3. Teoría

Se usó una versión modificada del modelo de UNIQUAC extendido (Nicolaisen et al., 1993; Thomsen, 1997) desarrollado por Sander et al. (1986), estudiado por Thomsen y colaboradores, y propuesto para la predicción de la temperatura de congelación de soluciones multicomponentes (Peralta et al., 2007). En este modelo, se considera que la energía de Gibbs de exceso se compone de tres contribuciones: combinatorial (G_C), residual (G_R) y Debye-Hückel (G_{D-H}).

$$G_E = G_C + G_R + G_{D-H} \quad (1)$$

El término combinatorial tiene en cuenta la contribución entrópica debido al tamaño y forma de las moléculas, el término residual tiene en cuenta una contribución vinculada a las fuerzas intermoleculares, y el término Debye-Hückel tiene en cuenta las interacciones electrostáticas de largo alcance entre los iones. Cada contribución fue considerada de acuerdo a las siguientes expresiones:

- *Término combinatorial*

$$\frac{G_C}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) - \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \quad (2)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad (3)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad (4)$$

- *Término residual*

$$\frac{G_R}{RT} = -\sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (5)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left[\frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{T} \right] \quad (6)$$

$$u_{ji} = u_{ji}^o + u_{ji}^t (T - 298.15) \quad (7)$$

- *Término Debye-Hückel*

$$\frac{G_{D-H}}{RT} = -x_s M_s \frac{4A}{b^3} \left[\ln \left(1 + bI^{1/2} \right) - bI^{1/2} + \frac{b^2 I}{2} \right] \quad (8)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad (9)$$

La temperatura de congelación de un solvente puro es la temperatura a la cual la fase sólida y líquida pueden existir en equilibrio. En el caso de una solución acuosa, la adición de un soluto disminuye la temperatura de congelación y las fases sólida y líquida del sistema pueden existir en equilibrio a diferentes temperaturas (Fennema et al., 1973). En el equilibrio, el potencial químico del agua debe ser el mismo en ambas fases.

$$\mu_w^{Sol} = \mu_w^{Liq} \quad (10)$$

Estos potenciales pueden expresarse como:

$$\mu_w^{Sol} = \mu_w^{Sol,o} + RT \ln a_{hielo} \quad (11)$$

$$\mu_w^{Liq} = \mu_w^{Liq,o} + RT \ln a_w \quad (12)$$

Por otra parte, considerando el agua como una sustancia pura en fase sólida (hielo puro) y como especie en la fase líquida, resulta:

$$\mu_w^{Sol,o} = \mu_w^{Liq,o} + RT \ln a_w \quad (13)$$

Reacomodando la Ec. (13) resulta

$$\mu_w^{Liq,o} - \mu_w^{Sol,o} = \Delta \bar{G}_{fus} = -RT \ln a_w \quad (14)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\left. \frac{\partial(\Delta \bar{G}/T)}{\partial T} \right|_P = -\frac{\Delta \bar{H}}{T^2} \quad (15)$$

Usando las Ecs. (14) y (15):

$$\left. \frac{\partial(R \ln a_w)}{\partial T} \right|_P = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} \quad (16)$$

$$R \ln a_w = \int_{T_o}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} dT \quad (17)$$

Teniendo en cuenta que a_w se obtiene mediante (Tester et al., 1997):

$$\ln a_w = \left. \frac{\partial(\frac{n G_E}{RT})}{\partial n_w} \right|_{P,T} + \ln x_w \quad (18)$$

y usando las Ecs. (1)-(9), la expresión para $\ln a_w$ es (Peralta et al., 2007):

$$\begin{aligned}
\ln a_w = & \ln\left(\frac{\phi_w}{x_w}\right) + \frac{z}{2} q_w \ln\left(\frac{\theta_w}{\phi_w}\right) + \left[\frac{z}{2}(r_w - q_w) - (r_w - 1)\right] - \frac{\phi_w}{x_w} \left(\sum_{i=1}^n x_i l_i\right) \\
& + q_w \left[1 - \ln\left(\sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{iw}\right) - \frac{\sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{wi}}{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}} \right] \\
& + \frac{2AM_w}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \ln x_w \quad (19)
\end{aligned}$$

donde

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (20)$$

Finalmente, si la funcionalidad de ΔH_{fus} con la temperatura es conocida (Dougherty y Howard, 1998) y la Ec. (17) es integrada, la temperatura de congelación de la solución (T_f) puede ser calculada.

2.4. Materiales y métodos

Para verificar la validez del modelo, los valores de las predicciones fueron comparados con datos experimentales obtenidos de la bibliografía. Se usaron valores de la temperatura de congelación de los sistemas ternarios NaCl-KCl-H₂O (Hall et al., 1988), NaCl-CaCl₂-H₂O (Oakes et al., 1990), NaCl-MgCl₂-H₂O (Seidell, 1940; Gibbard y Gossmann, 1974; Spencer et al., 1990, Dubois y Marignac, 1997; Haghghi et al., 2008) y NaCl-EtOH-H₂O (Weast, 1974; Desnoyers et al., 1976). Cabe mencionar que estas soluciones ternarias tienen una gran potencialidad para ser usadas en los procesos ICF. Los valores experimentales de temperaturas de congelación de las soluciones ternarias son generalmente mostrados como función de una relación de fracciones másicas X . Esta relación es definida como $X = w_{NaCl} / (w_{NaCl} + w_i)$, donde i es KCl, CaCl₂, MgCl₂ o EtOH. Por ejemplo, en el sistema NaCl-KCl-H₂O, $X = w_{NaCl} / (w_{NaCl} + w_{KCl})$. Para los sistemas NaCl-KCl-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O y

NaCl-EtOH-H₂O, se encontraron 101, 174, 72 y 31 datos experimentales, respectivamente (Tablas 1, 2, 3 y 4). [Hall et al. \(1988\)](#) y [Oakes et al. \(1990\)](#) reportaron una precisión de las medidas de temperatura de ± 0.05 °C, mientras que [Gibbard y Gossmann \(1974\)](#) y [Desnoyers et al. \(1976\)](#) reportaron una incertidumbre de ± 0.001 °C en los datos experimentales de temperaturas de congelación.

Tabla 1. Características de los datos experimentales para el sistema NaCl-KCl-H₂O ([Hall et al., 1988](#)). $X = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{KCl}})$.

X	w_{NaCl} (kg kg ⁻¹)	w_{KCl} (kg kg ⁻¹)	T_f (°C)
0	0	0 a 0.1955	0 a -10.69
0.2	0 a 0.0392	0 a 0.1566	0 a -11.50
0.4	0 a 0.0851	0 a 0.1277	0 a -14.00
0.6	0 a 0.1367	0 a 0.0912	0 a -17.00
0.8	0 a 0.1958	0 a 0.0489	0 a -21.00
1	0 a 0.2320	0	0 a -21.21

Tabla 2. Características de los datos experimentales para el sistema NaCl-CaCl₂-H₂O ([Oakes et al., 1990](#)). $X = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{CaCl}_2})$.

X	w_{NaCl} (kg kg ⁻¹)	w_{CaCl_2} (kg kg ⁻¹)	T_f (°C)
0	0	0 a 0.3059	0 a -51.20
0.169	0.0353 a 0.0452	0.1733 a 0.2223	-19.99 a -34.03
0.195	0 a 0.0428	0 a 0.1766	0 a -22.01
0.393	0 a 0.0971	0 a 0.1499	0 a -26.93
0.593	0 a 0.1389	0 a 0.0954	0 a -23.28
0.796	0 a 0.1881	0 a 0.0482	0 a -22.48
1	0 a 0.2334	0	0 a -21.48

Tabla 3. Características de los datos experimentales para el sistema NaCl-MgCl₂-H₂O.

$$X = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{MgCl}_2}).$$

X	w_{NaCl} (kg kg ⁻¹)	w_{MgCl_2} (kg kg ⁻¹)	T_f (°C)	Referencia
0	0	0 a 0.1618	0 a -18.394	Gibbard y Gossmann (1974)
0	0	0 a 0.15	0 a -15.58	Haghighi et al. (2008)
0	0	0.111 a 0.2060	-10 a -33.6	Seidell (1940)
0	0	0.2098	-33.6	Spencer et al.(1990)
0.3	0.0147 a 0.0380	0.0340 a 0.0875	-2.85 a -10.65	Dubois y Marignac (1997)
0.380	0 a 0.0459	0 a 0.0748	0 a -9.666	Gibbard y Gossmann (1974)
0.5	0.0221 a 0.0572	0.0222 a 0.0574	-2.55 a -8.72	Dubois y Marignac (1997)
0.686	0 a 0.0771	0 a 0.0353	0 a -8.111	Gibbard y Gossmann (1974)
0.847	0 a 0.1066	0 a 0.0192	0 a -9.09	Gibbard y Gossmann (1974)
1	0 a 0.2334	0	0 a -21.48	Oakes et al.(1990)

Tabla 4. Características de los datos experimentales para el sistema NaCl-EtOH-H₂O.

$$X = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{EtOH}}).$$

X	w_{NaCl} (kg kg ⁻¹)	w_{EtOH} (kg kg ⁻¹)	T_f (°C)	Referencia
0	0	0 a 0.05	0 a -1.941	Weast (1974)
0	0	0.0114 a 0.0225	-0.456 a -0.907	Desnoyers et al. (1976)
0.389	0.0072 a 0.0141	0.0113 a 0.0222	-0.899 a -1.813	Desnoyers et al. (1976)
1	0 a 0.05	0	0 a -2.984	Weast (1974)
1	0.0072 a 0.0144	0	0.423 a -0.837	Desnoyers et al. (1976)

2.4.1. Parámetros del modelo de UNIQUAC extendido

Los parámetros del modelo UNIQUAC para los casos estudiados fueron obtenidos de [Thomsen et al. \(1996\)](#), [Christensen y Thomsen \(2003\)](#), [García et al. \(2005\)](#) y [García et al. \(2006\)](#) (Tablas 5, 6 y 7).

Tabla 5. Parámetros q y r de UNIQUAC ([Thomsen et al., 1996](#); [García et al., 2005](#); [García et al., 2006](#)).

Especies	q	r
H ₂ O	1.400	0.9200
EtOH	5.880	5.880
Na ⁺	1.1990	1.4034
K ⁺	2.4306	2.2304
Ca ⁺²	1.480	3.870
Mg ⁺²	5.410	2.540
Cl ⁻	10.197	10.386

Tabla 6. Parámetros de interacción u_{ji}^o de UNIQUAC ([Christensen y Thomsen, 2003](#); [García et al., 2005](#); [García et al., 2006](#)).

i/j	H ₂ O	EtOH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻
H ₂ O	0	496.8	733.286	535.023	496.352	-2.0428	1523.39
EtOH		624.0	2795.0				1650.0
Na ⁺			0	-46.194	-100.03	-70.956	1443.23
K ⁺				0	-402.95		1465.18
Ca ⁺²					0		1805.6
Mg ⁺²						0	2049
Cl ⁻							2214.81

Tabla 7. Parámetros de interacción u_{ji}^I de UNIQUAC (Christensen y Thomsen, 2003; García et al., 2005; García et al., 2006).

i/j	H ₂ O	EtOH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻
H ₂ O	0	0.282	0.48719	0.99356	-8.0654	-3.5542	14.631
EtOH		0	0				14.32
Na ⁺			0	0.11899	-4.6556	1.3394	15.635
K ⁺				0	-3.3100		15.329
Ca ⁺²					0		11.14
Mg ⁺²						0	12.132
Cl ⁻							14.436

El parámetro de Debye-Hückel se calculó de acuerdo a la propuesta de Nicolaisen et al. (1993).

$$A = 35.765 + 4.222 \times 10^{-2}(T - 273.15) + 3.681 \times 10^{-4}(T - 273.15)^2 \quad (21)$$

La expresión para ΔH_{fus} es (Rahman, 2009):

$$\Delta H_{fus} = \lambda_1 + \lambda_2 T + \lambda_3 T^2 \quad (22)$$

donde $\lambda_1 = -9700667.93 \text{ J kmol}^{-1}$, $\lambda_2 = 78167.031 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ y $\lambda_3 = -75.49542 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Finalmente, el agua fue considerada como solvente en todos los casos estudiados.

2.5. Resultados y discusión

En las Figuras 1-4, se muestran los valores de temperatura de congelación predichos y experimentales para los sistemas NaCl-KCl-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O y NaCl-EtOH-H₂O, respectivamente. Se puede observar una predicción satisfactoria en todo el rango de concentraciones.

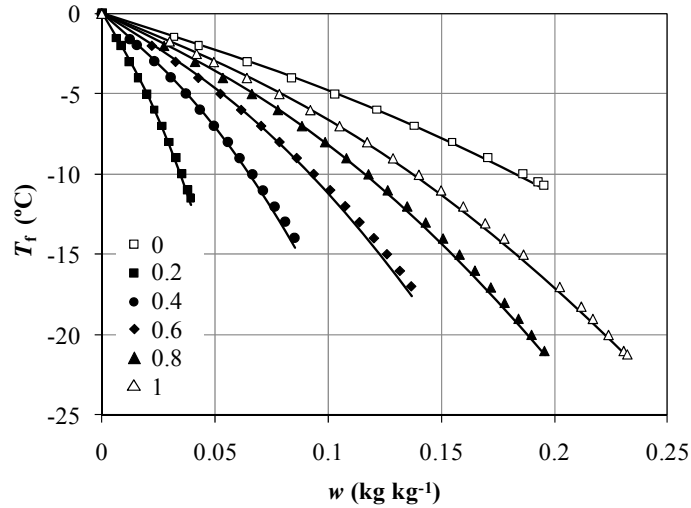


Figura 1. Temperaturas de congelación para el sistema NaCl-KCl-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de KCl. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencia: (todos los símbolos) [Hall et al. \(1988\)](#).

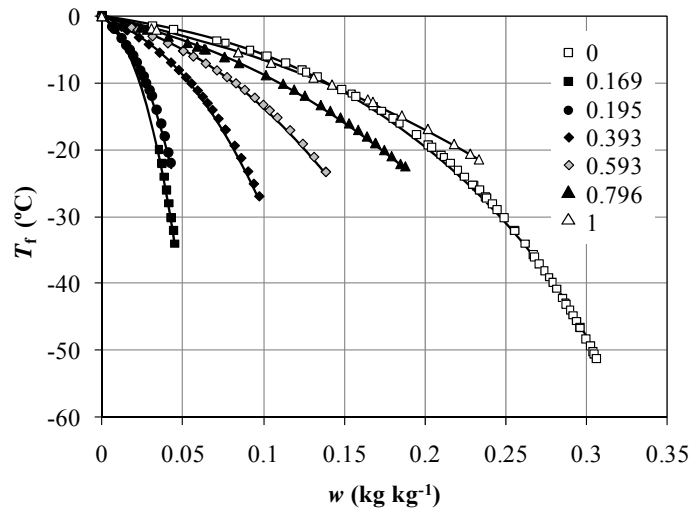


Figura 2. Temperaturas de congelación para el sistema NaCl-CaCl₂-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de CaCl₂. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencia: (todos los símbolos) [Oakes et al. \(1990\)](#).

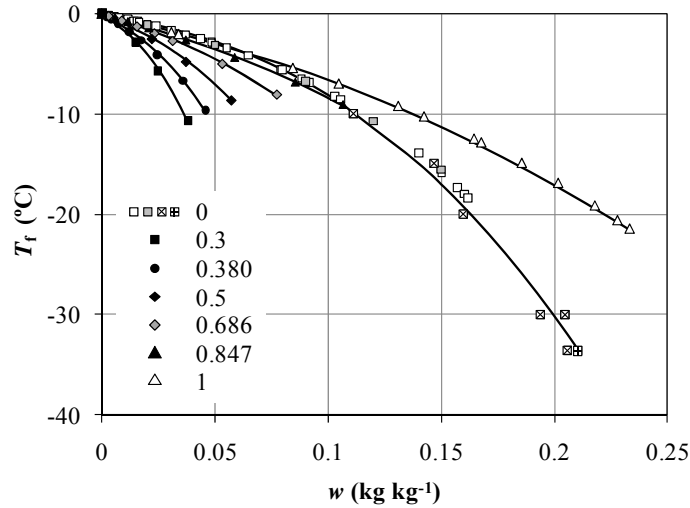


Figura 3. Temperaturas de congelación para el sistema NaCl-MgCl₂-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de MgCl₂. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencias: (⊠) Seidell (1940), (□, ●, ◆, ▲) Gibbard and Gossmann (1974), (△) Oakes et al. (1990), (⊞) Spencer et al. (1990), (■, ◆) Dubois and Marignac (1997), (□) Haghighi et al. (2008).

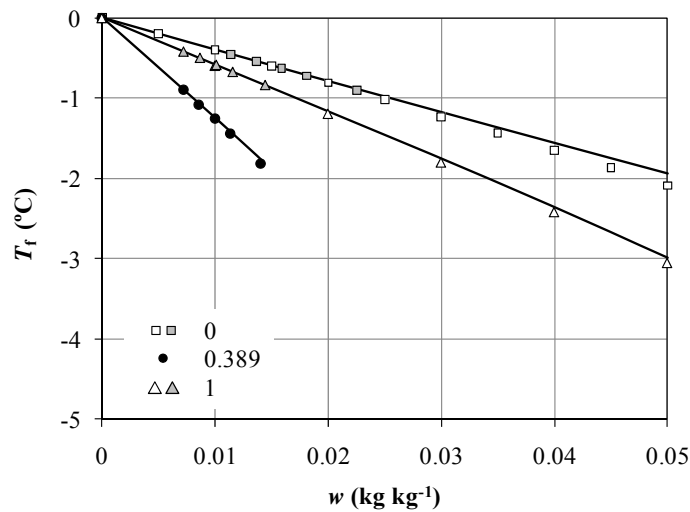


Figura 4. Temperaturas de congelación para el sistema NaCl-EtOH-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de EtOH. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencias: (□, △) Weast (1974), (□, ●, △) Desnoyers et al. (1976).

En las Figuras 5-8, se muestra la comparación entre los valores teóricos y los valores experimentales. La diferencia absoluta más alta entre los valores teóricos y experimentales fue 0.61 °C para el sistema NaCl-KCl-H₂O, 0.82 °C para el sistema NaCl-CaCl₂-H₂O, 1.71 °C para el sistema NaCl-MgCl₂-H₂O y 0.15 °C para el sistema NaCl-EtOH-H₂O. Cabe mencionar que la diferencia más alta entre los valores teóricos y experimentales para el sistema NaCl-MgCl₂-H₂O está relacionada con la incertidumbre de las determinaciones experimentales cercanas a la temperatura eutéctica (Seidell, 1940; Spencer et al., 1990).

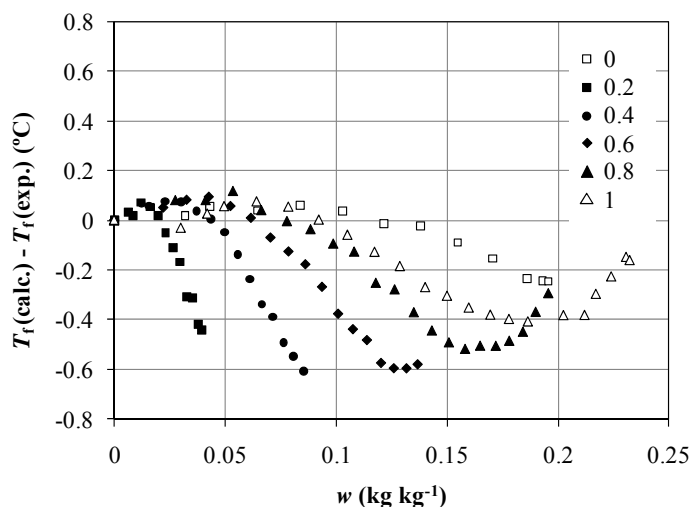


Figura 5. Comparación de datos experimentales y datos teóricos obtenidos con el modelo para el sistema NaCl-KCl-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de KCl. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Referencia: (todos los símbolos) Hall et al. (1988).

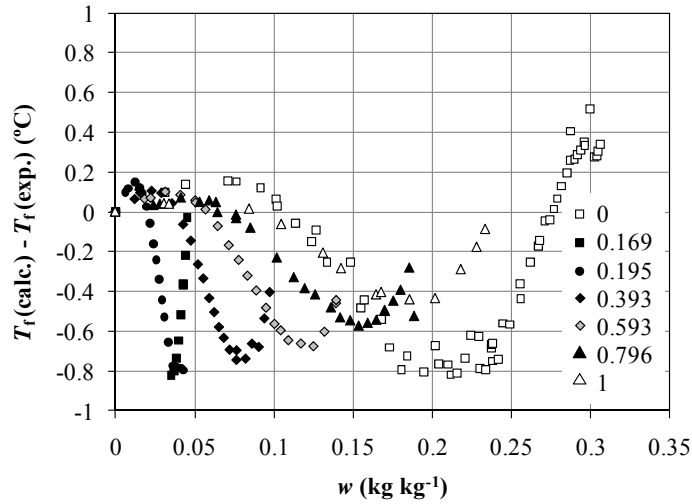


Figura 6. Comparación de datos experimentales y datos teóricos obtenidos con el modelo para el sistema NaCl-CaCl₂-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de CaCl₂. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Referencia: (todos los símbolos) [Oakes et al. \(1990\)](#).

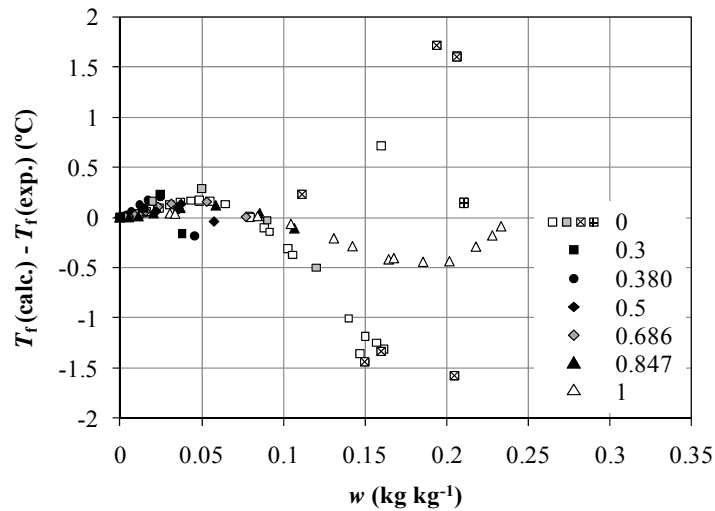


Figura 7. Comparación de datos experimentales y datos teóricos obtenidos con el modelo para el sistema NaCl-MgCl₂-H₂O para diferentes valores de X . Para $X = 0$, w corresponde a la fracción másica de MgCl₂. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Referencias: (⊠) [Seidell \(1940\)](#), (□, ●, ◆, ▲) [Gibbard and Gossmann \(1974\)](#), (△) [Oakes et al. \(1990\)](#), (⊞) [Spencer et al. \(1990\)](#), (■, ◆) [Dubois and Marignac \(1997\)](#), (◻) [Haghighi et al. \(2008\)](#).

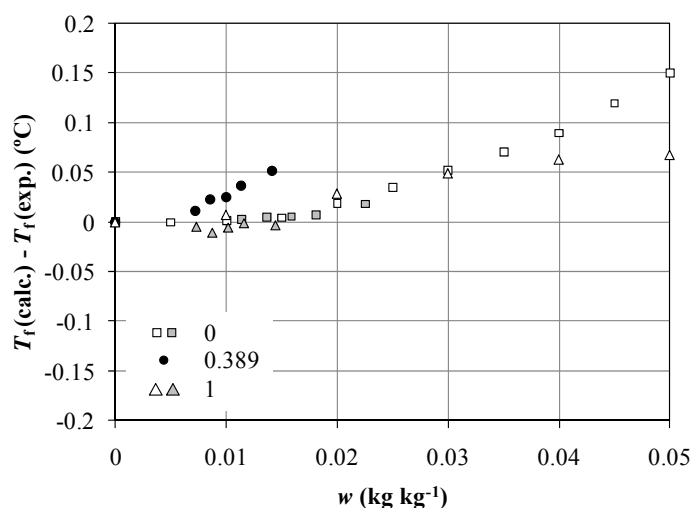


Figura 8. Comparación de datos experimentales y datos teóricos obtenidos con el modelo para el sistema NaCl-EtOH-H₂O para diferentes valores de X . Para $X=0$, w corresponde a la fracción másica de EtOH. Para $X \neq 0$, w corresponde a la fracción másica de NaCl. Referencias: (\square , Δ) Weast (1974), (\square , \bullet , Δ) Desnoyers et al. (1976).

Las predicciones de la temperatura de congelación son muy satisfactorias. Los errores observados pueden ser explicados teniendo en cuenta la naturaleza del soluto. En el caso de los electrolitos, el radio iónico y el grado de hidratación pueden afectar las contribuciones consideradas en el modelo termodinámico (Zuend et al., 2008). El efecto de la hidratación es importante a bajas concentraciones del electrolito, siendo este efecto más importante a menor radio iónico y a mayor carga del ión. Por ejemplo, el ión Ca^{+2} es más pequeño que el ión K^{+} y tiene una mayor carga iónica, por lo tanto el efecto de la hidratación es más importante en el sistema CaCl_2 que en el sistema con KCl . Otra fuente de error puede estar relacionada con el hecho que en el modelo de UNIQUAC los parámetros usados fueron obtenidos para un rango de temperaturas por encima $0\text{ }^\circ\text{C}$ y por lo tanto, errores mayores se pueden esperar de la extrapolación de los parámetros en los rangos de temperatura de los refrigerantes líquidos.

Aunque hay prácticamente ilimitadas posibilidades para combinar los constituyentes y para formular soluciones multicomponentes apropiadas, hay pocos datos de sus puntos de congelación. Por lo tanto, este capítulo puede contribuir con una

herramienta útil para la predicción de la temperatura de congelación de refrigerantes líquidos multicomponentes.

2.6. Conclusiones

El modelo de UNIQUAC extendido resultó adecuado para predecir la temperatura de congelación en los sistemas multicomponentes relacionados al enfriamiento y/o congelación por inmersión. Para los sistemas estudiados se observaron predicciones satisfactorias. El modelo puede ser usado para explorar diferentes escenarios donde actualmente hay carencia de datos experimentales y teóricos.

2.7. Nomenclatura

A	parámetro de Debye-Hückel
a_w	actividad de agua
b	constante, $47.4342 \text{ kg}^{1/2} \text{ kmol}^{-1/2}$
F	constante de Faraday, $9.65 \times 10^7 \text{ C kmol}^{-1}$
G	energía libre de Gibbs molar, J kmol^{-1}
I	fuerza iónica, kmol kg^{-1}
M	peso molecular, kg kmol^{-1}
m	molalidad, kmol kg^{-1}
n	número de moles totales
P	presión, Pa
q	parámetro de área superficial del modelo de UNIQUAC
R	constante de los gases, $8314.47 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r	parámetro de volumen del modelo de UNIQUAC
T	temperatura, K
u	parámetro de interacción binaria del modelo UNIQUAC (K)
u°	parámetro de la Ec. (7), K
u^t	parámetro de la Ec. (7)
w	fracción másica, kg kg^{-1}
X	relación en de fracciones másicas
x	fracción molar considerando la especies disociadas, kmol kmol^{-1}
z	número de coordinación, $z = 10$
z_i	carga del ión i

Letras griegas

γ	coeficiente de actividad
$\Delta\bar{G}_{fus}$	energía de Gibbs molar de fusión del agua, J kmol ⁻¹
$\Delta\bar{H}_{fus}$	entalpía molar de fusión del agua, J kmol ⁻¹
θ	fracción de área superficial definida en la Ec. (3)
λ	parámetro de la Ec. (22)
μ	potencial químico, J kmol ⁻¹
τ	parámetro de UNIQUAC definido en la Ec. (6)
ϕ	fracción de volumen definida en la Ec. (4)

Superíndices

<i>calc</i>	calculado
<i>exp</i>	experimental
<i>Liq</i>	estado líquido
<i>o</i>	especie pura
<i>Sol</i>	estado sólido

Subíndices

<i>C</i>	combinatorial
<i>D-H</i>	Debye-Hückel
<i>E</i>	exceso
<i>i, j, k</i>	especies <i>i, j, k</i>
<i>R</i>	residual
<i>s</i>	solvente
<i>w</i>	agua

2.8. Bibliografía

Christensen, S.G., Thomsen, K., 2003. Modeling of vapor-liquid-solid equilibria in acidic aqueous solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 4260-4268.

- Desnoyers, J.E., Billon, M., Léger, S., Perron, G., Morel, J.P., 1976. Salting out of alcohols by alkali halides at the freezing temperature. *Journal of Solution Chemistry* 5(10), 681-691.
- Dougherty, R.C., Howard, L.N., 1998. Equilibrium structural model of liquid water: Evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. *Journal of Chemical Physics* 109(17), 7379-7393.
- Dubois, M., Marignac, C., 1997. The H₂O-NaCl-MgCl₂ ternary phase diagram with special application to fluid inclusion studies. *Economic Geology* 92, 114-119.
- Fennema, O.R., Powrie, W.D., Marth, E.H., 1973. *Low-temperature Preservation of Foods and Living Matter*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
- Fikiin, K., 2003. Novelties of food freezing research in Europe and beyond. Flair-Flow 4 synthesis report. SMEs n° 10. Project N°: QLK1-CT-2000-00040.
- Fikiin, K.A., Fikiin, A.G., 1998. Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. In: *IIR Proceedings Series "Refrigeration Science and Technology"*, vol. 6. Sofia, Bulgaria, pp. 319-326.
- García, A.V., Thomsen, K., Stenby, E.H., 2005. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model: Part I. Sulfate scaling minerals. *Geothermics* 34, 61-97.
- García, A.V., Thomsen, K., Stenby, E.H., 2006. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model: Part II. Carbonate-scaling minerals. *Geothermics* 35, 239-284.
- Ge, X., Wang, X., 2009. Estimation of freezing point depression, boiling point elevation, and vaporization enthalpies of electrolyte solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48(4), 2229-2235.
- Gibbard, H.F., Gossman, A.F., 1974. Freezing points of electrolyte mixtures. I. Mixtures of sodium chloride and magnesium chloride in water. *Journal of Solution Chemistry* 3(5), 385-393.
- Haghighi, H., Chapoy, A., Tohidi, B., 2008. Freezing point depression of electrolyte solutions: Experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 3983-3989.

- Hall, D.L., Sterner, S.M., Bodnar, R.J., 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology* 83, 197-202.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: Review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21(6), 419-429.
- Nicolaisen, H., Rasmussen, P., Sørensen, J.M., 1993. Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system (Na⁺, K⁺)(Cl⁻, SO₄²⁻)-H₂O at 0-100°C. *Chemical Engineering Science* 48(18), 3149-3158.
- Oakes, C.S., Bodnar, R.J., Simonson, J.M., 1990. The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 603-610.
- Peralta, J.M., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E., 2007. Prediction of heat capacity, density and freezing point of liquid refrigerant solutions using an excess Gibbs energy model. *Journal of Food Engineering* 82, 548-558.
- Rahman, S., 2009. *Food Properties Handbook*, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P., 1986. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science* 41(5), 1171-1183.
- Seidell, A., 1940. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 3rd edition. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, USA.
- Spencer, R.J., Møller, N., Weare, J.H., 1990. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 575-590.
- Tester, J.W., Modell, M., 1997. *Thermodynamics and its applications*, 3rd edition, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.
- Thomsen, K., 1997. *Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Denmark.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science* 51(14), 3675-3683.
- Weast, R.C., 1974. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th edition. CRC Press, Boca Raton, USA.

- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development. *Journal of Food Engineering* 66, 329-338.
- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: Model solution. *Journal of Food Engineering* 66, 339-351.
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T., 2008. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 4559-4593.

Capítulo 3

Predicción de coeficientes de difusión en soluciones refrigerantes multicomponentes

Capítulo 3

Predicción de coeficientes de difusión en soluciones refrigerantes multicomponentes

3.1. Resumen

Las propiedades de transporte para los medios refrigerantes usados en el proceso ICF son escasas, particularmente para los sistemas ternarios y de orden superior. El objetivo de este capítulo fue desarrollar un modelo para la predicción de coeficientes de difusión para los sistemas de interés para el proceso ICF. En el desarrollo del modelo se usó la ecuación generalizada de Maxwell-Stefan. Los datos experimentales fueron obtenidos de la bibliografía y corresponden a los coeficientes de difusión fickianos de los sistemas binarios NaCl-H₂O y KCl-H₂O, y el sistema ternario NaCl-KCl-H₂O, los que fueron comparados con las predicciones. Cabe aclarar que estas mezclas fueron seleccionadas dado que tienen aplicación potencial en la industria de los alimentos. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, obteniéndose errores menores al 13.5% para el caso de los coeficientes principales de difusión. Estos resultados se podrían extender a los rangos de concentración y temperatura usuales de los procesos ICF, para los cuales no existe información disponible en la bibliografía.

3.2. Introducción

La transferencia de materia desde un medio líquido a un alimento es un fenómeno común en la industria de los alimentos, por lo que es crucial el entendimiento y modelado de tal fenómeno tanto en investigación como en el desarrollo de procesos en esta área. Tal es el caso del salado de quesos en salmueras, el enfriamiento y/o congelación por inmersión en refrigerantes secundarios, el encurtido de alimentos, la deshidratación osmótica de alimentos, etc.

Un fenómeno de transferencia de materia por flujo difusivo es generalmente descrito por la ecuación constitutiva llamada ley de Fick, donde el flujo es proporcional a un gradiente de concentración local y el coeficiente de proporcionalidad es llamado coeficiente de difusión fickiano, el cual es generalmente asumido como constante. Esta ecuación es válida para casos especiales y es menos útil en el caso de soluciones electrolíticas (Wesselingh et al., 1995) debido a que los coeficientes de difusión dependen del sistema, de la composición, del gradiente de concentración y de la temperatura. Por lo tanto, para predecir la magnitud de cambio de la concentración por flujos difusivos se han desarrollado modelos teóricos basados en la termodinámica de los procesos irreversibles en conexión con las relaciones de reciprocidad de Onsager (Dunlop y Gosting, 1959) y modelos extendidos de la ecuación desarrollada por Maxwell y Stefan alrededor de 1870 (Wesselingh et al., 1995). Todos estos modelos requieren de la disponibilidad de coeficientes de difusión (coeficientes de difusión fickianos, coeficientes termodinámicos o fenomenológicos y coeficientes de Maxwell-Stefan), los cuales están vinculados entre sí (Wendt, 1965; Curran et al., 1967).

En general, es muy importante disponer de valores de los coeficientes de difusión para todo el rango de concentraciones de trabajo. Tal información es escasa, particularmente para el caso de soluciones con más de un soluto. Wendt (1965) derivó ecuaciones para predecir los coeficientes fenomenológicos y a partir de estos obtuvo los coeficientes de difusión para un sistema electrolítico ternario, encontrando un buen ajuste entre los valores estimados y los valores experimentales para mezclas a bajas concentraciones. A partir de la termodinámica de los procesos irreversibles y de las relaciones de reciprocidad de Onsager, Miller (1966) obtuvo expresiones rigurosas para predecir los coeficientes de difusión para un sistema electrolítico binario. Zorrilla y Rubiolo (1994) obtuvieron experimentalmente coeficientes de difusión efectivos

asociados a la difusión de multicomponentes en un alimento usando la ley de Fick generalizada. Los valores obtenidos fueron considerados constantes en el rango de concentraciones estudiadas.

Un modelo que es consistente con la termodinámica de los procesos irreversibles es el modelo extendido de Maxwell-Stefan (MS). En este modelo los coeficientes de MS se plantean para cada par de especies, son simétricos, son menos dependientes de la concentración que los coeficientes fickianos y no dependen del gradiente de concentración (Graham y Dranoff, 1982; Krishna y Wesselingh, 1997). El coeficiente de MS tiene el significado físico de la inversa de un coeficiente de fricción. El modelo de MS considera el efecto de las altas concentraciones a través de un factor de corrección termodinámico, este factor tiene en cuenta los cambios del coeficiente de actividad por variaciones de concentración de los solutos. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo fue desarrollar un modelo basado en la ecuación generalizada de Maxwell-Stefan para la predicción de los coeficientes de difusión de potenciales solutos de interés en los procesos ICF.

3.3. Teoría

Se usaron las ecuaciones generalizadas de Maxwell-Stefan para un sistema isotérmico de n especies químicas. En este modelo, las fuerzas impulsoras son funciones lineales de los flujos (Taylor y Krishna, 1993):

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} (u_i - u_j) = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{c_t \mathfrak{D}_{ij}} \quad (1)$$

Estas ecuaciones son válidas para especies iónicas y no iónicas del sistema. En mezclas de electrolitos, considerando que se cumple la condición de electroneutralidad:

$$\sum_{i=1}^n x_i z_i = 0 \quad (2)$$

y que es un sistema isobárico, la fuerza impulsora generalizada se define como:

$$RTd_i = x_i \nabla_{T,P} \mu_i + x_i z_i F \nabla \phi \quad (3)$$

La Ec. (3) incluye el gradiente de potencial químico y el gradiente de potencial eléctrico. En sistemas electrolíticos, la velocidad del solvente u_n se usa comúnmente como velocidad de referencia:

$$J_i^n = N_i - x_i N_n \quad (4)$$

Por lo tanto:

$$J_n^n = 0 \quad (5)$$

y

$$\sum_{i=1}^n J_i^n \neq 0 \quad (6)$$

Así, la Ec. (1) puede ser escrita como:

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j^n - x_j J_i^n)}{c_i D_{ij}} \quad (7)$$

La Ec. (7) puede ser escrita en la siguiente forma equivalente:

$$c_i d_i = - \sum_{j=1}^{n-1} B_{ij} J_j^n \quad (8)$$

donde

$$B_{ii} = \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (9)$$

$$B_{ij} = -\frac{x_i}{D_{ij}}, \quad i \neq j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (10)$$

La Ec. (8) puede ser escrita como una matriz de dimensión $n-1$:

$$c_i(\mathbf{d}) = -[\mathbf{B}](\mathbf{J}^n) \quad (11)$$

o

$$(\mathbf{J}^n) = -c_i[\mathbf{B}]^{-1}(\mathbf{d}) \quad (12)$$

La Ec. (12) permite visualizar que:

$$J_i^n = -c_i \sum_{j=1}^{n-1} b_{ij} d_j \quad (13)$$

donde b_{ij} son los elementos de la matriz $[\mathbf{B}]^{-1}$.

La corriente eléctrica total de la mezcla de electrolitos es:

$$i = F \sum_{i=1}^{n-1} z_i N_i \quad (14)$$

Para difusión pura no hay corriente fluyendo a través de la mezcla:

$$i = 0 \quad (15)$$

Por lo tanto, usando las Ecs. (15), (14), (4), (13) y (3), se puede obtener el potencial de difusión $\nabla\phi$:

$$F\nabla\phi = -\frac{\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{l=1}^{n-1}z_kx_lb_{kl}\nabla_{T,P}\mu_l}{\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{l=1}^{n-1}z_kx_lb_{kl}z_l} \quad (16)$$

La Ec. (16) muestra que aun cuando $i=0$, existe un potencial eléctrico finito. Este gradiente de potencial eléctrico, que surge como consecuencia de las diferentes movilidades de los iones de carga opuesta, tiende a disminuir la movilidad del ión que se mueve más rápido y a acelerar la del otro ión para que se muevan acoplados, satisfaciendo así la condición de electroneutralidad (Krishna y Wesselingh, 1997).

Reemplazando las Ecs. (16) y (3) en la Ec. (13):

$$J_i^n = -\frac{c_i}{RT} \frac{\sum_{j=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{l=1}^{n-1}x_jx_lb_{ij}b_{kl}z_k(z_l\nabla_{T,P}\mu_j - z_j\nabla_{T,P}\mu_l)}{\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{l=1}^{n-1}z_kx_lb_{kl}z_l} \quad (17)$$

3.3.1. Caso de un sistema binario

Considerando un sistema compuesto por un solvente neutro como el agua y un electrolito s totalmente ionizado:



donde C es el catión, A es el anión y los subíndices 1 y 2 hacen referencia al catión y al anión, respectivamente.

Es común definir el flujo del electrolito s como:

$$J_s^n = -c_s D_s^n \nabla x_s \quad (19)$$

Teniendo en cuenta que el movimiento del catión y del anión está acoplado a través de la Ec. (2), sugiriendo que el electrolito difunde como si fuera un no electrolito (Miller, 1966), se cumple que:

$$J_s^n = \frac{J_i^n}{\nu_i}, \quad i=1, 2 \quad (20)$$

Además, teniendo en cuenta que:

$$\mu_s = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 \quad (21)$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^2 \nu_i z_i = 0 \quad (23)$$

$$\gamma_s = (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2})^{\frac{1}{\nu}} \quad (24)$$

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 \quad (25)$$

la Ec. (26) puede ser obtenida:

$$D_s^n = \frac{L}{c_i} \frac{\partial \mu_s}{\partial x_s} \Big|_{T,P} \quad (26)$$

donde

$$L = -\frac{c_i}{RT} \frac{z_1 z_2 x_1 x_2 (b_{11} b_{22} - b_{12} b_{21})}{\nu_1 \nu_2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 z_k b_{kl} x_l z_l} \quad (27)$$

$$\left. \frac{\partial \mu_s}{\partial x_s} \right|_{T,P} = \nu RT \left\{ \left. \frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial x_s} \right|_{T,P} + \frac{1}{x_s [1 + (\nu - 1)x_s]} \right\} \quad (28)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial x_s} \right|_{T,P} = \frac{1}{\nu [1 + (\nu - 1)x_s]^2} \sum_{i=1}^2 \nu_i^2 \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right|_{T,P} \quad (29)$$

siendo L el coeficiente de difusión termodinámico cuando la velocidad de referencia es la velocidad del solvente (Miller, 1966).

3.3.2. Caso de un sistema ternario

Considerando un sistema compuesto por un solvente neutro como el agua y dos electrolitos totalmente ionizados con un ión en común:



donde C y B son los cationes, A es el anión y los subíndices 1 y 2 se refieren a los cationes y 3 al anión, respectivamente.

Es común definir el flujo de los electrolitos como:

$$J_{si}^n = -c_i \sum_{j=1}^2 D_{sij}^n \nabla x_{sj} \quad (32)$$

El subíndice en D_s^n hace referencia al electrolito cuyo catión es i o j . Teniendo en cuenta que las Ecs. (20)-(25) son válidas para cada electrolito, se obtiene que:

$$D_{sij}^n = \frac{1}{c_i} \sum_{k=1}^2 L_{ik} \left. \frac{\partial \mu_{sk}}{\partial x_{sj}} \right|_{T,P} \quad (33)$$

donde

$$L_{11} = \frac{c_t}{v_1^2 RT} \left[\frac{z_2^2 x_1 x_2 (b_{11} b_{22} - b_{12} b_{21}) + 2z_2 z_3 x_1 x_3 (b_{11} b_{23} - b_{13} b_{21})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} + \frac{z_3^2 x_1 x_3 (b_{11} b_{33} - b_{13} b_{31})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} \right] \quad (34)$$

$$L_{22} = \frac{c_t}{v_2^2 RT} \left[\frac{z_1^2 x_1 x_2 (b_{11} b_{22} - b_{12} b_{21}) + 2z_1 z_3 x_2 x_3 (b_{22} b_{13} - b_{23} b_{12})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} + \frac{z_3^2 x_2 x_3 (b_{22} b_{33} - b_{23} b_{32})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} \right] \quad (35)$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{c_t}{v_1 v_2 RT} \left[\frac{z_1 z_2 x_1 x_2 (b_{12} b_{21} - b_{11} b_{22}) + z_2 z_3 x_2 x_3 (b_{12} b_{23} - b_{13} b_{22})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} + \frac{z_1 z_3 x_1 x_2 (b_{12} b_{31} - b_{11} b_{32}) + z_3^2 x_2 x_3 (b_{12} b_{33} - b_{13} b_{32})}{\sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 z_k b_{kl} x_l z_l} \right] \quad (36)$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{si}}{\partial x_{si}} \right|_{T,P,x_{sj}} = v_{si} RT \left\{ \frac{\partial \ln \gamma_{si}}{\partial x_{si}} \right|_{T,P,x_{sj}} + \frac{v_i^2}{v_{si} x_i} \frac{[1 + x_{sj} (v_{sj} - 1)]}{[(v_{s1} - 1)x_{s1} + (v_{s2} - 1)x_{s2} + 1]^2} + \frac{v_3}{v_{si} x_3} \frac{[1 + x_{sj} (v_{sj} - v_{si})]}{[(v_{s1} - 1)x_{s1} + (v_{s2} - 1)x_{s2} + 1]^2} \right\} \quad (37)$$

$$\left. \frac{\partial \mu_{s_i}}{\partial x_{s_j}} \right|_{T,P,x_{s_i}} = \nu_{s_i} RT \left\{ \left. \frac{\partial \ln \gamma_{s_i}}{\partial x_{s_j}} \right|_{T,P,x_{s_i}} + \frac{\nu_i^2}{\nu_{s_i} x_i} \frac{[x_{s_i}(\nu_{s_i} - 1)]}{[(\nu_{s_1} - 1)x_{s_1} + (\nu_{s_2} - 1)x_{s_2} + 1]^2} \right. \\ \left. + \frac{\nu_3}{\nu_{s_i} x_3} \frac{[1 + x_{s_j}(\nu_{s_j} - \nu_{s_i})]}{[(\nu_{s_1} - 1)x_{s_1} + (\nu_{s_2} - 1)x_{s_2} + 1]^2} \right\} \quad (38)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_{s_i}}{\partial x_{s_i}} \right|_{T,P,x_{s_j}} = \frac{1}{\nu_{s_i} [(\nu_{s_i} - 1)x_{s_i} + (\nu_{s_j} - 1)x_{s_j} + 1]^2} \left\{ \nu_i^2 [(\nu_{s_j} - 1)x_{s_j} + 1] \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right. \\ \left. + \nu_3^2 [(\nu_{s_j} - \nu_{s_i})x_{s_j} + 1] \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3} \right\} \quad (39)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_{s_i}}{\partial x_{s_j}} \right|_{T,P,x_{s_i}} = \frac{1}{\nu_{s_i} [(\nu_{s_i} - 1)x_{s_i} + (\nu_{s_j} - 1)x_{s_j} + 1]^2} \left\{ \nu_i (1 - \nu_{s_j}) \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right. \\ \left. + \nu_3^2 [(\nu_{s_j} - \nu_{s_i})x_{s_j} + 1] \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial x_3} \right\} \quad (40)$$

3.3.3. Modelo para la predicción de $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i}$

Las derivadas de los coeficientes de actividad de las especies iónicas en las Ecs. (29), (39) y (40) se pueden evaluar mediante el modelo de UNIQUAC extendido descrito por [Peralta et al. \(2007\)](#), teniendo en cuenta la restricción de la condición de electroneutralidad dada por la Ec. (2). Así:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \ln \gamma_i^{D-H}}{\partial x_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial x_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial x_i} \quad (41)$$

donde

$$\ln \gamma_i^{D-H} = -A_{DH} z_i^2 \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (42)$$

$$I = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^n x_i z_i^2}{x_w M_w} \quad (43)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \left(\sum_{j=1}^n x_j l_j \right) \quad (44)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (45)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad (46)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j} \quad (47)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (48)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left[\frac{u_{ii} - u_{ji}}{T} \right] \quad (49)$$

$$u_{ji} = u_{ji}^\circ + u_{ji}^t (T - 298.15) \quad (50)$$

3.4. Materiales y métodos

3.4.1 Datos experimentales

Para verificar la validez del modelo, los valores de las predicciones fueron comparados con datos experimentales obtenidos de la bibliografía. Los valores experimentales corresponden a sistemas con potencialidad para ser usados en la

industria de los alimentos, particularmente en los procesos ICF. Se usaron valores experimentales del coeficiente de difusión de Fick de los sistemas binarios NaCl-H₂O (Rard y Miller, 1979) y KCl-H₂O (Rard y Miller, 1980) y del sistema ternario NaCl-KCl-H₂O (Tabla 1) (Dunlop, 1959; Dunlop y Gosting, 1959; Cussler, 1976). Todos los datos experimentales fueron obtenidos a 298.15 K.

Tabla 1. Valores experimentales de $D_{sij}^n \times 10^9$ (m² s⁻¹) en el sistema NaCl-KCl-H₂O (Dunlop, 1959; Dunlop y Gosting, 1959; Cussler, 1976). Los subíndices en D_s^n hacen referencia a 1: NaCl y 2: KCl de acuerdo a la Ec. (32). $X_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaCl}} / (c_{\text{NaCl}} + c_{\text{KCl}})$.

c_{NaCl} (kmol m ⁻³)	c_{KCl} (kmol m ⁻³)	X_{NaCl}	D_{s11}^n	D_{s12}^n	D_{s21}^n	D_{s22}^n
0.25	0.25	0.50	1.38	-0.011	0.150	1.836
0.25	0.50	0.33	1.351	0.018	0.221	1.866
0.50	0.25	0.66	1.429	0.015	0.104	1.838
0.50	0.50	0.50	1.403	0.026	0.173	1.859
1.50	1.50	0.50	1.458	0.201	0.394	1.899

3.4.2. Parámetros del modelo

La Tabla 2 muestra los coeficientes de MS usados (Graham y Dranoff, 1982).

Tabla 2. Coeficientes de difusión de MS (Graham y Dranoff, 1982).

i	j	$D_{ij} \times 10^9$ (m ² s ⁻¹)
Na ⁺	H ₂ O	1.28
K ⁺	H ₂ O	1.93
Cl ⁻	H ₂ O	2.08
Na ⁺	K ⁺	-0.15
Na ⁺	Cl ⁻	0.09
K ⁺	Cl ⁻	0.11

Los parámetros del modelo UNIQUAC para los casos estudiados fueron obtenidos de los trabajos de [Thomsen et al. \(1996\)](#), [Christensen y Thomsen \(2003\)](#) y [García et al. \(2005\)](#) (Tablas 3, 4 y 5).

Tabla 3. Parámetros q y r del modelo de UNIQUAC
([Thomsen et al., 1996](#); [García et al., 2005](#)).

Especies	q	r
H ₂ O	1.400	0.9200
Na ⁺	1.1990	1.4034
K ⁺	2.4306	2.2304
Cl ⁻	10.197	10.386

Tabla 4. Parámetros de interacción u_{ji}^o del modelo de UNIQUAC
([Christensen y Thomsen, 2003](#); [García et al., 2005](#)).

i/j	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
H ₂ O	0	733.286	535.023	1523.39
Na ⁺		0	-46.194	1443.23
K ⁺			0	1465.18
Cl ⁻				2214.81

Tabla 5. Parámetros de interacción u_{ji}^t del modelo de UNIQUAC
([Christensen y Thomsen, 2003](#); [García et al., 2005](#)).

i/j	H ₂ O	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
H ₂ O	0	0.48719	0.99356	14.631
Na ⁺		0	0.11899	15.635
K ⁺			0	15.329
Cl ⁻				14.436

El parámetro de Debye-Hückel se calculó de acuerdo a la propuesta de [Nicolaisen et al. \(1993\)](#).

$$A = 35.765 + 4.222 \times 10^{-2}(T - 273.15) + 3.681 \times 10^{-4}(T - 273.15)^2 \quad (51)$$

3.4.3. Propiedades físicas

[Leaist and Al-Dhaheer \(2000\)](#) indicaron que la dependencia de los coeficientes de difusión con la concentración está dominada por cambios en la viscosidad y la fuerza impulsora termodinámica. En este caso, las predicciones de los coeficientes de difusión fueron corregidas por el efecto de la viscosidad de acuerdo a [Horvath \(1985\)](#) usando el factor η^o/η , donde η es la viscosidad de la solución y η^o es la viscosidad del agua. Los valores de la viscosidad de los casos estudiados fueron obtenidos de [Hai-Lang y Shi-Jun \(1996\)](#).

La densidad de las soluciones es necesaria para convertir la concentración de un electrolito a fracción molar de un ión y para convertir el coeficiente de difusión con respecto a la referencia de volumen fijo a coeficiente de difusión referido a la velocidad del solvente. Los valores de la densidad de los casos estudiados fueron obtenidos de [Hai-Lang y Shi-Jun \(1996\)](#).

3.5. Resultados y discusión

En la Figura 1, se muestran los valores de los coeficientes de difusión fickianos predichos y experimentales para los sistemas NaCl-H₂O y KCl-H₂O. Debido a que [Rard y Miller \(1979, 1980\)](#) obtuvieron los coeficientes de difusión con respecto a la referencia de volumen fijo, estos valores fueron convertidos a coeficientes de difusión

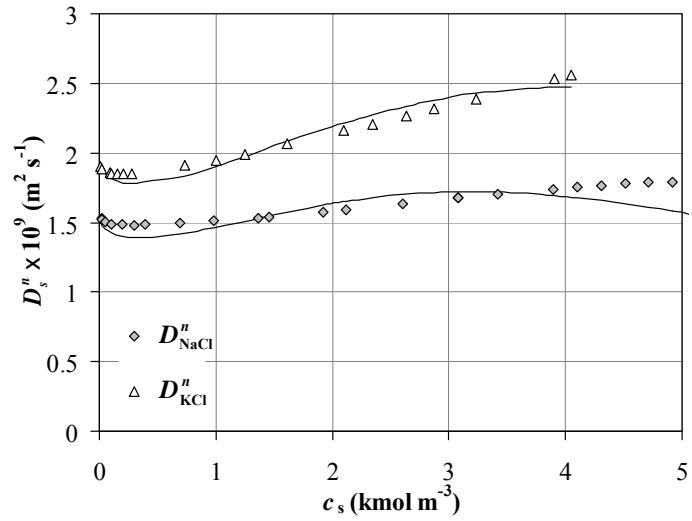


Figura 1. Coeficientes de difusión para los sistemas binarios NaCl-H₂O y KCl-H₂O. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencias: (◇) Rard y Miller (1979), (△) Rard y Miller (1980).

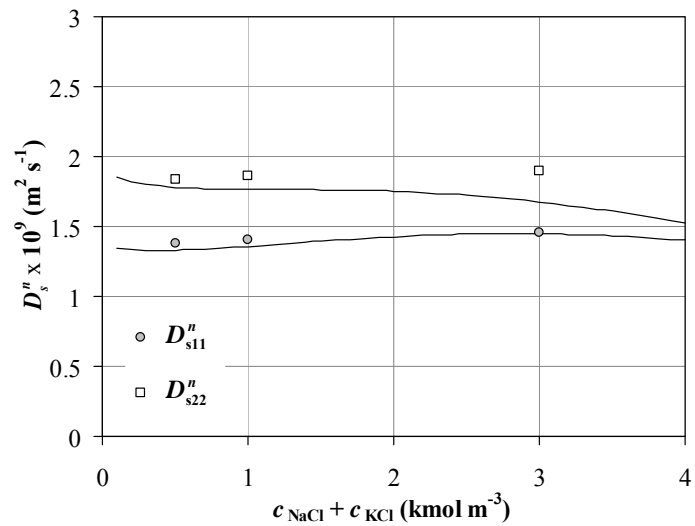


Figura 2. Coeficientes de difusión principal para el sistema ternario NaCl-KCl-H₂O para para $X = 0.5$. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a las predicciones del modelo. Referencias: (□, ○) Dunlop (1959), Cussler (1976).

referidos a la velocidad del solvente siguiendo el procedimiento sugerido por [Dunlop y Gosting \(1959\)](#). En la Figura 2, los valores de los coeficientes de difusión principales son comparados con los valores experimentales correspondientes a $X_{\text{NaCl}} = 0.5$ para el sistema NaCl-KCl-H₂O. Se puede observar una predicción satisfactoria en el rango de concentraciones estudiado.

En la Figura 3, se muestra el error porcentual del modelo respecto a los datos experimentales para el sistema binario. El máximo error porcentual absoluto fue 13.4% y 4% para los sistemas NaCl-H₂O y KCl-H₂O, respectivamente. El máximo error porcentual absoluto de los coeficientes principales para el sistema NaCl-KCl-H₂O fue 11.8%, mientras que el error para los coeficientes cruzados fue 118% (Tabla 6). Cabe mencionar que el orden de magnitud de los coeficientes cruzados es notablemente menor al de los coeficientes principales, mostrando en consecuencia una mayor incertidumbre.

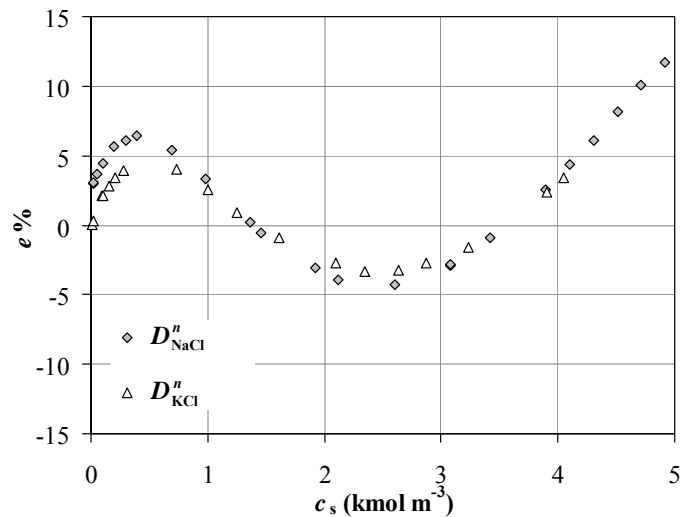


Figura 3. Error porcentual $e\% = 100 \times (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}}) / D_{\text{exp}}$ para los sistemas binarios NaCl- H₂O y KCl-H₂O. Referencias: (\diamond) [Rard y Miller \(1979\)](#), (Δ) [Rard y Miller \(1980\)](#).

Por otra parte, los errores observados podrían estar relacionados con algunas de las suposiciones realizadas en la derivación del modelo. Los coeficientes MS fueron considerados constantes, aunque los coeficientes muestran una pequeña dependencia con la concentración del medio (Graham y Dranoff, 1982) y con la solvatación del ión. Los errores en las predicciones asociados con el modelo de UNIQUAC extendido también pueden ser considerados como una fuente de error en este caso (Peralta et al., 2007).

Tabla 6. Error porcentual $e\% = 100 \times (D_{\text{exp}} - D_{\text{calc}}) / D_{\text{exp}}$ para el sistema ternario NaCl-KCl-H₂O. Los subíndices en $e\%$ hacen referencia a 1: NaCl y 2: KCl.

c_{NaCl} (kmol m^{-3})	c_{KCl} (kmol m^{-3})	$e_{11}\%$	$e_{12}\%$	$e_{21}\%$	$e_{22}\%$
0.25	0.25	3.61	-117.87	34.38	3.05
0.25	0.50	3.75	41.70	15.35	4.23
0.50	0.25	3.73	73.77	22.78	4.72
0.50	0.50	3.29	-90.95	-0.47	5.08
1.50	1.50	0.74	-82.54	-31.03	11.80

3.6. Conclusiones

Las ecuaciones de Maxwell-Stefan fueron adecuadas para la predicción de coeficientes de difusión de los sistemas con potencial para ser utilizados en los procesos ICF. Se observó una precisión satisfactoria en los sistemas estudiados. Aunque las ecuaciones de MS son útiles para los sistemas de electrolitos y no electrolitos con cualquier nivel de concentración, su uso no está muy difundido debido a la complejidad de los desarrollos y a la carencia de datos de los coeficientes de actividad. En este caso, el modelo UNIQUAC extendido ayuda fuertemente en la predicción de los coeficientes de actividad, lo que resulta en un modelo muy prometedor para la predicción de los coeficientes de difusión para sistemas multicomponentes.

3.7. Nomenclatura

A	anión
A_{DH}	parámetro de Debye-Hückel
B	cación
B_{ij}	coeficiente definido en las Ecs. (9) y (10), s m^{-2}
b	constante, $47.4342 \text{ kg}^{1/2} \text{ kmol}^{-1/2}$
b_{ij}	coeficiente definido en la Ec. (13), m s^{-1}
C	cación
c	concentración molar, kmol m^{-3}
c_t	concentración molar de la solución, kmol m^{-3}
D_s^n	coeficiente de difusión referido a la velocidad del solvente, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
D	coeficiente de difusión de MS, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
d	fuerza motriz definida en la Ec. (1), m^{-1}
$e\%$	error porcentual
F	constante de Faraday, $9.65 \times 10^7 \text{ C kmol}^{-1}$
I	fuerza iónica, kmol kg^{-1}
i	corriente total, A
J^n	flujo molar difusivo relativo a la velocidad del solvente, $\text{kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
L	coeficiente de difusión termodinámico, $\text{kmol}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
l	parámetro definido en la Ec. (45)
M	peso molecular, kg kmol^{-1}
N	flujo molar relativo a coordenadas fijas, $\text{kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
n	número de especies
q	parámetro de área superficial del modelo de UNIQUAC
R	constante de los gases, $8314.47 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
r	parámetro de volumen del modelo de UNIQUAC
T	temperatura, K
u	parámetro de interacción binaria del modelo de UNIQUAC (K)
u_i	velocidad de la especie i respecto a coordenadas fijas, m s^{-1}
u^o	parámetro de la Ec. (50), K
u^t	parámetro de la Ec. (50)
X	relación de concentraciones molares

x	fracción molar considerando las especies disociadas, kmol kmol^{-1}
z	número de coordinación, $z = 10$
z_i	carga del ión i

Letras griegas

γ	coeficiente de actividad
η	viscosidad de la solución electrolítica, Pa s
η°	viscosidad de la solución electrolítica a dilución infinita, Pa s
θ_i	fracción de área superficial definida en la Ec. (46)
μ	potencial químico molar, J kmol^{-1}
τ	parámetro UNIQUAC definido en la Ec. (49)
ν_i	coeficiente estequiométrico de una especie iónica
ϕ	potencial eléctrico, V
ϕ_i	fracción de volumen definida en la Ec. (47)

Superíndices

C	combinatorial
$D-H$	Debye-Hückel
R	residual
o	especie pura

Subíndices

$calc$	calculado
exp	experimental
i, j, k, l	especie o componente i, j, k, l
P	presión
s	electrolito o soluto
T	temperatura
w	agua

3.8. Bibliografia

- Chourot, J.M., Macchi, H., Fournaison, L., Guilpart, J., 2003. Technical and economical model for the freezing cost comparison of immersion, cryomechanical and air blast freezing processes. *Energy Conversion and Management* 44, 559-571.
- Christensen, S.G., Thomsen, K., 2003. Modeling of vapor-liquid-solid equilibria in acidic aqueous solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 4260-4268.
- Curran, P.F., Taylor, A.E., Solomon, A.K., 1967. Tracer diffusion and unidirectional fluxes. *Biophysical Journal* 7(6), 879–901.
- Cussler, E.L., 1976. *Multicomponent Diffusion*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.
- Dunlop, P.J., 1959. Data for diffusion in a concentrated solution of the system NaCl-KCl-H₂O at 25°. A test of the Onsager reciprocal relation for this composition. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 612-615.
- Dunlop, P.J., Gosting, L.J., 1959. Use of diffusion and thermodynamic data to test the Onsager reciprocal relation for isothermal diffusion in the system NaCl-KCl-H₂O at 25°. *The Journal of Physical Chemistry* 63(1), 86-93.
- García, A.V., Thomsen, K., Stenby, E.H., 2005. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model: Part I. Sulfate scaling minerals. *Geothermics* 34, 61-97.
- Graham, E.E., Dranoff, J.S., 1982. Application of the Stefan-Maxwell equation to diffusion in ion exchanger. 1. Theory. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 21, 360-365.
- Hai-Lang, Z., Shi-Jun, H., 1996. Viscosity and density of water + sodium chloride + potassium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 516-520.
- Horvath, A.L., 1985. *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*. Ellis Horwood Limited, Chichester, United Kingdom.
- Krishna, R., Wesselingh, J.A., 1997. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science* 52(6), 861-911.

- Leaist, D.G., Al-Dhafer, F.F., 2000. Predicting the diffusion coefficients of concentrated mixed electrolyte solutions from binary solution data. NaCl+MgCl₂+H₂O and NaCl+SrCl₂+H₂O at 25°C. Journal of Chemical & Engineering Data 45: 308-314.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: Review and future trends. International Journal of Refrigeration 21(6), 419-429.
- Miller, D.G., 1966. Application of irreversible thermodynamics to electrolyte solutions. I. Determination of ionic transport coefficients l_{ij} for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems. The Journal of Physical Chemistry 70(8), 2639-2659.
- Nicolaisen, H., Rasmussen, P., Sørensen, J.M., 1993. Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system (Na⁺, K⁺)(Cl⁻, SO₄²⁻)-H₂O at 0-100°C. Chemical Engineering Science 48(18), 3149-3158.
- Peralta, J.M., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E., 2007. Prediction of heat capacity, density and freezing point of liquid refrigerant solutions using an excess Gibbs energy model. Journal of Food Engineering 82, 548-558.
- Rard, J.A., Miller, D.G., 1979. The mutual diffusion coefficients of NaCl-H₂O and CaCl₂-H₂O at 25°C from Rayleigh interferometry. Journal of Solution Chemistry 8(10): 701-716.
- Rard, J.A., Miller, D.G., 1980. Mutual diffusion coefficients of BaCl₂-H₂O and KCl-H₂O at 25°C from Rayleigh interferometry. Journal of Chemical & Engineering Data 25: 211-215.
- Taylor, R., Krishna, R., 1993. Multicomponent Mass Transfer. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behavior for a class of aqueous electrolyte systems. Chemical Engineering Science 51(14), 3675-3683.
- Wendt, R.P., 1965. The estimation of diffusion coefficients for ternary systems of strong and weak electrolytes. The Journal of Physical Chemistry 69(4), 1227-1237.
- Wesselingh, J.A., Vonk, P., Kraaijeveld, G., 1995. Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange. Chemical Engineering Journal 57, 75-89.

Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 1994. A model for using the diffusion cell in the determination of multicomponent diffusion coefficients in gels or foods. *Chemical Engineering Science* 49(13), 2123-2128.

Capítulo 4

Predicción de coeficientes de transferencia de materia en soluciones refrigerantes multicomponentes

Capítulo 4

Predicción de coeficientes de transferencia de materia en soluciones refrigerantes multicomponentes

4.1. Resumen

La disponibilidad de los coeficientes de transferencia de materia es escasa particularmente para el caso de soluciones con más de un soluto, siendo inexistente para las condiciones de operación usadas en ICF. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo fue desarrollar un modelo para predecir los coeficientes de transferencia de materia en la fase líquida de sistemas de interés para el proceso ICF cuando se usan soluciones multicomponentes. Así, haciendo uso del modelo de la película para estudiar la transferencia de materia multicomponente se propuso un modelo basado en la formulación de Maxwell-Stefan que permite predecir los coeficientes de transferencia de materia para cualquier nivel de concentraciones de un sistema electrolítico multicomponente y a las temperaturas de trabajo usuales de ICF. Como caso de estudio se seleccionó el sistema de NaCl-KCl-H₂O. Se obtuvieron valores de coeficientes de transferencia de materia para diferentes condiciones de operación usuales para el proceso ICF. Los resultados se compararon con los obtenidos mediante la teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober. Los coeficientes de transferencia de materia principales estuvieron en el orden de 0.6 a $1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ para diferentes condiciones de operación.

4.2. Introducción

Cuando un alimento se sumerge en un medio a baja temperatura, tal como las soluciones refrigerantes usadas en el proceso ICF, su temperatura disminuye y los solutos de la solución refrigerante se transfieren hacia el alimento. La temperatura en la superficie del alimento alcanza la del refrigerante formando un frente de congelación y a medida que el frente de congelación va trasladándose hacia el interior del producto, la temperatura interna del alimento desciende hasta alcanzar la del fluido refrigerante o equilibrio térmico (Lucas y Raoult-Wack, 1996). Las velocidades de transferencia de energía hacia el refrigerante dependen de la diferencia de temperaturas entre éste y el alimento, de las propiedades del fluido, de las propiedades de la superficie y del tipo de flujo. Desde el punto de vista del modelado matemático fenomenológico, la velocidad a la que el calor sale desde el interior del alimento depende de la conductividad térmica, mientras que la velocidad con que se transporta energía desde el alimento hacia el refrigerante depende del coeficiente de transferencia de energía superficial. Respecto a la transferencia de los solutos desde el medio refrigerante hacia el alimento, existe transferencia de materia en la interfase desde la cual difunde produciendo una impregnación del alimento y si bien se forma una barrera de hielo que impide la penetración hacia el interior del alimento, aún así queda una pequeña capa superficial sin congelar donde el soluto va concentrándose y el espesor superficial descongelado aumenta debido al descenso del punto de congelación. Por lo tanto, el ingreso de solutos continúa aún después de alcanzado el equilibrio térmico (Lucas y Raoult-Wack, 1996). La velocidad con que el alimento se impregna de solutos depende de la magnitud del flujo. La interacción de los fenómenos de transferencia de energía y materia hace que la congelación por inmersión sea una operación unitaria difícil de entender o modelar matemáticamente. Una de las dificultades está relacionada con el modelado de los fenómenos de interfase. Así, se requiere una determinación confiable del coeficiente de transferencia de energía superficial debido a su rol preponderante en el control del proceso y la determinación de los flujos de materia superficiales para estimar la ganancia de solutos durante el tiempo de procesamiento.

Para evaluar el flujo de materia en la interfase, esto es, los moles de componente que se transfieren por unidad de área de interfase y tiempo, se puede aplicar cualquier ecuación constitutiva (ley de Fick, formulación de Maxwell-Stefan o la derivada de la

teoría de los procesos irreversibles) y para ello habría que calcular previamente el gradiente de concentración en la interfase y la difusividad de los solutos. Sin embargo, ninguna de las dos cosas es sencilla, necesitando la primera, el planteo de balances diferenciales de materia del componente que se transfiere, y la segunda, la consideración de los fenómenos hidrodinámicos en la zona adyacente a la interfase. Entonces es común optar por un modelo empírico sencillo de transferencia en el que los flujos son proporcionales al cambio de concentraciones que genera el flujo de solutos desde el refrigerante hacia la interfase alimento-refrigerante. La proporcionalidad está dada por los llamados coeficientes de transferencia de materia. Los coeficientes pueden ser calculados con una gran variedad de modelos que describen la fase hidrodinámica de transferencia de materia (modelo de la película, modelo de la penetración, modelo de la película-penetración, modelo de la capa límite turbulenta, etc.), cada uno de los cuales puede ser simplificado, surgiendo un problema de no unicidad en los valores de los coeficientes encontrados (Taylor y Krishna, 1993).

La disponibilidad de los coeficientes de transferencia de materia es escasa particularmente para el caso de soluciones con más de un soluto, siendo inexistente para las condiciones de operación usadas en ICF. Generalmente, los coeficientes de transferencia de materia son determinados a partir de correlaciones de números adimensionales (Bird et al., 2002). Lucas et al. (1999) determinaron el coeficiente de transferencia de materia binario para ICF a partir de la analogía de Chilton-Colburn. La determinación fue realizada para una solución binaria en condiciones de temperatura mayores a 0 °C. Taylor y Krishna (1993) generalizaron los modelos hidrodinámicos existentes para transferencia de materia para sistemas multicomponentes. Las aplicaciones fueron realizadas en sistemas gas-líquido / líquido-líquido de mezclas no iónicas en condiciones de trabajo por encima de 0 °C.

La determinación de los coeficientes de transferencia de materia para mezclas multicomponentes en las condiciones operativas usadas en ICF es difícil, no sólo teóricamente sino también experimentalmente. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo fue desarrollar un modelo para predecir los coeficientes de transferencia de materia en la fase líquida de sistemas de interés para el proceso ICF cuando se usan soluciones multicomponentes.

4.3. Teoría

En la interfase alimento (fase sólida) / solución de inmersión (fase líquida) se considera un modelo simple, una superficie que no ofrece resistencia a la transferencia de materia, que la interfase permanece estacionaria y que la transferencia de materia tiene lugar en la dirección normal a la interfase (Taylor y Krishna, 1993).

Para un sistema electrolítico binario se puede definir el coeficiente de transferencia de materia referido a la velocidad del solvente del lado de la fase líquida como:

$$k_L = \lim_{N_i \rightarrow 0} \frac{N_s - \frac{x_s}{x_n} N_n}{c_t(x_{sb} - x_{sl})} = \frac{J_s^n}{c_t \Delta x_s} \quad (1)$$

donde la fuerza impulsora para la transferencia de materia Δx_s es la diferencia entre la fracción molar del soluto s en el seno de la fase líquida (x_{sb}) y su fracción molar en la interfase (x_{sl}). El coeficiente k_L es interpretado como la máxima velocidad (relativa a la velocidad de la mezcla) a la cual una especie puede ser transferida en un sistema binario (Taylor y Krishna, 1993). Si durante el proceso de transferencia de materia a través de la interfase, los perfiles de concentración y velocidad son distorsionados por los flujos de las especies intervinientes, el coeficiente de transferencia de materia real (con flujo finito) referido a la velocidad del solvente queda definido:

$$k_L^\bullet = \frac{N_s - \frac{x_s}{x_n} N_n}{c_t(x_{sb} - x_{sl})} = \frac{J_s^n}{c_t \Delta x_s} \quad (2)$$

El coeficiente k_L^\bullet está relacionado con el coeficiente de flujo cero k_L mediante:

$$k_L^\bullet = k_L \Xi_L \quad (3)$$

donde Ξ_L es un factor de corrección que tiene en cuenta el efecto de los flujos finitos sobre k_L . El factor Ξ_L depende de los perfiles de composición y del modelo hidrodinámico elegido para describir el proceso de transferencia de materia.

Para el caso de una solución de multicomponentes los coeficientes de transferencia de materia pueden definirse en forma matricial:

$$(\mathbf{J}^n) = (\mathbf{N}) - (\mathbf{x}) \frac{N_n}{x_n} = c_i [\mathbf{k}_L^*] (\mathbf{x}_b - \mathbf{x}_I) = c_i [\mathbf{k}_L^*] (\Delta \mathbf{x}) \quad (4)$$

Los coeficientes de flujo finito se relacionan con los coeficientes de flujo cero mediante:

$$[\mathbf{k}_L^*] = [\mathbf{k}_L] [\Xi_L] \quad (5)$$

donde $[\Xi_L]$ es una matriz de factores de corrección. Los coeficientes de transferencia de materia son sensibles al modelo de transferencia de materia elegido y a las simplificaciones adoptadas para el cálculo de $[\mathbf{k}_L]$ y $[\Xi_L]$ dando un fuerte problema de no unicidad en los valores de los coeficientes de transferencia de materia. Además, los coeficientes k_{Lij} cruzados y los Δx_i pueden tener cualquier signo pudiendo dar fuertes interacciones entre los flujos. Tal como sucede en los coeficientes de difusión, los coeficientes de transferencia de materia en sistemas multicomponentes no tienen el significado físico de un coeficiente de transferencia de materia de sistemas binarios (Krishna y Wesselingh, 1997).

Los coeficientes de $[\mathbf{k}_L^*]$ pueden ser calculados con una gran variedad de modelos tales como el modelo de la película, el modelo de la penetración, el modelo de la película-penetración, el modelo de la capa límite turbulenta, etc.

4.3.1. Modelo de la película

En este modelo se supone que toda la resistencia a la transferencia de materia se produce en una película delgada cercana a la frontera de la fase. Además, la

transferencia de materia ocurre en esta película sólo por difusión en estado estacionario, esencialmente en la dirección normal a la interfase. El espesor de esta película hipotética está en el orden de 0.01-0.1 mm para el transporte en fase líquida y de 0.1-1 mm para el transporte en fase gaseosa.

Si para la representación de los flujos difusivos genuinos en la película se usa la ley de Fick generalizada y se considera que los factores de corrección son iguales a la unidad, dado que en ICF la transferencia de materia es lenta, se obtiene (Taylor y Krishna, 1993):

$$[k_L] = \frac{[D_s^n]}{\delta} \quad (6)$$

donde $[D_s^n]$ es la matriz de los coeficientes de difusión fickianos referidos a la velocidad del solvente (Capítulo 3) y δ es el espesor de la película. Para el caso de una solución electrolítica multicomponente, los coeficientes de difusión fickianos D_{sij}^n están relacionados con los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan D_{ij} a través de ecuaciones como la Ec. (26) y la Ec. (33) del Capítulo 3, pudiéndose demostrar que:

$$\delta B_{ii} = \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{\frac{D_{ik}}{\delta}} \quad (7)$$

$$\delta B_{ij} = -\frac{x_i}{\frac{D_{ij}}{\delta}}, \quad i \neq j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (8)$$

donde $\frac{D_{ij}}{\delta}$ son coeficientes de transferencia de materia de Maxwell-Stefan (κ_{ij}) definidos para el par $i-j$ que se pueden obtener de las correlaciones de números adimensionales. Estos coeficientes están definidos como (Taylor y Krishna, 1993):

$$\kappa_{ij} = \lim_{\substack{N_i \rightarrow 0 \\ \Gamma_{ij} \rightarrow \delta_{ij}}} \frac{J_i^n}{c_i \Delta x_i} \quad (9)$$

4.3.2. Teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober

La teoría linealizada es un caso especial de la solución detallada en el inciso 4.3.1., ya que se supone que la matriz de coeficientes de difusión fickianos es constante. De la diagonalización de la matriz de coeficientes de difusión se logra desacoplar las ecuaciones de balance (Taylor y Krishna, 1993):

$$[D_s^n] = [P][\hat{D}][P]^{-1} \quad (10)$$

donde $[P]$ es la matriz modal o de cambio de base que diagonaliza a la matriz $[D_s^n]$ y es constante a lo largo del camino de difusión y $[\hat{D}]$ es la matriz diagonal de autovalores. Así, se obtiene:

$$[k_L^\bullet] = [P][\hat{k}^\bullet][P]^{-1} \quad (11)$$

donde $[\hat{k}^\bullet]$ es la matriz diagonal de autovalores de $[k_L^\bullet]$.

Además,

$$[\hat{k}^\bullet] = [\hat{k}][\hat{\Xi}] \quad (12)$$

donde

$$\hat{k}_i = \frac{\hat{D}_i}{\delta} \quad (13)$$

Como no se dispone del espesor de la película se usa la fórmula de expansión de Sylvester para obtener $[k_L^\bullet]$. Para el caso de un sistema ternario con dos autovalores

distintos, los coeficientes de transferencia de materia pueden obtenerse mediante (Taylor y Krishna, 1993):

$$[\mathbf{k}_L] = \frac{\hat{k}_1 \cdot [[\mathbf{D}_s^a] - \hat{D}_2 [\mathbf{I}]]}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} + \frac{\hat{k}_2 \cdot [[\mathbf{D}_s^a] - \hat{D}_1 [\mathbf{I}]]}{\hat{D}_2 - \hat{D}_1} \quad (14)$$

4.4. Materiales y métodos

Al momento de esta presentación, en la bibliografía no se ha encontrado información experimental de los coeficientes de transferencia de materia para los sistemas de interés en las condiciones de trabajo del proceso ICF. Por lo tanto, se compararon los valores obtenidos mediante el modelo de la película a partir de los coeficientes de Maxwell-Stefan y la teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober. Se estudió el sistema ternario NaCl-KCl-H₂O en condiciones operativas características de los procesos ICF.

4.4.1. Datos para la predicción de los coeficientes de transferencia de materia a partir de los coeficientes de transferencia de materia de Maxwell-Stefan

Se usaron los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan que se muestran en la Tabla 2 del Capítulo 3. Estos coeficientes han sido corregidos considerando la propuesta de Stokes-Einstein (Newman, 1973):

$$\frac{D_{ij} \eta}{T} = \text{constante} \quad (15)$$

donde η es la viscosidad de la solución y T es la temperatura del sistema.

Dado que el comportamiento de las soluciones salinas puede considerarse Newtoniano (Torres-de María et al., 2005), los coeficientes de transferencia de materia de Maxwell-Stefan (κ_{ij}) pueden estimarse a partir del coeficiente superficial de transferencia de energía (h) usando la analogía de Chilton-Colburn. Una de las suposiciones para el uso de esta analogía es la de bajas velocidades de transferencia de materia (Bird et al., 2002):

$$\kappa_{ij} = h \left(\frac{1}{Cp_f \rho_f} \right)^{1/3} \left(\frac{D_{ij}}{k_f} \right)^{2/3} \quad (16)$$

donde Cp_f es el calor específico, ρ_f es la densidad y k_f es la conductividad térmica en el fluido.

Para determinar el coeficiente h se usó una esfera de cobre de 1.98 cm de diámetro ($k=385 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $Cp=389 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\rho=8900 \text{ kg m}^{-3}$). Dado que $Bi < 0.1$, se consideró la resistencia interna a la transferencia de energía despreciable y se determinó el coeficiente h para cada condición experimental por sextuplicado. Se obtuvieron valores de h a $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ y a diferentes concentraciones de NaCl y KCl. El nivel de agitación de la solución de inmersión fue fijado en 1000 rpm.

Las propiedades termofísicas de las soluciones multicomponentes fueron estimadas usando datos de la bibliografía. Los valores de densidad y viscosidad se obtuvieron de [Hai-Lang y Shi-Jun \(1996\)](#). Los valores de conductividad térmica se obtuvieron de [Ramires et al. \(1994\)](#), [Ramires y Nieto de Castro \(2000\)](#) e [ICT \(2003\)](#). Los valores de calor específico se obtuvieron de [Tanner y Lamb \(1978\)](#). Además, se usaron modelos termodinámicos ([Lugo et al., 2002](#)), relaciones semiempíricas ([Horvath, 1985](#)) y reglas de mezcla para las soluciones en las condiciones de trabajo del proceso ICF (Apéndice IV).

4.4.2. Datos para la predicción del coeficiente de transferencia de materia a partir de la teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober

Se usaron los valores de los coeficientes de difusión fickianos experimentales que se muestran en la Tabla 1 del Capítulo 3 ([Dunlop, 1959](#); [Dunlop y Gosting, 1959](#); [Cussler, 1976](#)). También se usaron los valores de los coeficientes de difusión predichos en el Capítulo 3. Estos valores fueron corregidos de acuerdo a la Ec. (15). Los coeficientes de transferencia de materia (\hat{k}_i) también pueden predecirse mediante la analogía de Chilton-Colburn (Ec. 16).

4.5. Resultados y discusión

En la Tabla 1, se muestran los valores de h obtenidos para $T=-13$ °C y a las diferentes concentraciones estudiadas. En la Tabla 2, se muestran las predicciones de los coeficientes de transferencia de materia k_{Lij} a $T=-13$ °C y a las diferentes concentraciones estudiadas.

Tabla 1. Valores del coeficiente superficial de transferencia de energía (h) para las condiciones estudiadas.

X_{NaCl}	c_{NaCl} (kmol m^{-3})	c_{KCl} (kmol m^{-3})	h ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
0.50	0.25	0.25	1203
0.33	0.25	0.50	1246
0.66	0.50	0.25	1233
0.50	0.50	0.50	1272
0.50	1.50	1.50	1562

En todos los casos estudiados se encontró que a mayor concentración total de solutos, los coeficientes de transferencia de materia aumentan. Además, la diferencia entre los valores de los coeficientes de transferencia de materia principales obtenidos por los modelos analizados es menor al 10%. Esa diferencia es mayor para el caso de los coeficientes cruzados. Sin embargo, los coeficientes principales son uno o dos órdenes mayores a los coeficientes cruzados por lo que su aporte al flujo total no es significativo para el sistema de NaCl-KCl-H₂O en las condiciones estudiadas.

La diferencia entre los valores obtenidos entre los modelos B y C se debe a las desviaciones de las predicciones de los coeficientes de difusión con la formulación de Maxwell-Stefan detalladas en el Capítulo 3. La diferencia entre los valores obtenidos con los modelos A y C se debe a las diferencias intrínsecas de cada modelo (problema de no unicidad de los resultados).

La teoría linealizada, en comparación a otras metodologías, es de aplicación sencilla cuando se dispone de los coeficientes de difusión fickianos y los resultados tienden a ser los predichos por el modelo de la película basado en los coeficientes de transferencia de

materia de Maxwell-Stefan cuando: a) la matriz de coeficientes de difusión es diagonal y los coeficientes de difusión principales son similares; b) las concentraciones de los solutos que difunden son bajas (condición de dilución infinita) (Taylor y Krishna, 1993). Así, para altas concentraciones, como las usadas en el proceso ICF, cuando no se

Tabla 2. Predicciones de $k_{Lij} \times 10^6$ (m s⁻¹) en el sistema NaCl-KCl-H₂O. Los subíndices en k_L hacen referencia a 1: NaCl y 2: KCl. $X_{NaCl} = c_{NaCl} / (c_{NaCl} + c_{KCl})$.

Modelo	X_{NaCl}	k_{L11}	k_{L12}	k_{L21}	k_{L22}
A	0.50	5.544	-0.217	0.041	6.654
B		5.919	-0.030	0.408	7.160
C		5.778	-0.213	0.079	7.034
A	0.33	5.779	-0.045	0.287	7.009
B		6.239	0.052	0.643	7.739
C		6.108	-0.100	0.221	7.445
A	0.66	5.762	-0.106	0.085	6.655
B		6.228	0.042	0.289	7.366
C		6.000	-0.240	0.054	7.186
A	0.50	6.049	0.129	0.378	7.046
B		6.535	0.077	0.512	7.884
C		6.357	-0.077	0.224	7.594
A	0.50	8.413	2.471	2.902	8.582
B		8.650	0.764	1.498	10.327
C		8.532	1.158	1.646	9.353

A: modelo basado en los coeficientes de transferencia de materia de Maxwell-Stefan.

B: teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober con coeficientes de difusión fickianos experimentales.

C: teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober con coeficientes de difusión fickianos predichos en el Capítulo 3.

dispone de los coeficientes de difusión fickianos y/o cuando los coeficientes de difusión principales de Maxwell-Stefan son muy diferentes, es conveniente la predicción de los k_{Lij} mediante la formulación de Maxwell-Stefan.

4.6. Conclusiones

En general, es difícil determinar los flujos de materia en las cercanías a una interfaz. Haciendo uso del modelo de la película se propuso un modelo basado en la formulación de Maxwell-Stefan para predecir los coeficientes superficiales de transferencia de materia en un sistema electrolítico multicomponente (NaCl-KCl-H₂O) en las condiciones de operación usuales de ICF. También se determinaron los coeficientes de transferencia de materia usando la teoría linealizada de Toor, Stewart y Prober. De los resultados se observa que ambas metodologías de predicción de los coeficientes de transferencia de materia son adecuadas para las condiciones planteadas para el sistema NaCl-KCl-H₂O. Sin embargo, para altas concentraciones, como las usadas en el proceso ICF, cuando no se dispone de los coeficientes de difusión fickianos y/o cuando los coeficientes de difusión principales de Maxwell-Stefan son muy diferentes, es conveniente la predicción de los k_{Lij} mediante la formulación de Maxwell-Stefan.

4.7. Nomenclatura

B_{ij}	coeficientes definidos en las Ecs. (9) y (10) del Capítulo 3
C_p	calor específico, J kg ⁻¹ °C ⁻¹
c	concentración molar, kmol m ⁻³
c_t	concentración molar de la solución, kmol m ⁻³
D_s^n	coeficiente de difusión referido a la velocidad del solvente, m ² s ⁻¹
D	coeficiente de difusión de MS, m ² s ⁻¹
\hat{D}_i	autovalor de $[D_s^n]$, m ² s ⁻¹
h	coeficiente de transferencia de energía superficial, W m ⁻² K ⁻¹
$[I]$	matriz identidad
J^n	flujo molar difusivo relativo a la velocidad del solvente, kmol m ⁻² s ⁻¹
k	conductividad térmica, W m ⁻¹ °C ⁻¹

k_L	coeficiente de transferencia de materia aflujo cero, m s^{-1}
k_L^\bullet	coeficiente de transferencia de materia a flujo finito, m s^{-1}
\hat{k}	autovalor de $[\mathbf{k}_L]$, m s^{-1}
\hat{k}^\bullet	autovalor de $[\mathbf{k}_L^\bullet]$, m s^{-1}
N	flujo molar relativo a coordenadas fijas, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N_t	flujo molar total, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
n	número de especies
$[\mathbf{P}]$	matriz de cambio de base que diagonaliza a la matriz $[\mathbf{D}_s^n]$
T	temperatura, K
X	relación de concentraciones molares
x	fracción molar, kmol kmol^{-1}

Letras griegas

Γ_{ij}	factor de corrección termodinámico
δ	espesor del modelo de la película, m
δ_{ij}	delta de Kronecker
η	viscosidad de la solución electrolítica, Pa s
η^o	viscosidad de la solución electrolítica a dilución infinita, Pa s
κ_{ij}	coeficiente de transferencia de materia de Maxwell-Stefan, m s^{-1}
Ξ_L	factor de corrección
$\hat{\Xi}$	autovalor de $[\Xi_L]$
ρ	densidad, kg m^{-3}

Subíndices

b	seno de la fase
f	fluido
I	interfase
i, j, k	especie o componente i, j, k
L	fase líquida

n	solvente
s	electrolito o soluto

4.8. Bibliografía

- Bird, B.R., Stewart, W.E, Lightfoot, E.N., 2002. Transport Phenomena. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Cussler, E.L., 1976. Multicomponent Diffusion. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.
- Dunlop, P.J., 1959. Data for diffusion in a concentrated solution of the system NaCl-KCl-H₂O at 25°. A test of the Onsager reciprocal relation for this composition. The Journal of Physical Chemistry 63, 612-615.
- Dunlop, P.J., Gosting, L.J., 1959. Use of diffusion and thermodynamic data to test the Onsager reciprocal relation for isothermal diffusion in the system NaCl-KCl-H₂O at 25°. The Journal of Physical Chemistry 63(1), 86-93.
- Hai-Lang, Z., Shi-Jun, H., 1996. Viscosity and density of water + sodium chloride + potassium chloride solutions at 298.15 K. Journal of Chemical & Engineering Data 41, 516-520.
- Horvath, A.L., 1985. Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation and Correlation Methods. Ellis Horwood Limited, Chichester, United Kingdom.
- ICT, 2003. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology (1st ed.). Knovel, Norwich, USA.
- Krishna, R., Wesselingh, J.A., 1997. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. Chemical Engineering Science 52(6), 861-911.
- Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A.L., 1999. Mass and thermal behaviour of food surface during immersion freezing. Journal of Food Engineering 41, 23-32.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1996. Immersion chilling and freezing: Phase change and mass transfer in model food. Journal of Food Science 61(1), 127-132.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J.M., Guilpart, J., 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. International Journal of Refrigeration 25, 916-923.

- Newman, J.S., 1973. *Electrochemical systems*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., USA.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., 2000. Thermal conductivity of aqueous potassium chloride solutions. *International Journal of Thermophysics* 21(3), 671-679.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., Fareleira, J.M.N.A., Wakeham, W.A., 1994. Thermal conductivity of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39(1), 186-190.
- Tanner, J.E., Lamb, F.W., 1978. Specific heats of aqueous solutions of NaCl, NaBr, and KCl: Comparisons with related thermal properties. *Journal of Solution Chemistry* 7(4), 303-316.
- Taylor, R., Krishna, R., 1993. *Multicomponent Mass Transfer*. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Torres-de María, G., Abril, J., Casp, A., 2005. Surface heat transfer coefficients for refrigeration and freezing of foods immersed in an ice slurry. *International Journal of Refrigeration* 28, 1040–1047.

Capítulo 5

Factores que influyen en los fenómenos de transferencia durante la congelación de alimentos por inmersión en soluciones multicomponentes

Capítulo 5

Factores que influyen en los fenómenos de transferencia durante la congelación de alimentos por inmersión en soluciones multicomponentes

5.1. Resumen

Los estudios fundamentales para mejorar el entendimiento, modelado y control del proceso ICF son escasos, particularmente cuando se usan soluciones multicomponentes. El objetivo de este capítulo fue estudiar el efecto de las principales variables de operación de ICF sobre los fenómenos de transferencia de energía y materia cuando se usan soluciones multicomponentes. Esferas de papa fueron sumergidas en soluciones ternarias de NaCl-KCl-H₂O de diferente composición ($w_{\text{NaCl}} = 0.137 \text{ kg kg}^{-1}$, $w_{\text{KCl}} = 0.091 \text{ kg kg}^{-1}$; $w_{\text{NaCl}} = 0.155 \text{ kg kg}^{-1}$, $w_{\text{KCl}} = 0.066 \text{ kg kg}^{-1}$; $w_{\text{NaCl}} = 0.172 \text{ kg kg}^{-1}$, $w_{\text{KCl}} = 0.043 \text{ kg kg}^{-1}$), a diferentes temperaturas (-13 °C, -15 °C) y fueron retiradas a diferentes tiempos (5 min, 10 min, 20 min). Se determinó la temperatura en el centro geométrico de las esferas y la ganancia de NaCl y KCl, al menos por triplicado. En todos los casos, la velocidad de agitación del medio refrigerante fue 1000 rpm. El efecto de los factores fue estudiado mediante ANOVA. A partir de los perfiles de temperatura central se determinó un tiempo de congelación característico t_5 (tiempo necesario para alcanzar una temperatura central de -5 °C). Se observó que sólo la temperatura del refrigerante afectó significativamente t_5 , obteniéndose valores más altos a mayor temperatura del refrigerante. La concentración de la solución de inmersión, la temperatura y el tiempo afectaron significativamente la ganancia de NaCl, la cual fue mayor a mayor magnitud de cada factor. La concentración de la solución de inmersión y el tiempo afectaron significativamente la ganancia de KCl, la cual fue mayor a mayor concentración de KCl y a mayor tiempo de inmersión. Estos resultados serán usados para seleccionar sistemas adecuados para la validación de los modelos matemáticos de ICF cuando se utilizan soluciones multicomponentes.

5.2. Introducción

El proceso ICF no es extensamente utilizado debido en gran medida a la transferencia no controlada de los solutos hacia el alimento (esta desventaja puede minimizarse si ICF se usa en alimentos empacados) y por otro lado debido a problemas tecnológico/operativos de la solución refrigerante (por ejemplo, corrosión cuando se usan sales, gestión tediosa, altas viscosidades a baja temperatura) (Fikiin y Fikiin, 1998; Lucas y Raoult-Wack, 1998; Fikiin, 2003).

Industrialmente, ICF se ha utilizado ampliamente para procesar productos de mar (camarón, cangrejo, sardina, atún, etc.) con soluciones de cloruro de sodio o incluso de calcio como refrigerantes. En la literatura puede encontrarse varios productos y condiciones de procesamiento usando soluciones binarias y en menor medida soluciones multicomponentes (Lucas y Raoult-Wack, 1998). La selección y formulación de un refrigerante acuoso para ICF depende de una serie de factores técnicos/termofísicos (costo, aceptabilidad al gusto, seguridad, facilidad para reducir el punto de congelación y viscosidad; Cipolletti et al., 1977) o de las necesidades relacionadas con la formulación de productos. En una mezcla multicomponente los solutos pueden ser clasificados en primarios o secundarios de acuerdo a la cantidad usada. Así, Cipolletti et al. (1977) propuso el uso de una solución ternaria a base de los solutos primarios NaCl-etanol en agua para congelar zanahorias en cubos, maíz dulce, porotos y arvejas. Los resultados fueron satisfactorios en comparación con el proceso de congelación en aire, además se logró mejorar las propiedades de la solución refrigerante en comparación con la solución binaria de NaCl-H₂O. Lucas et al. (1999) estudiaron los factores que influyen en la transferencia de materia en manzanas usando una solución refrigerante de NaCl como soluto primario y sacarosa como soluto secundario, siendo en este caso el uso de una solución ternaria una vía para evitar la penetración del NaCl durante la congelación. De este modo se pueden formular soluciones multicomponentes para mejorar las propiedades del refrigerante, controlar la penetración de solutos en los alimentos, incorporar y/o sustituir parcialmente un soluto para obtener determinadas características en el producto alimenticio final y así formular el producto deseado.

El uso de ICF para la formulación de alimentos no está actualmente desarrollado en toda su potencialidad (Lucas y Raoult-Wack, 1998) y los factores que influyen en la fenomenología de los cambios durante el procesamiento del alimento con soluciones

multicomponentes no han sido ampliamente estudiados. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo fue estudiar el efecto de las principales variables de operación de ICF sobre los fenómenos de transferencia de energía y materia cuando se usan soluciones multicomponentes. Para ello se usó como sistema modelo: esferas de papa con soluciones de NaCl-KCl-H₂O como refrigerante.

5.3. Materiales y métodos

5.3.1. Sistema alimenticio modelo

Se usaron esferas de papa de 1.94 ± 0.01 cm de diámetro. Las papas fueron adquiridas en un supermercado local y mantenidas en las condiciones del laboratorio, por lo que la temperatura inicial promedio de las mismas durante las experiencias fue de 23 ± 1 °C. El contenido de humedad de las papas se determinó al principio y al final del período de experimentación en un horno microondas CEM modelo AVC 80 (CEM, Mattheus, NC, USA), resultando un valor promedio de 82.4 ± 0.9 % b.h. El punto inicial de congelación medio en las papas fue de -2.4 ± 0.7 °C.

5.3.2. Sistema experimental

El sistema experimental consistió de un equipo de refrigeración HAAKE EK45 (Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Alemania), un agitador IKA modelo RW 20.n (IKA-WERKE GMBH & CO, Staufen, Alemania) y un recipiente de polietileno de 6 L, aislado con poliestireno expandido de media densidad para contener la solución de inmersión. El nivel de agitación de la solución de inmersión fue fijado en 1000 rpm. Las esferas de papa fueron sumergidas usando una canasta de tela plástica para evitar que floten en la solución de inmersión.

5.3.3. Diseño experimental

Las condiciones experimentales se seleccionaron teniendo en cuenta resultados obtenidos en experiencias preliminares (Tabla 1). Así, uno de los criterios considerados para la selección de la temperatura de la solución de inmersión (T_{SI}) fue prevenir el fenómeno de subenfriamiento en el alimento. La composiciones de las soluciones seleccionadas corresponden a relaciones másicas $X = w_{NaCl} / (w_{NaCl} + w_{KCl})$ con temperatura inicial de congelación $T_f = -17$ °C (Tabla 2) (Tello Alonso et al., 2011). Para cuantificar

la evolución de la ganancia de solutos se seleccionaron tres niveles de tiempo de inmersión de manera tal de incluir el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico. Las soluciones fueron preparadas por disolución a temperatura ambiente de las sales de NaCl y KCl de grado analítico en agua destilada.

Tabla 1. Diseño experimental.

Factor	Niveles
Temperatura de la solución (T_{SI})	-13, -15 [°C]
Relación de fracción másica de solutos (X)	0.6, 0.7, 0.8 [-]
Tiempo de inmersión	5, 10, 20 [min]

Tabla 2. Composición de las soluciones de inmersión usadas.

X	w_{NaCl}	w_{KCl}	w_{H_2O}
0.6	0.137	0.091	0.772
0.7	0.155	0.066	0.779
0.8	0.172	0.043	0.785

5.3.4. Determinación de la temperatura central

En el centro geométrico de las esferas de papa, se insertó una termocupla T de 30 AWG (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) conectada a un sistema de adquisición de datos Data Shuttle DS-16-8-TC (OMEGA Engineering Inc., Stamford, USA) con salida a una computadora. Para evitar filtraciones de la solución por el conducto de ingreso de la termocupla, el mismo fue sellado cuidadosamente mediante adhesivo sintético. Las curvas de temperatura-tiempo, con registros de temperatura cada un segundo, se realizaron por sextuplicado para cada condición estudiada.

5.3.5. Determinación de la ganancia de solutos

Las muestras congeladas de acuerdo a cada condición experimental fueron retiradas de la solución de inmersión, rápidamente lavadas, secadas con papel absorbente y almacenadas para su posterior análisis en freezer dentro de frascos individuales de polietileno. El procedimiento para la determinación de la ganancia de sales consistió en: 1) pesar la muestra en un tubo previamente tarado; 2) agregar entre 25-50 mL de una solución de HNO₃ 0.04 N; 3) homogenizar la mezcla mediante un homogenizador Ultraturrax modelo T25 basic (IKA Works Inc., Wilmington, USA); 4) trasvasar a un erlenmeyer de 100 mL, completar con agua hasta un volumen de 75 mL y digerir durante 1 h a 50 °C; 5) trasvasar a un erlenmeyer tarado de 100 mL y completar con agua hasta 100 g; 6) filtrar en papel de uso general cualitativo grado 3w-65 g/m². Sobre el filtrado se determinó el contenido de sodio por espectrometría de absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 800 (Perkin Elmer Inc., Shelton, USA). El contenido de sodio se usó para la determinación de la concentración de NaCl en las esferas de papa. Asimismo, sobre el filtrado también se determinó el contenido de cloruro por argentometría. A una alícuota de filtrado de 4 mL se agregó aproximadamente 40 mL de agua y se tituló usando un titulador Mettler modelo DL40RC (Mettler instrumente AG, Greifensee, Suiza), conectado a un electrodo de filamento de plata modelo DM141, con una solución de AgNO₃ 0.1 N. El contenido de cloruro se usó para la determinación de la concentración de KCl en las esferas de papa, la cual fue calculada teniendo en cuenta el contenido de cloruro asociado a la concentración de NaCl. En todos los casos se usó agua ultrapura.

5.3.6. Determinación del coeficiente superficial de transferencia de energía h

Para determinar el coeficiente h se usó una esfera de cobre de 1.98 cm de diámetro ($\lambda = 385 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $C_p = 389 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\rho = 8900 \text{ kg m}^{-3}$). Dado que $Bi < 0.1$, se consideró la resistencia interna a la transferencia de energía despreciable y se determinó el coeficiente h para cada condición experimental por sextuplicado.

5.4. Resultados y discusión

5.4.1. Comportamiento térmico

El cambio de temperatura central media y su desviación estándar (DE) con el tiempo de inmersión de las esferas de papa para $X=0.8$ y $T_{SI}=-13\text{ °C}$ y -15 °C se muestra en la Figura 1. Este tipo de curvas se obtiene promediando, en cada tiempo, las temperaturas en el centro de las seis esferas de papa ensayadas para cada condición experimental. Además se muestran los valores medios de la temperatura de la solución de inmersión. Durante el período de enfriamiento, las esferas mostraron un comportamiento similar en cada momento y como consecuencia la DE de la temperatura central fue pequeña. Sin embargo, al comenzar la congelación la DE aumentó. Todas las condiciones de trabajo estudiadas mostraron este comportamiento, el cual puede deberse a: a) la variación de T_{SI} de $\pm 1\text{ °C}$ debido a las especificaciones técnicas del equipo de refrigeración; b) la variación de la temperatura inicial ($23 \pm 1\text{ °C}$); c) la variabilidad de la muestra (por ejemplo, variación en la composición inicial y en la morfología de los canales internos) y de su tamaño ($1.944 \pm 0.007\text{ cm}$); d) la incertidumbre en la ubicación de la termocupla.

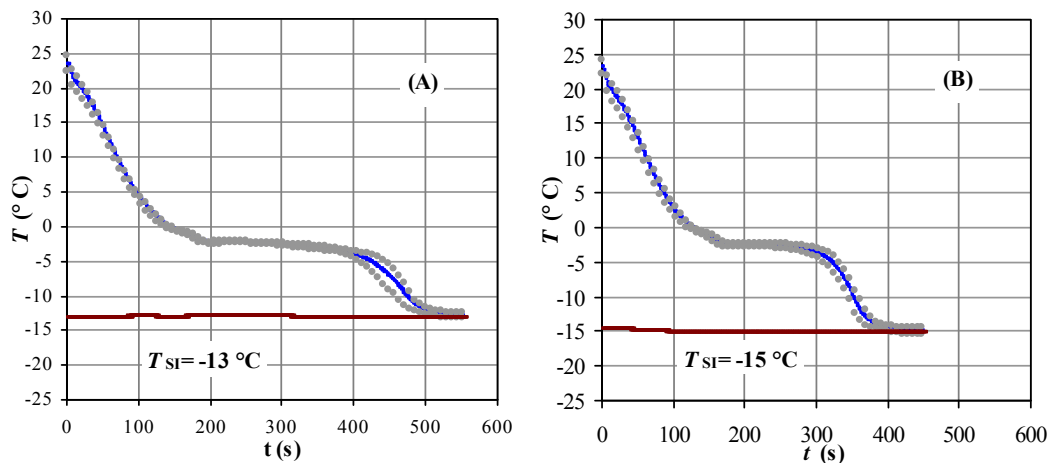


Figura 1. Perfiles de temperatura central media (puntos azules) y su desviación estándar (puntos grises) para esferas de papa durante ICF para $X=0.8$,
(A) $T_{SI}=-13\text{ °C}$, (B) $T_{SI}=-15\text{ °C}$.

De las condiciones estudiadas, se determinó que el equilibrio térmico para cualquier valor de X se alcanzó aproximadamente a 530 y 430 s para $T_{SI}=-13$ °C y $T_{SI}=-15$ °C, respectivamente.

5.4.2. Ganancia de solutos

Una de las más importantes dificultades de la aplicación del proceso ICF es lograr un control adecuado de la ganancia de solutos. En la Tabla 3, se muestran los valores de ganancia de solutos (g soluto / kg papa) con sus DE para las condiciones estudiadas. Durante el período de enfriamiento (5 min), la ganancia de solutos media fue similar para todas las condiciones estudiadas. Al alcanzar su temperatura inicial de congelación, las papas continúan ganando solutos y aun después de haber alcanzado el equilibrio térmico, observándose menor ingreso de solutos a menor temperatura. Este fenómeno es debido a que durante la congelación se produce un ingreso superficial de soluto y se forma una barrera de hielo que impide la penetración hacia el interior del alimento. Sin embargo, aún así queda una pequeña capa superficial sin congelar donde el soluto va concentrándose y el espesor superficial descongelado aumenta debido al descenso del punto de congelación. Por lo tanto, el ingreso de solutos continúa aún después de alcanzado el equilibrio térmico (Lucas y Raoult-Wack, 1996).

Tabla 3. Valores de ganancia de solutos para las condiciones estudiadas.

X	T_{SI} [°C]	g NaCl/kg papa			g KCl/kg papa		
		5 min	10 min	20 min	5 min	10 min	20 min
0.6	-13	4.04 ± 0.27	5.23 ± 0.25	6.61 ± 0.46	3.56 ± 0.61	3.91 ± 1.11	5.89 ± 0.18
	-15	3.61 ± 0.52	4.30 ± 0.56	6.16 ± 0.38	2.81 ± 0.61	3.52 ± 0.35	5.02 ± 0.41
0.7	-13	4.79 ± 0.33	6.70 ± 0.45	8.18 ± 0.82	2.58 ± 0.85	3.88 ± 0.26	5.76 ± 0.57
	-15	4.12 ± 0.40	5.21 ± 1.17	6.46 ± 1.05	3.02 ± 0.27	3.93 ± 0.83	5.11 ± 0.39
0.8	-13	4.63 ± 0.39	6.75 ± 0.82	9.43 ± 1.24	2.68 ± 0.14	3.02 ± 0.73	3.58 ± 0.61
	-15	4.29 ± 0.33	5.81 ± 0.90	6.77 ± 0.46	2.29 ± 0.82	3.68 ± 1.31	3.13 ± 0.90

5.4.3. Efecto de la temperatura y concentración de la solución y del tiempo de inmersión

A partir de los perfiles de temperatura central se determinó un tiempo de congelación característico t_5 (tiempo necesario para alcanzar una temperatura central de $-5\text{ }^\circ\text{C}$) para estudiar el efecto de los factores sobre el fenómeno de transferencia de energía. Se observó que sólo la temperatura del refrigerante afectó significativamente t_5 para un nivel de confianza de 95%, obteniéndose valores más altos a mayor temperatura del refrigerante (Tabla 4).

Tabla 4. Valores medios del tiempo de congelación característico (t_5) y DE para las condiciones estudiadas.

X	$T_{SI}\text{ [}^\circ\text{C]}$	$t_5\text{ [s]}$
0.6	-13	440 ± 6
	-15	335 ± 18
0.7	-13	435 ± 22
	-15	320 ± 10
0.8	-13	431 ± 11
	-15	326 ± 10

Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta los cambios de las propiedades del fluido. Un parámetro útil para explicar este comportamiento es el coeficiente superficial de transferencia de energía, que es dependiente de las propiedades del fluido, las propiedades de la superficie y del tipo de flujo (Tabla 5). Puede observarse que los valores de h disminuyen al aumentar T_{SI} o X , aumentando t_5 . Al aumentar X , aumenta la proporción de NaCl aumentando la viscosidad y disminuyendo la conductividad térmica de la solución (Hai-Lang y Shi-Jun, 1996; Lugo et al., 2002; Horvath, 1985; Lide, 2010). Sin embargo, estas variaciones no afectaron significativamente t_5 para los rangos de concentraciones estudiados.

Tabla 5. Valores del coeficiente superficial de transferencia de energía (h) y DE para las condiciones estudiadas.

X	T_{SI} [°C]	h [W m ⁻² K ⁻¹]
0.6	-13	1495 ± 66
	-15	1632 ± 28
0.7	-13	1366 ± 44
	-15	1671 ± 59
0.8	-13	1220 ± 24
	-15	1581 ± 59

La ganancia de NaCl fue afectada significativamente con un nivel de confianza de 95% por los factores concentración y temperatura de la solución de inmersión y tiempo de inmersión. La ganancia de NaCl fue mayor a mayor magnitud de cada uno de los factores, comportamiento que puede observarse en la Tabla 2.

La ganancia de KCl fue afectada significativamente con un nivel de confianza de 95% por los factores concentración de la solución de inmersión, tiempo de inmersión y la interacción entre la concentración y el tiempo de inmersión. La ganancia de KCl fue mayor a mayor tiempo de inmersión y a mayores concentraciones de KCl en la solución de inmersión, observándose el efecto de la interacción para valores mayores de ambos factores.

5.5. Conclusiones

Se usaron diferentes mezclas de la solución ternaria NaCl-KCl-H₂O en el proceso ICF de esferas de papa para estudiar diferentes condiciones experimentales. Se identificaron los principales factores que influyen en los fenómenos de transferencia. Se observó, a través del coeficiente superficial de transferencia de energía, que las propiedades refrigerantes de la solución ternaria podrían mejorar para menores valores de X , debido a una disminución de la viscosidad y aumento de la conductividad térmica por el aumento del contenido de KCl. Estos resultados serán usados en la validación de

los modelos matemáticos de ICF cuando se utilizan soluciones multicomponentes, lo cual permitirá explorar diferentes escenarios de operación.

5.6. Bibliografía

- Cipolletti, J. C., Robertson, G.H., Farkas, D.F., 1977. Freezing of vegetables by direct contact with aqueous solutions of ethanol and sodium chloride. *Journal of Food Science* 42, 911-916.
- Lide, D.R., 2010. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA.
- Fikiin, K.A., Fikiin, A.G., 1998. Individual quick freezing of foods by hydrofluidisation and pumpable ice slurries. En: *IIR Proceedings Series "Refrigeration Science and Technology"* 6. Sofia, Bulgaria, 319–326.
- Fikiin, K., 2003. *Novelties of Food Freezing Research in Europe and Beyond*. Flair-Flow 4 Synthesis Report. SMEs No. 10. Project No: QLK1-CT-2000-00040.
- Hai-Lang, Z., Shi-Jun, H., 1996. Viscosity and density of water + sodium chloride + potassium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 516-520.
- Horvath, A.L., 1985. *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*. Ellis Horwood Limited, Chichester, Reino Unido.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A. L., 1998. Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: review and future trends. *International Journal of Refrigeration* 21, 419-429.
- Lucas, T., Francois, J., Bohuon, P., Raoult-Wack, A.L., 1999. Factors influencing mass transfer during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 32(6), 327-332.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J.M., Guilpart, J., 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.
- Tello Alonso, H.A., Peralta, J.M., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E., 2011. Prediction of the freezing point of multicomponent liquid refrigerant solutions. *Journal of Food Engineering* 104, 143–148.

Capítulo 6

Modelo matemático del proceso de congelación de alimentos por inmersión en soluciones acuosas multicomponentes

Capítulo 6

Modelo matemático del proceso de congelación de alimentos por inmersión en soluciones acuosas multicomponentes

6.1. Resumen

El modelo matemático del proceso ICF es complejo dado que involucra las transferencias simultáneas de energía y materia con la presencia de cambio de fase. Además, los datos de las propiedades físicas y termodinámicas de los sistemas en las condiciones de trabajo estudiadas son escasos. Este escenario es aún más complejo si se trabaja con soluciones multicomponentes. Por estos motivos, en la literatura no se han encontrado modelos matemáticos para el proceso ICF con soluciones multicomponentes al momento de esta presentación. Por lo tanto, el objetivo de este capítulo fue desarrollar un modelo matemático del proceso ICF cuando se usan soluciones refrigerantes multicomponentes en base a modelos existentes ([Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b](#)). Para la validación del modelo desarrollado se seleccionó el sistema NaCl-KCl-H₂O como refrigerante para el procesamiento de esferas de papa. Los resultados de las predicciones de los perfiles de concentración de solutos y temperatura central se compararon con datos obtenidos experimentalmente (Capítulo 5) para diferentes condiciones de las variables operativas. Los resultados fueron satisfactorios, obteniéndose en general buena concordancia en las predicciones de temperatura central y errores porcentuales en la ganancia de NaCl respecto a los valores experimentales menores al 20%. Las predicciones de la ganancia de KCl tuvieron mayores desviaciones para algunas condiciones de trabajo.

6.2. Introducción

La congelación de un alimento mediante el proceso ICF puede ser descripta como la formación de un frente de congelación (barrera de hielo) que se propaga desde la superficie del alimento hacia el centro, manteniendo descongelado un pequeño espesor superficial. Así, en estado transiente se transfiere calor hacia el medio refrigerante hasta alcanzar el equilibrio térmico mientras el alimento pierde humedad y va impregnándose con solutos (Lucas y Raoult-Wack, 1996; Lucas et al., 1999a, 1999b). Si bien matemáticamente este fenómeno se conoce como un “problema de valor inicial”, la formulación matemática implica un complejo problema de transferencia de energía simultáneamente con un cambio de fase (problema de Stefan) acoplándose la transferencia de materia, variación de las propiedades térmicas y problemas de no isotropía debido a la composición y heterogeneidad de los alimentos.

Los modelos existentes para describir la fenomenología de los cambios en el proceso ICF sólo están parcialmente estudiados y validados en condiciones a escala laboratorio para algunos alimentos del amplio espectro del potencial de aplicación del proceso ICF en soluciones binarias. El uso de soluciones refrigerantes multicomponentes posee ventajas no sólo en la posibilidad de formular soluciones con mejores propiedades termofísicas (mayor conductividad térmica y calor específico) y fluidodinámicas (menor viscosidad para facilitar su manejo durante el bombeo) a bajas temperaturas para el proceso de congelación, sino también da la posibilidad de formular productos alimenticios funcionales (incorporar solutos tales como vitaminas, antioxidantes, etc.). Al momento de esta presentación no se han encontrado trabajos relacionados con el modelado matemático para estudiar el proceso ICF con preponderancia en el uso de soluciones multicomponentes. Los modelos que permiten predecir el comportamiento de los sistemas alimenticios, sometidos al proceso ICF en soluciones binarias, varían de ecuaciones analíticas simples basados en una serie de aproximaciones y suposiciones sin cambio de fase (Lucas et al., 1999a), a métodos numéricos en los que se modela al alimento como un medio poroso (Lucas et al., 2001; Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b). El modelo fenomenológico más realista para la congelación es el de la no linealidad de conducción de calor en estado transiente, con variación de las propiedades térmicas y de refrigeración por convección en la superficie (Cleland et al., 1987), considerando los flujos de materia por deshidratación del

alimento e impregnación de los solutos refrigerante en el alimento, además de la resistencia a la transferencia de materia superficial situación que puede modificar la transferencia de energía. Por lo tanto, es importante el modelado de la transferencia de materia durante la congelación en los métodos de predicción, con el fin de obtener predicciones más precisas y para configurar las condiciones de funcionamiento, controlar y optimizar el proceso ICF. Por tales motivos se propuso como objetivo de este capítulo desarrollar un modelo matemático del proceso ICF en base a modelos existentes ([Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b](#)), cuando se usan soluciones refrigerantes multicomponentes para poder predecir las principales variables en un alimento sumergido en una solución refrigerante formulada.

6.3. Teoría

6.3.1. Desarrollo del modelo

[Whitaker \(1977\)](#) desarrolló una teoría de secado en un medio poroso basada en las ecuaciones de transporte para un medio continuo. Esas ecuaciones fueron promediadas en el volumen para proporcionar un camino de resolución coherente a un conjunto de ecuaciones que describan el transporte de energía y materia en un medio poroso. [Zorrilla y Rubiolo \(2005a\)](#) usaron un enfoque similar para el modelado del proceso ICF. Siguiendo este enfoque, un alimento sólido puede ser considerado como una matriz sólida porosa con una solución ocluida (Figura 1).

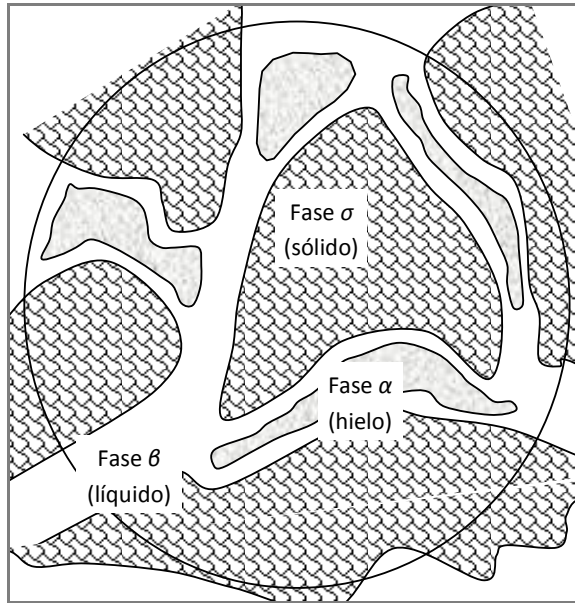


Figura 1. Vista esquemática del volumen de promediación.

La fase σ representa una matriz sólida porosa, la fase β es el líquido y la fase α representa al hielo. En ICF, la concentración de soluto y la temperatura pueden ser determinadas como una función del tiempo y del espacio por aplicación de leyes apropiadas que se listan a continuación:

- *Ecuación de continuidad:*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

- *La ecuación de continuidad para la especie i :*

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = r_i \quad (2)$$

- *El principio de momento lineal:*

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot \mathbf{T} \quad (3)$$

- *El principio de momento angular:*

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^+ \quad (4)$$

- *La ecuación de energía térmica:*

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{Dp}{Dt} + \nabla \mathbf{v} : \mathbf{\Omega} + \phi \quad (5)$$

donde ρ es la densidad total, \mathbf{v} es la velocidad másica promedio, ρ_i es la densidad de la especie i , \mathbf{v}_i es la velocidad de la especie i , r_i es la velocidad de producción de materia de la especie i debida a reacción química, \mathbf{T} es el tensor de tensiones, \mathbf{T}^+ es la transpuesta de \mathbf{T} , $\mathbf{\Omega}$ es el tensor de tensiones viscosas, p es la presión, h es la entalpía por unidad de masa, y ϕ es la fuente o sumidero de la radiación electromagnética.

Las Ecs. (1) a (5) son aplicadas a cada fase para obtener las ecuaciones de balance puntuales en cada caso. Las restricciones usadas son:

- I. La fase sólida es una matriz rígida fijada en un marco inercial.
- II. Los términos de trabajo reversible e irreversible de la Ec. (5) y el término fuente son despreciables.
- III. La entalpía es independiente de la presión.
- IV. La fase líquida es una solución acuosa multicomponente.
- V. No existen reacciones químicas en la fase líquida.
- VI. El flujo difusivo obedece la ley de Fick generalizada.

- *Fase σ (sólida)*

$$\rho_\sigma \frac{\partial h_\sigma}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\sigma \quad (6)$$

- *Fase β (líquida)*

$$\frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{v}_\beta) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_j \mathbf{v}_\beta) = \nabla \cdot \left(\rho_\beta \sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \nabla \left(\frac{\rho_k}{\rho_\beta} \right) \right), j = 1, \dots, n-1 \quad (8)$$

$$\rho_\beta \left(\frac{\partial h_\beta}{\partial t} + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla h_\beta \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\beta \quad (9)$$

donde $j = 1, \dots, n-1$ representan los solutos en la solución acuosa, la especie n es el agua y los D_{jk} son los coeficientes de difusión.

- *Fase α (hielo)*

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha) = 0 \quad (10)$$

$$\rho_\alpha \left(\frac{\partial h_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \nabla h_\alpha \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_\alpha \quad (11)$$

6.3.2. Condiciones de contorno

Existen tres áreas interfaciales dentro del volumen de promediación V (Figura 1): $A_{\sigma\alpha}$, área interfacial sólido-hielo; $A_{\sigma\beta}$, área interfacial sólido-líquido; y $A_{\beta\alpha}$, área interfacial líquido-hielo. Se debe notar que:

$$A_{\sigma\alpha} = A_{\alpha\sigma}, \quad A_{\sigma\beta} = A_{\beta\sigma}, \quad A_{\beta\alpha} = A_{\alpha\beta} \quad (12)$$

Las condiciones de contorno para la interfase sólido-hielo son:

$$\mathbf{v}_\alpha = 0 \quad \text{en } A_{\sigma\alpha} \quad (13)$$

$$\mathbf{q}_\sigma \cdot \mathbf{n}_{\sigma\alpha} + \mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{n}_{\alpha\sigma} = 0 \quad \text{en } A_{\sigma\alpha} \quad (14)$$

$$T_\sigma = T_\alpha \quad \text{en } A_{\sigma\alpha} \quad (15)$$

donde $\mathbf{n}_{\sigma\alpha}$ representa el vector normal dirigido hacia el exterior para la porción de la fase σ en contacto con la fase α , siendo

$$\mathbf{n}_{\sigma\alpha} = -\mathbf{n}_{\alpha\sigma} \quad \text{en } A_{\sigma\alpha} \quad (16)$$

En la interfase sólido-líquido, las condiciones de contorno son:

$$\mathbf{v}_\beta = 0 \quad \text{en } A_{\sigma\beta} \quad (17)$$

$$\mathbf{q}_\sigma \cdot \mathbf{n}_{\sigma\beta} + \mathbf{q}_\beta \cdot \mathbf{n}_{\beta\sigma} = 0 \quad \text{en } A_{\sigma\beta} \quad (18)$$

$$T_\sigma = T_\beta \quad \text{en } A_{\sigma\beta} \quad (19)$$

La interfase líquido-hielo representa una superficie singular móvil. La velocidad de esta superficie es denotada por \mathbf{w} . Las condiciones de contorno para este caso son:

$$\begin{aligned} & \rho_\alpha h_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} + \rho_\beta h_\beta (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha} \\ & = - \left\{ \mathbf{q}_\alpha \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} + \left[\mathbf{q}_\beta + \sum_{j=1}^n \rho_j (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_\beta) \bar{h}_j \right] \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha} \right\} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} + \rho_\beta (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha} = 0 \quad (21)$$

$$\mathbf{v}_\alpha \cdot \boldsymbol{\lambda}_{\alpha\beta} = \mathbf{v}_\beta \cdot \boldsymbol{\lambda}_{\alpha\beta} \quad (22)$$

$$\rho_j (\mathbf{v}_j - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha} + \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\alpha\beta} = 0, \quad j = 1, \dots, n-1 \quad (23)$$

$$\rho_j (\mathbf{v}_j - \mathbf{w}) \cdot \mathbf{n}_{\beta\alpha} = 0, \quad j = n \quad (24)$$

donde \bar{h}_j es la entalpía másica parcial y $\lambda_{\alpha\beta}$ es cualquier vector tangente a la superficie $A_{\alpha\beta}$.

6.3.3. Ecuaciones promediadas en el volumen

Considerando un volumen de promediación V , tal como el mostrado en la Figura 1, el promedio espacial de una función ψ definida en cualquier parte en el espacio es representada por $\langle \psi \rangle$ y calculado por:

$$\langle \psi \rangle = \frac{1}{V} \int_V \psi \, dV \quad (25)$$

Es más interesante conocer el promedio de alguna cantidad asociada con una fase. Por ejemplo, la temperatura promedio de la fase sólido o el promedio en la fase de T_σ es definido como:

$$\langle T_\sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_V T_\sigma \, dV \quad (26)$$

Debido a que T_σ es cero en todas las fases excepto en la fase σ , la Ec. (26) se reduce a:

$$\langle T_\sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\sigma} T_\sigma \, dV \quad (27)$$

Una cantidad que es más representativa de la temperatura del sólido es el promedio intrínseco en la fase de T_σ , el cual está dado por:

$$\langle T_\sigma \rangle^\sigma = \frac{1}{V_\sigma} \int_{V_\sigma} T_\sigma dV \quad (28)$$

Las fracciones volumétricas para las tres fases son:

$$\varepsilon_\sigma = \frac{V_\sigma}{V} \quad (29)$$

$$\varepsilon_\beta(t) = \frac{V_\beta(t)}{V} \quad (30)$$

$$\varepsilon_\alpha(t) = \frac{V_\alpha(t)}{V} \quad (31)$$

La suma de estas fracciones es igual a la unidad:

$$\varepsilon_\sigma + \varepsilon_\beta(t) + \varepsilon_\alpha(t) = 1 \quad (32)$$

Por lo tanto, el promedio en la fase y el promedio intrínseco en la fase de T_σ están relacionados por:

$$\varepsilon_\sigma \langle T_\sigma \rangle^\sigma = \langle T_\sigma \rangle \quad (33)$$

La herramienta primaria en la formulación de las ecuaciones promediadas en el volumen es el teorema de la promediación, el cual puede ser escrito como:

$$\langle \nabla \psi_\beta \rangle = \nabla \langle \psi_\beta \rangle + \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} \psi_\beta \mathbf{n}_{\beta\sigma} dA + \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\alpha}} \psi_\beta \mathbf{n}_{\beta\alpha} dA \quad (34)$$

Un análisis detallado del método de promediación fue explicado por [Whitaker \(1977\)](#). Suponiendo que $\langle \rho_\sigma \rangle^\sigma$, $\langle \rho_\alpha \rangle^\alpha$ y $\langle \rho_\beta \rangle^\beta$ son constantes, que el transporte

convectivo de materia es despreciable, que el flujo difusivo del componente n es despreciable, que el sistema sólido-líquido-hielo está en equilibrio local y aplicando la teoría de promediación, las Ecs. (6) a (11) conducen a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\beta \langle \rho_n \rangle^\beta) + \langle \dot{m} \rangle = 0 \quad (35)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\beta \langle \rho_j \rangle^\beta) = \nabla \cdot \left[\langle \rho_\beta \rangle^\beta \sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \cdot \nabla \left(\frac{\langle \rho_k \rangle^\beta}{\langle \rho_\beta \rangle^\beta} \right) \right], j=1, \dots, n-1 \quad (36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha) = \langle \dot{m} \rangle \quad (37)$$

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle) \quad (38)$$

donde $\langle \dot{m} \rangle$ es la velocidad másica de solidificación del agua por unidad de volumen, D_{jk} es el coeficiente de difusión efectivo del soluto j respecto al soluto k en la solución multicomponente, k_{eff} es la conductividad térmica efectiva, $\langle h \rangle$ entalpía promedio ponderada por la fracción másica y $\langle \rho \rangle$ es la densidad promedio espacial. En la teoría de [Whitaker \(1977\)](#), el coeficiente de difusión binario y k_{eff} involucran información relacionada con la composición del alimento y el proceso de promediación. El autor señaló que esos parámetros deben ser determinados experimentalmente o sobre la base de otros desarrollos teóricos.

6.3.4. Condiciones iniciales y de contorno

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (35)-(38) son necesarias condiciones iniciales y de contorno. En la superficie del alimento, tanto para la transferencia de materia, Ec. (36), como de energía, Ec. (38), se consideraron condiciones de contorno de tercer tipo y relacionadas con coeficientes superficiales de transferencia de energía y materia considerados constantes. En el centro del alimento, se

consideraron condiciones de segundo tipo para ambos fenómenos de transferencia. Las condiciones iniciales para ε_β , ε_α , $\langle \rho_j \rangle^\beta$ ($j=1, \dots, n$) y $\langle T \rangle$ se supusieron constantes.

6.3.5. Propiedades termofísicas para el proceso ICF

Las propiedades físicas dependen fuertemente de la composición y la temperatura. La predicción de estas propiedades es particularmente difícil en alimentos debido a que los productos alimenticios son mezclas complejas de muchos compuestos químicos diferentes (Sweat, 1995). Además, las propiedades térmicas de los alimentos muestran una dependencia única con el estado de agregación del agua en el material alimenticio. Durante los procesos de congelación, el agua cambia gradualmente de estado líquido a hielo. Como resultado, las propiedades térmicas son afectadas dramáticamente debido a que las propiedades del hielo son diferentes de las del agua líquida (Singh, 1995).

Los modelos de predicción de la entalpía de los alimentos congelados, basados en el descenso del punto de congelación y la estimación de las fracciones de hielo y agua en los alimentos, mostraron una buena concordancia con los valores experimentales. Schwartzberg (1976) derivó la siguiente ecuación para la predicción de la entalpía:

$$\langle h \rangle = (\langle T \rangle - T_{ref}) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_f)}{(T_0 - T_{ref})(T_0 - \langle T \rangle)} \right] \quad (39)$$

donde T_{ref} es la temperatura de referencia, T_0 es el punto de congelación del agua pura, T_f es el punto inicial de congelación del alimento, Cp_f es el calor específico del alimento completamente congelado, e_1 es la fracción total inicial del agua congelable, y ΔH_0 es el calor latente de fusión del hielo.

El calor específico efectivo y la conductividad térmica pueden ser estimadas por (Schwartzberg, 1976):

$$Cp_{eff} = Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_f)}{(T_0 - \langle T \rangle)^2} \quad (40)$$

$$k_{eff} = k_f + (k_u - k_f) \frac{(T_0 - T_f)}{(T_0 - \langle T \rangle)} \quad (41)$$

donde Cp_f y k_f son el calor específico y la conductividad térmica del alimento completamente congelado, respectivamente y k_u es la conductividad térmica del alimento completamente descongelado. Las Ecs. (39) a (41) son válidas para $\langle T \rangle \leq T_f$.

Para el proceso de congelación, los valores de entrada son críticos en la predicción de las propiedades, tales como las propiedades térmicas para el producto sin congelar o el punto inicial de congelación. En el caso de la congelación por inmersión, el punto inicial de congelación es la clave en la predicción de las propiedades térmicas. Los valores de T_f son dependientes de la concentración de los sólidos solubles que cambian con la posición en el alimento y el tiempo. Por lo tanto, la congelación por inmersión adiciona otra dificultad a la predicción de las propiedades térmicas.

La predicción del punto de congelación basada en el contenido de sólidos solubles puede ser adecuada para la congelación por inmersión. Varios modelos para predecir el punto de congelación están disponibles (Capítulo 2). Considerando que en este caso, los cambios de los sólidos solubles ocurren en la fase líquida, se supone que las correlaciones para las soluciones acuosas podrían representar apropiadamente el descenso del punto de congelación. Así, las correlaciones para el descenso del punto de congelación tienen una funcionalidad tipo:

$$T_0 - \langle T \rangle = T_{f0} + f(\langle \rho_j \rangle_\beta), j=1, \dots, n-1 \quad (42)$$

donde T_{f0} es la temperatura de congelación de la solución ocluida debido a solutos distintos a los cuantificados por $\langle \rho_j \rangle_\beta$.

La Ec. (42) representa la relación termodinámica entre la temperatura y la concentración de los solutos en presencia de hielo. Esta ecuación ayuda en la predicción del punto inicial de congelación y la fracción de hielo a cualquier temperatura por debajo del punto inicial de congelación.

Los coeficientes superficiales de transferencia de energía y materia pueden ser predichos por correlaciones empíricas que tienen en cuenta la fluidodinámica del sistema para el caso de soluciones binarias. El coeficiente de transferencia de energía es determinado experimentalmente (Capítulo 5) y los coeficientes de transferencia de materia son predichos a través de los coeficientes de Maxwell-Stefan (Capítulo 4).

Cada coeficiente de difusión efectivo puede ser calculado por (Geankoplis, 1993):

$$D_{jk} = \frac{\varepsilon_{\beta} D_{jk}^n}{\tau} \quad (43)$$

donde D_{jk}^n son los coeficientes de difusión multicomponentes en una solución acuosa referidos a la velocidad del solvente y τ es un factor llamado tortuosidad.

6.4. Materiales y métodos

6.4.1. Resolución numérica para una geometría unidimensional

La Tabla 1 muestra las ecuaciones que describen la transferencia de energía y materia durante ICF de alimentos considerando una geometría 1-D. El dominio $0 \leq x \leq a$ representa una región 1-D donde a puede ser la mitad del espesor de una placa infinita, el radio de un cilindro infinito o el radio de una esfera.

En la Ec. (44) de balance de energía, la entalpía es la variable dependiente primaria mientras que la temperatura es la variable dependiente secundaria (Mannapperuma y Singh, 1989). El método de la entalpía ha sido usado para resolver los problemas de cambio de fase en situaciones en las cuales la solidificación o fusión del material tiene lugar en un amplio rango de temperaturas (Özişik, 1994). Una relación entre la entalpía y la temperatura debe existir para que esta formulación tenga sentido. El sistema de Ecs. (44)-(56) puede ser resuelto numéricamente. Se usó un método de diferencias finitas basado en una aproximación de los volúmenes de control (Mannapperuma y Singh, 1989).

Tabla 1. Resumen de las ecuaciones que describen las transferencias de energía y materia que se llevan a cabo durante los procesos ICF para una geometría 1-D^a.

Ecuaciones de transferencia de energía y materia ($0 < x < a ; t > 0$)

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} = \frac{1}{x^{(\omega-1)}} \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eff} x^{(\omega-1)} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} \right) \quad (44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_\beta \langle \rho_n \rangle^\beta \right) + \langle \dot{m} \rangle = 0 \quad (45)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_\beta \langle \rho_j \rangle^\beta \right) = \frac{1}{x^{(\omega-1)}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} x^{(\omega-1)} \frac{\partial \langle \rho_k \rangle^\beta}{\partial x} \right) \quad j = 1, \dots, n-1 \quad (46)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_\alpha \langle \rho_\alpha \rangle^\alpha \right) = \langle \dot{m} \rangle \quad (47)$$

Condiciones de contorno ($t > 0$)

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} = 0 \quad x = 0 \quad (48)$$

$$k_{eff} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial x} = h_c (T_\infty - \langle T \rangle) \quad x = a \quad (49)$$

$$\frac{\partial \langle \rho_j \rangle^\beta}{\partial x} = 0 \quad j = 1, \dots, n-1 \quad x = 0 \quad (50)$$

$$\sum_{k=1}^{n-1} D_{jk} \frac{\partial \langle \rho_k \rangle^\beta}{\partial x} = \sum_{k=1}^{n-1} k_{Ljk} \left(\rho_{k\infty} - \langle \rho_k \rangle^\beta \right); \quad j = 1, \dots, n-1 \quad x = a \quad (51)$$

Condiciones iniciales ($t = 0; 0 \leq x \leq a$)

$$\langle T \rangle = \langle T \rangle_0 \quad (52)$$

$$\langle \rho_n \rangle^\beta = \langle \rho_n \rangle_0^\beta \quad (53)$$

$$\langle \rho_j \rangle^\beta = \langle \rho_j \rangle_0^\beta; \quad j = 1, \dots, n-1 \quad (54)$$

$$\varepsilon_\beta = \varepsilon_{\beta 0} \quad (55)$$

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\alpha 0} \quad (56)$$

^a $\omega = 1, 2, \text{ y } 3$ corresponde a coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas, respectivamente.

Como primer paso, se debe generar una grilla. Debido a que existen cambios dramáticos de concentración del soluto cerca de la superficie durante el proceso ICF, una grilla logarítmica reduce convenientemente el tiempo computacional (Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b). La siguiente definición de variable adimensional ayuda a generar la grilla logarítmica:

$$\eta = \frac{10^{x/a} - 1}{10^{a/a} - 1} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (57)$$

El nuevo dominio es dividido en N subregiones iguales, cada una de espesor $\Delta\eta = \frac{1}{N}$ como se ilustra en la Figura 2 (a). Por lo tanto, la distancia a los puntos internos de la grilla $i = 1, 2, \dots, N+1$ en el dominio $0 \leq x \leq a$ puede ser calculada por (Figura 2 (b)):

$$x_i = a \log_{10}(1 + 9(i-1)\Delta\eta) \quad (58)$$

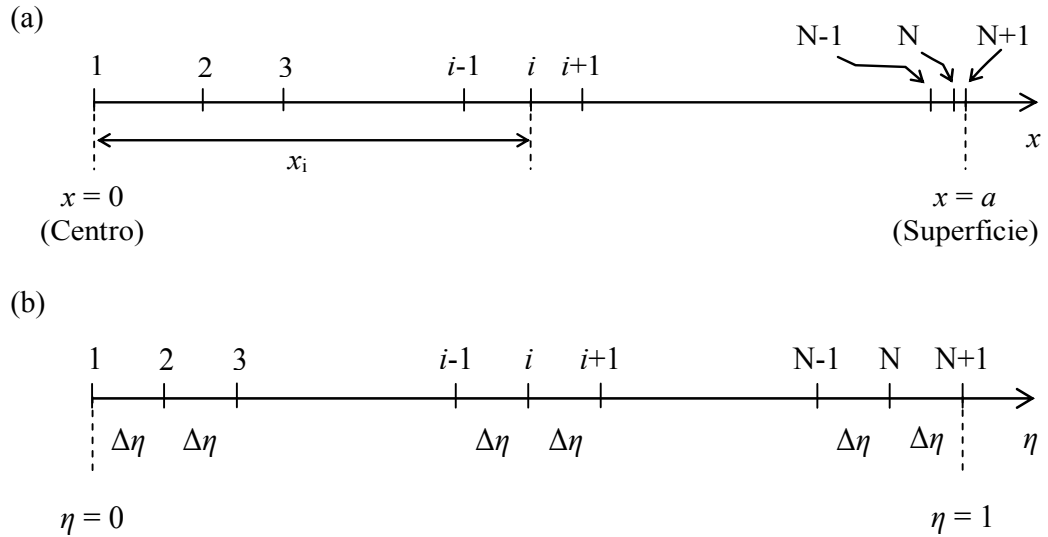


Figura 2. Representación nodal para geometrías 1-D. (a) Grilla en el dominio de η . (b) Grilla en el dominio de x .

El balance de energía para el nodo i entre los niveles de tiempo m a $m+1$ conduce a:

$$\langle h \rangle_i^{m+1} = \langle h \rangle_i^m + \frac{\Delta t}{\langle \rho \rangle} \left(\frac{Q_{i+1}^m - Q_i^m}{S_i} \right) \quad (59)$$

donde

$$S_i = \frac{x_{i+\frac{1}{2}}^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega}{\omega} \quad (60)$$

$$x_{i\pm\frac{1}{2}} = \frac{x_i + x_{i\pm 1}}{2} \quad (61)$$

$$Q_i^m = A_{i-\frac{1}{2}} k_{\text{eff}i-\frac{1}{2}}^m \frac{(\langle T \rangle_i^m - \langle T \rangle_{i-1}^m)}{(x_i - x_{i-1})} \quad (62)$$

$$k_{\text{eff}i-\frac{1}{2}}^m = \frac{k_{\text{eff}i}^m + k_{\text{eff}i-1}^m}{2} \quad (63)$$

$$A_{i-\frac{1}{2}} = x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} \quad (64)$$

donde S_i y $A_{i-\frac{1}{2}}$ son los factores de volumen y de área del volumen de control que excluyen los términos comunes tanto al área como al volumen para las diferentes geometrías (Zorrilla y Rubiolo, 2005b). El balance de materia para el nodo i entre los niveles de tiempo m a $m+1$ conduce a:

$$\left(\varepsilon_\beta \langle \rho_j \rangle_i^\beta \right)^{m+1} = \left(\varepsilon_\beta \langle \rho_j \rangle_i^\beta \right)^m + \Delta t \left(\frac{(F_j)_{i+1}^m - (F_j)_i^m}{S_i} \right), \quad j=1, \dots, n-1 \quad (65)$$

donde

$$(F_j)_i^m = \frac{A_{i-\frac{1}{2}}}{(x_i - x_{i-1})} \sum_{k=1}^{n-1} (D_{jk})_{i-\frac{1}{2}}^m \left[\left(\langle \rho_k \rangle^\beta \right)_i^m - \left(\langle \rho_k \rangle^\beta \right)_{i-1}^m \right], \quad j=1, \dots, n-1 \quad (66)$$

$$(D_{jk})_{i-\frac{1}{2}}^m = \frac{(D_{jk})_i^m + (D_{jk})_{i-1}^m}{2}, \quad j, k=1, \dots, n-1 \quad (67)$$

Q y F cambian de acuerdo con los nodos vecinos y las condiciones de contorno. Las Ecs. (59) y (65) para los nodos 1 y $N+1$ pueden ser usadas considerando:

$$x_{\frac{1}{2}} = 0 \quad (68)$$

$$x_{N+\frac{3}{2}} = a \quad (69)$$

$$Q_1^m = 0 \quad (70)$$

$$Q_{N+2}^m = a^{(\omega-1)} h_c \left(T_\infty - \langle T \rangle_{N+1}^m \right) \quad (71)$$

$$F_1^m = 0 \quad (72)$$

$$(F_j)_{N+2}^m = a^{(\omega-1)} \sum_{k=1}^{n-1} k_{Ljk} \left(\rho_{k\infty} - \left(\langle \rho_k \rangle^\beta \right)_{N+1}^m \right), \quad j=1, \dots, n-1 \quad (73)$$

La descripción matemática es completada con la estimación de las propiedades térmicas, de las relaciones termodinámicas entre la temperatura y la fracción de soluto en presencia de hielo, y del coeficiente de difusión efectivo (Zorrilla y Rubiolo, 2005a, 2005b):

$$\langle h \rangle_i^m = \left(\langle T \rangle_i^m - T_{ref} \right) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_{fi}^m)}{(T_0 - T_{ref}) (T_0 - \langle T \rangle_i^m)} \right] \text{ para } \langle T \rangle_i^m \leq T_{fi}^m \quad (74)$$

$$Cp_{eff\ i}^m = Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0 (T_0 - T_{fi}^m)}{(T_0 - \langle T \rangle_i^m)^2} \text{ para } \langle T \rangle_i^m \leq T_{fi}^m \quad (75)$$

$$k_{eff\ i}^m = k_f + (k_u - k_f) \frac{(T_0 - T_{fi}^m)}{(T_0 - \langle T \rangle_i^m)} \text{ para } \langle T \rangle_i^m \leq T_{fi}^m \quad (76)$$

$$\langle h \rangle_i^m = (T_{fi}^m - T_{ref}) \left[Cp_f + \frac{e_1 \Delta H_0}{(T_0 - T_{ref})} \right] + Cp_u (\langle T \rangle_i^m - T_{fi}^m) \text{ para } \langle T \rangle_i^m > T_{fi}^m \quad (77)$$

$$Cp_{eff\ i}^m = Cp_u \text{ para } \langle T \rangle_i^n > T_{fi}^n \quad (78)$$

$$k_{eff\ i}^n = k_u \text{ para } \langle T \rangle_i^m > T_{fi}^m \quad (79)$$

Para $\langle T \rangle_i^{m+1} \leq T_{fi}^{m+1}$, la relación termodinámica puede ser estimada por una funcionalidad tipo:

$$\langle T \rangle_i^{m+1} = T_0 - T_{f0} - f \left(\left(\langle \rho_j \rangle_i^\beta \right)^{m+1} \right), \quad j=1, \dots, n-1 \quad (80)$$

Los coeficientes de difusión efectivos fueron estimados por:

$$(D_{jk})_i^m = \frac{(\varepsilon_\beta)_i^m D_{jk}^n}{\tau} \quad (81)$$

La Ec. (80) puede ser usada para calcular T_{fi}^m considerando la fracción de volumen de líquido inicial:

$$T_{fi}^m = T_0 - T_{f0} - f \left(\left(\langle \rho_j \rangle_i^\beta \varepsilon_\beta \right)^m \right), \quad j=1, \dots, n-1 \quad (82)$$

El esquema de diferencias finitas planteado en las Ecs. (59) y (65) corresponde a un método explícito y requiere de un análisis de criterios de estabilidad (Mannapperuma y Singh, 1988). Los criterios de estabilidad en el centro ($i = 1$) y en la superficie ($i = N+1$) son:

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{2\omega k_{eff\ i+\frac{1}{2}}^m}{x_{i+1}^2 C_{peff\ i}^m \langle \rho \rangle}, \quad i = 1 \quad (83)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{2\omega (D_{jj})_{i+\frac{1}{2}}^m}{\varepsilon_{\beta i}^m x_{i+1}^2}, \quad i = 1, j = 1, \dots, n-1 \quad (84)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{\omega \left(x_i^{(\omega-1)} h_c + \frac{x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} k_{eff\ i-\frac{1}{2}}^m}{(x_i - x_{i-1})} \right)}{(x_i^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega) C_{peff\ i}^m \langle \rho \rangle}, \quad i = N+1 \quad (85)$$

$$\frac{1}{\Delta t} \geq \frac{\omega \left(x_i^{(\omega-1)} k_{Ljj} + \frac{x_{i-\frac{1}{2}}^{(\omega-1)} (D_{jj})_{i-\frac{1}{2}}^m}{(x_i - x_{i-1})} \right)}{\varepsilon_{\beta i}^m (x_i^\omega - x_{i-\frac{1}{2}}^\omega)}, \quad i = N+1, j = 1, \dots, n-1 \quad (86)$$

El esquema de cálculo consiste en seleccionar el máximo incremento de tiempo Δt que satisface los criterios de estabilidad (Ecs. (83)-(86)), computando T_{fi}^m (Ec. (82)), las propiedades térmicas y másicas (Ecs. (74)–(81)), $\langle h \rangle_i^{m+1}$ (Ec. (59)) y $\left(\langle \rho_j \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{m+1}$ (Ec. (65)), y calculando $\langle T \rangle_i^{m+1}$ a partir de la relación entre la temperatura y la entalpía. La temperatura T_{fi}^{m+1} es calculada a través de la Ec. (82) para $\left(\langle \rho_j \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{m+1}$. Si $\langle T \rangle_i^{m+1} \leq T_{fi}^{m+1}$ entonces la Ec. (80) es usada para calcular $\left(\langle \rho_j \rangle^\beta \right)_i^{m+1}$. Luego, $\varepsilon_{\beta i}^{m+1}$ es calculada a partir de $\left(\langle \rho_j \rangle^\beta \varepsilon_\beta \right)_i^{m+1}$, sino $\varepsilon_{\beta i}^{m+1} = \varepsilon_{\beta 0}$. Finalmente, las propiedades térmicas y másicas son actualizadas y el procedimiento es repetido.

Para la implementación del esquema numérico se escribió un programa en lenguaje Fortran (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA).

6.4.2. Validación del modelo

Para verificar la validez del modelo, los valores de las predicciones fueron comparados con los datos experimentales del sistema papa / soluciones de NaCl-KCl-H₂O, descrito en el Capítulo 5. En la Tabla 2, se resumen los datos usados en las simulaciones.

Tabla 2. Datos del alimento usados en las simulaciones para el sistema en estudio.

Parámetro	Valor	Referencia
Propiedades físicas del alimento		
k_u (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.485	Peralta (2009)
k_f (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1.28	Peralta (2009)
Cp_u (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	3430	Peralta (2009)
Cp_f (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	1800	Peralta (2009)
T_{f0} (°C)	-2.4	Estimado
Condiciones iniciales ($t = 0$; $0 \leq x \leq a$)		
$\langle T \rangle_0$ (°C)	21	Asumido
$\langle \rho_\alpha \rangle_0^\alpha = \langle \rho_\beta \rangle_0^\beta = \langle \rho_\sigma \rangle_0^\sigma$ (kg m ⁻³)	1000	Asumido
$\langle \rho_j \rangle_0^\beta$ (kg m ⁻³) $j = 1, 2$	0	Asumido
$\mathcal{E}_{\alpha 0}$	0	Asumido
$\mathcal{E}_{\beta 0}$	0.82	Estimado

En las Ecs. (80) y (82), T_{f0} fue tomada en cuenta debido a que el alimento en estudio posee solutos solubles que influyen en el punto de congelación inicial. Este parámetro fue estimado a partir de los perfiles de temperatura obtenidos en las experiencias a través del método de la tangente ([Ribero et al., 2007](#)).

- *Coficiente de difusión efectivo*

Los coeficientes de difusión efectivos fueron estimados mediante la Ec. (43) donde τ es la tortuosidad o el aumento relativo del camino recorrido por las especies a través de los poros del alimento debido a la presencia de la matriz del alimento y a la aparición de los cristales de hielo (Lucas et al., 2001). Dado que la porosidad disminuye durante la congelación del alimento, la tortuosidad aumenta. En este caso se supuso τ igual a 10 (Peralta, 2009).

Los coeficientes de difusión libres referidos a la velocidad del solvente (D^n) para las diferentes condiciones de trabajo fueron calculados a la concentración media entre el fluido y la concentración inicial del alimento de acuerdo al método descrito en el Capítulo 3 (Tabla 3), mientras que el cambio de temperatura en los coeficientes de Maxwell-Stefan fue tenido en cuenta considerando válida la relación de Stokes-Einstein (Capítulo 4).

Tabla 3. Predicciones de $D_{jk}^n \times 10^{10}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) en el sistema NaCl-KCl- H_2O . Los subíndices en D hacen referencia a 1: NaCl y 2: KCl. $X_{\text{NaCl}} = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{KCl}})$.

X_{NaCl}	T ($^{\circ}\text{C}$)	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}
0.6	-13	4.159	0.511	0.476	4.634
	-15	3.776	0.664	0.626	4.220
0.7	-13	4.178	0.524	0.319	4.441
	-15	3.787	0.685	0.422	4.044
0.8	-13	4.184	0.544	0.193	4.245
	-15	3.787	0.718	0.258	3.865

- *Coficiente de superficial de transferencia de materia*

Se calcularon los coeficientes en la interfase alimento / solución externa considerando la concentración media entre el fluido y la concentración inicial del alimento (Capítulo 4) para las condiciones de trabajo (Tabla 4):

Tabla 4. Predicciones de $k_{Lij} \times 10^6$ (m s^{-1}) en el sistema NaCl-KCl-H₂O. Los subíndices en k_L hacen referencia a 1: NaCl y 2: KCl. $X_{\text{NaCl}} = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{KCl}})$.

X_{NaCl}	T (°C)	k_{L11}	k_{L12}	k_{L21}	k_{L22}
0.6	-13	8.010	1.736	1.121	7.588
	-15	8.216	1.743	1.126	7.806
0.7	-13	7.441	1.722	0.710	6.528
	-15	8.546	1.936	0.799	7.531
0.8	-13	6.735	1.665	0.397	5.466
	-15	8.182	1.983	0.473	6.679

- *Relación termodinámica*

La relación termodinámica entre la temperatura y la concentración de solutos en presencia de hielo puede obtenerse mediante el desarrollo descrito en el Capítulo 2.

6.5. Resultados y discusión

En la Figura 3, se muestran los valores experimentales (Capítulo 5) y teóricos para la temperatura central y la concentración media de solutos en el alimento para los casos estudiados.

En general, los resultados de las predicciones de temperatura son satisfactorios. Una posible fuente de error es la temperatura experimental media de congelación inicial de la papa, la cual puede variar debido a la heterogeneidad de la muestra. Otro parámetro que es fuente de incertidumbre y aporta al error de las predicciones es el coeficiente superficial de transferencia de energía que fue obtenido para cada condición. Además, en el modelo se considera que el sistema se comporta siguiendo estados de equilibrio termodinámico en todo el volumen del alimento, suposición que es menos aceptable en las inmediaciones de la superficie donde se producen los mayores cambios.

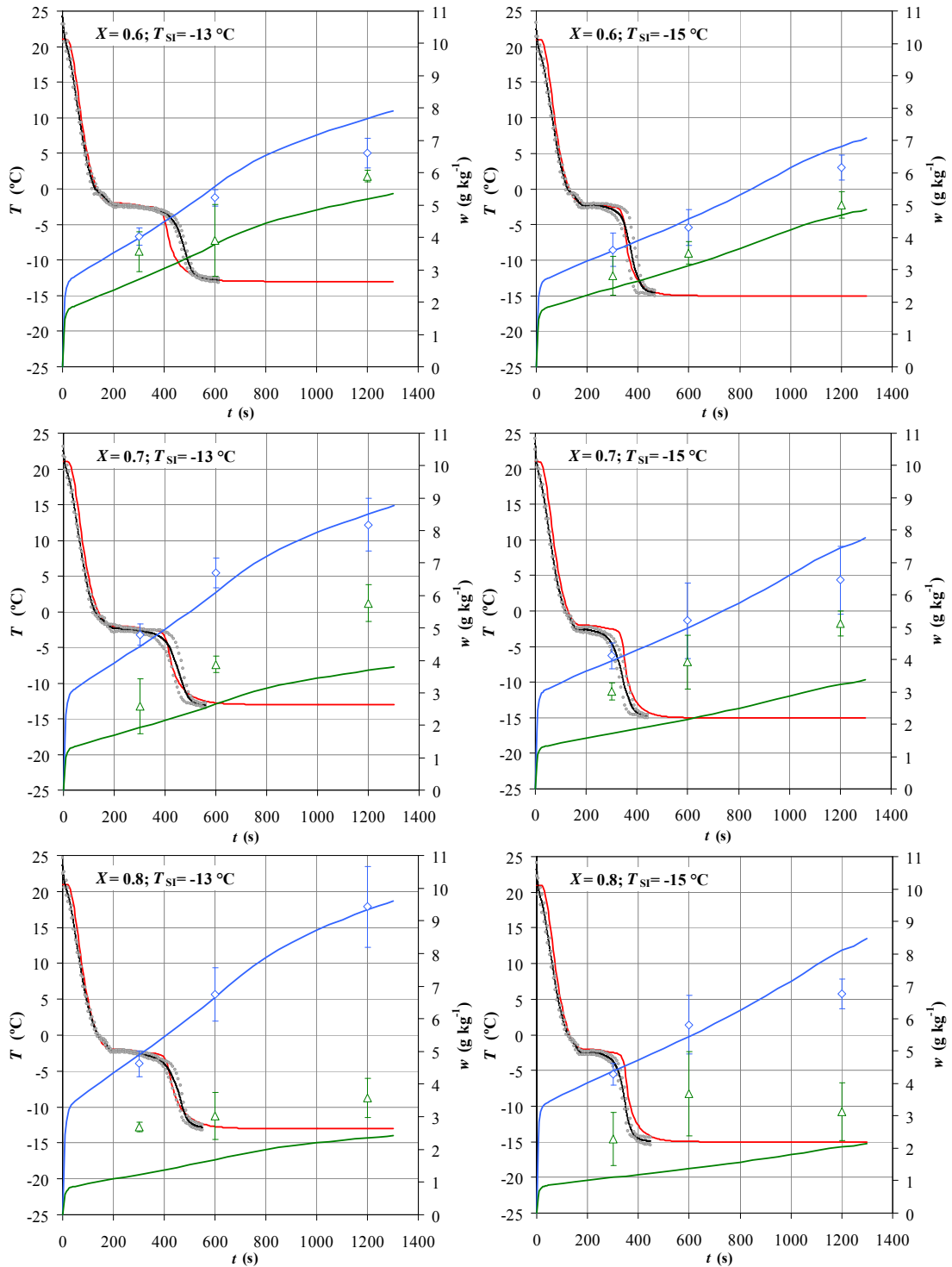


Figura 3. Perfiles de concentración y temperatura central. Datos experimentales y desviaciones estándar (\diamond NaCl; \triangle KCl; — T_{exp}); predicciones (— NaCl; — KCl; — T_{calc}).

Tabla 5. Error porcentual de la concentración media de solutos en el alimento

$e\% = 100 \times (w_{\text{exp}} - w_{\text{calc}}) / w_{\text{exp}}$. Los subíndices en $e\%$ hacen referencia a
1: NaCl y 2: KCl. $X_{\text{NaCl}} = w_{\text{NaCl}} / (w_{\text{NaCl}} + w_{\text{KCl}})$.

X_{NaCl}	T (°C)	t (min)	e_1 %	e_2 %
0.6	-13	5	1.22	24.39
		10	-6.50	3.25
		20	-16.05	11.86
	-15	5	0.85	13.38
		10	-6.02	11.16
		20	-10.72	6.38
0.7	-13	5	7.46	25.58
		10	8.95	31.51
		20	-4.00	35.88
	-15	5	3.78	43.45
		10	4.39	45.12
		20	-15.31	36.70
0.8	-13	5	-5.55	54.08
		10	1.30	44.30
		20	1.03	34.11
	-15	5	-1.95	51.99
		10	6.16	62.81
		20	-19.75	34.65

En las predicciones de las ganancias de solutos pueden observarse valores comparables en cuanto a su tendencia respecto a los experimentales (Capítulo 5). En la

Tabla 5, se muestra el error porcentual ($e\%$) entre los valores teóricos y experimentales. El error porcentual máximo fue menor al 20% para la ganancia de NaCl y del 63% para la ganancia de KCl en las esferas de papa. Las predicciones se encuentran dentro del rango de la desviación estándar para la ganancia de NaCl. Cabe destacar que los datos experimentales de la ganancia de KCl tienen alta desviación estándar y en particular para los casos en que el KCl se encuentra en menor proporción en la solución de inmersión respecto al NaCl. Los errores en las predicciones pueden estar asociados a la incertidumbre en la predicción de los parámetros del modelo, oportunamente discutidos en los Capítulos 3, 4 y 5.

6.5.1. Comparación de los modelos considerando propiedades de transporte constantes y variables con la concentración

En la predicción de las propiedades de transporte del modelo desarrollado se consideró el efecto de la concentración de los solutos. Dado que la predicción de las variables del proceso requiere de estas propiedades, se estudió el efecto de la concentración de los solutos sobre las propiedades de transporte. Para este análisis se supuso que los coeficientes de difusión y los coeficientes superficiales de transferencia de materia y energía no dependen de la concentración para una dada temperatura y que puede usarse el valor medio de cada parámetro en cada nivel de temperatura y de concentración. Así, se obtuvieron las predicciones de temperatura central y de la ganancia de solutos considerando constante un parámetro a la vez. En la Tabla 6, se muestran las comparaciones de las respuestas del modelo descrito en la sección anterior (modelo completo: MC) con las respuestas del modelo suponiendo que los coeficientes de difusión, coeficientes superficiales de transferencia de materia o energía no dependen de la concentración para una dada temperatura (modelo simplificado: MS).

En la primer columna de la Tabla 6, se muestra el parámetro del modelo que se mantuvo constante. La segunda columna muestra la condición para la cual se encontró la máxima desviación absoluta de temperatura (ΔT_{\max}) y el máximo error porcentual absoluto entre las predicciones de ganancias de solutos ($e\%_{\max}^{\text{NaCl}}$, $e\%_{\max}^{\text{KCl}}$). La tercera columna muestra ΔT_{\max} y la cuarta y quinta columnas, los $e\%_{\max}$ de los solutos. En la última fila de la Tabla 6, se muestra el caso en que se consideran constantes todas las propiedades de transporte simultáneamente.

La máxima desviación de temperatura se registró cuando h_c fue considerado constante, mientras que el máximo error porcentual para la ganancia de solutos se observó cuando se consideraron constantes los coeficientes de difusión.

Tabla 6. Comparación de las predicciones cuando se considera las propiedades de transporte independientes de la concentración de la solución de inmersión.

Parámetro constante	Condición $X_{\text{NaCl}} (T_{\text{SI}})$	ΔT_{max}	$e_{\text{max}}^{\% \text{NaCl}}$	$e_{\text{max}}^{\% \text{KCl}}$
D	0.8 (-13 °C)	0.026	1.482	6.311
k_L	0.8 (-13 °C)	0.022	0.585	0.821
h_c	0.8 (-13 °C)	1.2	1.463	1.489
$D / k_L / h_c$	0.8 (-13 °C)	1.191		5.621
	0.6 (-13 °C)		1.198	

Cuando se considera constante sólo un parámetro (D , k_L ó h_c), las máximas desviaciones y errores fueron encontrados para $X_{\text{NaCl}} = 0.8$ y $T_{\text{SI}} = -13$ °C. Cabe mencionar que cuando $X_{\text{NaCl}} = 0.8$, la relación NaCl respecto a KCl es la de mayor magnitud, la diferencia entre los valores medio de los parámetros a $T_{\text{SI}} = -13$ °C y el valor de los parámetros para la condición de $X_{\text{NaCl}} = 0.8$ es la mayor y en particular el coeficiente de transferencia de energía para la condición de $X=0.8$ y $T_{\text{SI}} = -13$ °C es 10% menor que el h_c medio de $T_{\text{SI}} = -13$ °C. Por lo tanto, puede concluirse que es importante considerar la variación de las propiedades de transporte con la concentración de la solución de inmersión a fin de realizar una predicción de las variables del proceso ICF con mejor exactitud.

6.6. Conclusiones

Se propuso un modelo matemático para predecir los perfiles de temperatura y la ganancia de solutos durante el proceso ICF en soluciones multicomponentes. El modelo considera un sistema multifásico y multicomponente en el que se aplican las ecuaciones de transferencia de energía y materia. Las ecuaciones resultantes fueron resueltas numéricamente. El modelo propuesto fue validado con datos obtenidos

experimentalmente en esferas de papa procesadas con el refrigerante NaCl-KCl-H₂O. Se obtuvieron buenos resultados de predicción de los valores medios de concentración de solutos y de temperatura central en el alimento.

6.7. Nomenclatura

A	factor de área de una dada geometría definido en Ec. (64), $m^{(\omega-1)}$
A	área interfacial del volumen de promediación V , m^2
a	dimensión característica, m
$C_{p_{eff}}$	calor específico efectivo, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C_{p_f}	calor específico del alimento completamente congelado, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
C_{p_u}	calor específico del alimento sin congelar, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
D^n	coeficiente de difusión referido a la velocidad del solvente en solución libre, $m^2\ s^{-1}$
D_{jk}	coeficiente de difusión efectivo, $m^2\ s^{-1}$
e_1	fracción másica inicial total de agua congelable, $kg\ kg^{-1}$
$e\%$	error porcentual de un soluto
F	variable definida en Ec. (66), $kg\ s^{-1}$
g	aceleración de la gravedad, $m\ s^{-2}$
h	entalpía por unidad de masa, $J\ kg^{-1}$
h_c	coeficiente superficial de transferencia de energía, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
\bar{h}_j	entalpía másica parcial para la especie j , $J\ kg^{-1}$
ΔH_0	calor latente de fusión del hielo, $J\ kg^{-1}$
k_{eff}	conductividad térmica efectiva, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
k_f	conductividad térmica del alimento completamente congelado, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
k_{Lij}	coeficiente superficial de transferencia de materia, $m\ s^{-1}$
k_u	conductividad térmica del alimento sin congelar, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
$\langle \dot{m} \rangle$	velocidad másica de solidificación del agua, $kg\ m^{-3}\ s^{-1}$
N	número de segmentos de la malla
\mathbf{n}	vector normal con dirección hacia el exterior de la fase
p	presión, Pa
Q	variable definida en la Ec. (62), W

q	vector flujo de calor, $W m^{-2}$
r_i	velocidad de producción de la especie i por reacción química, $kg s^{-1} m^{-3}$
S	factor de volumen de una dada geometría definido en Ec.(60), m^0
T	temperatura, K
T	tensor de tensiones, Pa
T_0	punto de congelación del agua pura, K
T_f	punto inicial de congelación, K
T_{ref}	temperatura de referencia, K
t	tiempo, s
V	volumen de promediación, m^3
v	vector de velocidad másica promedio, $m s^{-1}$
w	vector velocidad de la interfase α - β , $m s^{-1}$
w_i	fracción masica del componente i en el alimento, $g kg^{-1}$
X	relación de concentraciones masicas
x	distancia, m

Letras griegas

ε	fracción de volumen, $m^3 m^{-3}$
ϕ	velocidad de generación de energía, $W m^{-3}$
η	variable definida en la Ec. (57)
λ_i	parámetros de la Ec. (87)
λ	vector tangente unitario
ρ	densidad, $kg m^{-3}$
τ	tortuosidad
Ω	tensor de tensiones viscosas, Pa
$\langle \psi \rangle$	promedio espacial de una función ψ
$\langle \psi_\delta \rangle$	promedio en la fase de una función ψ_δ
$\langle \psi_\delta \rangle^\delta$	promedio intrínseco en la fase de una función ψ_δ
ω	parámetro (1: placa infinita, 2 : cilindro infinito, 3: esfera)

Superíndices / Subíndices

∞	seno de la solución de inmersión
α	fase hielo
β	fase líquida
σ	fase sólida
0	tiempo inicial
calc.	calculado
exp.	experimental
i	nodo i -ésimo
j,k	especies j -ésimo y k -ésima
m	nivel de tiempo m -ésimo
SI	solución de inmersión

6.8. Bibliografía

- Cleland, D.J., Cleland, A.C., Earle, R.L., Byrne, S.J., 1987. Prediction of freezing and thawing times for multi-dimensional shapes by numerical methods. *International Journal of Refrigeration* 10(1), 32-39.
- Geankoplis, C.J., 1993. *Transport processes and unit operation* (3rd ed.). PTR Prentice Hall, Engelwood Cliffs, NJ.
- Lucas, T., Chourot, J.M., Bohuon, P., Flick, D., 2001. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modeling of coupled heat and mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 2093-2106.
- Lucas, T., Francois, J., Bohuon, P., Raoult-Wack, A.L., 1999a. Factors influencing mass transfer during immersion cold storage of apples in NaCl/sucrose solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 32, 327-332.
- Lucas, T., Flick, D., Raoult-Wack, A.L., 1999b. Mass and thermal behavior of food surface during immersion freezing. *Journal of Food Engineering* 41, 23-32.
- Lucas, T., Raoult-Wack, A.L., 1996. Immersion chilling and freezing: Phase change and mass transfer in model food. *Journal of Food Science* 61(1), 127-132.
- Mannapperuma, J.D., Singh, R.P., 1988. Prediction of freezing and thawing times of foods using a numerical method based on enthalpy formulation. *Journal of Food Science* 53(2), 626-630.

- Mannapperuma, J.D., Singh, R.P., 1989. A computer-aided method for the prediction of properties and freezing/thawing times of foods. *Journal of Food Engineering* 9, 275-304.
- Özişik, M.N., 1994. Finite difference methods in heat transfer. CRC Press, Boca Raton.
- Peralta, J.M., 2009. Congelación de alimentos por hidrofluidización. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- Ribero, G.G., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E., 2007. Initial freezing point of Mozzarella cheese. *Journal of Food Engineering* 81, 157-161.
- Schwartzberg, H.G., 1976. Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. *Journal of Food Science* 41(1), 152-156.
- Singh, R.P., 1995. Thermal properties of frozen foods. En: *Engineering Properties of Foods*. Rao, M.A., Rizvi, S.S.H. (Eds.). Marcel Dekker. New York, NY.
- Sweat, V.E., 1995. Thermal properties of foods. En: *Engineering Properties of Foods*. Rao, M.A., Rizvi, S.S.H. (Eds.). Marcel Dekker. New York, NY.
- Whitaker, S., 1977. Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media: A theory of drying. *Advances in Heat Transfer* 13, 119-203.
- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005a. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development. *Journal of Food Engineering* 66, 329-338.
- Zorrilla, S.E., Rubiolo, A.C., 2005b. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: Model solution. *Journal of Food Engineering* 66, 339-351.

Capítulo 7

Conclusiones

Capítulo 7

Conclusiones

En esta Tesis se estudió el modelado de la transferencia de materia y energía en una matriz alimenticia cuando se considera el transporte de multicomponentes en los procesos de enfriamiento y/o congelación por inmersión (ICF), completándose la formulación matemática con la predicción de propiedades críticas (temperatura de congelación, coeficientes de difusión y coeficientes superficiales de transferencia de materia) mediante desarrollos termodinámicamente consistentes.

Para predecir la temperatura de congelación se usó el modelo de UNIQUAC extendido, resultando adecuado en los sistemas multicomponentes relacionados al enfriamiento y/o congelación por inmersión. Los datos experimentales para los sistemas NaCl-KCl-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O y NaCl-EtOH-H₂O fueron comparados con los valores predichos por el modelo. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, observándose una desviación máxima absoluta entre los valores teóricos y experimentales menor a 1.71 °C. El modelo resultó una herramienta útil para ser usado en la exploración de diferentes escenarios donde actualmente hay carencia de datos experimentales y teóricos.

Las ecuaciones obtenidas con la formulación generalizada de Maxwell-Stefan fueron adecuadas para la predicción de coeficientes de difusión de sistemas que pueden ser utilizados en los procesos ICF. Además, el modelo de UNIQUAC extendido permitió predecir los factores de corrección necesarios para la predicción de los coeficientes de difusión fickianos. Los datos experimentales para los sistemas NaCl-H₂O, KCl-H₂O y NaCl-KCl-H₂O fueron comparados con los valores predichos por el modelo. Se observó una predicción satisfactoria en los sistemas estudiados, obteniéndose errores menores al 13.5% para el caso de los coeficientes principales de difusión. Aunque los desarrollos son complejos, el modelo resulta útil para la predicción de coeficientes de difusión en sistemas de electrolitos y no electrolitos con cualquier nivel de concentración, lo cual es de gran importancia ya que estos datos son escasos en la bibliografía, particularmente en las condiciones de operación de los procesos ICF.

Para el cálculo de los coeficientes superficiales de transferencia de materia resultó adecuado el uso del modelo de la película basado en el desarrollo de los coeficientes de difusión antes mencionado. Se estudió el sistema NaCl-KCl-H₂O. Los coeficientes de transferencia de materia principales estuvieron en el orden de 10^{-5} m s^{-1} para las diferentes condiciones de operación estudiadas. Cabe aclarar que en la bibliografía no existen datos disponibles relacionados con sistemas multicomponentes afines a la industria alimenticia en general. Por lo tanto, este estudio contribuye con una propuesta teórica basada en modelos satisfactorios para otras áreas tales como la industria química, siendo recomendable la contrastación de los valores teóricos con otras predicciones y/o valores experimentales.

Se estudió el efecto de la composición y temperatura de la solución de inmersión y del tiempo de inmersión sobre la transferencia de energía y materia en papas cuando se usan soluciones de NaCl-KCl-H₂O como líquido refrigerante. La temperatura de la solución de inmersión afectó el tiempo necesario para alcanzar una temperatura central de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ y la ganancia de NaCl, mientras que la concentración de la solución de inmersión sólo afectó la ganancia de NaCl y KCl. El tiempo de inmersión afectó tanto la ganancia de NaCl como de KCl. Además, las determinaciones experimentales permitieron establecer los órdenes de magnitud de las desviaciones estándar de las mediciones, datos muy importantes al momento de comparar valores teóricos y experimentales.

En la última parte de esta Tesis se propuso un modelo matemático que considera un sistema multifásico y multicomponente en el que se utilizan las ecuaciones de transferencia de energía y materia, el cual es completamente definido con el uso de las propiedades físicas y de transporte antes mencionadas. Las ecuaciones resultantes fueron resueltas numéricamente a través de un método de diferencias finitas basado en una aproximación de volúmenes de control. Se obtuvieron buenos resultados de predicción de los valores medios de concentración de solutos y de temperatura central en el alimento. El modelo así formulado fue validado con datos experimentales obtenidos para el sistema NaCl-KCl-H₂O / esferas de papa.

En conclusión, en la presente Tesis se formuló y validó un modelo de transferencia de materia y energía considerando la fenomenología que ocurre en el procesamiento de un alimento mediante ICF. Esta formulación podría facilitar el control, optimización y

diseño de los equipos para procesar alimentos mediante el proceso ICF, además de facilitar el estudio de la formulación de alimentos. Sin embargo, se necesitan más evidencias experimentales, en diferentes sistemas refrigerantes y alimenticios, para lograr el grado de confianza de un modelo matemático general para el estudio del procesamiento de alimentos en las condiciones del proceso ICF con soluciones multicomponentes.

Apéndices

Apéndice I

Predicción de la temperatura de congelación para sistemas ternarios

I.1. Introducción

Se presenta el código del programa usado para obtener la temperatura de congelación de soluciones ternarias (Capítulo 2), el cual ha sido escrito en lenguaje de MATLAB 6.5 (The Mathworks, Natick, USA). A modo de ejemplo se lista el código con los datos para el sistema EtOH-NaCl-H₂O.

I.2. Código

```
clear all

%-----
%--- definición de parámetros y constantes -----
R=8314.47;           %J/kmol.K
lamda1=-9700667.93; %J/kmol
lamda2= 78167.031;  %J/kmol.K
lamda3= -75.49542;  %J/kmol.K^2
To = 273.15;        %K
M3=18.0152;         %Kg/Kmol de agua

%-----
z=10.;
b=47.4342;%kg^1/2/kmol^1/2

%-----
r1=1.4034 ; q1=1.199 ; % (1)Na+
r2=10.386 ; q2=10.197 ; % (2)Cl-
r3=.92 ; q3=1.4 ; % (3)H2O
r4=5.88 ; q4=5.88 ; % (4)EtOH

%-----
u110=0. ; u120=1443.23 ; u130=733.286; u140=2795.0;
u210=u120 ; u220=2214.81 ; u230=1523.39; u240=1650.0;
u310=u130 ; u320=u230 ; u330=0. ; u340=496.8 ;
u410=u140 ; u420=u240 ; u430=u340 ; u440=624.0 ;

%-----
ut11=0. ; ut12=15.635 ; ut13=0.4872 ; ut14=0. ;
ut21=ut12 ; ut22=14.436 ; ut23=14.631 ; ut24=14.32;
ut31=ut13 ; ut32=ut23 ; ut33=0. ; ut34=0.282;
ut41=ut14 ; ut42=ut24 ; ut43=ut34 ; ut44=0. ;

%-----
```

```

% ----- rango de concentraciones -----
x1=[0.002231772
0.002673354
0.003113364
0.003551811
0.004424051];      % 1 :Na

x2=[0.002231772
0.002673354
0.003113364
0.003551811
0.004424051];      % 2 :Cl-

x3=[0.991072911
0.989306585
0.987546544
0.985792755
0.982303797];      % 3 :H2O,
x4 =1.-x1-x2-x3;    % 4 :EtOH

%-----
z1=+1.          ; l1=((z/2.)*(r1-q1))-(r1-1.);
z2=-1.          ; l2=((z/2.)*(r2-q2))-(r2-1.);
z3=0.           ; l3=((z/2.)*(r3-q3))-(r3-1.);
z4=0.           ; l4=((z/2.)*(r4-q4))-(r4-1.);

%-----
xx0 = 265.; % valor de temperatura de arranque
for k=5:5
sumaXiqi =x1(k)*q1+x2(k)*q2+x3(k)*q3+x4(k)*q4;
sumaXjrj =x1(k)*r1+x2(k)*r2+x3(k)*r3+x4(k)*r4;
sumaXizi2=x1(k)*(z1^2)+x2(k)*(z2^2)+x3(k)*(z3^2)+x4(k)*(z4^2);
sumaXili =x1(k)*l1+x2(k)*l2+x3(k)*l3+x4(k)*l4;

%-----
fi3=x3(k)*r3/sumaXjrj;

%-----
tita1=x1(k)*q1/sumaXiqi; tita2=x2(k)*q2/sumaXiqi;
tita3=x3(k)*q3/sumaXiqi; tita4=x4(k)*q4/sumaXiqi;

%-----
I=.5*sumaXizi2/(x3(k)*M3);

%-----
syms x
u11=u110+ut11*(x-298.15); u12=u120+ut12*(x-298.15);u13=u130+ut13*(x-
298.15);
u14=u140+ut14*(x-298.15);
u21=u210+ut21*(x-298.15); u22=u220+ut22*(x-298.15);u23=u230+ut23*(x-
298.15);
u24=u240+ut24*(x-298.15);
u31=u310+ut31*(x-298.15); u32=u320+ut32*(x-298.15);u33=u330+ut33*(x-
298.15);
u34=u340+ut34*(x-298.15);
u41=u410+ut41*(x-298.15); u42=u420+ut42*(x-298.15);u43=u430+ut43*(x-
298.15);
u44=u440+ut44*(x-298.15);

```

```

%-----
tau11=exp(-(u11-u11)/x); tau12=exp(-(u12-u22)/x);tau13=exp(-(u13-
u33)/x);
tau14=exp(-(u14-u44)/x);
tau21=exp(-(u21-u11)/x); tau22=exp(-(u22-u22)/x);tau23=exp(-(u23-
u33)/x);
tau24=exp(-(u24-u44)/x);
tau31=exp(-(u31-u11)/x); tau32=exp(-(u32-u22)/x);tau33=exp(-(u33-
u33)/x);
tau34=exp(-(u34-u44)/x);
tau41=exp(-(u41-u11)/x); tau42=exp(-(u42-u22)/x);tau43=exp(-(u43-
u33)/x);
tau44=exp(-(u44-u44)/x);

%-----
A=35.765+(4.222*10^(-2))*(x-273.15)+(3.681*10^(-4))*((x-273.15)^2);

%-----
%----- operación: sumatt=suma(en i) -----
{(tita(i)*tau(w,i))/[suma(tita(j)*tau(j,i))]}
sumatjtj1=tital*tau11+tita2*tau21+tita3*tau31+tita4*tau41;
sumatjtj2=tital*tau12+tita2*tau22+tita3*tau32+tita4*tau42;
sumatjtj3=tital*tau13+tita2*tau23+tita3*tau33+tita4*tau43;
sumatjtj4=tital*tau14+tita2*tau24+tita3*tau34+tita4*tau44;
sumatt=(tital*tau31/sumatjtj1)+(tita2*tau32/sumatjtj2)...
+(tita3*tau33/sumatjtj3)+(tita4*tau34/sumatjtj4);

%-----
Lnaw=(-lamda1*((1./x)-(1./To))+lamda2*log(x/To)+lamda3*(x-To))/R;

%-----
f= -Lnaw + log(fi3/x3(k))+.5*z*q3*log(tita3/fi3)+l3-
(fi3/x3(k))*sumaXili...
+q3*(1.-log(sumatjtj3)-sumatt)+log(x3(k))...
+(2.*A*M3/(b^3))*((1.+b*(I^.5))-(1./(1.+b*(I^.5)))-
2.*log(1.+b*(I^.5)));

% ---- límite inferior de temperatura -----
lxrange = 50.;

% ---- límite superior de temperatura -----
uxrange = 300.;

% ----- Solución -----
g=diff(f);

% ----- Salida gráfica -----
% seguidamente se calcula el valor inferior y superior para el gráfico
maxi = subs(f,x,lxrange);
mini = subs(f,x,uxrange);%mini = subs(f,x,lxrange);
for i=lxrange:(uxrange-lxrange)/10.:uxrange
    if subs(f,x,i) > maxi
        maxi = subs(f,x,i);
    end
    if subs(f,x,i) < mini
        mini = subs(f,x,i);
    end
end

```

```

end
tot=maxi-mini;
mini=mini-0.1*tot;
maxi=maxi+0.1*tot;

% estos cálculos son para fijar el tamaño de ventana a usar en la
%figura-----
set(0,'Units','pixels')
scnsize = get(0,'ScreenSize');
wid = round(scnsize(3));
hei = round(0.95*scnsize(4));
wind = [1, 1, wid, hei];

%-----
% iteraciones -----
itermax=7;
itera=1;

while (itermax >= itera)
    xx1=xx0-subst(f,x,xx0)/subst(g,x,xx0);
    ea=abs((xx1-xx0)/xx1)*100.;
    m=-subst(f,x,xx0)/(xx1-xx0);
    b=subst(f,x,xx0)*(1+xx0/(xx1-xx0));
    lefty=(maxi-b)/m;
    righty=(mini-b)/m;

    itera=itera + 1;
    xx0=xx1;
end

%---- Muestra una figura con la forma de la función -----
figure('Position',wind)
clf
subplot(2,1,2),ezplot(f,[l xrange u xrange])
hold on
plot([xx0,xx1],[maxi,mini],'g','linewidth',2)
plot([xx1,xx1],[maxi,mini],'g','linewidth',2)
plot([lefty,righty],[maxi,mini],'r','linewidth',2)
plot([l xrange, u xrange],[0,0],'k','linewidth',1)
title('evaluación de la función sobre el intervalo (la presente raíz y
la siguiente raíz) y la tangente de la curva en la presente raíz')

% Se añade el texto y cálculos a la parte superior de la ventana
figura -----
subplot(2,1,1), text(0,1,['Iteration i=',num2str(itermax)])
text(0.1,.6,['(x1 ,x2 ,x3)=' ,num2str(x1(k)),num2str(x2(k)),
num2str(x3(k))])
text(0.1,.8,['xx1 = xx0 - (f(xx0)/g(xx0)) = ',num2str(xx1)])
text(0,.4,['error absoluto '])
text(0.1,.2,['ea = abs((xx1 - xx0) / xx1)*100 = ',num2str(ea),'%'])
axis off
hold off

Tf(k)=xx1;
xx0=xx1;
end
T=Tf
error=ea

```

Apéndice II

Predicción de coeficientes de difusión para sistemas ternarios

II.1. Introducción

Se presenta el código del programa usado para obtener los coeficientes de difusión para el sistema NaCl-KCl-H₂O (Capítulo 3), el cual ha sido escrito en lenguaje de MATLAB 6.5 (The Mathworks, Natick, USA).

II.2. Código

```
clear all, clc
format long eng

%--- definición de parámetros y constantes -----
%R=8314.47; %J/kmol.K
To = 273.15; %K
M1=22.99;
M3=35.453;
M4=18.0152; %Kg/Kmol de agua
Ms1=58.443; %Kg/Kmol
Ms2=74.557;

%-----
z=10.
b=47.4342; %(kg^1/2)/(kmol^1/2)

%-----
% (1) Na+; (2) K+; (3) Cl-; (4) agua
% ut12=15.635 ut13=0.48719
r1=1.4034; q1=1.199 ;u110=0. ;u120=-46.194;u130=1443.229
;u140=733.2863;
r2=2.2304; q2=2.4306 ;u210=u120 ;u220=0 ;u230=1465.18
;u240=535.023 ;
r3=10.386; q3=10.197 ;u310=u130 ;u320=u230 ;u330=2214.814
;u340=1523.393;
r4=.92 ; q4=1.4 ;u410=u140 ;u420=u240 ;u430=u340
;u440=0;

%-----
ut11=0. ; ut12=.119 ; ut13=15.635 ;ut14=.48719 ;% 1 :Na
ut21=ut12 ; ut22=0. ;ut23=15.329 ; ut24=.9936 ;% 2 :K
ut31=ut13 ; ut32=ut23 ; ut33=14.436 ; ut34=14.631 ;% 3 :Cl-
ut41=ut14 ; ut42=ut24 ; ut43=ut34 ; ut44=0 ;% 4 :H2O,

%----- rango de concentraciones -----
ct1=[.25,.25,.5,.5,1.5];
```



```

ct2=[.25,.5,.25,.5,1.5];
ctw=[54.706,54.300,54.443,54.033,51.14];

% ----- coeficientes fickianos experimentales -----
DD=[1.38  -.011  .15  1.836
     1.351  .018  .221  1.866
     1.429  .015  .104  1.838
     1.403  .026  .173  1.859
     1.458  .201  .394  1.899]*10^-5

%-----
z1=+1.      ;
z2=+1.      ;
z3=-1.      ;
z4=0.        ;

%-----
for k=1:5
xs1(k)=ct1(k)/(ct1(k)+ct2(k)+ctw(k));
xs2(k)=ct2(k)/(ct1(k)+ct2(k)+ctw(k));
xw(k)=1.-xs1(k)-xs2(k);
x1(k)=xs1(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x2(k)=xs2(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x4(k)=xw(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x3(k)=1.-x1(k)-x2(k)-x4(k);
sumaXiqi=(x1(k)*q1+x2(k)*q2+x3(k)*q3+x4(k)*q4);
sumaXjrj=(x1(k)*r1+x2(k)*r2+x3(k)*r3+x4(k)*r4);
sumaXizi2=(x1(k)*(z1^2)+x2(k)*(z2^2)+x3(k)*(z3^2));

%-----
fi1=x1(k)*r1/sumaXjrj;
fi2=x2(k)*r2/sumaXjrj;
fi3=x3(k)*r3/sumaXjrj;
fi4=x4(k)*r4/sumaXjrj;

%-----
tita1=x1(k)*q1/sumaXiqi; tita2=x2(k)*q2/sumaXiqi;
tita3=x3(k)*q3/sumaXiqi; tita4=x4(k)*q4/sumaXiqi;

%-----
I=.5*sumaXizi2/(x4(k)*M4);
d_I1=z1*z1/(x4(k)*M4);
d_I2=z2*z2/(x4(k)*M4);

% ----- derivadas -----
% d_fim_i=d_fi_ij*nt/fi_i ; i=1,2,3 , j=1,2(este D')
d_fi11=((r1*sumaXjrj-x1(k)*r1*(r1+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi31=((r3*sumaXjrj-x3(k)*r3*(r1+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi22=((r2*sumaXjrj-x2(k)*r2*(r2+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi32=((r3*sumaXjrj-x3(k)*r3*(r2+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi12=(-x1(k)*r1*(r2+r3))/(sumaXjrj^2);
d_fi21=(-x2(k)*r2*(r1+r3))/(sumaXjrj^2);

d_tita11=((q1*sumaXiqi-x1(k)*q1*(q1+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita31=((q3*sumaXiqi-x3(k)*q3*(q1+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita22=((q2*sumaXiqi-x2(k)*q2*(q2+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita32=((q3*sumaXiqi-x3(k)*q3*(q2+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita12=(-x1(k)*q1*(q2+q3)/(sumaXiqi^2));

```

```

d_tita21=(-x2(k)*q2*(q1+q3)/(sumaXiqi^2));
d_tita41=(-x4(k)*q4*(q1+q3)/(sumaXiqi^2));
d_tita42=(-x4(k)*q4*(q2+q3)/(sumaXiqi^2));

%----- temperatura de trabajo -----
x=25.+To;

%----- parámetros de energía del modelo de UNIQUAC -----
u11=u110+ut11*(x-298.15);u12=u120+ut12*(x-298.15);u13=u130+ut13*(x-
298.15);
u14=u140+ut14*(x-298.15);
u21=u210+ut21*(x-298.15);u22=u220+ut22*(x-298.15);u23=u230+ut23*(x-
298.15);
u24=u240+ut24*(x-298.15);
u31=u310+ut31*(x-298.15);u32=u320+ut32*(x-298.15);u33=u330+ut33*(x-
298.15);
u34=u340+ut34*(x-298.15);
u41=u410+ut41*(x-298.15);u42=u420+ut42*(x-298.15);u43=u430+ut43*(x-
298.15);
u44=u440+ut44*(x-298.15);

%-----
tau11=exp(-(u11-u11)/x); tau12=exp(-(u12-u22)/x);tau13=exp(-(u13-
u33)/x);
tau14=exp(-(u14-u44)/x);
tau21=exp(-(u21-u11)/x); tau22=exp(-(u22-u22)/x);tau23=exp(-(u23-
u33)/x);
tau24=exp(-(u24-u44)/x);
tau31=exp(-(u31-u11)/x); tau32=exp(-(u32-u22)/x);tau33=exp(-(u33-
u33)/x);
tau34=exp(-(u34-u44)/x);
tau41=exp(-(u41-u11)/x); tau42=exp(-(u42-u22)/x);tau43=exp(-(u43-
u33)/x);
tau44=exp(-(u44-u44)/x);

%-----
ADH=(1000^.5)*(1.131+(1.335e-3)*(x-273.15)+1.164*(10^-5)*((x-
273.15)^2));
%ADH=35.765+(4.222*10^(-2))*(x-273.15)+(3.681*10^(-4))*((x-273.15)^2);

%----- operación suma: sumatt=suma(en i) -----
{(tita(i)*tau(w,i))/[suma(tita(j)*tau(j,i))]}
sumatjtj1=tital*tau11+tita2*tau21+tita3*tau31+tita4*tau41;
sumatjtj2=tital*tau12+tita2*tau22+tita3*tau32+tita4*tau42;
sumatjtj3=tital*tau13+tita2*tau23+tita3*tau33+tita4*tau43;
sumatjtj4=tital*tau14+tita2*tau24+tita3*tau34+tita4*tau44;

%--- derivada de sumatjtj1 respecto de j= d_sumatj'j'tj1:--
d_sumatjltj1=(d_tita11*tau11+d_tita21*tau21+d_tita31*tau31+d_tita41*ta
u41);
d_sumatjltj2=(d_tita11*tau12+d_tita21*tau22+d_tita31*tau32+d_tita41*ta
u42);
d_sumatjltj3=(d_tita11*tau13+d_tita21*tau23+d_tita31*tau33+d_tita41*ta
u43);
d_sumatjltj4=(d_tita11*tau14+d_tita21*tau24+d_tita31*tau34+d_tita41*ta
u44);

```

```

d_sumatj2tj1=(d_tital2*tau11+d_tita22*tau21+d_tita32*tau31+d_tita42*ta
u41);
d_sumatj2tj2=(d_tital2*tau12+d_tita22*tau22+d_tita32*tau32+d_tita42*ta
u42);
d_sumatj2tj3=(d_tital2*tau13+d_tita22*tau23+d_tita32*tau33+d_tita42*ta
u43);
d_sumatj2tj4=(d_tital2*tau14+d_tita22*tau24+d_tita32*tau34+d_tita42*ta
u44);

%----- partes de la derivada de gama C -----
%-----contracción de términos: fim_ij=d_fi(ij).nt/fi(i); i=1,2,3,
j=1,2(este D') -----
fim_11=d_fi11/fi1; fim_21=d_fi21/fi2; fim_31=d_fi31/fi3;
fim_12=d_fi12/fi1; fim_22=d_fi22/fi2; fim_32=d_fi32/fi3;

titam_11=d_tita11/tita1; titam_21=d_tita21/tita2;
titam_31=d_tita31/tita3;
titam_12=d_tita12/tita1; titam_22=d_tita22/tita2;
titam_32=d_tita32/tita3;

%----- derivadac de gama C -----
%i=1,2,3    j=1,2
d_gama_C11=(1.-(fi1/x1(k)))*((fim_11+2.)*x1(k)-1.)/x1(k)...
-.5*z*q1*(fim_11-titam_11)*(1.-(fi1/tita1));
d_gama_C21=(1.-(fi2/x2(k)))*(fim_21+2.)...
-.5*z*q2*(fim_21-titam_21)*(1.-(fi2/tita2));
d_gama_C31=(1.-(fi3/x3(k)))*((fim_31+2.)*x3(k)-1.)/x3(k)...
-.5*z*q3*(fim_31-titam_31)*(1.-(fi3/tita3));

d_gama_C12=(1.-(fi1/x1(k)))*(fim_12+2.)...
-.5*z*q1*(fim_12-titam_12)*(1.-(fi1/tita1));
d_gama_C22=(1.-(fi2/x2(k)))*((fim_22+2.)*x2(k)-1.)/x2(k)...
-.5*z*q2*(fim_22-titam_22)*(1.-(fi2/tita2));
d_gama_C32=(1.-(fi3/x3(k)))*((fim_32+2.)*x3(k)-1.)/x3(k)...
-.5*z*q3*(fim_32-titam_32)*(1.-(fi3/tita3));

%----- derivadac de gama R -----
A_11=(d_sumatj1tj1)/sumatjtj1;
B_11=(d_tita11*tau11*sumatjtj1-
tita1*tau11*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_11=(d_tita21*tau12*sumatjtj2-
tita2*tau12*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_11=(d_tita31*tau13*sumatjtj3-
tita3*tau13*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_11=(d_tita41*tau14*sumatjtj4-
tita4*tau14*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_21=(d_sumatj1tj2)/sumatjtj2;
B_21=(d_tita11*tau21*sumatjtj1-
tita1*tau21*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_21=(d_tita21*tau22*sumatjtj2-
tita2*tau22*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_21=(d_tita31*tau23*sumatjtj3-
tita3*tau23*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_21=(d_tita41*tau24*sumatjtj4-
tita4*tau24*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_31=(d_sumatj1tj3)/sumatjtj3;

```

```

B_31=(d_tita11*tau31*sumatjtj1-
tita1*tau31*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_31=(d_tita21*tau32*sumatjtj2-
tita2*tau32*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_31=(d_tita31*tau33*sumatjtj3-
tita3*tau33*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_31=(d_tita41*tau34*sumatjtj4-
tita4*tau34*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_12=(d_sumatj2tj1)/sumatjtj1;
B_12=(d_tita12*tau11*sumatjtj1-
tita1*tau11*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_12=(d_tita22*tau12*sumatjtj2-
tita2*tau12*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);
D_12=(d_tita32*tau13*sumatjtj3-
tita3*tau13*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_12=(d_tita42*tau14*sumatjtj4-
tita4*tau14*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

A_22=(d_sumatj2tj2)/sumatjtj2;
B_22=(d_tita12*tau21*sumatjtj1-
tita1*tau21*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_22=(d_tita22*tau22*sumatjtj2-
tita2*tau22*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);
D_22=(d_tita32*tau23*sumatjtj3-
tita3*tau23*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_22=(d_tita42*tau24*sumatjtj4-
tita4*tau24*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

A_32=(d_sumatj2tj3)/sumatjtj3;
B_32=(d_tita12*tau31*sumatjtj1-
tita1*tau31*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_32=(d_tita22*tau32*sumatjtj2-
tita2*tau32*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);
D_32=(d_tita32*tau33*sumatjtj3-
tita3*tau33*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_32=(d_tita42*tau34*sumatjtj4-
tita4*tau34*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

gama_r11=-q1*(A_11+B_11+C_11+D_11+E_11);
gama_r21=-q2*(A_21+B_21+C_21+D_21+E_21);
gama_r31=-q3*(A_31+B_31+C_31+D_31+E_31);

gama_r12=-q1*(A_12+B_12+C_12+D_12+E_12);
gama_r22=-q2*(A_22+B_22+C_22+D_22+E_22);
gama_r32=-q3*(A_32+B_32+C_32+D_32+E_32);

% derivada de gama_DH (igual para las tres especies iónicas)
gama_dha=1./(1.+b*(I^.5))^2;
gama_dh=-ADH*(.5*d_I1/(I^.5))*(gama_dha);

% ----- formulación de las derivadas de los gamma -----
d_Ln_gama11=d_gama_C11+gama_r11+gama_dh;
d_Ln_gama21=d_gama_C21+gama_r21+gama_dh;
d_Ln_gama31=d_gama_C31+gama_r31+gama_dh;
d_Ln_gama12=d_gama_C12+gama_r12+gama_dh;
d_Ln_gama22=d_gama_C22+gama_r22+gama_dh;
d_Ln_gama32=d_gama_C32+gama_r32+gama_dh;

```

```

d_Ln_Gs1_s1=.5*(d_Ln_gama11+d_Ln_gama31)/((1.-xs1(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs1_s2=.5*(d_Ln_gama12+d_Ln_gama32)/((1.-xs2(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs2_s1=.5*(d_Ln_gama21+d_Ln_gama31)/((1.-xs1(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs2_s2=.5*(d_Ln_gama22+d_Ln_gama32)/((1.-xs2(k))*(2.-xw(k)));

%----- Viscosidad -----
Xst=(xs1(k)+xs2(k));
X1=xs1(k)/(xs1(k)+xs2(k));X2=xs2(k)/(xs1(k)+xs2(k));
muNaCl(k)=(283.46*(Xst^3)+18.024*(Xst^2)+4.3882*(Xst)+0.8903)/.8903;
muKCl(k)=(50830*(Xst^5)-10859*(Xst^4)+845.7*(Xst^3)-10.229*(Xst^2)...
-0.1623*(Xst)+0.8903)/.8903;
mumix(k)=X1*muNaCl(k)+X2*muKCl(k);

%-----
Cs=[ct1(k),ct2(k)]
Dexp=[DD(k,1) DD(k,2);DD(k,3) DD(k,4)];

%-- factor de corrección termodinámico, como electrolito --
denom=(1+xs1(k)+xs2(k))^2;
D_x1x3_xs1=((1+xs2(k))/x1(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x1x3_xs2=((-xs1(k))/x1(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x2x3_xs1=((-xs2(k))/x2(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x2x3_xs2=((1+xs1(k))/x2(k)+(1./x3(k)))/denom;
mu(1,1)=D_x1x3_xs1+(2.*d_Ln_Gs1_s1);
mu(1,2)=D_x1x3_xs2+(2.*d_Ln_Gs1_s2);
mu(2,1)=D_x2x3_xs1+(2.*d_Ln_Gs2_s1);
mu(2,2)=D_x2x3_xs2+(2.*d_Ln_Gs2_s2);

%-----coeficiente de difusión de MS-----
DSM1=[1.28E-05 -1.50E-06 9.00E-07
-1.50E-06 1.93E-05 1.10E-06
9.00E-07 1.10E-06 2.08E-05];

%---considerando la propuesta de Einstein-Stokes ----
DSM=(DSM1)*((mumix(1))/(mumix(k)))^1);

f=[x4(k)/DSM(1,1) x2(k)/DSM(1,2) x3(k)/DSM(1,3)
x1(k)/DSM(2,1) x4(k)/DSM(2,2) x3(k)/DSM(2,3)
x1(k)/DSM(3,1) x2(k)/DSM(3,2) x4(k)/DSM(3,3)];

R=[(f(1,1)+f(1,2)+f(1,3))/x1(k) -f(1,2)/x2(k) -f(1,3)/x3(k)
-f(2,1)/x1(k) (f(2,2)+f(2,1)+f(2,3))/x2(k) -f(2,3)/x3(k)
-f(3,1)/x1(k) -f(3,2)/x2(k)
(f(3,3)+f(3,1)+f(3,2))/x3(k)];

L=inv(R);
zLz=[z1 z2 z3]*L*([z1 z2 z3]');

LL(1,1)=(z2*z2*(L(1,1)*L(2,2)-L(1,2)*L(2,1))...
+2.*z2*z3*(L(1,1)*L(2,3)-L(1,3)*L(2,1))...
+z3*z3*(L(1,1)*L(3,3)-L(1,3)*L(3,1)))/zLz;
LL(1,2)=(z2*z1*(L(1,2)*L(2,1)-L(1,1)*L(2,2))...
+z2*z3*(L(1,2)*L(2,3)-L(1,3)*L(2,2))...
+z3*z1*(L(1,2)*L(3,1)-L(1,1)*L(3,2))...
+z3*z3*(L(1,2)*L(3,3)-L(1,3)*L(3,2)))/zLz;
LL(2,1)=LL(1,2);

```

```

LL(2,2)=(z1*z1*(L(1,1)*L(2,2)-L(1,2)*L(2,1))...
        +2.*z1*z3*(L(2,2)*L(1,3)-L(2,3)*L(1,2))...
        +z3*z3*(L(2,2)*L(3,3)-L(2,3)*L(3,2)))/zLz;
%-----
Dfick=LL*mu
%-----
error=[100.*(DD(k,1)-Dfick(1,1))/DD(k,1) 100.*(DD(k,2)-
Dfick(1,2))/DD(k,2)
        100.*(DD(k,3)-Dfick(2,1))/DD(k,3) 100.*(DD(k,4)-
Dfick(2,2))/DD(k,4)]

end

```

Apéndice III

Predicción de coeficientes superficiales de transferencia de materia para sistemas ternarios

III.1. Introducción

Se presenta el código del programa usado para obtener los coeficientes superficiales de transferencia de materia para el sistema NaCl-KCl-H₂O (Capítulo 4), el cual ha sido escrito en lenguaje de MATLAB 6.5 (The Mathworks, Natick, USA).

III.2. Código

```
clear all, clc
format long eng
%-----
%definición de parámetros y constantes
To = 273.15; %K
M1=22.99 ; %Kg/Kmol
M3=35.453 ; %Kg/Kmol
M4=18.0152; %Kg/Kmol de agua
Ms1=58.443; %Kg/Kmol
Ms2=74.557; %Kg/Kmol

%-----
z=10. ;
b=47.4342; %(kg1/2)/(kmol1/2)

%-----
% (1) Na+; (2) K+; (3) Cl-; (4) agua
r1=1.4034; q1=1.199 ;u110=0. ;u120=-46.194;u130=1443.229
;u140=733.2863;
r2=2.2304; q2=2.4306 ;u210=u120 ;u220=0 ;u230=1465.18
;u240=535.023 ;
r3=10.386; q3=10.197 ;u310=u130 ;u320=u230 ;u330=2214.814
;u340=1523.393;
r4=.92 ; q4=1.4 ;u410=u140 ;u420=u240 ;u430=u340
;u440=0;

%-----
ut11=0. ; ut12=.119 ; ut13=15.635 ;ut14=.48719 ; % 1 :Na
ut21=ut12 ; ut22=0. ;ut23=15.329 ; ut24=.9936 ; % 2 :K
ut31=ut13 ; ut32=ut23 ; ut33=14.436 ; ut34=14.631 ; % 3 :Cl-
ut41=ut14 ; ut42=ut24 ; ut43=ut34 ; ut44=0 ; % 4 :H2O

ct1=[.25,.25,.5,.5,1.5];
ct2=[.25,.5,.25,.5,1.5];
```

```

ctw=[54.706,54.300,54.443,54.033,51.14];

DD=[1.38  -.011  .15  1.836
     1.351  .018  .221  1.866
     1.429  .015  .104  1.838
     1.403  .026  .173  1.859
     1.458  .201  .394  1.899]*10^-9;

% coeficiente superficial de transferencia de calor calculados
h=[1202.7215,1245.8740,1232.6296,1271.6843,1561.9971];

%-----
z1=+1.      ;
z2=+1.      ;
z3=-1.      ;
z4=0.       ;

%-----
% temperatura de trabajo -----
Temp=-13;% en °C

for k=1:5

%----- temperatura de trabajo -----
x=Temp+To;

%----- cálculo de concentraciones / fracción molar -----
xs1(k)=ct1(k)/(ct1(k)+ct2(k)+ctw(k));
xs2(k)=ct2(k)/(ct1(k)+ct2(k)+ctw(k));
xw(k)=1.-xs1(k)-xs2(k);
x1(k)=xs1(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x2(k)=xs2(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x4(k)=xw(k)/(2.*xs1(k)+2.*xs2(k)+xw(k));
x3(k)=1.-x1(k)-x2(k)-x4(k);

%----- fracción másica -----
ws1(k)=ct1(k)*Ms1/(ct1(k)*Ms1+ct2(k)*Ms2+ctw(k)*M4);
ws2(k)=ct2(k)*Ms2/(ct1(k)*Ms1+ct2(k)*Ms2+ctw(k)*M4);
ww(k)=1.-ws1(k)-ws2(k);

%-----
%cálculo de propiedades: viscosidad, densidad, Cp, conductividad
%térmica -----
%-----
%calculo de la densidad de la mezcla [=] kg/m^3; c[=] mol / lt
ct(k)=ct1(k)+ct2(k);
X_1=ct1(k)/ct(k);
X_2=ct2(k)/ct(k);
ro1(k)=(6E-05*(ct(k)^3) - 0.00102*(ct(k)^2) + 0.04097*ct(k) +
0.99705);
ro2(k)=(1.1E-04*(ct(k)^3) - 0.00134*(ct(k)^2) + 0.0471*ct(k) +
0.99705);
romix=1000*(X_1*ro1(k)+X_2*ro2(k));
% -----fin del cálculo de la densidad de la mezcla-----

%-----
% -----determinación de la viscosidad [=]cP-----

```



```

wst=(ws1(k)+ws2(k));
X1=ws1(k)/wst;
X2=ws2(k)/wst;

% ----- mu a T=25°C -----
muNaCl_25(k)=(28.242*(wst^3)-0.321*(wst^2)+1.4909*(wst)+0.8903);
muKCl_25(k)=(118.96*(wst^5)-80.197*(wst^4)+22.765*(wst^3)-
1.4401*(wst^2)...
-0.0214*(wst)+0.8903);

%----- E° de activación =f(w,T) -----
E1=1505.4*(wst^2)-461.04*wst+(0.0837*(x^2))-(57.687*x)+11795;
E2=608849*(wst^6)+274252*(wst^5)-715835*(wst^4)+192230*(wst^3)...
-4059.6*(wst^2)-3983.1*wst+0.0811*(x^2)-56.152*x+11562;

% ----- mu a cualquier T y w -----
muNaCl(k)= muNaCl_25(k)*exp(E1*((1/(Temp+To))-(1/(25+To))));
muKCl(k) = muKCl_25(k)*exp(E2*((1/(Temp+To))-(1/(25+To))));
mumix_25(k)=X1*muNaCl_25(k)+X2*muKCl_25(k);
mumix=X1*muNaCl(k)+X2*muKCl(k);
% -----fin del calculo de la viscosidad de la mezcla-----

%-----
% ----- determinación del Cp de la mezcla [=]J/kg°K -----
J_cal=4.1868*1000;
Cp_NaCl = (-3.70098*(wst^3) + 2.76331*(wst^2) - 1.31013*wst...
+ 0.99888)*J_cal;
Cp_KCl = (-1.18898*(wst^3) + 1.26443*(wst^2) - 1.33417*wst...
+ 0.99888)*J_cal;
Cpmix=X1*Cp_NaCl+X2*Cp_KCl;
% fin del calculo del Cp de la mix

%-----
% ----- determinación del k de la mix [=]J/s.m.°K -----
k_NaCl_25=-0.3175*(wst^2) - 0.1202*wst + 0.6062;
k_kCl_25=3.046*(wst^3) + 0.3861*(wst^2) - 0.4006*wst + 0.6049;

% ----- modelo de Lugo et al. para NaCl (W/m K) -----
weu=0.231;
k_0=0.544; kw_0 =0.569;
alfa= 2.94E-03; alfa_w=2.79E-03;
A_x=(1-(wst/weu))*alfa_w+(wst/weu)*alfa;
k_NaCl(k)=((1-(wst/weu))*kw_0+(wst/weu)*k_0)*(1+A_x*Temp);
k_KCl(k)=k_kCl_25*(k_NaCl(k)/k_NaCl_25);

% ----- kmix_25=X1*k_NaCl_25(k)+X2*k_kCl_25(k);-----
kmix=X1*k_NaCl(k)+X2*k_KCl(k);
% ----- fin del cálculo de las propiedades -----

%-----
sumaXiqi=(x1(k)*q1+x2(k)*q2+x3(k)*q3+x4(k)*q4);
sumaXjrj=(x1(k)*r1+x2(k)*r2+x3(k)*r3+x4(k)*r4);
sumaXizi2=(x1(k)*(z1^2)+x2(k)*(z2^2)+x3(k)*(z3^2));

%-----
fi1=x1(k)*r1/sumaXjrj;
fi2=x2(k)*r2/sumaXjrj;
fi3=x3(k)*r3/sumaXjrj;

```

```

fi4=x4(k)*r4/sumaXjrj;

%-----
tita1=x1(k)*q1/sumaXiqi; tita2=x2(k)*q2/sumaXiqi;
tita3=x3(k)*q3/sumaXiqi; tita4=x4(k)*q4/sumaXiqi;

%-----
I=.5*sumaXizi2/(x4(k)*M4);
d_I1=z1*z1/(x4(k)*M4);
d_I2=z2*z2/(x4(k)*M4);

%-----
% ----- derivadas -----
% -- d_fim_i=d_fi_ij*nt/fi_i ; i=1,2,3 , j=1,2(este D') --
d_fi11=((r1*sumaXjrj-x1(k)*r1*(r1+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi31=((r3*sumaXjrj-x3(k)*r3*(r1+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi22=((r2*sumaXjrj-x2(k)*r2*(r2+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi32=((r3*sumaXjrj-x3(k)*r3*(r2+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi12=((-x1(k)*r1*(r2+r3))/(sumaXjrj^2));
d_fi21=((-x2(k)*r2*(r1+r3))/(sumaXjrj^2));

d_tita11=((q1*sumaXiqi-x1(k)*q1*(q1+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita31=((q3*sumaXiqi-x3(k)*q3*(q1+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita22=((q2*sumaXiqi-x2(k)*q2*(q2+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita32=((q3*sumaXiqi-x3(k)*q3*(q2+q3))/(sumaXiqi^2));
d_tita12=(-x1(k)*q1*(q2+q3)/(sumaXiqi^2));
d_tita21=(-x2(k)*q2*(q1+q3)/(sumaXiqi^2));
d_tita41=(-x4(k)*q4*(q1+q3)/(sumaXiqi^2));
d_tita42=(-x4(k)*q4*(q2+q3)/(sumaXiqi^2));

%-----
u11=u110+ut11*(x-298.15);u12=u120+ut12*(x-298.15);u13=u130+ut13*(x-
298.15);
u14=u140+ut14*(x-298.15);
u21=u210+ut21*(x-298.15);u22=u220+ut22*(x-298.15);u23=u230+ut23*(x-
298.15);
u24=u240+ut24*(x-298.15);
u31=u310+ut31*(x-298.15);u32=u320+ut32*(x-298.15);u33=u330+ut33*(x-
298.15);
u34=u340+ut34*(x-298.15);
u41=u410+ut41*(x-298.15);u42=u420+ut42*(x-298.15);u43=u430+ut43*(x-
298.15);
u44=u440+ut44*(x-298.15);

%-----
tau11=exp(-(u11-u11)/x); tau12=exp(-(u12-u22)/x);tau13=exp(-(u13-
u33)/x);
tau14=exp(-(u14-u44)/x);
tau21=exp(-(u21-u11)/x); tau22=exp(-(u22-u22)/x);tau23=exp(-(u23-
u33)/x);
tau24=exp(-(u24-u44)/x);
tau31=exp(-(u31-u11)/x); tau32=exp(-(u32-u22)/x);tau33=exp(-(u33-
u33)/x);
tau34=exp(-(u34-u44)/x);
tau41=exp(-(u41-u11)/x); tau42=exp(-(u42-u22)/x);tau43=exp(-(u43-
u33)/x);
tau44=exp(-(u44-u44)/x);

```

```

%-----
ADH=(1000^.5)*(1.131+(1.335e-3)*(x-273.15)+1.164*(10^-5)*((x-
273.15)^2));

%-----
% ---- operación: sumatt=suma(en i) -----
%{(tita(i)*tau(w,i))/[suma(tita(j)*tau(j,i))]} -----
sumatjtj1=tital*taul1+tita2*tau21+tita3*tau31+tita4*tau41;
sumatjtj2=tital*taul2+tita2*tau22+tita3*tau32+tita4*tau42;
sumatjtj3=tital*taul3+tita2*tau23+tita3*tau33+tita4*tau43;
sumatjtj4=tital*taul4+tita2*tau24+tita3*tau34+tita4*tau44;

% ---- D'de sumatjtj1 respecto de j= d_sumatj'j'tj1: ----
d_sumatj1tj1=(d_tita11*taul1+d_tita21*tau21+d_tita31*tau31+d_tita41*ta
u41);
d_sumatj1tj2=(d_tita11*taul2+d_tita21*tau22+d_tita31*tau32+d_tita41*ta
u42);
d_sumatj1tj3=(d_tita11*taul3+d_tita21*tau23+d_tita31*tau33+d_tita41*ta
u43);
d_sumatj1tj4=(d_tita11*taul4+d_tita21*tau24+d_tita31*tau34+d_tita41*ta
u44);

d_sumatj2tj1=(d_tita12*taul1+d_tita22*tau21+d_tita32*tau31+d_tita42*ta
u41);
d_sumatj2tj2=(d_tita12*taul2+d_tita22*tau22+d_tita32*tau32+d_tita42*ta
u42);
d_sumatj2tj3=(d_tita12*taul3+d_tita22*tau23+d_tita32*tau33+d_tita42*ta
u43);
d_sumatj2tj4=(d_tita12*taul4+d_tita22*tau24+d_tita32*tau34+d_tita42*ta
u44);

%-----
% ----- partes de la derivada de gama C -----
% contracción de términos: fim_ij=d_fi(ij).nt/fi(i); i=1,2,3,
% j=1,2(este D') -----
fim_11=d_fi11/fi1; fim_21=d_fi21/fi2; fim_31=d_fi31/fi3;
fim_12=d_fi12/fi1; fim_22=d_fi22/fi2; fim_32=d_fi32/fi3;

titam_11=d_tita11/tital; titam_21=d_tita21/tita2;
titam_31=d_tita31/tita3;
titam_12=d_tita12/tital; titam_22=d_tita22/tita2;
titam_32=d_tita32/tita3;
% ----- derivada de gama_C -----
%i=1,2,3    j=1,2
d_gama_C11=(1.-(fi1/x1(k)))*((fim_11+2.)*x1(k)-1.)/x1(k)...
-.5*z*q1*(fim_11-titam_11)*(1.-(fi1/tital));
d_gama_C21=(1.-(fi2/x2(k)))*(fim_21+2.)...
-.5*z*q2*(fim_21-titam_21)*(1.-(fi2/tita2));
d_gama_C31=(1.-(fi3/x3(k)))*((fim_31+2.)*x3(k)-1.)/x3(k)...
-.5*z*q3*(fim_31-titam_31)*(1.-(fi3/tita3));

d_gama_C12=(1.-(fi1/x1(k)))*(fim_12+2.)...
-.5*z*q1*(fim_12-titam_12)*(1.-(fi1/tital));
d_gama_C22=(1.-(fi2/x2(k)))*((fim_22+2.)*x2(k)-1.)/x2(k)...
-.5*z*q2*(fim_22-titam_22)*(1.-(fi2/tita2));
d_gama_C32=(1.-(fi3/x3(k)))*((fim_32+2.)*x3(k)-1.)/x3(k)...
-.5*z*q3*(fim_32-titam_32)*(1.-(fi3/tita3));

```

% -----*derivada de gama_R* -----

A_11=(d_sumatj1tj1)/sumatjtj1;
B_11=(d_tita11*tau11*sumatjtj1-
tita1*tau11*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_11=(d_tita21*tau12*sumatjtj2-
tita2*tau12*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_11=(d_tita31*tau13*sumatjtj3-
tita3*tau13*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_11=(d_tita41*tau14*sumatjtj4-
tita4*tau14*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_21=(d_sumatj1tj2)/sumatjtj2;
B_21=(d_tita11*tau21*sumatjtj1-
tita1*tau21*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_21=(d_tita21*tau22*sumatjtj2-
tita2*tau22*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_21=(d_tita31*tau23*sumatjtj3-
tita3*tau23*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_21=(d_tita41*tau24*sumatjtj4-
tita4*tau24*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_31=(d_sumatj1tj3)/sumatjtj3;
B_31=(d_tita11*tau31*sumatjtj1-
tita1*tau31*d_sumatj1tj1)/(sumatjtj1^2);
C_31=(d_tita21*tau32*sumatjtj2-
tita2*tau32*d_sumatj1tj2)/(sumatjtj2^2);
D_31=(d_tita31*tau33*sumatjtj3-
tita3*tau33*d_sumatj1tj3)/(sumatjtj3^2);
E_31=(d_tita41*tau34*sumatjtj4-
tita4*tau34*d_sumatj1tj4)/(sumatjtj4^2);

A_12=(d_sumatj2tj1)/sumatjtj1;
B_12=(d_tita12*tau11*sumatjtj1-
tita1*tau11*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_12=(d_tita22*tau12*sumatjtj2-
tita2*tau12*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);
D_12=(d_tita32*tau13*sumatjtj3-
tita3*tau13*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_12=(d_tita42*tau14*sumatjtj4-
tita4*tau14*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

A_22=(d_sumatj2tj2)/sumatjtj2;
B_22=(d_tita12*tau21*sumatjtj1-
tita1*tau21*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_22=(d_tita22*tau22*sumatjtj2-
tita2*tau22*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);
D_22=(d_tita32*tau23*sumatjtj3-
tita3*tau23*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_22=(d_tita42*tau24*sumatjtj4-
tita4*tau24*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

A_32=(d_sumatj2tj3)/sumatjtj3;
B_32=(d_tita12*tau31*sumatjtj1-
tita1*tau31*d_sumatj2tj1)/(sumatjtj1^2);
C_32=(d_tita22*tau32*sumatjtj2-
tita2*tau32*d_sumatj2tj2)/(sumatjtj2^2);

```

D_32=(d_tita32*tau33*sumatjtj3-
tita3*tau33*d_sumatj2tj3)/(sumatjtj3^2);
E_32=(d_tita42*tau34*sumatjtj4-
tita4*tau34*d_sumatj2tj4)/(sumatjtj4^2);

gama_r11=-q1*(A_11+B_11+C_11+D_11+E_11);
gama_r21=-q2*(A_21+B_21+C_21+D_21+E_21);
gama_r31=-q3*(A_31+B_31+C_31+D_31+E_31);

gama_r12=-q1*(A_12+B_12+C_12+D_12+E_12);
gama_r22=-q2*(A_22+B_22+C_22+D_22+E_22);
gama_r32=-q3*(A_32+B_32+C_32+D_32+E_32);

%derivada de gama_DH (igual para las tres especies iónicas)
gama_dha=1./(1.+b*(I^.5))^2;
gama_dh=-ADH*(.5*d_I1/(I^.5))*(gama_dha);

% ---formulación de las derivadas de los gamma -----
d_Ln_gama11=d_gama_C11+gama_r11+gama_dh;
d_Ln_gama21=d_gama_C21+gama_r21+gama_dh;
d_Ln_gama31=d_gama_C31+gama_r31+gama_dh;
d_Ln_gama12=d_gama_C12+gama_r12+gama_dh;
d_Ln_gama22=d_gama_C22+gama_r22+gama_dh;
d_Ln_gama32=d_gama_C32+gama_r32+gama_dh;

d_Ln_Gs1_s1=.5*(d_Ln_gama11+d_Ln_gama31)/((1.-xs1(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs1_s2=.5*(d_Ln_gama12+d_Ln_gama32)/((1.-xs2(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs2_s1=.5*(d_Ln_gama21+d_Ln_gama31)/((1.-xs1(k))*(2.-xw(k)));
d_Ln_Gs2_s2=.5*(d_Ln_gama22+d_Ln_gama32)/((1.-xs2(k))*(2.-xw(k)));

%-----
Cs=[ct1(k),ct2(k)]
Dexp=[DD(k,1) DD(k,2);DD(k,3) DD(k,4)];

% ----- factor de corrección termodinámico -----
denom=((1+xs1(k)+xs2(k))^2);
D_x1x3_xs1=((1+xs2(k))/x1(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x1x3_xs2((( -xs1(k))/x1(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x2x3_xs1((( -xs2(k))/x2(k)+(1./x3(k)))/denom;
D_x2x3_xs2(((1+xs1(k))/x2(k)+(1./x3(k)))/denom;
mu(1,1)=D_x1x3_xs1+(2.*d_Ln_Gs1_s1);
mu(1,2)=D_x1x3_xs2+(2.*d_Ln_Gs1_s2);
mu(2,1)=D_x2x3_xs1+(2.*d_Ln_Gs2_s1);
mu(2,2)=D_x2x3_xs2+(2.*d_Ln_Gs2_s2);

%-----
DSM_25=[1.28E-05 -1.50E-06 9.00E-07
-1.50E-06 1.93E-05 1.10E-06
9.00E-07 1.10E-06 2.08E-05]*10^-4;

DSM=DSM_25.*(mumix_25(1)/mumix)*(Temp+To)/(25+To);
h_tq=h(k);
k_SM=h_tq*(1/(Cpmix*romix)^(1/3))*(((DSM/kmix).^2).^(1/3));
delta=DSM./k_SM;

f=[x4(k)/k_SM(1,1) x2(k)/k_SM(1,2) x3(k)/k_SM(1,3)
x1(k)/k_SM(2,1) x4(k)/k_SM(2,2) x3(k)/k_SM(2,3)

```

```

x1(k)/k_SM(3,1) x2(k)/k_SM(3,2) x4(k)/k_SM(3,3)];
R=[(f(1,1)+f(1,2)+f(1,3))/x1(k) -f(1,2)/x2(k) -f(1,3)/x3(k)
-f(2,1)/x1(k) (f(2,2)+f(2,1)+f(2,3))/x2(k) -f(2,3)/x3(k)
-f(3,1)/x1(k) -f(3,2)/x2(k)
(f(3,3)+f(3,1)+f(3,2))/x3(k)];
L=inv(R);
zLz=[z1 z2 z3]*L*([z1 z2 z3]');
LL(1,1)=(z2*z2*(L(1,1)*L(2,2)-L(1,2)*L(2,1))...
+2.*z2*z3*(L(1,1)*L(2,3)-L(1,3)*L(2,1))...
+z3*z3*(L(1,1)*L(3,3)-L(1,3)*L(3,1)))/zLz;
LL(1,2)=(z2*z1*(L(1,2)*L(2,1)-L(1,1)*L(2,2))...
+z2*z3*(L(1,2)*L(2,3)-L(1,3)*L(2,2))...
+z3*z1*(L(1,2)*L(3,1)-L(1,1)*L(3,2))...
+z3*z3*(L(1,2)*L(3,3)-L(1,3)*L(3,2)))/zLz;
LL(2,1)=LL(1,2);
LL(2,2)=(z1*z1*(L(1,1)*L(2,2)-L(1,2)*L(2,1))...
+2.*z1*z3*(L(2,2)*L(1,3)-L(2,3)*L(1,2))...
+z3*z3*(L(2,2)*L(3,3)-L(2,3)*L(3,2)))/zLz;
k_fick=((LL*mu))
end

```

Apéndice IV

Propiedades termofísicas de las soluciones utilizadas como refrigerantes

IV.1. Introducción

Cuando se formula un fluido refrigerante secundario para ser usado en el proceso ICF es importante disponer de las propiedades termofísicas básicas. Estas propiedades son la densidad, la viscosidad, el calor específico y la conductividad térmica del fluido refrigerante. Datos confiables de estas propiedades también son necesarios para elegir el fluido adecuado, modelar los fenómenos de transporte desde el fluido a la matriz alimenticia y realizar cálculos técnicos del sistema de refrigeración indirecto. Así, en este apéndice se resume la bibliografía principal donde puede encontrarse información referida a las propiedades termofísicas usadas en esta Tesis. Como la información de las propiedades termofísicas es escasa para las condiciones de operación usuales del proceso ICF se usan modelos termodinámicos, modelos semiempíricos y para el caso de las soluciones multicomponentes se propone una regla de mezcla la cual fue validada para algunas propiedades.

IV.2. Densidad

La densidad de un material homogéneo es la concentración de la materia medida en unidades de masa por unidad de volumen. El valor correcto de densidad es indispensable para la conversión de datos de concentración (convertir fracción másica a concentración molar), para obtener los volúmenes molares (Capítulo 3) y para preparar el volumen deseado de las soluciones (Capítulo 5). En general, los valores de densidad no están disponibles a las temperaturas usuales del proceso ICF. Para el caso de las soluciones electrolíticas usadas ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-H}_2\text{O}$ y $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$) es aceptable suponer que la densidad no depende de la temperatura. Se han encontrado datos de densidad del sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ y $\text{KCl-H}_2\text{O}$ para todo el rango de concentraciones a 25 °C ([Hai-Lang y Shi-Jun, 1996](#)), no así para todo el rango de concentraciones del sistema

NaCl-KCl-H₂O por lo que se ha usado una regla de mezcla para obtener los valores a las concentraciones de estudio.

IV.3. Viscosidad dinámica

La viscosidad es una medida de la facilidad o dificultad de un fluido para que fluya. Es importante disponer de los valores de la viscosidad dinámica o absoluta de los fluidos refrigerantes a las condiciones usuales del proceso ICF para la corrección por viscosidad de los coeficientes de difusión (Capítulo 3) y los coeficientes de transferencia de materia (Capítulo 4). Al igual que para el caso de la densidad, se han encontrado datos de viscosidad del sistema NaCl-H₂O y KCl-H₂O para todo el rango de concentraciones a 25 °C (Hai-Lang y Shi-Jun, 1996), no así para el sistema NaCl-KCl-H₂O, por lo que se ha usado una regla de mezcla para obtener los valores a las concentraciones de estudio.

Respecto a la viscosidad a las temperaturas usuales de trabajo del proceso ICF, sólo se han encontrado datos para el sistema NaCl-H₂O (Lugo et al., 2002), por lo que fue necesario desarrollar un modelo semiempírico para predecir la viscosidad a bajas temperaturas a partir de datos de viscosidad a 25 °C. Para la determinación de la viscosidad dependiendo de la concentración y temperatura es común encontrar correlaciones del tipo ley de Arrhenius (Horvath, 1985; Lugo et al., 2002). Por lo tanto, se propuso la siguiente dependencia de la viscosidad con la concentración y la temperatura de la solución:

$$\eta(w_s, T) = \eta(w_s, 25^\circ\text{C}) \exp \left[E(w_s, T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \quad (1)$$

donde T es la temperatura absoluta, $\eta(w_s, 25^\circ\text{C})$ es la viscosidad del electrolito a cualquier concentración w_s y 25 °C, $E(w_s, T)$ es la energía de activación dependiente de la concentración y la temperatura. Además:

$$\eta(w_s, 25^\circ\text{C}) = \sum_{i=0}^5 \alpha_i w_s^i \quad (2)$$

siendo los α_i constantes ajustadas de datos de viscosidad a 25 °C. Por otra parte:

$$E(w_s, T) = E_1(w_s) + E_2(T) \quad (3)$$

donde E_1 un polinomio dependiente de la concentración y E_2 es un polinomio dependiente de la temperatura, calculado a partir de datos de viscosidad del agua en el rango de temperaturas de 0 °C a 50 °C. E_1 y E_2 son polinomios similares a los dados en la Ec. (2). En la Tabla 1, se muestran los valores de los parámetros para los sistemas NaCl-H₂O y KCl-H₂O.

Tabla 1. Coeficientes de los modelos usados para la predicción de la viscosidad.

Parámetro	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	R^2	N
$\eta(w_s, 25 \text{ °C})$								
NaCl	0.8903	1.4909	-0.321	28.242	-	-	1	31
KCl	0.8903	-0.0214	-1.4401	22.765	-80.197	118.96	0.99	24
$E_1(w_s)$								
NaCl	-	-461.04	1505.4	-	-	-	0.98	14
KCl	-	-3144.8	-2074.9	119207	-496577	464362	1	14
$E_2(T)$								
NaCl / KCl	11795	-57.687	0.0837	-	-	-	0.99	11

N: número de datos experimentales.

IV.4. Calor específico

El calor específico de una sustancia es la cantidad de energía requerida para elevar la temperatura de la unidad de masa de una sustancia en una unidad de temperatura. En general, los valores de calor específico no están disponibles a las temperaturas usuales del proceso ICF. Para el caso de las soluciones electrolíticas usadas (NaCl-H₂O, KCl-H₂O y NaCl-KCl-H₂O) es aceptable suponer que el calor específico no depende de la

temperatura. Se han encontrado datos de calor específico molar aparente (ϕ_c) del sistema NaCl-H₂O y KCl-H₂O para todo el rango de concentraciones a 25 °C (Tanner y Lamb, 1978), no así para el sistema NaCl-KCl-H₂O por lo que se ha usado una regla de mezcla para obtener los valores a las concentraciones de estudio. Los valores de calor específico molar aparente se transformaron a calor específico mediante (Horvath, 1985):

$$Cp_f = \frac{m_s \phi_c + 1000 Cp_w}{1000 + m_s M_s} \quad (4)$$

donde Cp_w es el calor específico del agua, m_s es la molalidad de la solución y M_s es el peso molecular del electrolito.

IV.5. Conductividad térmica

La conductividad térmica es una propiedad de los materiales que da una medida de la habilidad para transmitir el calor a través de ellos. En general, los valores de conductividad térmica no están disponibles a las temperaturas usuales del proceso ICF, para el caso de las soluciones electrolíticas usadas (NaCl-H₂O, KCl-H₂O y NaCl-KCl-H₂O). Se han encontrado datos de conductividad térmica del sistema NaCl-H₂O y KCl-H₂O para todo el rango de concentraciones a 25 °C (Ramires et al., 1994; Ramires y Nieto de Castro, 2000; ICT, 2003). Para corregir los valores de conductividad térmica por efecto de la temperatura se ha modificado una relación semiempírica encontrada en la bibliografía (Horvath, 1985), resultando:

$$\frac{k_T^{NaCl}}{k_{25^\circ C}^{NaCl}} = \frac{k_T^{KCl}}{k_{25^\circ C}^{KCl}} \quad (5)$$

donde $k_{25^\circ C}$ es la conductividad de la solución electrolítica (NaCl-H₂O o KCl-H₂O) a una dada concentración y a 25 °C y k_T es la conductividad de la solución electrolítica (NaCl-H₂O o KCl-H₂O) a la temperatura T . La conductividad térmica k_T^{NaCl} fue calculada por el método propuesto por Lugo et al. (2002).

Para determinar la conductividad térmica del sistema NaCl-KCl-H₂O se ha usado una regla de mezcla para obtener los valores a las concentraciones de estudio.

IV.6. Regla de mezcla

Ante la falta de información de datos experimentales de las propiedades termofísicas para las soluciones multicomponentes ($P_{solución}$) y en particular para las soluciones de NaCl-KCl-H₂O se desarrolló una regla de mezcla dada por:

$$P_{solución}(w_t) = X_{NaCl}P_{NaCl}(w_t) + (1 - X_{NaCl})P_{KCl}(w_t) \quad (6)$$

donde $P(w_t)$ es la propiedad termofísica de la solución binaria (NaCl-H₂O o KCl-H₂O) evaluada a la concentración másica total ($w_t = w_{NaCl} + w_{KCl}$) de la mezcla y

$$X_{NaCl} = \frac{w_{NaCl}}{w_{NaCl} + w_{KCl}}.$$

Esta regla de mezcla fue validada con datos experimentales de densidad y viscosidad (Hai-Lang y Shi-Jun, 1996) a 25 °C, observándose errores menores al 5%. Es importante aclarar que no se ha encontrado información en la bibliografía para las otras propiedades termofísicas (conductividad térmica y calor específico) del sistema NaCl-KCl-H₂O. Dado que las propiedades de las soluciones binarias de los sistemas (NaCl-H₂O o KCl-H₂O) tienen un comportamiento similar en cuanto a la dependencia con la concentración y temperatura, se considera que la aditividad ponderada con X_{NaCl} es aceptable.

IV.7. Nomenclatura

C_p	calor específico, J kg ⁻¹ °C ⁻¹
E	energía de activación, K ⁻¹
k	conductividad térmica, W m ⁻¹ °C ⁻¹
m	molalidad del soluto, mol kg ⁻¹
M	peso molecular, kg kmol ⁻¹
P	propiedad termofísica
T	temperatura, K

X	relación de concentraciones másicas
w	fracción másica, kg kg^{-1}

Letras griegas

α	constante de ajuste dada en la Ec. (2)
η	viscosidad, Pa s
ρ	densidad, kg m^{-3}
ϕ_c	calor específico molar aparente, $\text{J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Subíndices

f	fluido
i	especie o componente i, j, k
s	electrolito o soluto
w	agua

IV.8. Bibliografía

- Hai-Lang, Z., Shi-Jun, H., 1996. Viscosity and density of water + sodium chloride + potassium chloride solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 516-520.
- Horvath, A.L., 1985. *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions: Physical Properties, Estimation and Correlation Methods*. Ellis Horwood Limited, Chichester, Reino Unido.
- ICT, 2003. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (1st ed.). Knovel, Norwich, USA.
- Lugo, R., Fournaison, L., Chourot, J.M., Guilpart, J., 2002. An excess function method to model the thermophysical properties of one-phase secondary refrigerants. *International Journal of Refrigeration* 25, 916–923.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., 2000. Thermal conductivity of aqueous potassium chloride solutions. *International Journal of Thermophysics* 21(3), 671-679.
- Ramires, M.L.V., Nieto de Castro, C.A., Fareleira, J.M.N.A., Wakeham, W.A., 1994. Thermal conductivity of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 39(1), 186-190.

Tanner, J.E., Lamb, F.W., 1978. Specific heats of aqueous solutions of NaCl, NaBr, and KCl: Comparisons with related thermal properties. *Journal of Solution Chemistry* 7(4), 303-316.

Apéndice V

Programa para estudiar la transferencia de materia y energía en una geometría 1-D durante el proceso de ICF

V.1. Introducción

Se presenta el código del programa usado para estudiar la transferencia de materia y energía del sistema NaCl-KCl-H₂O / esferas de papa (Capítulo 6), el cual ha sido escrito en lenguaje Fortran (Compaq Visual Fortran 6.1, Compaq Computer Corporation, Houston, USA).

V.2. Código

```
program icf1Dtris

implicit real*8 (a-h,o-z)
external mass,properties,enthalpy,average,tfcgrilla

dimension x(100)
dimension c(2,100),cold(2,100),d(2,2,100),ckm(2,2)
dimension tc(141),he(100,141)
dimension t(100),hn(100),hnold(100)
dimension rn(100),cn(100),con(100)
dimension tf(100),Xps(100)
dimension eb(100),fi(2,100),fiold(2,100),xs(2,100),eb2(100)
dimension xsc(2,100),tfc(100)
dimension xsaux(2),cave(2)

! Start of timed sequence
timeelapsed=secnds(0.0)

open(unit=1,file='data.dat',status='old')
open(unit=2,file='salida.sal',status='old')
read(1,*)aa,p,d1,d2,d3,d4,ckm1,ckm2,ckm3,ckm4,cil,ci2,ca1,ca2,ti,
1 ta,eb0,h,zk0,zkf,cp0,cpf,rho,yw,tf0,tstop1,tstop,nseg

! Nomenclatura
! aa half thickness, cylinder radius or sphere radius, m
! p=1 (slab); p=2 (cylinder); p=3 (sphere)
! d(i,j) diffusion coefficient, m2/s
! cil, ci2 initial concentration, g/L
! ca1, ca2 solution concentration, g/L
! ti initial temperature, C
! ta ambient temperature, C
! eb0 initial volume fraction of liquid phase, m3 liquid /m3
```

```

!           total volume
!   h       heat transfer coefficient, W/m2 C
!   zk0     thermal conductivity of the unfrozen state, W/mC
!   zkf     thermal conductivity of the frozen state, W/m C
!   cp0     specific heat of the unfrozen state, J/kg C
!   cpf     specific heat of the frozen state, J/kg C
!   rho     density, kg/m3
!   yw      freezable water content, kg water/kg raw product
!   tf0     -tf due to soluble solids other than the main solute, C
!   tstop1  time for previous immersion, sec
!   tstop   final time, sec
!   nseg    number of nodes in x direction

ntem=141

! Generating temperature grid for calculating thermal properties (-40
! C to 30 C)
  tau=0.5
  do i=1,ntem
    tc(i)=-40.+(i-1)*tau
  end do

! Freezing temperature of water (C)
  tzero=0.

! Latent heat of solidification (J/kg)
  dh0=333780.

! Reference temperature for enthalpy calculation (C)
  tref=-40.

! Set period of time for printing (sec)
  dsply=5.

! Set number of nodes
  nt=nseg+1

! Initialize the distance step
  deta=1./nseg

! Initialize secondary variables
  tyme=0.
  dt=0.01
  tprt=dt

! Initialize variables
  do i=1,nt
    x(i)=dlog10(1+9*(i-1)*deta)*aa
  end do

! Initialize variables for mass transfer, b0 is the tortuosity
  b0=10
  do i=1,nt
    cold(1,i)=ci1
    cold(2,i)=ci2
    d(1,1,i)=d1*eb0/b0
    d(1,2,i)=d2*eb0/b0
    d(2,1,i)=d3*eb0/b0
    d(2,2,i)=d4*eb0/b0
  end do

```

```

        eb(i)=eb0
        eb2(i)=eb0
        fiold(1,i)=eb(i)*ci1
        fiold(2,i)=eb(i)*ci2
        fi(1,i)=fiold(1,i)
        fi(2,i)=fiold(2,i)
    end do

    ckm(1,1)=ckm1
    ckm(1,2)=ckm2
    ckm(2,1)=ckm3
    ckm(2,2)=ckm4

! Previous immersion
    tsal=dt

    do while(tsal.le.tstop1)
        call mass(aa,p,nt,d,ckm,x,dt,cold,eb,fiold,fi,ca1,ca2)

        do j=1,2
            do i=1,nt
                cold(j,i)=fi(j,i)/eb(i)
                fiold(j,i)=fi(j,i)
            end do
        end do

        tsal=tsal+dt
    end do

    do j=1,2
        do i=1,nt
            c(j,i)=cold(j,i)
        end do
    end do

! Initialize variables for heat transfer
    do i=1,nt
        t(i)=ti
    end do

    do i=1,nt
! Calculate concentration in the occluded solution
        do j=1,2
            xs(j,i)=c(j,i)/rho
        end do

! Calculate the freezing point
        S=100*(xs(1,i)+xs(2,i))
        Xps(i)=100*xs(1,i)/S
        cc=0.4597+.144*Xps(i)
        ee=2.227e-4+1.999e-4*Xps(i)+4.633e-5*Xps(i)**2+
1      1.123e-4*Xps(i)**3
        tf(i)=(-1)*(tf0+cc*S+ee*S**3)
    end do

    call properties(nt,tf,t,tzero,yw,zk0,zkf,cp0,cpf,
1      rho,dh0,con,cn,rn)

    call enthalpy(nt,ntem,tf,tzero,tref,tc,cp0,cpf,yw,dh0,he)

```



```

! Initialize enthalpy
  do i=1,nt
    do kp=1,ntem
      if(t(i).le.tc(kp))then
        aul=(tc(kp)-t(i))/(tc(kp)-tc(kp-1))
        hnold(i)=he(i,kp)-aul*(he(i,kp)-he(i,kp-1))
        go to 20
      end if
    end do
20  continue
  end do

! Calculating initial average concentration
  c(1,nt)=ci1
  c(2,nt)=ci2
  call average (nt,p,aa,x,c,eb,cave)

!Writing the initial average concentration
  write(*,9) (cave(j),j=1,2)
  write(2,9) (cave(j),j=1,2)

! Writing the position
  write(*,9) (x(i),i=1,nt)
  write(2,9) (x(i),i=1,nt)

! Time loop
300 tyme =tyme+dt

! Warning message
  if(tyme.gt.tstop)then
! Calculate the average concentration
    call average (nt,p,aa,x,c,eb,cave)

! Calculate time elapsed
    deltatime=secnds(timeelapsed)

! Printing
  write(*,9) tyme,cave(1),(c(1,i),i=1,nt),(t(i),i=1,nt)
1  write(2,9) tyme,cave(1),cave(2),(t(i),i=1,nt),eb(nt)
  write(*,4)deltatime
  write(2,4)deltatime
  write(*,3)
  write(2,3)
  go to 10
  end if

! Distance loop
! -----
! Mass transfer calculation
! -----
  do i=1,nt
    d(1,1,i)=d1*eb(i)/b0
    d(1,2,i)=d2*eb(i)/b0
    d(2,1,i)=d3*eb(i)/b0
    d(2,2,i)=d4*eb(i)/b0
  end do

```

```

    call mass(aa,p,nt,d,ckm,x,dt,cold,eb,fiold,fi,cal,ca2)

! -----
! Heat transfer calculation
! -----
! Checking stability
! Checking center node
    ckm=(con(1)+con(2))/2.
    vi=x(2)**2/p
    fx=2.*ckm/(vi*rn(1)*cn(1))
    dt2=1./fx

    if (dt2.lt.dt)then
        dt=dt2
    end if

! Checking superficial node
    dx1=x(nt)-x(nt-1)
    x1=x(nt)-dx1/2.
    ckm=(con(nt)+con(nt-1))/2.
    vi=(x(nt)**p-x1**p)/p
    fx=(x(nt)**(p-1)*h+x1**(p-1)*ckm/dx1)/(rn(nt)*cn(nt)*vi)
    dt3=1./fx

    if (dt3.lt.dt)then
        dt=dt3
    end if

! Main calculation
do i=1,nt
    if(i.eq.1)then
        dx1=0
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
    end if

    dx2=x(i+1)-x(i)
    x1=x(i)-dx1/2.
    x2=x(i)+dx2/2.

    if(i.eq.1)then
        qx1=0.
        a2=x2**(p-1)
        ck2=(con(i)+con(i+1))/2.
        qx2=a2*ck2*(t(i+1)-t(i))/dx2
        vi=x2**p/p
    elseif(i.gt.1.and.i.lt.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        ck1=(con(i)+con(i-1))/2.
        qx1=a1*ck1*(t(i)-t(i-1))/dx1
        a2=x2**(p-1)
        ck2=(con(i)+con(i+1))/2.
        qx2=a2*ck2*(t(i+1)-t(i))/dx2
        vi=(x2**p-x1**p)/p
    elseif(i.eq.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        ck1=(con(i)+con(i-1))/2.
        qx1=a1*ck1*(t(i)-t(i-1))/dx1
        a2=x(i)**(p-1)
    end if
end do

```

```

        qx2=a2*h*(ta-t(i))
        vi=(x(i)**p-xl**p)/p
    end if

    hn(i)=hnold(i)+dt*(qx2-qx1)/(rn(i)*vi)

end do

! Reset heat variables for this step
do i=1,nt
    do k=1,ntem
        if(hn(i).le.he(i,k))then
            t(i)=tc(k)-(he(i,k)-hn(i))*(tc(k)-tc(k-1))/
1             (he(i,k)-he(i,k-1))
            hnold(i)=hn(i)
            go to 40
        end if
    end do
40    continue
end do

! -----
! Connection between mass transfer and heat transfer
! -----
    do i=1,nt
! Calculate concentration in the occluded solution for new time
        do j=1,2
            xsaux(j)=fi(j,i)/(rho*eb0)
        end do

! Calculate the freezing point for new time
        S=100*(xsaux(1)+xsaux(2))
        Xps(i)=100*xsaux(1)/S
        cc=0.4597+.144*Xps(i)
        ee=2.227e-4+1.999e-4*Xps(i)+4.633e-5*Xps(i)**2 +
1        1.123e-4*Xps(i)**3
        tf(i)=(-1)*(tf0+cc*S+ee*(S**3))
    end do

! Calculate enthalpy considering the new initial freezing point
    call enthalpy(nt,ntem,tf,tzero,tref,tc,cp0,cpf,yw,dh0,he)

! Calculate the volume fraction for the new time
    do i=1,nt
        if(t(i).lt.tf(i))then
            do k=1,nmax
                Xpps=Xps(i)
                call tfcgrilla(Xpps,tf0,tfc,xsc)

                if(t(i).ge.tfc(k))then
                    do j=1,2
1                    xs(j,i)=xsc(j,k)-(tfc(k)-t(i))/(tfc(k)-
                        tfc(k-1))*(xsc(j,k)-xsc(j,k-1))
                    end do
                    go to 50
                end if
            end do
50            continue
            do j=1,2

```

```

                c(j,i)=rho*xs(j,i)
                eb(i)=fi(1,i)/c(1,i)
            end do
        else
            do j=1,2
                eb(i)=eb0
                eb2(i)=eb0
                c(j,i)=fi(j,i)/eb(i)
            end do
        end if
    end do

    call properties(nt,tf,t,tzero,yw,zk0,zkf,cp0,cpf,
1    rho,dh0,con,cn,rn)

! Reset mass variables for this step
    do j=1,2
        do i=1,nt
            fiold(j,i)=fi(j,i)
            cold(j,i)=c(j,i)
        end do
    end do

! Reset enthalpy for this step in case tf has changed
    do i=1,nt
        do k=1,ntem
            if(t(i).le.tc(k))then
                hnold(i)=he(i,k)-(he(i,k)-he(i,k-1))*
1                (tc(k)-t(i))/(tc(k)-tc(k-1))
                go to 60
            end if
        end do
    end do
60    continue
    end do

! Check to see if time to print out some results
    if(tprt.ge.dsply)then

! Calculate time elapsed
!         deltatime=secnds(timeelapsed)

!         write(*,9) t(1),tyme/60.,cave,deltatime
!         write(2,9) t(1),tyme/60.,cave,deltatime

!         go to 10

        tprt=0.
    end if

    tprt=tprt+dt
    go to 300

! Printing messages
3    format('Run completed')
4    format('Time elapsed (sec)= ',f12.1)
9    format(3x,100f15.5)

10   close (2)

```

```

end

!-----
! Subrutina para calcular el perfil de concentración

subroutine mass(aa,p,nt,d,ckm,x,dt,cold,eb,fiold,fi,ca1,ca2)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension x(100)
dimension d(2,2,100),cold(2,100),ckm(2,2)
dimension fi(2,100),fiold(2,100)
dimension eb(100)
dimension qx1(2), qx2(2), q1(2,100), q2(2,100),ca(2)

! Initialize variables
do j=1,2

! Checking stability
! Checking center node
dif=(d(j,j,1)+d(j,j,2))/2.
vi=x(2)**2/p
fx=2.*dif/(vi*eb(1))
dt2=1./fx

if (dt2.lt.dt)then
dt=dt2
end if

! Checking superficial node-1 (fixed concentration at surface)
dx1=x(nt)-x(nt-1)
x1=x(nt)-dx1/2.
x2=x(nt)
dif1=(d(j,j,nt)+d(j,j,nt-1))/2.
dif2=ckm(j,j)
vi=(x2**p-x1**p)/p
fx=(x2**(p-1)*dif2+x1**(p-1)*dif1/dx1)/(vi*eb(nt-1))
dt3=1./fx

if (dt3.lt.dt)then
dt=dt3
end if
end do

! Main calculation
do i=1,nt
do j=1,2
do k=1,2
if(i.eq.1)then
dx1=0
else
dx1=x(i)-x(i-1)
end if

dx2=x(i+1)-x(i)
x1=x(i)-dx1/2.
x2=x(i)+dx2/2.

if(i.eq.1)then
qx1(k)=0.
a2=x2**(p-1)

```

```

        dif2=(d(j,k,i)+d(j,k,i+1))/2.
        qx2(k)=a2*dif2*(cold(k,i+1)-cold(k,i))/dx2
        vi=x2**p/p
    elseif(i.gt.1.and.i.lt.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        dif1=(d(j,k,i)+d(j,k,i-1))/2.
        qx1(k)=a1*dif1*(cold(k,i)-cold(k,i-1))/dx1
        a2=x2**(p-1)
        dif2=(d(j,k,i)+d(j,k,i+1))/2.
        qx2(k)=a2*dif2*(cold(k,i+1)-cold(k,i))/dx2
        vi=(x2**p-x1**p)/p
    elseif(i.eq.nt)then
        a1=x1**(p-1)
        dif1=(d(j,k,i)+d(j,k,i-1))/2.
        qx1(k)=a1*dif1*(cold(k,i)-cold(k,i-1))/dx1
        a2=x(i)**(p-1)
        ca(1)=ca1
        ca(2)=ca2
        qx2(k)=a2*ckm(j,k)*(ca(k)-cold(k,i))
        vi=(x(i)**p-x1**p)/p
    end if
end do

q1(j,i)=qx1(1) + qx1(2)
q2(j,i)=qx2(1) + qx2(2)
fi(j,i)=fiold(j,i)+dt*(q2(j,i)-q1(j,i))/vi
end do
end do

return

end
!-----
! Subrutina para calcular propiedades térmicas

subroutine properties(nt,tf,t,tzero,yw,zk0,zkf,cp0,cpf,
1 rho,dh0,con,cn,rn)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension tf(100),t(100)
dimension con(100),cn(100),rn(100)

do i=1,nt
    if(t(i).lt.tf(i))then
        ! Calculate thermal conductivity
        con(i)=zkf+(zk0-zkf)*(tzero-tf(i))/(tzero-t(i))

        ! Calculate specific heat
        cn(i)=cpf+yw*(tzero-tf(i))*dh0/(tzero-t(i))**2

        ! Calculate density
        rn(i)=rho
    else
        ! Calculate thermal conductivity
        con(i)=zk0

        ! Calculate specific heat
        cn(i)=cp0

        ! Calculate density

```

```

        rn(i)=rho
    end if
end do

return

end

!-----
! Subrutina para calcular entalpía

subroutine enthalpy(nt,ntem,tf,tzero,tref,tc,cpf,yw,dh0,he)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension tf(100),tc(141),he(100,141)

do i=1,nt
    ! Calculate enthalpy vs temperature
    do kp=1,ntem
        if(tc(kp).le.tf(i))then
            he(i,kp)=(tc(kp)-tref)*(cpf+yw*dh0*
1              (tzero-tf(i))/((tzero-tref)*(tzero-tc(kp))))
        else
1          hz=(tf(i)-tref)*(cpf+yw*dh0
            /(tzero-tref))
            he(i,kp)=hz+cp0*(tc(kp)-tf(i))
        end if
    end do
end do

return

end

!-----
! Subrutina para calcular la concentración promedio en el sólido

subroutine average(nt,p,aa,x,c,eb,cave)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension x(100), cave(2)
dimension c(2,100),eb(100)

do j=1,2
aux=0.
do i=1,nt
    if(i.eq.1)then
        dx1=0
    else
        dx1=x(i)-x(i-1)
    end if

    dx2=x(i+1)-x(i)
    x1=x(i)-dx1/2.
    x2=x(i)+dx2/2.

    if(i.eq.1)then
        ax=x2**p
    elseif(i.gt.1.and.i.lt.nt)then
        ax=(x2**p-x1**p)
    else

```

```

        ax=(x(i)**p-xl**p)
    end if

    vi=ax*c(j,i)*eb(i)
    aux=aux+vi
end do
cave(j)=aux/(aa**p)

end do

return

end

!-----
! Subrutina para calcular concentración y temperatura en el tiempo
nuevo como si el producto estuviese descongelado

subroutine tfcgrilla(Xpps,tf0,tfc,xsc)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension xsc(2,100), tfc(100)

! Generating equilibrium curve (0 a S=0.2)
tau=0.005
nmax=47
Xp=Xpps
do i=1,nmax
    xsc(1,i)=(i-1)*tau
    S1=100.*xsc(1,i)/Xp
    xsc(2,i)=(S1/100.)-xsc(1,i)
    cc=0.4597+.144*Xp
    ee=2.227e-4+1.999e-4*Xp +4.633e-5*Xp**2+
1    1.123e-4*Xp**3
    tfc(i)=(-1)*(tf0+cc*S1+ee*(S1)**3)

! Curve of eutectic "te"
1    te=183920*xsc(1,i)**5 -98987*xsc(1,i)**4 +19663*xsc(1,i)**3 -
    1841.4*xsc(1,i)**2 +26.785*xsc(1,i) -10.69

    if(tfc(i).lt.te)then
        go to 12
    end if

end do

12 continue

return

end

```