



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 Tecnología Química.

“DISEÑO CONCEPTUAL DE PROCESOS EN INGENIERÍA DE ALIMENTOS. INCORPORACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA EN EL ANÁLISIS”

por

María Agustina Reinheimer

Director: Ing. Gustavo A. Pérez

Co-Director: Mg. José R. Medina

MIEMBROS DEL JURADO:

Dr. Enrique J. Mammarella

Ing. Emilio A. Manca

Dr. Carlos A. Ruiz

Santa Fe, Argentina.

Noviembre de 2011



*A mis padres, Mabel y Orlando*

*A Rafael*

*A mi sobrinos, Matías y Sofía*

*A mi hermanos, Ana y Carlos*



## Agradecimientos

Deseo agradecer a mis directores de tesis, el Ing. Gustavo A. Pérez y el Mg. José Raúl Medina, por el estímulo y la confianza, asimismo aprovecho para manifestarles mi más sincero reconocimiento por sus cualidades académicas y humanas mostradas durante el desarrollo del presente trabajo.

Quisiera extender mi gratitud a mi director de beca, el Dr. Nicolás J. Scenna y también al Dr. Sergio F. Mussati por la invaluable y constante guía que ambos prestaron durante estos últimos dos años, su incondicional disponibilidad en la realización de esta tesis, y principalmente por la calidad humana, que primó en todo momento.

Al Lic. Marcelino R. Freyre (*Área de estudios Físico Químicos, ITA-FIQ-UNL*), Dra. Amelia Rubiolo (*Laboratorio Ingeniería de Alimentos y Biotecnología - INTEC-UNL-CONICET*), Dra. Roxana Verdini (*IQUIR-UNR-CONICET*), Dra. Lia I. Pietrasanta (*Centro de Microscopías Avanzadas, CMA-FCEyN-UBA*), Dr. Alejandro Beccaria y Dra. Gabriela Micheloud (*FByCB-UNL*) y al Bioq. José Pellegrino (*FBIOyF-UNR-CONICET*) que de una forma u otra fortalecieron mis conocimientos y brindaron un importante aporte a la ejecución de esta tesis doctoral.

A mis amigos y compañeros del INGAR, por su predisposición y colaboración, y sobre todo por la amistad de todos los días en las charlas, sobremesas, reuniones, brindando un cálido lugar de trabajo. Especialmente a Fernanda por su asistencia ofrecida constantemente.

A todo el personal del CAIMI (*Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería*) -UTN-FRRO.

A todos mis queridísimos amigos.

Muy especialmente, quiero agradecer a mi familia, por ser mi sostén, por su constante estímulo y total apoyo. Y a Rafa, por su amor, su paciencia y su compañía en estos años.

Finalmente, deseo agradecer al INGAR y a su personal, y al CONICET por el apoyo económico brindado como beca de estudios para la realización de esta tesis.

## **Prefacio**

El presente trabajo de tesis, propone la aplicación sistemática y metodológica de la modelación, integrando la escala micro con la escala macro, responsable del diseño de los equipos y operaciones típicas de la industria alimenticia.

Los fenómenos de transporte son necesarios para explicar los cambios que sufren los alimentos, en los procesos de transformación y tratamientos que ellos experimentan. Hacer uso de la descripción de la microestructura de los alimentos para definir las propiedades y los parámetros característicos del diseño conceptual de las operaciones y procesos típicos de estas plantas, e incorporarlos a través de un modelado que permita la simulación y que contemple la planificación de experiencias, a los fines de optimizar el diseño preliminar, es una tarea difícil pero imprescindible en el área del procesamiento de alimentos.

Teniendo presente lo expresado, los objetivos de esta tesis son:

### **Objetivo General**

Discutir los modelos matemáticos de Operaciones de Ingeniería en Alimentos en donde se tenga en cuenta la microestructura del Alimento bajo estudio, logrando que la modelación a escala macroscópica esté interconectada con la escala micro, y de esta manera poder comprender con mayor precisión el comportamiento e interrelación que tienen los alimentos vistos como sistemas multifásicos caracterizados por propiedades

importantes como: composición nutricional, estabilidad biológica y química, textura, propiedades físicas y de transporte, entre otras.

### Objetivos Específicos

- Desarrollar ecuaciones constitutivas, que incorporen propiedades microscópicas o típicas de la estructura de los alimentos, y aplicarlas para la modelación de procesos característicos de estos productos.
- Estimar y calcular propiedades físicas y de transporte de los alimentos contemplando la microestructura de los mismos.
- Analizar imágenes microscópicas para la interpretación de las microestructuras de alimentos. Según los casos a modelar, utilizar las mismas para caracterizar las fuerzas impulsoras que pueden estar presentes y que originan la transferencia de materia y/o energía en las operaciones unitarias a modelar.
- Elaborar modelos a partir del conocimiento micro, específico de alimentos, como aporte metodológico.
- Modelar casos reales de estudios. Se pretende con este objetivo analizar casos tecnológicos, pertenecientes a los ámbitos científico e industrial.

En este trabajo se abordarán dos casos de estudio. El primero contempla la producción de geles de surimi elaborados a partir de la especie de río Sábalo (*Prochilodus platensis*). Aunque la tecnología del surimi ha sido desarrollada y ampliamente investigada a partir de especies de mar, sin valor comercial o sin explotación, actualmente se registran muy pocos trabajos que hayan utilizado como materia prima especies de pescado de agua dulce, y menos por supuesto, de alto contenido en grasa como es el sábalo, pero con una gran producción de biomasa. Todos los avances realizados se han referido, en general, a



pescado de mar y de bajo contenido en grasa. De todos modos, investigadores japoneses han obtenido notables mejoras en la tecnología del procesamiento de especies de alto contenido en grasa, logrando surimi con propiedades funcionales excelentes, lo que abre buenas expectativas para el aprovechamiento de tales especies (Nishioka y otros, 1990).

El segundo contempla un caso de aplicación industrial, desarrollado para la etapa de enfriamiento en la producción de caramelos duros.



# Índice General

Índice General	IX
Índice de Figuras	XVII
Índice de Tablas	XXIII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Palabras preliminares . . . . .	1
1.2. Diseño conceptual . . . . .	3
1.3. Importancia de la inclusión de la microestructura en el análisis . . . . .	16
1.4. Conjunto estructura-propiedades. Relación con el consumidor . . . . .	17
1.5. Modelado de operaciones en el procesamiento de alimentos sólidos. Estado del arte . . . . .	19
1.5.1. Aproximación del continuo . . . . .	19
1.5.2. Caracterización de Alimentos sólidos . . . . .	20
1.5.2.1. Características de los Alimentos porosos . . . . .	22
1.5.3. Bases para la estimación de las propiedades de los alimentos . . . . .	22
1.6. Estructura de la Tesis . . . . .	25
<b>2. Transporte, propiedades y análisis de estructuras</b>	<b>31</b>
2.1. Introducción . . . . .	31

2.2.	Consideraciones generales acerca de los mecanismos de transferencia . .	32
2.2.1.	Flujo másico . . . . .	33
2.2.2.	Transferencia de energía . . . . .	39
2.2.2.1.	Operaciones que involucran cambio en las temperaturas internas . . . . .	41
2.3.	Microestructura y propiedades de transporte . . . . .	43
2.3.1.	Relación entre la microestructura y la transferencia de materia .	44
2.3.2.	Relación entre la microestructura y la transferencia de energía .	45
2.4.	Macroestructura y propiedades de transporte . . . . .	45
2.5.	Técnicas de inspección de la microestructura de los alimentos . . . . .	49
2.5.1.	Microscopio electrónico de transmisión (TEM) . . . . .	49
2.5.2.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	50
2.5.3.	Microscopio óptico confocal . . . . .	52
<b>3.</b>	<b>Elaboración de surimi de pescado de río. Diseño conceptual</b>	<b>53</b>
3.1.	Introducción . . . . .	53
3.2.	Características generales del músculo y de las proteínas del pescado . .	56
3.2.1.	Sustancias crioprotectoras de las proteínas . . . . .	58
3.3.	Metodología experimental para la elaboración de geles de surimi a partir de sábalo . . . . .	59
3.3.1.	Preparación de surimi de sábalo congelado . . . . .	60
3.3.2.	Preparación de geles de surimi . . . . .	61
3.3.3.	Métodos físico-químicos utilizados . . . . .	64
3.3.3.1.	Proteínas . . . . .	65
3.3.3.2.	Lípidos . . . . .	65
3.3.3.3.	Humedad y cenizas . . . . .	65

<i>Índice General</i>	XI
3.3.3.4. Eficiencia del lavado . . . . .	65
3.3.3.5. Mediciones de resistencia de gel . . . . .	66
3.3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	66
3.3.3.7. Electroforesis SDS-PAGE . . . . .	67
3.4. Diseño conceptual de la etapa de lavado . . . . .	68
3.4.1. Análisis del mecanismo de transferencia de materia . . . . .	70
3.4.1.1. Teoría y desarrollo del modelo . . . . .	72
3.4.1.2. Difusión de solutos en líquidos . . . . .	73
3.4.2. Formulación matemática del Modelo . . . . .	74
3.4.3. Definición de las propiedades físicas y de transporte involucradas	77
3.4.3.1. Densidad . . . . .	77
3.4.3.2. Peso molecular y coeficiente de difusión de proteínas solubles . . . . .	78
3.4.3.3. Coeficiente macroscópico de transferencia de materia .	82
3.4.3.4. Captura de datos experimentales . . . . .	86
3.4.4. Solución del modelo . . . . .	86
3.4.5. Resultados . . . . .	88
3.4.5.1. Influencia de la agitación . . . . .	89
3.4.5.2. Influencia del diámetro de partícula . . . . .	89
3.4.6. Conclusiones . . . . .	90
3.5. Evaluación de la calidad de los geles de surimi . . . . .	91
3.5.1. Análisis de composición química de los geles de surimi . . . . .	92
3.5.2. Mediciones de resistencia . . . . .	95
3.5.3. Microestructura . . . . .	97
3.5.4. Conclusiones . . . . .	99

3.6. Discusión final: relación entre la calidad del surimi y los parámetros y variables del proceso . . . . .	100
<b>4. Aplicación del diseño conceptual en la etapa de enfriamiento de caramelos duros</b>	<b>103</b>
4.1. Introducción . . . . .	103
4.1.1. Proceso de producción de caramelos duros . . . . .	104
4.1.2. Descripción de los caramelos duros . . . . .	106
4.1.3. Descripción del equipo de enfriamiento . . . . .	107
4.2. Influencia de la microestructura y composición sobre el proceso de enfriamiento . . . . .	108
4.2.1. Transición vítrea . . . . .	109
4.2.2. Importancia de la composición . . . . .	110
4.2.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) . . . . .	111
4.2.3.1. Muestras utilizadas . . . . .	111
4.2.3.2. Mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) . . . . .	111
4.2.3.3. Resultados sobre la transición vítrea . . . . .	111
4.2.4. Análisis de microestructura . . . . .	115
4.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	115
4.2.4.2. Comportamiento higroscópico . . . . .	115
4.2.5. Conclusiones . . . . .	118
4.3. Influencia de la microestructura y composición sobre las propiedades termo-físicas . . . . .	119
4.3.1. Conclusiones . . . . .	124
4.4. Teoría y desarrollo del modelo matemático . . . . .	125

4.4.1. Formulación e hipótesis asumidas para la derivación del modelo matemático dinámico . . . . .	126
4.4.1.1. Método de solución . . . . .	130
4.4.2. Validación del modelo . . . . .	131
4.4.3. Resultados de las simulaciones paramétricas . . . . .	132
4.4.3.1. Influencia del contenido de agua sobre el transiente de temperatura . . . . .	134
4.4.3.2. Influencia de la temperatura del aire de enfriamiento sobre la distribución del transiente de temperatura . . . . .	136
4.4.3.3. Influencia del tamaño del caramelo y velocidad del aire de enfriamiento sobre los transientes de temperatura . . . . .	138
4.4.3.4. Análisis de los números de Biot . . . . .	140
4.4.3.5. Aspectos computacionales. Influencia de la discretización radial sobre los transientes de temperatura . . . . .	141
4.4.4. Conclusiones . . . . .	143
<b>5. Optimización de la etapa de enfriamiento en la producción de caramelos duros</b> . . . . .	<b>145</b>
5.1. Introducción . . . . .	145
5.2. Planteo del problema de optimización . . . . .	147
5.2.1. Política de operación para el acondicionamiento del aire de enfriamiento . . . . .	148
5.3. Modelo matemático de optimización . . . . .	149
5.3.1. Método de discretización . . . . .	152
5.3.2. Ecuaciones del modelo . . . . .	154
5.3.3. Funciones objetivo . . . . .	158

5.4.	Resultados . . . . .	161
5.4.1.	Política de operación para verano - Uso circuito [CRA] y uso de los circuitos [CRA] y [AC] combinados . . . . .	163
5.4.2.	Política de operación para invierno - Uso circuito [AC] . . . . .	168
5.4.3.	Análisis de $Z_3$ . . . . .	171
5.5.	Conclusiones . . . . .	172
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y Trabajos Futuros</b>	<b>175</b>
6.1.	Introducción . . . . .	175
6.2.	Resumen y Conclusiones . . . . .	175
6.3.	Principales Contribuciones . . . . .	180
6.4.	Líneas abiertas de investigación . . . . .	186
<b>A.</b>	<b>Tiempos de tratamientos térmicos y perfiles de temperatura en geles de surimi</b>	<b>189</b>
A.1.	Introducción . . . . .	189
A.2.	Tratamiento térmico de asentamiento . . . . .	190
A.2.1.	Estimación del coeficiente de transferencia de calor convectivo . . . . .	192
A.2.2.	Estimación de las propiedades termo-físicas del producto a asentar	194
A.2.3.	Cálculo de $Bi_z; Bi_r; \mu_n; \mu_k; A_n; A_k$ . . . . .	196
A.2.4.	Predicción de los perfiles de temperaturas durante el tratamiento de asentamiento . . . . .	197
A.3.	Tratamiento térmico de gelificación . . . . .	198
A.3.1.	Estimación del coeficiente de transferencia de calor convectivo . . . . .	198
A.3.2.	Estimación de las propiedades termo-físicas del producto a asentar	199
A.3.3.	Cálculo de $Bi_z; Bi_r; \mu_n; \mu_k; A_n; A_k$ . . . . .	199



<i>Índice General</i>	XV
A.3.4. Predicción de los perfiles de temperaturas durante el tratamiento de asentamiento . . . . .	200
<b>Nomenclatura</b>	<b>202</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>209</b>



## Índice de Figuras

1.1. Aspectos influyentes en el diseño conceptual de operaciones y/o procesos	2
1.2. Clasificación de los diferentes poros (Sahin y Sumnu, 2006)	22
2.1. Componentes del flujo másico	36
2.2. Mecanismos de transporte de materia en función de las fuerzas impulsoras	37
2.3. Modelo de cálculo experimental para la determinación de la porosidad verdadera (Saravacos y Maroulis, 2001)	46
2.4. Modelo de cálculo de propiedades para sólidos continuos (Saravacos y Maroulis, 2001)	47
3.1. Diagrama en bloque del proceso de obtención de Surimi a escala laboratorio	62
3.2. Esquema del equipo diseñado para el lavado (Medina, 2000)	63
3.3. Diagrama en bloque del proceso de obtención de geles de surimi a partir de surimi congelado	64
3.4. Imágenes obtenidas mediante SEM de cortes de músculo de sábalo: (A,B) magnificación 100 x, escala=100 $\mu m$ - (C) magnificación 300 x, escala=100 $\mu m$ - (D) magnificación 1000 x, escala=10 $\mu m$	71

3.5. SDS-PAGE corridas de proteínas solubles de diferentes soluciones de lavado en la elaboración de surimi de sábalo. M: marcador. E3, E4 y E5: Experiencias 3, 4 y 5, respectivamente; el 2° número (1,2 o 3) indica el ciclo de lavado. PL: indica las soluciones de lavado acumuladas de los 3 ciclos por cada experiencia (E). . . . .	80
3.6. Valores experimentales y ajuste de la evolución de proteínas solubles en el solvente de lavado durante la extracción ( $D_p = 0.005$ m) . . . . .	84
3.7. Grilla de discretización para el método de diferencias finitas de Crank-Nicholson (Ozisik, 1994) . . . . .	87
3.8. Valores experimentales y curvas simuladas de la evolución de la concentración de proteínas totales en el músculo durante la etapa de lavado ( $D_p=0.005$ m) . . . . .	89
3.9. Perfil de Proteínas totales en el músculo obtenidos en el 1° ciclo de lavado durante la extracción por convección forzada y natural ( $D_p=0.005$ m) . . . . .	90
3.10. Influencia del diámetro de partículas. Perfil de proteínas totales en el 1° ciclo de lavado . . . . .	91
3.11. Efecto de las diferentes condiciones de lavado sobre el % de proteínas de sábalo recuperadas . . . . .	93
3.12. Valores de esfuerzo de corte y deformación de geles de surimi. Los valores presentados corresponden a valores medios $\pm$ desviaciones estándares. Las diferentes letras indican diferencias significativas a un nivel de 95 % ( $p < 0,05$ ). . . . .	96
3.13. Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sábalo. Magnificación 100x, escala=100 $\mu$ m . . . . .	97
3.14. Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sábalo. Magnificación 480x, escala=10 $\mu$ m . . . . .	98

3.15. Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sáballo. Magnificación 1000x, escala=10 $\mu\text{m}$ . . . . .	99
4.1. Diagrama en bloque general del proceso de fabricación de caramelos duros	105
4.2. Sección transversal del túnel de enfriamiento . . . . .	107
4.3. Corrida de calorimetría diferencial de barrido para caramelos de miel. Velocidad de calentamiento 2°C . . . . .	112
4.4. Micrografía electrónica de barrido a 20X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=1000 $\mu\text{m}$ . [C]=centro de la muestra del caramelo, [E] borde de la muestra de caramelo. . . . .	117
4.5. Micrografía electrónica de barrido a 60X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=100 $\mu\text{m}$ . [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo, [OL]=solapamiento de frentes. . .	117
4.6. Micrografía electrónica de barrido a 60X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=100 $\mu\text{m}$ . [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo, [OL]=solapamiento de frentes. . .	118
4.7. Micrografía electrónica de barrido a 200X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=100 $\mu\text{m}$ . [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo. . . . .	121
4.8. Micrografía electrónica de barrido a 600X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=10 $\mu\text{m}$ . [B]=burbujas de aire. .	121
4.9. Micrografía electrónica de barrido a 600X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=10 $\mu\text{m}$ . [B]=burbujas de aire. .	122
4.10. Diferencia de temperatura entre $r=0$ y $r=0.008$ m vs. tiempo para diferentes valores de $T_a$ y contenido de agua . . . . .	134

4.11. Perfiles de temperatura en $r=0$ y $r=0.008$ m vs. tiempo para diferentes valores de $T_a$ y contenido de agua . . . . .	135
4.12. Diferencia de temperatura entre $r=0$ y $r=0.008$ m vs. tiempo para diferentes valores de $T_a$ y tamaño de caramelo (1.5 % w/w contenido de agua) . . . . .	138
4.13. Diferencia y perfiles de temperatura en $r=0$ y $r=0.008$ m vs. tiempo para diferentes valores de $T_a$ y tamaño de caramelo (5 % w/w contenido de agua) . . . . .	139
4.14. Diferencia y perfiles de temperatura en $r=0$ y $r=0.008$ m vs. tiempo para diferentes valores de $T_a$ y $v_a$ (1.5 % w/w contenido de agua) . . . . .	140
4.15. Variaciones de temperatura vs. tiempo para diferentes cantidad de puntos usados en la discretización . . . . .	142
5.1. Circuito de intercambio de calor para el aire de ingreso al túnel de enfriamiento. Referencias: — — — Circuito [AC]. $\rightarrow$ Circuito [CRA]. . . . .	150
5.2. Circuito de intercambio de calor para el aire de ingreso al túnel de enfriamiento. Uso combinado de los circuitos [AC] y [CRA]. . . . .	151
5.3. Grilla de discretización para el método de diferencias finitas centrado . . . . .	153
5.4. $\Delta T$ vs. tiempo para $R=0.008$ m, $v_a=1.2$ m/s y humedad 2.5 % (w/w) . . . . .	159
5.5. Transientes de temperaturas en $r=0$ y $r=R$ obtenidos para las FOs $Z_1$ y $Z_2$ . Política de operación verano . . . . .	165
5.6. Diferencia de temperatura entre $r=0$ y $r=R$ vs. tiempo obtenidos para las FOs $Z_1$ y $Z_2$ . Política de operación verano . . . . .	167
5.7. Transientes de temperaturas en $r=0$ y $r=R$ obtenidos para las FOs $Z_1$ y $Z_2$ . Política de operación invierno . . . . .	170

5.8. Diferencia de temperatura entre  $r=0$  y  $r=R$  vs. tiempo obtenidos para las FOs  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación invierno . . . . . 170

A.1. Curva de asentamiento para geles de surimi congelado de Sábalo.  $T = f(r/R = z/Z, tiempo)$ .  $T_\infty=40^\circ\text{C}$ ;  $T_0=10^\circ\text{C}$  . . . . . 197

A.2. Curva de gelificación para geles de surimi congelado de Sábalo.  $T = f(r/R = z/Z, tiempo)$ .  $T_\infty=90^\circ\text{C}$ ;  $T_0=40^\circ\text{C}$  . . . . . 201





## Índice de Tablas

1.1. Listado de recursos a contemplar en el diseño . . . . .	5
1.2. Tratamientos preliminares o de preparación para procesos alimenticios .	6
1.3. Alternativas de operaciones para determinados procesos . . . . .	7
1.4. Métodos de preservación (basada en Fellows (2000) y Richardson (2001))	9
1.5. Ventajas y limitaciones de los diversos métodos de preservación (basada en Fellows (2000) y Richardson (2001)) . . . . .	12
2.1. Tipos de flujo másico presentes en diferentes operaciones . . . . .	33
2.2. Propiedades para sólidos continuos (Saravacos y Maroulis, 2001) . . . .	48
3.1. Composición promedio del músculo de sábalo fresco . . . . .	77
3.2. Valores de los coeficientes del área superficial de las partículas y coe- ficientes de transferencia de materia en la fase solvente en función del valor de $D_p$ . . . . .	86
3.3. Soluciones experimentales de lavado utilizadas . . . . .	92
3.4. Composición química promedio (%) de surimi obtenido en las diferentes experiencias . . . . .	93
4.1. Temperaturas experimentales (E) y simuladas (S) a la salida del túnel para $r=0$ , tamaño de caramelo $R=0.008$ m y $\theta=300$ s. . . . .	132

4.2. Temperaturas experimentales (E) y simuladas (S) a la salida del túnel para $r=0.008$ m, tamaño de caramelo $R=0.008$ m y $\theta=300$ s. . . . .	132
4.3. Propiedades termo-físicas de los caramelos duros . . . . .	133
4.4. Propiedades termo-físicas del aire de enfriamiento (Holman, 1976) . . .	133
4.5. Dependencia del coeficiente de transferencia de calor con la velocidad del aire de enfriamiento y tamaño de los caramelos . . . . .	134
4.6. Análisis de los números de Biot . . . . .	141
4.7. Valores de los principales parámetros fijados en el resolvidor DASOLV usado por gPROMS . . . . .	143
5.1. Parámetros utilizados para el modelo de optimización . . . . .	161
5.2. Rango operativo de la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento y fracción del caudal de reciclo de aire . . . . .	162
5.3. Parámetros para la política de operación en verano . . . . .	163
5.4. Valores óptimos correspondientes a $Z_1$ y $Z_2$ . Política de operación verano	164
5.5. Parámetros para la política de operación en invierno . . . . .	168
5.6. Valores óptimos correspondientes a $Z_1$ y $Z_2$ . Política de operación invierno	169
A.1. Composición promedio de la mezcla a asentar . . . . .	190
A.2. Autovalores de $\mu_n$ y $\mu_k$ para el período de asentamiento . . . . .	196
A.3. Autovalores de $\mu_n$ y $\mu_k$ para el período de gelificación . . . . .	200

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Palabras preliminares

El diseño conceptual de procesos y operaciones es un campo de actividades con gran crecimiento, tanto en el ámbito académico como en la industria. Los nuevos desarrollos de alimentos, han cambiado las pautas en el diseño, imponiendo un enfoque que incluya conocimientos más profundos en cuanto al nivel molecular o de las partículas involucradas, que para el caso específico de los alimentos se manifiesta teniendo en cuenta su estructura y las características e interacciones de los constituyentes del alimento; ya que desde un punto de vista físico pueden considerarse como sistemas multifásicos. Típicamente, un sistema alimenticio se considera que es isotrópico, homogéneo y continuo, con solo dos o tres componentes distribuidos en una o dos fases (Crank, 1979).

En la Figura 1.1 se representa claramente la influencia de los aspectos microscópicos en el diseño del proceso; la escala micro define las operaciones unitarias, tratamientos de preparación y preservación, que no pueden ser definidos aisladamente sin tener presente los atributos relacionados a la calidad e inocuidad. De aquí se desprende, que puede definirse como corazón del diseño al conjunto de aspectos microscópicos relacionados a la materia prima, producto, y sus propiedades finales. Con esta base se deben defi-

nir las funciones correspondientes a las etapas de acondicionamiento, procesamiento y preservación, dependiendo del tipo de proceso a diseñar. En general, la calidad deseada define qué operaciones unitarias y condiciones de operación serán llevadas a cabo; actuando como restricciones u objetivos. Como ejemplo se puede citar a la temperatura, como restricción, cuando se pretende conservar características como color o vitaminas y nutrientes específicos. Este punto se discutirá con los ejemplos específicos estudiados en la tesis. A modo de ejemplo, para el caso del Surimi (*Capítulo 3*), relaciones de compromiso entre calidad, preservación y eficacia en la extracción de proteínas solubles, determinan que la temperatura adecuada del sistema debe ser mantenida en 18°C.

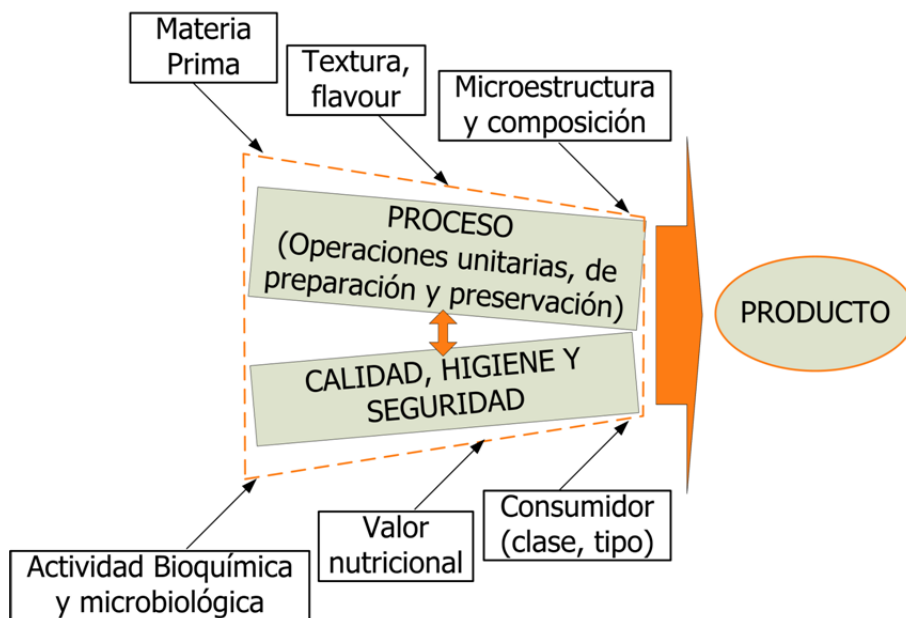


Figura 1.1: Aspectos influyentes en el diseño conceptual de operaciones y/o procesos

Cabe mencionar que necesariamente existirá un conjunto de restricciones en las variables críticas que serán derivadas de la cuestión económica (costo total anual mínimo, por ejemplo). Además de las consideraciones de calidad, económicas, de seguridad o de otro tipo, existen restricciones tecnológicas (resistencia de materiales por ejemplo) y/o

aquellas impuestas por las propiedades del alimento, generalmente relacionadas con su microestructura.

Todos los procesos tienen en común los principios fundamentales de los fenómenos de transporte, en su versión usual o adaptada para la estructura de los alimentos. En consecuencia, el estudio de los conceptos básicos que éstos implican, es un elemento fundamental en el análisis, simulación y diseño de los procesos de fabricación y preservación.

Recientemente, se ha discutido la importancia de la estructura de los alimentos en su relación con las propiedades finales del producto y aspectos esenciales, como textura, estabilidad microbiológica y química; y más aún, en la biodisponibilidad y valores nutritivos del mismo (Aguilera, 2005).

Se debe resaltar la visión que introdujo Aguilera (2002), que remarca la importancia de conocer la microestructura para interpretar los cambios que suceden durante el procesamiento. La mayoría de los componentes que intervienen en los alimentos, son partículas por debajo de los 100 micrómetros, además, la mayoría son de origen biológico y no inorgánico como suelen serlo en las plantas químicas.

## **1.2. Diseño conceptual**

Industrialmente, los métodos de diseño conceptual de procesos son utilizados en las industrias para:

- Renovar partes de procesos existentes
- Rediseñar procesos a partir de determinada entrada o cambio de alimentación de materia prima
- Diseñar procesos innovadores (nuevas cargas de materia primas, aditivos, vías de

obtención, equipamiento)

En los procesos alimenticios se vuelve fundamental, como se recalca en el trabajo de Ozyurt y otros (1996), el hecho de considerar múltiples objetivos durante el diseño, debido a la necesidad de contemplar la aceptabilidad del proceso en cuanto a aspectos ambientales y la importancia del conocimiento de la relación proceso - producto, que es el elemento que va a proporcionar éxito en el modelo resultante.

En la literatura, hay varias ideas desarrolladas que muestran metodologías específicas en torno al diseño de procesos para productos alimenticios, como ser los trabajos de Benner y otros (2003), Apaiah y otros (2005), Meeuse (2007) y Datta (2008). Los principales alcances de estos trabajos son la necesidad de diseños que sean más efectivos en cuanto a costos y que a su vez tengan alta tasa de innovación. Este desarrollo industrial sostenible involucra hoy en día, un cambio importante de paradigma en el diseño de procesos, reemplazando el tradicional paradigma lineal y fragmentario por una visión global e integral del proceso (Seiffert y Loch (2005); Costa y otros (2006); Hill (2009)) . Esto significa, implementar una visión completa del problema, estudiando los diferentes factores que están involucrados en las propiedades finales del producto y a su vez evaluando el rol de cada uno. Además, los factores que influyen las propiedades del producto pertenecen a diferentes escalas de extensión, desde el nivel molecular (como es la estructura) hasta niveles macro de las plantas de producción. En otras palabras, se busca aplicar una perspectiva sistémica que permita observar como cada factor interviene e interactúa en el análisis global del problema. De esta manera, el diseño está compuesto por varias etapas que no están aleatoriamente organizadas, sino que están estrechamente vinculadas en un cierto orden.

Con los fundamentos introducidos, la visión sistémica para el diseño de procesos, marca la distinción entre las etapas del diseño y los recursos disponibles en cada una de

ellas. En la Tabla 1.1 se listan los recursos que se consideran apropiados de contemplar en cada etapa del diseño para procesos alimenticios.

Tabla 1.1: Listado de recursos a contemplar en el diseño

<b>Etapa del diseño</b>	<b>Recursos</b>
<b>Producto Final</b>	Propiedades finales deseadas Inocuidad Calidad Vida útil Consideraciones económicas Relación microestructura-textura-flavor
<b>Proceso</b>	Alternativas de equipamiento de proceso y condiciones de operación Tipo de proceso (multiproducto, batch, continuo) Residuos Acondicionamiento o preparación de la materia prima Tratamiento de preservación
<b>Performance del proceso</b>	Calidad Higiene Satisfacción del cliente Aspectos nutricionales

De aquí se desprende la importancia de contemplar los aspectos de calidad e inocuidad del producto durante el diseño. En vista de estos dos aspectos, algunos parámetros del proceso son usados para cuantificarlos, por ejemplo las curvas Tiempo - Temperatura, la distribución de la temperatura (curvas Posición - Temperatura), curvas Concentración microbiana - Temperatura. Como las variables operativas (temperatura, presión, tiempos de operación, etc.) están muy relacionadas con mediciones o cálculos durante los controles de calidad del producto - proceso, se manifiesta que la selección de las operaciones unitarias que cumplan con el prerrequisito son el origen del diseño. Muy

probablemente, la calidad y seguridad esperada va a definir que operaciones unitarias y condiciones de operación lograrán cumplir con los objetivos del diseño.

Operaciones unitarias tradicionales de Ingeniería Química han sido adaptadas para el procesamiento de alimentos, tomando en consideración la complejidad de los materiales alimenticios y su sensibilidad a determinadas condiciones de operación. Dicho en otras palabras, los objetivos de la adaptación están puestos en la seguridad alimentaria (higiene, alimentos saludables, incremento de la vida útil) y en el aumento de la calidad homogénea (disminución de la calorías, ausencia de ácidos grasos trans, reducción de sal y azúcares, mayor cantidad de fibra, sin exceso de aditivos, formulaciones sin preservativos y antioxidantes) (Trystram y Bimbenet, 2002). Las restricciones puestas en el diseño, varían de proceso a proceso, pero probablemente las más comunes estén relacionadas con la temperatura del producto debido a la inestabilidad térmica y preservación (color, vitaminas, reacciones adversas, etc.).

A modo de revisión de las tecnologías disponibles para la industria alimenticia, la Tabla 1.2 lista los tratamientos preliminares de acondicionamiento de materia prima que suelen aplicarse; y la Tabla 1.3 las alternativas que pueden contemplarse para llevar a cabo determinada operación.

Tabla 1.2: Tratamientos preliminares o de preparación para procesos alimenticios

<b>Acondicionamiento de la materia prima</b>	
<b>Limpieza</b>	Limpieza húmeda
	Limpieza en seco
	Remoción de contaminantes y cuerpos extraños
<b>Clasificación</b>	Forma y tamaño
	Color
	Peso
...(continúa en la página siguiente)...	



...(continúa de la página anterior)...	
<b>Calificación</b>	
<b>Pelado</b>	Pelado al vapor Pelado abrasivo Pelado cáustico

Tabla 1.3: Alternativas de operaciones para determinados procesos

Reducción de tamaño	
Alimentos sólidos	Reducción del tamaño mediante Fuerzas de compresión Fuerzas de impacto Fuerzas de corte
Alimentos líquidos	Emulsificación Homogeneización
Mezclado	
Formado	
Separación y Concentración	Centrifugación Filtración Extracción por solvente Concentración por membrana Ósmosis inversa Ultrafiltración
Fermentación	
Irradiación (tratamiento de preservación)	
Hidrogenación	
Cristalización	
Métodos de procesamiento mínimo (tratamientos de preservación)	Luz pulsada Sistemas fotodinámicos
...(continúa en la página siguiente)...	

...(continúa de la página anterior)...	
	Radiación gamma
Procesamiento por calor usando agua o vapor	Escaldado (pre-tratamiento y tratamiento de preservación) mediante agua mediante vapor de agua Pasteurización (tratamiento de preservación) Esterilización (tratamiento de preservación) Evaporación (operación de pre-concentración) Destilación Extrusión
Procesamiento por calor usando aire caliente	Deshidratación (tratamiento de preservación) Horneado y cocinado por grillado o asado
Procesamiento por calor usando aceite caliente	Freído
Procesamiento por calor usando energía irradiada	Calentamiento dieléctrico (tratamiento de preservación) Calentamiento óhmico (tratamiento de preservación) Calentamiento infrarrojo
Procesamiento por remoción de calor	Enfriamiento Atmósfera controlada o modificada (tratamiento de preservación) Congelamiento (tratamiento de preservación) Liofilización y Concentración (tratamientos de preservación)

Observando la Tabla 1.3 se desprende que la tecnología existente se viene aplicando siguiendo una evolución progresiva. Y algunas técnicas nuevas son usadas como operaciones unitarias, ejemplo de esto son: deshidratación osmótica, calentamiento óhmico, técnicas asépticas, entre otras. Trystram y Bimbenet (2002) explican esto debido a la búsqueda del procesamiento no térmico, y de nuevas propiedades (textura o flavor).

También se desprende de aquí, que existen diversos tratamientos de preservación para distintos alimentos (Tabla 1.4), que a la hora del diseño son analizados en función de sus ventajas y desventajas (Tabla 1.5).

Tabla 1.4: Métodos de preservación (basada en Fellows (2000) y Richardson (2001))

Tipo de alimento	Métodos posibles de preservación
Hierbas y especies	Irradiación Radiación gamma Deshidratación Calentamiento dieléctrico o radio frecuencia Liofilización
Pescados y carnes	Irradiación Luz pulsada Radiación gamma Esterilización Enfriamiento Atmósfera controlada o modificada Congelamiento Liofilización Acidificación (carnes procesadas, como embutidos)
Frutas y vegetales	Irradiación para desinfectar Luz pulsada Radiación gamma Escaldado como un pre-tratamiento Acidificación Adición de azúcar (conservas de frutas) Deshidratación, especialmente para frutas Calentamiento dieléctrico o radio frecuencia Enfriamiento
...(continúa en la página siguiente)...	

...(continúa de la página anterior)...	
	Atmósfera controlada o modificada, especialmente para manzanas y peras Congelamiento
Porotos	Deshidratación Congelamiento
Jugos y concentrados de frutas	Pasteurización Esterilización (UHT) Enfriamiento Congelamiento Liofilización y concentración Acidificación Agregado de azúcar
Café y Té	Deshidratación Atmósfera controlada o modificada Liofilización y concentración
Granos y cereales	Irradiación Deshidratación Calentamiento óhmico
Alimentos secos	Irradiación para desinfectar Luz pulsada Radiación gamma Acidificación
Harinas	Irradiación Deshidratación
Productos panificados	Luz pulsada Atmósfera controlada o modificada Congelamiento
Leche	Pasteurización
...(continúa en la página siguiente)...	

...(continúa de la página anterior)...	
	Esterilización (UHT) Deshidratación Enfriamiento
Productos lácteos	Esterilización (UHT) Enfriamiento Acidificación
Helados	Pasteurización Esterilización Congelamiento
Alimentos para bebés	Esterilización (UHT)
Huevos	Pasteurización Deshidratación Congelamiento
Hongos	Deshidratación Liofilización
Pastas secas	Deshidratación Calentamiento dieléctrico o radiofrecuencia Calentamiento óhmico
Sandwiches y pastas frescas	Enfriamiento Atmósfera controlada o modificada
Comidas preparadas	Calentamiento dieléctrico o radiofrecuencia Enfriamiento Atmósfera controlada o modificada Congelamiento Liofilización
Ensaladas preparadas	Enfriamiento Atmósfera controlada o modificada
Aderezos	Esterilización (UHT)
...(continúa en la página siguiente)...	

...(continúa de la página anterior)...	
Cerveza	pasteurización
Alimentos enlatados (sistemas líquidos - alimentos particulados, vegetales, frutas, jugos de fruta, carnes, comidas preparadas)	Esterilización Calentamiento óhmico
Materiales para envasar	Irradiación Luz pulsada Sistemas fotodinámicos Radiación gamma
Superficies, agua y aire	Luz pulsada Sistemas fotodinámicos

Tabla 1.5: Ventajas y limitaciones de los diversos métodos de preservación (basada en Fellows (2000) y Richardson (2001))

Método	Ventajas	Restricciones
<b>Irradiación</b>	Poco o nulo calentamiento; esterilización de alimentos envasados y congelados; no hay uso de conservantes químicos; requerimientos de baja energía; costos de operación bajos	Plantas con inversiones importantes; resistencia por parte del consumidor; bajo valor nutricional; posible desarrollo de resistencia a la irradiación en microorganismos
<b>Luz pulsada</b>	Proceso rápido; cambios insignificantes en el alimento; requerimientos de baja energía	Método no efectivo contra esporas y algunos microorganismos
<b>Sistema Fotodinámico</b>	Costos de operación bajos; no requiere de aditivos	Oxidación de alimentos sensibles; resistencia de algunas bacterias
<b>Radiación gamma</b>	Pérdidas insignificantes en la calidad; costos energéticos bajos;	inversiones importantes; oxidación de los alimentos;
...(continúa en la página siguiente)...		

...(continúa de la página anterior)...		
	insecticida; mejoramiento de algunos flavors	resistencia por parte del consumidor
<b>Escaldado</b>	Destruye la actividad enzimática; reduce el número de microorganismos superficiales; tratamiento térmico menos severo que la esterilización térmica; previene la pérdida excesiva de flavors; la textura más blanda de algunos alimentos, facilita el llenado en los envases	Existen algunos cambios leves en las características sensoriales y nutricionales (compuestos solubles en agua); generación de flavors indeseables con el sobre escaldado; pérdida excesiva de textura en algunos alimentos (papa); el escaldado en agua requiere grandes volúmenes de agua, y por lo tanto, mayores costos para el tratamiento de grandes volúmenes de efluentes diluidos, que el escaldado con vapor
<b>Pasteurización</b>	Inactivación enzimática; destrucción de patógenos; extiende la vida útil por varios días o semanas dependiendo del pH del alimento; cambios mínimos de las características sensoriales y nutricionales	Posible riesgo post- pasteurización de contaminación en alimentos no envasados; menos vida útil de productos pasteurizados que esterilizados
<b>Esterilización térmica</b>	Extiende la vida útil del alimento para el almacenamiento a temperatura ambiente; destruye la actividad microbiana y enzimática;	El enlatado de los alimentos puede causar la hidrólisis de carbohidratos y lípidos; pérdidas de nutrientes pueden ocurrir durante períodos de almacenamiento prolongados; efecto substancial sobre los pigmentos
...(continúa en la página siguiente)...		

...(continúa de la página anterior)...		
		de los alimentos; UHT requiere tiempos de procesamiento más cortos y menor energía que los enlatados, pero mayores costos de instalación de las plantas; los materiales usados para envasar requieren esterilización
<b>Deshidratación</b>	Extiende la vida útil del alimento por reducción de la actividad de agua; reducción de los costos de transporte y almacenamiento por reducción del peso y volumen de los alimentos	Deterioro de la calidad y valor nutricional de los alimentos; encogimiento y deformación del alimento; cambios significantes en el color, textura y flavor; costos energéticos altos
<b>Calentamiento dieléctrico o radiofrecuencia</b>	Elimina el riesgo del sobrecalentamiento de la superficie del alimento; disipación eficiente del calor dentro del alimento; tecnología simple; alta calidad del producto seco	Costos de operación más caros que que el calentamiento convencional u óhmico; restricciones en el espesor del alimento
<b>Calentamiento óhmico</b>	Proceso rápido; Daño térmico mínimo sobre la superficie, color, textura, y flavors del alimento; la retención de nutrientes se ajusta o excede a la de las operaciones tradicionales como UHT; costos de operación comparables con los métodos tradicionales; mejorada transferencia de la humedad	Costos de inversión altos; escala de operación más chica que los métodos convencionales de deshidratación; efectos no directos sobre los microorganismos;
...(continúa en la página siguiente)...		



...(continúa de la página anterior)...		
	final	
<b>Enfriamiento</b>	<p>Reduce la velocidad de cambios bioquímicos y microbiológicos; extiende la vida útil de los alimentos frescos y procesados; previene el crecimiento de microorganismos termofílicos y mesófilos</p>	<p>Causa cambios en las características sensoriales y propiedades nutricionales del alimento; mayor efecto de preservación cuando se combina con el control de la composición de la atmósfera; sistema de distribución caro; requiere control de temperatura y humedad</p>
<b>Atmósfera modificada o controlada</b>	<p>reduce la tasa de respiración de frutas y vegetales frescos; inhibe el crecimiento microbiano y de insectos; reduce cambios oxidativos y pérdidas de humedad; extiende la vida útil</p>	<p>Requiere control de temperatura; mayor costo del producto alimenticio; requiere equipamiento especial y operarios especializados; aumenta el volumen del envase</p>
<b>Congelamiento</b>	<p>Pequeños cambios nutricionales y sensoriales; causa cambios despreciables en los pigmentos, flavors y compuestos nutricionales; alta calidad y frescura; mayor vida útil que los productos refrigerados</p>	<p>Las emulsiones alimenticias pueden desestabilizarse; las proteínas pueden precipitar de la solución; costos de distribución altos; mayor costo del producto alimenticio; control estricto de temperatura; tiempos de operación mayores; la estructura del alimento puede ser dañada por los cristales de hielo; oxidación de vitaminas</p>
...(continúa en la página siguiente)...		

...(continúa de la página anterior)...		
<b>Liofilización</b>	Efecto similar de preservación que la deshidratación convencional; mejor retención de las características nutricionales y sensoriales; preservación del color natural; largo plazo de almacenamiento; cambios estructurales o encogimiento mínimo	Tiempos de operación mas lentos que las operaciones convencionales con calor; capital de inversión y alto costo producción

Generalmente, en las etapas preliminares del diseño, cuando pocas veces se cuenta con información del proceso, los heurísticos son necesarios para sistemáticamente generar y analizar alternativas. Asimismo, los heurísticos son útiles para originar la lista de propiedades físicas potenciales que describirán el proceso y/o operación, como así también, el conjunto completo de combinaciones de la composición del producto y la microestructura que definirán dichas propiedades. Dicho conjunto, será a su vez restringido por las leyes físico-químicas y fundamentalmente por el equipamiento de proceso disponible y las capacidades y necesidades de producción.

### **1.3. Importancia de la inclusión de la microestructura en el análisis**

La inclusión del análisis microestructural de los alimentos, en el modelado de las etapas de proceso, es primordial para poder entender los diferentes comportamientos que pueden manifestarse, como puede ser la variación de las propiedades de los alimentos durante su procesamiento. Su inclusión también resulta útil para poder comprender las causas por las cuales en la industria, cuando se diseña un proceso basándose en

las ecuaciones fundamentales de transferencia (cantidad de movimiento, energía y/o materia), se obtienen determinadas condiciones distintas a las predichas.

La visualización de la estructura e interpretación de lo que se observa, en relación a las propiedades de los productos, está frecuentemente basada en criterios cualitativos. Los desarrollos hechos en el análisis de imágenes, permiten que la misma sea estudiada por caminos más cuantitativos, correlacionando mediciones físicas relevantes de la estructura con propiedades del producto. Los estudios microscópicos y las imágenes obtenidas ofrecen un conocimiento a un nivel estructural para controlar las propiedades de los alimentos, estudios que son generalmente complementados con mediciones reológicas y análisis de composición (Blonk, 2002). De hecho, la microestructura es la organización de los elementos constitutivos del alimento y su interacción (Aguilera y otros, 2000), por lo que la relación producto - proceso no puede obviar esta característica para obtener propiedades finales específicas.

Al desarrollar modelos, es necesario definir la exactitud de los parámetros relevantes a utilizar, y para ello es muy importante analizar el impacto de la microestructura en las propiedades de los alimentos. Este objetivo será perseguido en el desarrollo de esta tesis.

## **1.4. Conjunto estructura-propiedades. Relación con el consumidor**

Las propiedades finales de los productos alimenticios reflejan los resultados de los cambios en la materia prima como consecuencia de las condiciones del proceso. En el caso de coloides o alimentos de origen celular, estos cambios pueden ser observados como diferencias en factores de calidad tales como composición del alimento, aspectos

nutricionales, sabor, aroma, forma y tamaño, color, textura, etc. Estos cambios en las propiedades de los alimentos pueden ser explicados por los fenómenos físicos y químicos producidos en línea con el progreso del proceso, como deformaciones en las estructuras, reacciones químicas o enzimáticas, transiciones de fase, etc.

La estructura relaciona la manera en la que la materia y la energía se organizan dentro del volumen del sistema. Como una consecuencia, la complejidad se refiere al nivel de estructura como así también la funcionalidad refiere a las propiedades del sistema. El conjunto estructura-propiedades refiere al conocimiento de la estructura y propiedades en un sistema como así también al entendimiento o comprensión de las relaciones existentes entre los dos conceptos y, por supuesto, la capacidad de predecir los cambios en las propiedades de los alimentos, producidos cuando ocurre algún cambio en la estructura de los mismos.

Como es sabido, algunos alimentos son monofásicos; líquidos (soluciones acuosas como aceite o jugos clarificados) o cristales (como cloruro de sodio o sacarosa) pero la mayoría de ellos pertenecen a las categorías más complejas: coloides o estructuras celulares o multicelulares. Por lo tanto, en los sistemas alimenticios la estructura relaciona sus complejidades celular, coloidal, polimérica y molecular y consecuentemente, su funcionalidad está relacionada con sus propiedades químicas, físicas, biológicas y sensoriales. Algunas de estas propiedades son usadas por los consumidores para definir la calidad del alimento. Por esta razón, es muy importante analizar y evaluar, en cualquier sistema alimenticio, el conjunto estructura-propiedades y su relación con los factores de calidad y seguridad del alimento, como es apreciado por los consumidores.

## 1.5. Modelado de operaciones en el procesamiento de alimentos sólidos. Estado del arte

### 1.5.1. Aproximación del continuo

La relación entre las propiedades aparentes macroscópicas y las características microscópicas no está del todo comprendida hasta la fecha (Wood y Whitaker (1998); Ghosh y otros (1996)). Como consecuencia, los modelos disponibles del continuo tienen un rango limitado de validez (Mebatsion y otros, 2008).

Las microestructuras son mucho más grandes que la dimensión molecular para justificar la aproximación del uso del continuo en la modelación, pero son mucho más pequeñas que las longitudes características de la macroescala (Kouznetsova y otros, 2001). Como resultado, la investigación de la microestructura constituye un prerrequisito para comprender el marco teórico de transición y modelar técnicas que conecten entre sí los extremos de las diferentes escalas (Ghoniem y otros, 2003).

La ampliación de escala de las soluciones desde la una visión fina a la solución macroscópica es conocida como homogeneización. La homogeneización ha sido definida como una colección de métodos para extraer o construir ecuaciones para la escala gruesa (macroescala) del comportamiento de materiales y sistemas biológicos, que incorporan áreas de las escalas menores (nano-, micro-, meso-). El principal objetivo de esta aproximación es construir ecuaciones más simples de la escala fina, que son considerablemente más fáciles de resolver (Mehraeen y Chen (2006); Brewster y Beylkin (1995)). Existen también antecedentes, como el de Van Brakel (1975), en los cuales los medios porosos, cuyos poros están llenos con un fluido homogéneo, son reemplazados por un continuo ficticio, y de esta manera pueden ser asignados parámetros como la porosidad, tortuosidad y permeabilidad.

En el caso de los fenómenos de transporte, base para el diseño, la consideración de un coeficiente de difusión molecular efectivo o aparente, siguiendo a Fick, fue la forma de modelarlos hasta nuestros días. Esto es, el gradiente de concentraciones no era la principal, sino única fuerza impulsora. Cuando aparecen poros o celdas (que pueden ser células) existen otras fuerzas impulsoras, en muchos casos dominantes, tales como los gradientes de presión y las fuerzas de capilaridad. Sólo conociendo, de nuevo, la estructura, se puede modelar correctamente esta situación. A la difusión molecular habitual se puede sumar la difusión Knudsen (cuando el camino libre medio de la molécula es relativamente largo comparado con el tamaño del poro), más la difusión superficial y los flujos debido a la capilaridad (Datta, 2007a). Pero, por practicidad para modelar la difusión en sólidos, es común utilizar un coeficiente efectivo o aparente que tenga en cuenta tanto la porosidad como la arquitectura del sólido en cuestión. Actualmente, surgió y ya se está desarrollando una nueva línea en el modelado de operaciones que abarcan los conceptos mencionados en el procesamiento de diferentes alimentos (Crossley y Aguilera (2001); Khaled y Vafai (2003); Del Valle y otros (2006); Alvarez y Flick (2007); Mebatsion y otros (2008)).

### 1.5.2. Caracterización de Alimentos sólidos

Se generaliza diciendo que los alimentos sólidos son sistemas multifásicos similares a medios porosos, pudiéndose aplicar a los mismos la fluidodinámica de los medios porosos para describir los cambios que sufren durante las diferentes operaciones unitarias o tratamientos de acondicionamiento o preservación. Utilizando el concepto de continuo ficticio pueden definirse las propiedades que describen el medio poroso, que son la densidad (real y aparente) porosidad, tortuosidad y permeabilidad de las fases. Existen diferentes métodos publicados en Sahin y Sumnu (2006) para lograr medir estas

propiedades.

A los fines de caracterizar a los alimentos sólidos para una modelación más rigurosa, conviene describirlos como sólidos con características porosas y propiedades resultantes de su textura, contenido de agua, capacidad gelificante, etc. Es decir, que su caracterización más general será de un medio poroso, con capacidad de intercambio de materia y energía en toda su superficie, pudiendo su interior conectarse con el medio ambiente a través de los canales porosos o por la misma capa sólida superficial.

Existen antecedentes de distintas teorías del uso de medios porosos para describir los procesos de transporte. La descripción del transporte de flujo en un medio poroso considerando exactamente la geometría interna de la estructura sólida es generalmente intratable (Bear, 1972). Este aspecto se vuelve más relevante aún para el caso de los alimentos, ya que tanto los animales que se destinan para consumo humano, como las frutas y hortalizas, varían en la composición y estructura de sus tejidos, dependiendo de la época del año para el caso de cultivos, el clima, el tipo de alimentación para los animales, características del suelo, etc. Esto hace casi imposible generalizar, tanto propiedades físicas, como estructurales. Una manera exacta para abordar la descripción del transporte de flujo, se refiere a la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes para determinar la distribución de velocidad del fluido en los espacios huecos. Inclusive si podemos describir y resolver tales detalles, las soluciones conducen a valores de poco uso práctico (Datta, 2007a). Por esta razón el continuo estándar no puede ser usado en estos casos.

Si bien el estudio de mecanismos de transporte en medios porosos es un campo muy activo, las aplicaciones en materiales alimenticios son escasas, tal vez debido a la dificultad de obtener parámetros de proceso, y la complejidad de las formulaciones de las teorías existentes. La intención del trabajo, es identificar algunos conceptos claves para el estudio del transporte en alimentos sólidos, en los que se relacionen aspectos

estructurales con propiedades y mecanismos de transporte.

### 1.5.2.1. Características de los Alimentos porosos

Un medio poroso se refiere a un sólido conteniendo espacios huecos, o poros, los cuales se encuentran llenos de algún fluido (gas o líquido). Para el análisis, los poros de los alimentos son divididos en tres grupos: poros cerrados, que tienen todos sus lados cerrados; poros ciegos o tapados, que tienen un extremo cerrado; y los poros que permiten el paso de materia a través de ellos, donde ocurre el flujo de fluidos (Figura 1.2). A los fines de la transferencia de cantidad de movimiento, los medios porosos tendrán

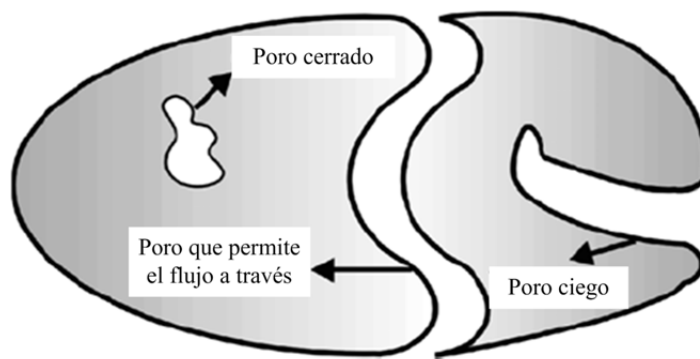


Figura 1.2: Clasificación de los diferentes poros (Sahin y Sumnu, 2006)

un comportamiento global como sólido, pero podrán sufrir internamente procesos fluidodinámicos tales como capilaridad, aumento de presión en los canales, etc.

### 1.5.3. Bases para la estimación de las propiedades de los alimentos

Las correlaciones de cálculo de coeficientes de transferencia y propiedades físicas, originadas mayormente en trabajos de Ingeniería Química, ignoran la estructura porosa



y la heterogeneidad de materiales que componen un alimento sólido. Existen antecedentes basados en el análisis de un importante número de diferentes alimentos, que ajustan mejor para obtener parámetros físicos de alimentos líquidos o de alto contenido de humedad (Choi y Okos, 1986). Esto hace pensar que se deben rever las técnicas basadas en números adimensionales del diseño clásico para la obtención de coeficientes superficiales, tanto para la transferencia de masa como energía.

Las propiedades, por su parte, que configuran un importante número de parámetros en los modelos usuales, son otro aspecto relevante a considerar. Las mediciones son difíciles y la difusión de los datos no es buena, resultando complicado su logro a través de la consulta de la bibliografía específica. Así, el uso de la microestructura en la modelación puede permitir el cálculo y/o estimación de estas, en situaciones prácticas de interés. A modo de ejemplo, la conductividad térmica de los alimentos depende en su composición, particularmente de su contenido de agua, y de la temperatura. En consecuencia, es sensible a la estructura porosa del mismo. Igualmente, la difusividad del vapor depende de la humedad, temperatura, porosidad y tortuosidad, de allí que la literatura informe valores de difusividad efectiva (Aguilera (2002); Welte-Chanes y otros (2005)). Esto confirma que esta propiedad es, también, una función muy fuertemente ligada al contenido de agua; y en consecuencia a la microestructura (Gekas, 1992).

Se conocen antecedentes (Datta (2007b); Koc y otros (2008)) en los cuales se han obtenido y recopilado ecuaciones para el cálculo de propiedades de determinados alimentos teniendo en cuenta todas estas acotaciones mencionadas, que se han aplicado en modelos, pero que no han usado herramientas microscópicas para la justificación del comportamiento de los perfiles de temperatura o concentración obtenidos. También se pueden destacar los modelos empíricos que pueden ser usados para diferentes alimentos según la estructura y/o contenido de humedad (Heldman (2001); Geankoplis (1998)), pero con escasas aplicaciones prácticas publicadas.

Se concluye que si bien se ha comenzado a trabajar en el área, en la mayoría de los trabajos que se especifican detalladamente las bases teóricas, éstos no presentan un enfoque práctico para el diseño conceptual de procesos en ingeniería en alimentos, que es lo que se busca e intenta incorporar en este trabajo de tesis doctoral. Los casos prácticos descritos en este trabajo, son el resultado de interrelacionar aspectos ingenieriles (diseño de operaciones, adopción de condiciones de operación y cálculo de coeficientes de transferencia), aspectos analíticos para el cálculo de composición de productos y materias primas, en conjunto con la investigación de microestructuras y microanálisis, para poder contemplar aspectos ajenos a la metodología de diseño clásica. De esta forma, se busca dar el puntapié inicial para una visión holística de este tipo de procesos.

En particular, si se pretende elaborar modelos para optimizar las operaciones relevantes, con una adecuada exactitud, la cuestión analizada resulta muy importante. En efecto, es sabido que pequeños errores en los parámetros y coeficientes utilizados para modelar procesos alimenticios pueden provocar grandes errores en las estimaciones finales. Esto es muy importante cuando se pretende un esfuerzo de gran magnitud en la elaboración de sofisticados modelos no sólo de formulación y/o diseño, sino de optimización; debido a que un supuesto beneficio en un 20 % de reducción de costos aparentemente logrado en base al modelo, estaría totalmente desdibujado en función de la precisión con que hayan sido estimados o determinados los parámetros del modelo (propiedades de los alimentos).

Como hemos visto, una de las causas posibles de errores en tales estimaciones es ignorar la influencia de las características microestructurales de los alimentos. Un ejemplo práctico será presentado para el cálculo de las propiedades termo-físicas de los caramelos duros, descrito en el **Capítulo 4**.

Dado que los problemas típicos de optimización implican la obtención de perfiles de variables operativas críticas (por ejemplo temperatura), tanto temporales como espacia-

les, la posibilidad de error introducido por la desviación en los parámetros se incrementa sustancialmente debido a las características propias de los modelos a utilizar (ecuaciones diferenciales tanto a parámetros concentrados como distribuidos).

## 1.6. Estructura de la Tesis

La presente tesis consta de 6 Capítulos, los cuales serán brevemente descriptos a continuación. También se listan los resultados parciales obtenidos del trabajo de investigación, que han sido divulgados a través de publicaciones y/o presentaciones en simposios y congresos.

En el **Capítulo 1** se ha introducido a la problemática existente en el diseño conceptual de operaciones y la relación e importancia que tiene la incorporación del análisis microestructural en el problema del modelado, en particular con vistas a la optimización.

Para lograr describir, modelar y optimizar procesos involucrados en la fabricación de alimentos, se requiere un adecuado conocimiento y análisis de los mecanismos de transferencia involucrados, de las fuerzas impulsoras involucradas y de la relación estructura-propiedades; de forma de acotar los errores posibles en la estimación de los parámetros del modelo.

En el **Capítulo 2** se resumen las fuerzas impulsoras y mecanismos presentes para la transferencia de materia y energía. Se destaca que para poder implementar las ecuaciones constitutivas, se requiere calcular o estimar las propiedades físicas y de transporte. Se enfatiza la relación con el conocimiento de la macro y microestructura de la materia prima y del producto para lograr aproximaciones fieles de las mismas. Por último, se explican las diferentes técnicas microscópicas que pueden ser utilizadas, en función de la información que proporcionan (cuali y/o cuantitativa), para la obtención de micro-

grafías del producto en cuestión.

Como parte de las actividades relativas a este trabajo de tesis, se ha realizado una pasantía en el Centro de Microscopías Avanzadas (CMA) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, bajo el marco de Movilidad Inter - Universitaria de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral.

Los resultados parciales, que se utilizarán en algunos de los capítulos presentados, se publicaron en los siguientes artículos:

- “Análisis de mecanismos de transferencia en alimentos porosos”. Reinheimer, M.A. y Pérez, G.A. *Revista Ingeniería Alimentaria*, 85, pp. 36-42. 2010. ISSN 0328-865X.
- “Análisis de mecanismos de transferencia en alimentos porosos”. Reinheimer, M.A. y Pérez, G.A. *III Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*. 2009.
- “Análisis sistemático para el diseño conceptual de procesos en alimentos”. Reinheimer, M.A. y Pérez, G.A. *Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CLICAP 2009)*. 2009.
- “La importancia de incorporar la microestructura para el diseño de las operaciones típicas con sólidos en Ingeniería en Alimentos”. Pérez, G.A. y Reinheimer, M.A. *VI Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería: Formando al Ingeniero del Siglo XXI (CAEDI 2008)*. 2008.

En el **Capítulo 3** se estudió el primer ejemplo o caso de aplicación donde se emplea el enfoque desarrollado en los capítulos anteriores. El diseño conceptual se aplica a la

etapa de lavado en el proceso de fabricación de geles de surimi obtenidos a partir de pescado de río.

El desarrollo de productos partiendo de materias primas no tradicionales o inusuales, como el caso de surimi de especies de río, es otro antecedente reciente, que mereció distintas estrategias de experimentación y una explicación fenomenológica básica (Medina, 2000). Para la fabricación de estos productos es indispensable que, además de una buena capacidad para formar geles, se obtenga una textura similar a la del producto que se desea imitar y que no aporte coloraciones ni olores atípicos, ya que así se puede dar más fácilmente al producto fabricado, el color y sabor característicos del producto natural (Tejada, 1991). El estudio llevado a cabo para el surimi de pescado de río permite tener un interesante ejemplo de conservación para analizarlo a nivel conceptual. El congelamiento con criopreservantes y el estudio microscópico de la masa proteica, con toda una red de canales en donde se desplaza el agua con sustancias disueltas pasibles de congelarse, es un caso de estudio que escapa de las operaciones tradicionales. Lo mismo ocurre con el lavado, en donde las proteínas sarcoplasmáticas del músculo abandonan los tejidos mediante una extracción sólido-líquido y queda una masa conformada principalmente por las proteínas miofibrilares, responsables de la formación de geles.

El desarrollo consta de la experimentación y modelación de la etapa de lavado, estudio de diferentes condiciones de lavado y operación a escala de laboratorio, análisis del mecanismo de transferencia, y por último la evaluación de la calidad del producto obtenido.

Los trabajos relacionados publicados hasta la fecha son:

- “Quality characteristics of surimi made from Sabalo (*Prochilodus platensis*) as affected by water washing composition”. Reinheimer, M.A.; Medina J.R.; Freyre, M.R. y Pérez, G.A. *Congreso Mundial de Ingeniería 2010*. Buenos Aires,

Argentina 2010.

- “Cambios en la composición y de los ácidos grasos del surimi elaborado a partir de sábalo (*Prochilodus platensis*) modificando las condiciones de la etapa de lavado”. Medina, J.R., Reinheimer, M.A.; Freyre, M.R. y Pérez, G.A. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9(2), pp. 159-166. 2010.
- “Comparison of functional properties of surimi gels made from sábalo (*Prochilodus platensis*) processed by different washings”. Reinheimer, M.A.; Medina J.R.; Freyre, M.R. y Pérez, G.A. *Food Chemistry*, en evaluación.
- “Modelado matemático de la Etapa extractiva de proteínas solubles en la obtención de surimi de pescado de río”. Reinheimer, M.A.; Medina, J.R.; Freyre, M.R. y Pérez, G.A. *9º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos (CAIP 2009)*. 2009.

En los **Capítulos 4 y 5** se desarrolla otro caso práctico de interés industrial, que surgió como consecuencia de problemas operacionales en una industria de golosinas en su línea de caramelos duros. El contenido de ambos capítulos se centra en la etapa de enfriamiento de los caramelos formados.

En el **Capítulo 4** se desarrolla el modelado de la etapa de enfriamiento en la fabricación de caramelos duros. Este es un caso específico en el cual el conocimiento de la estructura de los caramelos puede explicar los mecanismos de transferencia de energía dentro del producto. En este capítulo se procedió a aplicar el enfoque desarrollado, justificando las simplificaciones realizadas en las ecuaciones del modelo mediante información analítica y gráfica en cuanto a estructura y composición. Se realizaron simulaciones de la operación dentro del túnel de enfriamiento, para observar el comportamiento térmico del producto y poder obtener los perfiles de temperatura dentro del

mismo, variando diferentes condiciones operativas.

En este proceso, no solo la composición, sino también la estructura de los caramelos duros, hacen que en la producción de esta línea exista un alto porcentaje de productos no conformes, por no poder lograr mediante propiedades de enfriamiento controladas extraer el calor del centro del producto, ya que la composición y la estructura vítrea formada le confieren al mismo características de aislante. Si bien no poseen una microestructura porosa, y es importante destacar que presentan además una composición simple pero de escaso contenido de humedad, la estructura que adquieren en el enfriamiento, requiere especial atención durante dicha etapa.

En el **Capítulo 5** se presenta la optimización de la etapa de enfriamiento para poder lograr las condiciones óptimas requeridas en la etapa posterior de envoltura del producto, y de esta manera, disminuir el porcentaje de producto rechazado en la línea de producción.

Los trabajos publicados hasta la fecha, fruto de esta investigación son:

- “Influence of Product Composition and Operating Conditions on the Unsteady Behavior of Hard Candy Cooling Process”. Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna, N. *Journal of Food Engineering*, 101(4), 409-416. 2010.
- “Influence of the microstructure and composition on the thermal-physical properties of hard candy and cooling process”. Reinheimer, M.A., Mussati, S., Scenna, N. y Pérez, G.A. *Journal of Molecular Structure*, 980, pp. 250-256. 2010.
- “Transient cooling process in honey flavored hard candies. Application of microstructure analysis techniques to optimize operating conditions”. Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna, N. *Food Research International*, en evaluación.
- “Dynamic Mathematical model to optimize the cooling process in hard candies”.

Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna, N. *The International Conference on Continuous Optimization*. Santiago, Chile. 2010.

- “Numerical analysis during cooling of hard candies“. Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna, N. *15th IUFoST World Congress of Food Science and Technology*. Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2010.
- “Optimization Mathematical model of the cooling process of hard candies”. Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna. *2nd International Conference on Engineering Optimization*. Lisboa, Portugal. 2010.
- “Mathematical modeling for cooling process in hard candies”. Reinheimer, M.A., Mussati, S. y Scenna, N. *1st International Congress on Food Technology*. Antalya, Turquía. 2010.
- “Hard candies cooling: modelling the operating conditions taking into account heat transfer coefficient and experimental values of the physical properties”. Reinheimer, M.A. y Pérez, G.A. *XVII Congreso Brasileiro de Engenharia Química (XVII COBEQ)*. 2008.

Finalmente, el **Capítulo 6** detalla las principales contribuciones de esta tesis, sintetiza los principales aportes y presenta las diversas líneas de trabajos futuros en el área surgidas a partir del trabajo de investigación y de las contribuciones generadas.



## Capítulo 2

### Transporte, propiedades y análisis de estructuras

#### 2.1. Introducción

El estudio de la estructura de los alimentos en los niveles molecular, microscópico y macroscópico puede ser aplicado al análisis y correlación de las propiedades de transporte, y de esta manera mejorar los resultados obtenidos por mecanismos y correlaciones empíricas tradicionales (Saravacos y Maroulis, 2001).

Las propiedades de transporte relacionadas con la transferencia de materia y energía que serán analizadas en el presente trabajo, están relacionadas con la difusividad másica (*Capítulo 3*), como así también con la conductividad y difusividad térmica (*Capítulo 4*).

En el ejemplo del diseño conceptual de la etapa de lavado para la elaboración de geles de surimi a partir de pescado de río (*Capítulo 3*), las proteínas son biopolímeros que tienen importancia para las propiedades de transporte, tal como referencian Aguilera y Stanley (1999). Además, las transiciones de fases tienen un profundo efecto sobre dichas propiedades. Amplia información respecto a las más importantes transiciones de fases, incluyendo congelación, transiciones vítreas (ejemplo fabricación de caramelos, *Capítulos 4 y 5*), gelatinización (caso geles de surimi, *Capítulo 3*) y cristalización

está presentada en Rahman (1995).

## 2.2. Consideraciones generales acerca de los mecanismos de transferencia

Los modelos obtenidos por una vía simplificada, en los cuales solo se contempla como fuerza impulsora el gradiente de concentración o temperatura, o en aquellos casos que se utilizan las ecuaciones termodinámicas deducidas en condiciones cercanas al equilibrio para modelar alimentos en condiciones alejadas del equilibrio, podrían en algunos casos no predecir con certeza los cambios que se manifiestan debido a los procesos industriales. La experiencia (Doulia y otros (2000), Gekas (2001), Welti-Chanes y otros (2005), Datta (2007a), Watanabe y otros (2007)) indica que en diferentes operaciones, el mecanismo principal no es debido solamente al gradiente de concentración o temperatura, dependiendo del caso. La estructura y conexión de los componentes en la matriz alimentaria son influyentes y determinantes para establecer los mecanismos principales de transferencia y simplificaciones en los modelos matemáticos, por lo que debe ser tomada en cuenta en la determinación de los parámetros críticos para el diseño.

En esta Tesis se presentarán, como parte del diseño, modelos matemáticos sencillos para describir las operaciones unitarias correspondientes, cuyas hipótesis y restricciones serán validadas mediante un exhaustivo análisis del entorno, como son datos experimentales, datos reales de la operación a escala industrial, análisis físico-químicos y microestructurales.

### 2.2.1. Flujo másico

Durante el procesamiento de los alimentos, varios fenómenos responsables de los mecanismos de transferencia pueden ponerse de manifiesto en forma simultánea. O puede ocurrir que al modificarse las propiedades del sistema multifásico por el procesamiento, cambien las fuerzas impulsoras intervinientes y por ende los mecanismos de transferencia. Sin embargo, cuando la intención es modelar un proceso en Ingeniería en Alimentos, una simplificación resulta en considerar el mecanismo que prevalecerá en el mismo. Este análisis fue aplicado a la mayoría de los procesos que involucran alimentos sólidos y para una mejor interpretación se describen en la Tabla 2.1, la cual lista en qué tipo de operación ocurren flujos de gases (o vapor) y líquidos, dependiendo de si la fuerza impulsora es debido a la presión o el gradiente de concentración. En la Tabla 2.1, el flujo másico total fue desdoblado por el aporte de flujos convectivos y difusivos de fases líquidas y/o gaseosas.

Tabla 2.1: Tipos de flujo másico presentes en diferentes operaciones

$n^{difusión\ molecular}$	<p>Difusión de vapor en las operaciones de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Secado</li> <li>Evaporación</li> <li>Liofilización</li> </ul> <p>Efecto secundario, produciéndose difusión de vapor en operaciones de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Calentamiento</li> <li>Horneado</li> <li>Freído</li> </ul> <p>Difusión de soluciones y solutos solubles en operaciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Extracción líquido - sólido</li> </ul>
...(continúa en la página siguiente)...	

...(continúa de la página anterior)...	
$n_{gas}^{convección}$ (Flujo Darcy)	<p>Efecto secundario de pérdida de humedad en forma de vapor por convección: se produce evaporación interna, el vapor retenido produce aumento de presión, y se produce la convección.</p> <p>Fenómeno apreciado en operaciones de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Calentamiento por microondas</li> <li>Calentamiento convectivo</li> <li>Horneado</li> </ul>
$n_{líquido}^{difusión\ capilar}$	<p><i>La presión capilar es función de la concentración de líquido y temperatura del material.</i></p> <p><i>Fuerza impulsora dominante (gradiente de concentración) durante la operación de secado de alimentos insaturados.</i></p> <p>Mecanismo dominante en el secado a baja temperatura, donde la evaporación es débil y la presión no es influyente. Operaciones de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Liofilización</li> <li>Secado bajo vacío</li> <li>Secado osmótico, mecanismo presente dentro del alimento</li> </ul> <p>También presente en:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>en el pretratamiento de escaldado de alimentos de origen vegetal (solutos solubles en agua)</li> </ul> <p>Por capilaridad los alimentos tienden a retener agua en su interior, mecanismo que explica el por qué de la humedad residual en los alimentos secos y/o deshidratados</p>
$n_{líquido}^{convección}$ (Flujo Darcy)	<p><i>Mecanismo de transferencia en alimentos de alto contenido de humedad</i></p> <p>Utilizado para describir operaciones de:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Impregnación de solutos bajo vacío</li> <li>Secado osmótico de frutas, fenómeno presente en la interfase del alimento</li> </ul>

La Tabla 2.1, conduce a una mejor interpretación de los fenómenos presentes en los alimentos sólidos, evidenciando que el gradiente de concentración no es la única

fuerza impulsora para la transferencia de materia, como suele tenerse en cuenta por practicidad.

Los mecanismos de movimiento de humedad dentro de los alimentos sólidos pueden ser resumidos como transporte de vapor y agua líquida. Los mecanismos de transporte de vapor y en algunos casos aire, consisten en difusión molecular, difusión de Knudsen, difusión de Stefan, flujo Poiseuille, flujo Darcy y difusión superficial. Por otro lado, pueden citarse los mecanismos de transporte de agua líquida dentro de los alimentos sólidos: flujo capilar, difusión molecular y difusión superficial. A pesar de esto, la difusión es el mecanismo dominante o mayormente utilizado en los análisis de operaciones.

La Figura 2.1, bosqueja las diferentes fuerzas impulsoras y posibles mecanismos de transferencia de materia. En función de la higroscopicidad de los alimentos, diferentes fenómenos pueden estar presentes. En los materiales no higroscópicos, el espacio del poro está lleno de líquido, si el material está completamente saturado, y con aire si está completamente seco. La cantidad de agua físicamente ligada es despreciable. Tales materiales no encogen durante el calentamiento, y la presión de vapor es solamente función de la temperatura. Ejemplos de materiales no higroscópicos y con poros capilares son: arena, partículas de polímeros y algunas cerámicas. El transporte de materia en estos materiales no causa ninguna complicación adicional a diferencia de los materiales higroscópicos. Pero, dado que en la mayoría de los alimentos las materias primas son de origen biológico, no es común que los alimentos sean considerados como no higroscópicos, por lo tanto estos materiales no serán descritos en este trabajo.

En los materiales higroscópicos (biomateriales), hay una gran cantidad de agua físicamente ligada y el material frecuentemente encoge durante el calentamiento. Presentan un nivel de saturación de humedad por debajo del cual la presión interna de vapor es una función del contenido de humedad y de la temperatura, y es menor que la del agua pura. Por encima de la humedad de saturación, la presión de vapor es solamente función

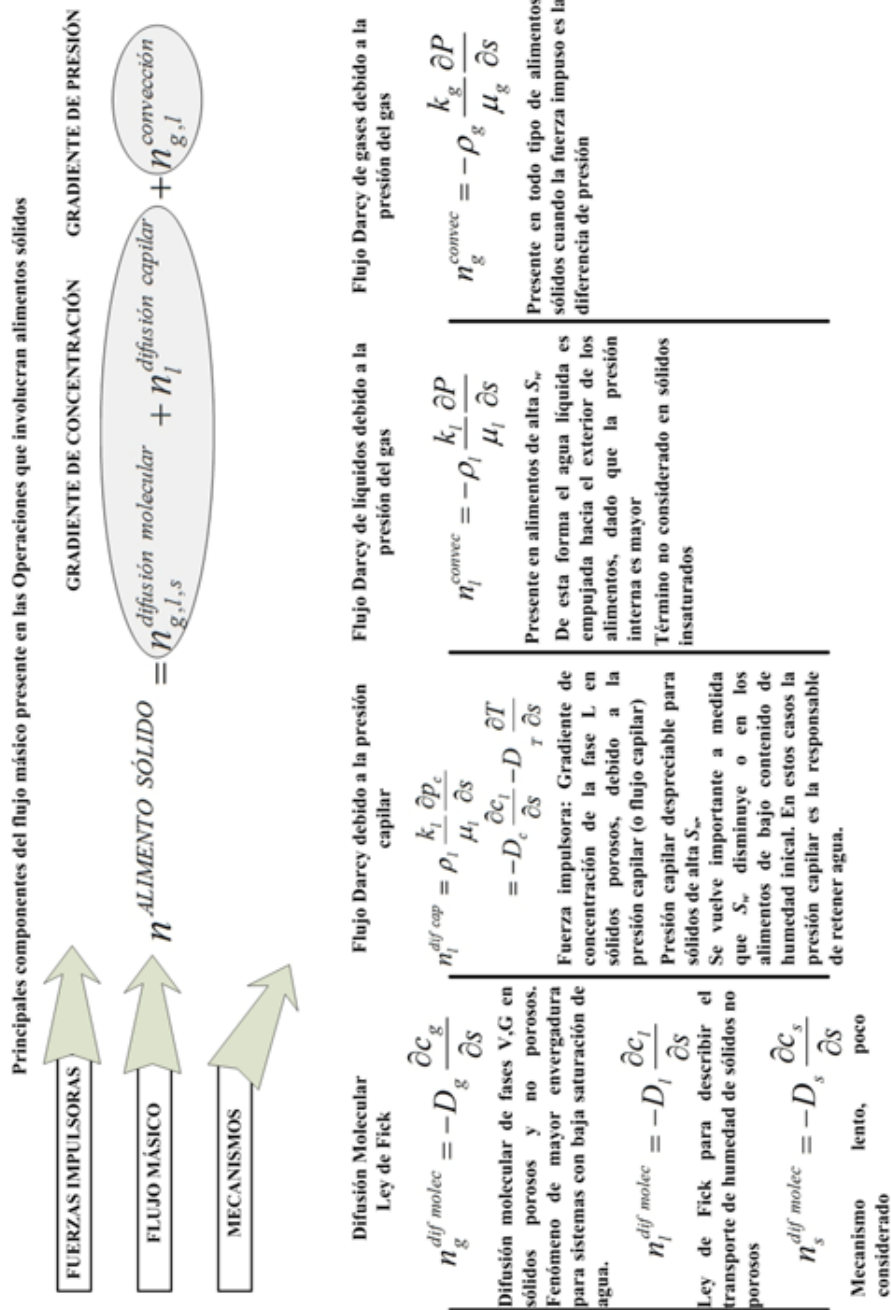


Figura 2.1: Componentes del flujo másico

de la temperatura (como la expresión de Clausius-Clapeyron) y es independiente del contenido de humedad. Pero para este tipo de materiales no puede utilizarse la ecuación de Clausius-Clapeyron ya que hay agua ligada a la matriz sólida (Ni y otros, 1999). El transporte de agua en los materiales higroscópicos puede ser complejo. Cuando el agua no ligada es removida, todavía hay una parte considerable de agua ligada; que puede ser removida por evaporación progresiva dentro de la matriz sólida, seguido por difusión y transporte debido a la presión a través del sólido.

La Figura 2.2 muestra los fenómenos que pueden estar presentes en los diferentes alimentos en función de su estructura para la transferencia de materia.

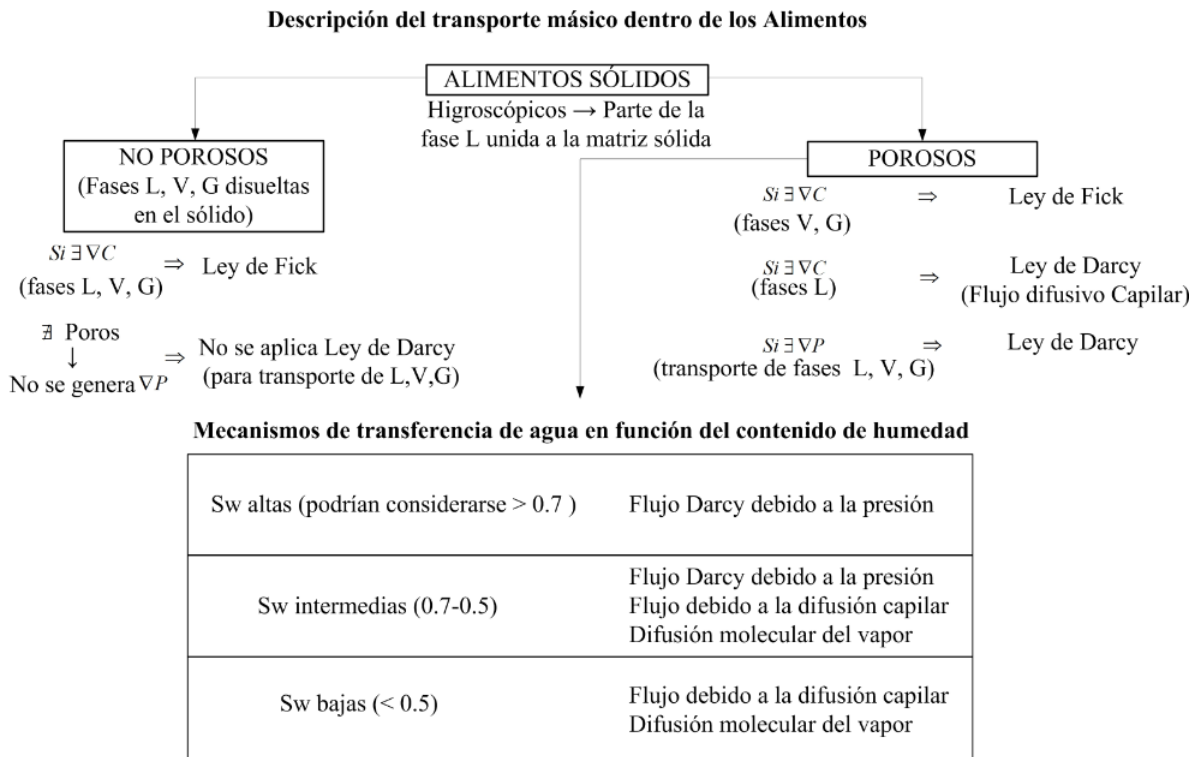


Figura 2.2: Mecanismos de transporte de materia en función de las fuerzas impulsoras

En los materiales biológicos, la combinación de altas velocidades de calentamiento y bajas permeabilidades de gas (caso de materiales muy húmedos) genera altas presiones

internas, dependiendo de la tasa de calentamiento y de la estructura del material (Ni y otros, 1999). A altas presiones y altos contenidos de agua, el agua líquida puede directamente escapar por la superficie del medio poroso sin evaporarse. En un material higroscópico, cuando se ha perdido agua, la estructura cambia, la porosidad aumenta, y por lo tanto, las propiedades como la permeabilidad pueden variar durante el proceso de calentamiento. El estudio de la fuerte variación de las propiedades con el contenido de humedad, como la difusividad capilar, ha sido generalmente ignorado en la literatura.

Dentro de los alimentos higroscópicos podemos definir los de alto y bajo contenido de humedad; donde diferentes fuerzas impulsoras predominarán en función del contenido de humedad. Los casos pueden ser divididos en dos grupos (Ni y otros, 1999), uno para alimentos de baja humedad (saturación inicial  $S_w < 0,7$ ), los cuales tienen una permeabilidad de gas mayor, y una baja permeabilidad de líquido, por lo tanto el transporte es mayormente en la fase vapor y las presiones desarrolladas son menores. El otro extremo son los materiales de alto contenido de humedad (saturación inicial  $S_w > 0,7$ ), que tienen baja permeabilidad de gas y alta permeabilidad de líquido. Al ser mayor la humedad, también hay un calentamiento más rápido (en el caso de microondas, hay mayor absorción de éstas), pero generalizando, es sabido que la  $k_{aire} < k_{agua}$ . Un calentamiento más rápido combinado con una menor conductividad del agua lleva al desarrollo de presiones internas mucho más altas. Los resultados calculados por Ni y otros (1999) revelan que la situación de alta humedad es propensa a que el líquido sea bombeado hacia el exterior de la superficie.

Concluyendo, se podría aproximar al decir que, conocido el contenido de humedad de la muestra inicial, se pueden estimar  $S_w$  y las permeabilidades, y en función de estos parámetros, se puede predecir a priori el mecanismo de transferencia.



### 2.2.2. Transferencia de energía

Prácticamente, la gran mayoría de los procesos industriales requieren de la transferencia de energía, especialmente en la industria alimenticia donde operaciones como calentamiento, evaporación, enfriamiento, congelación, separación, etc. están presentes. Por simplificación, los modelos utilizados para describir los cambios de temperatura dentro de un alimento, utilizan la ecuación de difusión de calor en estado no estacionario, denominada así en analogía a la segunda ley de Fick.

Partiendo de los fundamentos de los fenómenos de transporte, la primera ley de la Termodinámica, es en esencia la base de la conservación de energía para un sistema abierto o de flujo no estacionario. Los sistemas abiertos o de flujo son definidos por Bejan (1997) como aquellos sistemas cuyas fronteras definidas pueden ser cruzadas por el flujo de masa. En otras palabras, la ley de conservación de la energía es una extensión de la primera ley de la termodinámica clásica, que considera la diferencia en las energías internas de dos estados de equilibrio de un sistema cerrado debido al calor adicionado al sistema y al trabajo hecho sobre el sistema (Bird y otros, 2002). Por lo tanto, para obtener la ecuación de energía, es necesario partir de un elemento de volumen estacionario, fijo en el espacio, a través del cual el fluido está fluyendo. Para un instante de tiempo, la ley de la conservación de la energía puede ser escrita como (Bird y otros, 2002):

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right)}_1 = \underbrace{-\left( \nabla \cdot \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \hat{U} \right) \mathbf{v} \right)}_2 \underbrace{- \left( \nabla \cdot \mathbf{q} \right)}_3 \underbrace{- \left( \nabla \cdot p \mathbf{v} \right)}_4 \underbrace{- \left( \nabla \cdot [\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}] \right)}_5 \underbrace{+ \rho (\mathbf{v} \cdot \mathbf{g})}_6 \quad (2.1)$$

1. **Velocidad de ganancia de energía por unidad de volumen:** este término contempla la energía cinética, asociada con el movimiento observable del fluido, que es  $1/2 \rho v^2$  y la energía interna, que significa la energía cinética de las moléculas

constitutivas calculada en un eje móvil con velocidad  $\mathbf{v}$ , más las energías asociadas con los movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas. En otras palabras, la energía interna depende de la temperatura local y de la densidad del fluido.

2. **Velocidad de entrada de energía por unidad de volumen debido a la convección:** este término de calor adicionado se debe al transporte molecular
3. **Velocidad de entrada de energía por unidad de volumen debido a la conducción**
4. **Velocidad de trabajo comunicado al fluido por unidad de volumen debido a las fuerzas de presión**
5. **Velocidad de trabajo comunicado al fluido por unidad de volumen debido a las fuerzas viscosas**

En los términos 3-5 el trabajo se debe a mecanismos moleculares

6. **Velocidad de trabajo comunicado al fluido por unidad de volumen debido a las fuerzas externas**

La ecuación 2.1 resulta de mayor utilidad en la forma en que aparece la temperatura.

Para este propósito, se aplica la ecuación de energía mecánica:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -(\nabla \cdot \frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v}) - (\nabla \cdot p \mathbf{v}) - p(-\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v})) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{g}) \quad (2.2)$$

y luego se le resta a la ecuación general de conservación de energía, resultando:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \hat{U} = -(\nabla \cdot \rho \hat{U} \mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - p(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \quad (2.3)$$

Usando derivada sustancial, resulta:

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - p(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) \quad (2.4)$$

En analogía a la ecuación de energía mecánica, esta ecuación es denominada *ecuación de energía calorífica*. Para aplicaciones ingenieriles, es útil expresar la energía interna como una función de la presión y la temperatura, usando la entalpía como intermediaria. Por lo tanto, cambiando la energía interna a entalpía:

$$\hat{U} = \hat{H} - p\hat{V} = \hat{H} - \left(\frac{p}{\rho}\right) \quad (2.5)$$

y luego sustituyendo, resulta:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = -(\nabla \cdot q) - (\tau : \nabla \mathbf{v}) + \frac{Dp}{Dt} \quad (2.6)$$

o

$$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot q) - (\tau : \nabla \mathbf{v}) - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T}\right)_p \frac{Dp}{Dt} \quad (2.7)$$

esta es la ecuación de energía en función de la temperatura.

Para el término de transporte de energía molecular se introduce la ecuación constitutiva debida a la conducción de calor, resultando:

$$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = (\nabla \cdot k \nabla T) - (\tau : \nabla \mathbf{v}) - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T}\right)_p \frac{Dp}{Dt} \quad (2.8)$$

A partir de esta ecuación, pueden realizarse diversas simplificaciones en función del tipo de alimento (sólido o líquido) y del tipo de operación. Este procedimiento será aplicado en la sección 4.4 del capítulo de aplicación del diseño conceptual en la etapa de enfriamiento de la producción de caramelos duros (Capítulo 4).

### 2.2.2.1. Operaciones que involucran cambio en las temperaturas internas

Siguiendo el mismo análisis que el aplicado para el flujo másico en función del contenido de humedad, puede generalizarse diciendo que en los materiales de bajo contenido de humedad, cuando son sometidos a calentamiento o enfriamiento, los cambios internos

de temperatura son menores. Esto se explica porque presentan una menor conductividad térmica, y por lo tanto una mayor resistencia a la transferencia de calor. Al ser las temperaturas internas menores, causan una menor tasa de evaporación y una menor generación de presión. A temperaturas por encima de los 100 °C la evaporación interna se incrementa y puede generarse un gradiente de presión interno. Inclusive pequeñas presiones pueden provocar que algo de humedad alcance la superficie, excediendo la capacidad de remoción de la humedad, y causando acumulación en la superficie.

Los materiales de alto contenido de humedad, como son las frutas y verduras frescas, son considerados materiales representativos del conjunto de alimentos de alto contenido de humedad. Cuando estos materiales comienzan a calentarse, la temperatura interna puede alcanzar rápidamente la de ebullición (si están dadas las condiciones de operación), también se generan sobrepresiones internas, y cuando hay un rápido desarrollo de las mismas, puede suceder que cambien los perfiles de humedad. La presión finalmente cae cuando la humedad se agota. En este tipo de alimentos suceden cambios de estructura como el encogimiento (o *shrinkage*) que puede afectar la calidad del producto.

En estos materiales, luego de un tiempo de calentamiento, comienza a acumularse humedad en la superficie. Esto sucede porque la presión generada empuja el líquido a la superficie, hasta que la superficie pierde la capacidad de retener más cantidad del mismo (superficie saturada). Las fuerzas capilares tienden a cero cuando el material está completamente saturado. Luego de esto, el líquido es bombeado a través de la superficie abierta, sin que haya cambio de fase. La saturación superficial de líquido primero se incrementa hasta llegar a la unidad, y luego comienza el bombeado de líquido, cuando se genera el gradiente de presión interno.

Para un alimento de bajo contenido de humedad, que implica baja conductividad térmica, dado que el agua es el componente de mayor conductividad térmica en los alimentos, hay una gran variación espacial de la temperatura (perfil de temperatura no

homogéneo dentro del producto), el término de convección en el balance de energía acarrea más energía del interior a la superficie, por lo que la temperatura de la superficie es siempre mayor. Consecuentemente la humedad del interior es empujada hacia la superficie y hay un marcado perfil de humedad. En el caso de los materiales de alto contenido de humedad, las variaciones internas de humedad y temperatura son pequeñas.

En pocas palabras, podría decirse que en los alimentos de alto contenido de humedad, comparados con los de baja humedad, la velocidad de calentamiento o enfriamiento es mayor y también las pérdidas de humedad (caso de calentamiento), dado que el líquido escapa desde la superficie sin que haya cambio de fase. El agua líquida es conducida (empujada) debido a que la presión interna es mayor. La resistencia a la transferencia de calor es menor, y por ende, los perfiles de temperatura dentro del alimento presentan un perfil más homogéneo.

Resulta claro que existe una gran cantidad de variables que influyen en los diferentes tipos de mecanismos de transferencia, y la vez, en cada uno existen parámetros característicos que describen la información necesaria para encarar el diseño y/o modelado.

Dentro de este contexto, como se ha mencionado en el capítulo anterior, es importante, dada la presencia de sistemas multifásicos, y generalmente de un sustrato con características biológicas con múltiples componentes, la consideración del impacto de la microestructura y la macroestructura en la determinación cuantitativa de tales parámetros/propiedades de los alimentos.

## **2.3. Microestructura y propiedades de transporte**

La microestructura de los alimentos está relacionada con la estructura a un nivel microscópico y su relación con el procesamiento, almacenamiento y calidad de los productos alimenticios. Si bien este análisis fue primeramente desarrollado para la eva-

luación de la textura y calidad de los alimentos, puede ser aplicado a las propiedades de transporte de los materiales alimenticios, como son viscosidad, conductividad/difusividad térmica y difusividad másica (Saravacos y Maroulis, 2001).

### 2.3.1. Relación entre la microestructura y la transferencia de materia

La operación de extracción sólido-líquido es usada en varios procesos de alimentos. Y en este trabajo será aplicado al caso de estudio del diseño conceptual en la fabricación de Surimi (*Capítulo 3*).

La difusividad másica de solutos en sustratos sólidos,  $D_S$ , es menor que la difusividad en el solvente líquido,  $D_L$ , debido a la complejidad estructural del material, de acuerdo a la ecuación empírica (Aguilera y Stanley, 1999):

$$D_S = F_m D_L \quad (2.9)$$

El factor de corrección  $F_m$  varía en el rango de (0.1-0.9), con los mayores valores obtenidos cuando las membranas celulares son destruidas, como puede ser el caso de la etapa de calentamiento en la extracción de sacarosa de la remolacha azucarera mediante el uso de agua caliente.  $F_m$  se vuelve muy bajo, aproximadamente cero, en la extracción de compuestos de alto peso molecular, como es el caso de proteínas. Cabe mencionar, que la extracción es mejorada mediante el pretratamiento del material sólido, como es la operación de reducción de tamaño, en donde se reduce el paso de difusión para el solvente y el componente extraído (Saravacos y Maroulis, 2001).

### **2.3.2. Relación entre la microestructura y la transferencia de energía**

Los poros cerrados o ciegos (Figura 1.2) no aportan demasiado a la explicación fenomenológica de las operaciones de transferencia de materia para alimentos sólidos, pero si suman resistencia a la transferencia de energía, además de estar involucrados en los fenómenos de encogimiento en las operaciones de secado.

Como se verá en los Capítulos 4 y 5, la estructura que conforma los caramelos es vítrea. Durante la fabricación, puede incorporarse aire (si la operación es defectuosa por ejemplo) a la masa de caramelo líquido, que una vez que los mismos son formados quedan como burbujas de aire en el interior, o también podrían denominarse poros cerrados. Cuando el caramelo ya formado es enfriado en el túnel de frío, el aire retenido pone resistencia al enfriamiento, y no se logra extraer todo el calor del interior, lo que causa problemas de deformación posterior a la envoltura. Estos poros que retienen aire en el interior, influyen también en la densidad aparente del sistema (Reinheimer y Pérez, 2008).

## **2.4. Macroestructura y propiedades de transporte**

Las propiedades de transporte de los alimentos sólidos que se encuentran relacionadas a sus propiedades macroscópicas son, por ejemplo, densidad, porosidad, tamaño de partícula y forma. Es sabido que los diseños de las operaciones para el procesamiento de alimentos están basados en propiedades; que pueden ser estimadas empíricamente o medidas por técnicas o instrumentos.

La macroestructura de los alimentos entra en juego para la estimación de propiedades basadas en los denominados métodos estructurales, ya que requieren conocer las

fracciones en volumen o peso de las fases y/o componentes que intervienen en los materiales bajo estudio. Ejemplos de estos modelos pueden encontrarse en Choi y Okos (1986) y Heldman (2001).

La determinación de la macroestructura, la cual va a orientar en la identificación del tipo de mecanismo involucrado en las operaciones de transferencia de materia, está basada en las mediciones de masa y volumen, como así también, en la estimación de la densidad y porosidad, tal como resume la Figura 2.3.

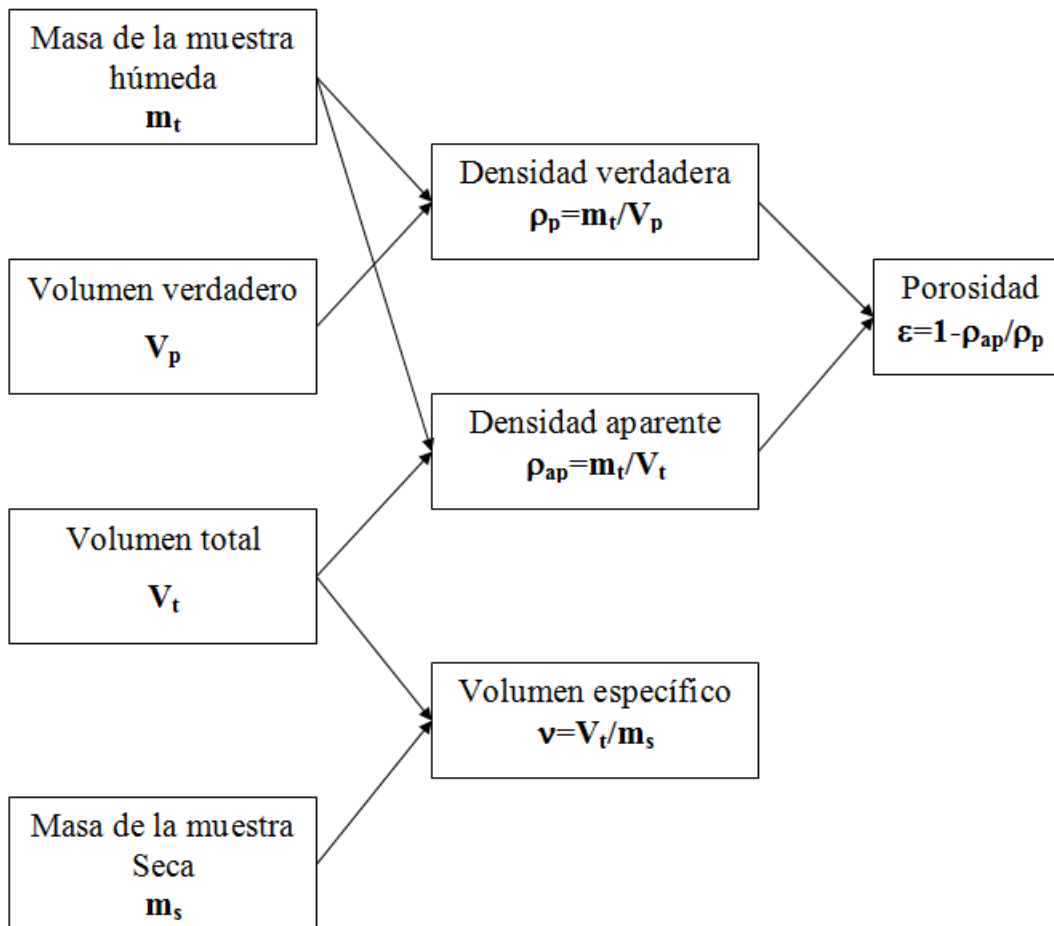


Figura 2.3: Modelo de cálculo experimental para la determinación de la porosidad verdadera (Saravacos y Maroulis, 2001)



Por otro lado, para el caso de los sólidos continuos, la Figura 2.4 propone un modelo a seguir para el cálculo de propiedades, cuyas ecuaciones se encuentran listadas en la Tabla 2.2.

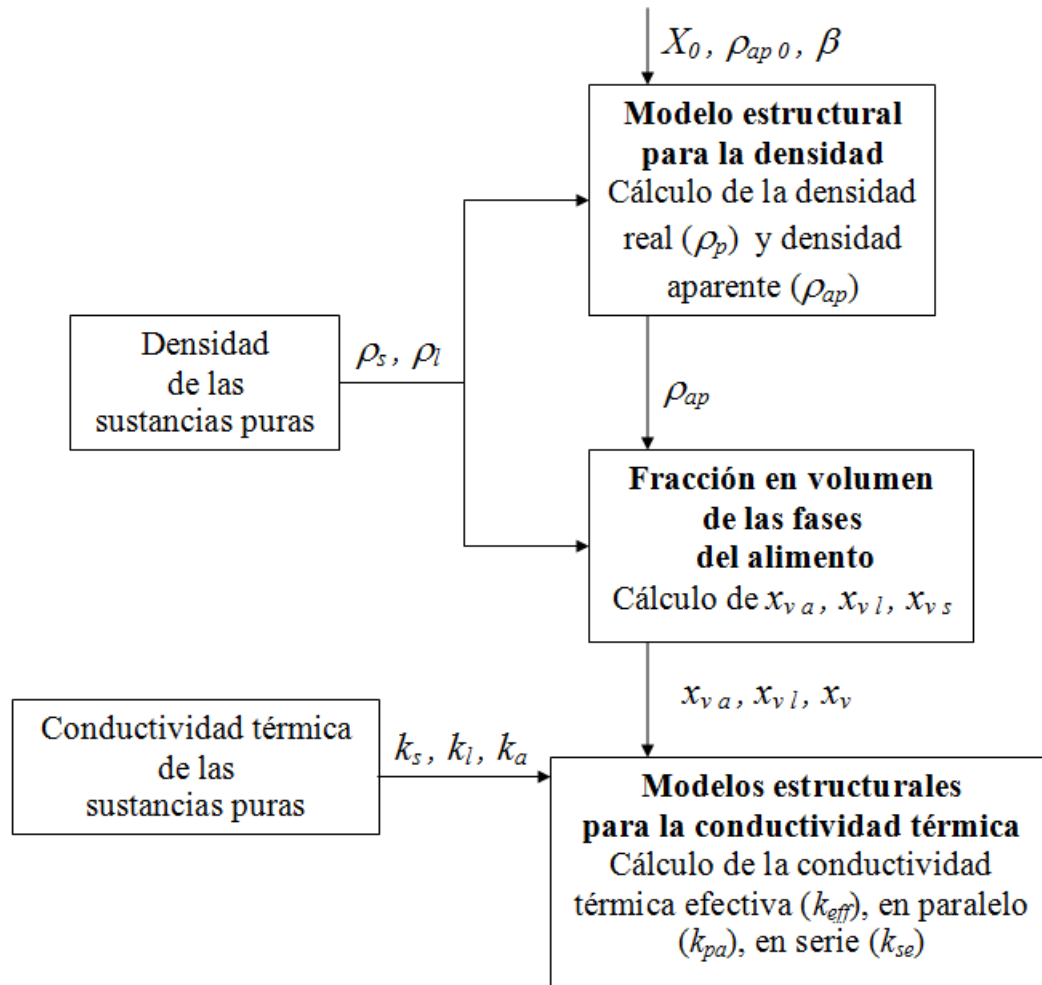


Figura 2.4: Modelo de cálculo de propiedades para sólidos continuos (Saravacos y Maroulis, 2001)

Tabla 2.2: Propiedades para sólidos continuos (Saravacos y Maroulis, 2001)

---

**Modelo estructural para la densidad**

$$\rho_p = \frac{1+X}{\frac{1}{\rho_s} + \frac{X}{\rho_l}}$$

$$\rho_{ap} = \frac{1+X}{\frac{1+X_0}{\rho_{ap0}} + \beta \frac{X-X_0}{\rho_l}}$$

**Fracción en volumen de las fases del alimento**

$$x_{va} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_p}$$

$$x_{vl} = \frac{X}{(1+X)} - \frac{\rho_{ap}}{\rho_l}$$

$$x_{vs} = \frac{1}{(1+X)} - \frac{\rho_{ap}}{\rho_s}$$

**Modelos estructurales para la conductividad térmica**

$$k_{pa} = x_{vs}k_s + x_{vl}k_l + x_{va}k_a$$

$$k_{se} = \frac{1}{\frac{x_{vs}}{k_s} + \frac{x_{vl}}{k_l} + \frac{x_{va}}{k_a}}$$


---

Se debe resaltar que es escasa la información real acerca de las propiedades de los alimentos como sistemas porosos, y además pueden observarse cambios entre materias primas y productos, y entre productos similares obtenidos mediante diferentes operaciones, que se ven reflejado en la propiedades sensoriales detectadas por los consumidores. Para ejemplificar lo dicho anteriormente, los métodos de secado evidencian las diferencias: el proceso de liofilización produce la mayor porosidad, mientras que el secado con aire convencional la menor, comparada con secado osmótico, vacío, microondas de bananas, manzanas, zanahorias y papas (Krokida y Maroulis, 1997). Las propiedades mecánicas de los alimentos obtenidos por extrusión se ven afectadas por la porosidad (Guraya y Toledo, 1996), y también produce efecto en los productos de panadería, como ser la miga y cáscara de pan (Mandala y Sotirakoglou, 2005). También cabe resaltar que, durante el proceso de freído de alimentos, los mismos tomarán mayor aceite a mayor porosidad (Pinthus y otros, 1995).

Otro punto importante a tener en cuenta es la condición de operación. Por ejemplo, un proceso en condiciones normales puede operar a una cierta temperatura, presión y variables operativas en condición "nominal". No obstante, una condición de operación anormal (por ejemplo, por cambio de materias primas estacionales o por una falla en algún equipo) puede variar las condiciones de operación sustancialmente. Por lo tanto, no solo importa el valor de las propiedades (o parámetros) de diseño de un alimento a ciertas condiciones "nominales", sino también en una zona de operación "normal" (flexibilización del proceso) y/o "anormal" (fallas o condiciones inesperadas) para poder estimar la respuesta de las variables operativas en tales condiciones.

## **2.5. Técnicas de inspección de la microestructura de los alimentos**

La microestructura de los alimentos puede ser medida y evaluada por las técnicas microscópicas resumidas a continuación. La siguiente sección fue desarrollada durante la pasantía desarrollada en el Centro de Microscopías Avanzadas de la UBA.

### **2.5.1. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza electrones como fuente de luz. La baja longitud de onda hace posible obtener resoluciones miles de veces mejor que las obtenidas con un microscopio óptico. La fuente de electrones es un filamento de tungsteno ubicado en la parte superior de la columna, que está conectada a una fuente de alto voltaje, emite electrones que viajan a través de vacío ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mmHg) a lo largo de la columna del microscopio. La lente electromagnética focaliza los electrones en un rayo fino. El haz de electrones atraviesa la muestra. Dependiendo de la densidad del

material algunos electrones son esparcidos y desaparecen del rayo. En la parte inferior del microscopio los electrones que no fueron desviados golpean contra una pantalla fluorescente, que registra la imagen aumentada; de acuerdo a la densidad de las partes del material, se ven diferentes niveles de oscuridad.

Para muestras biológicas el voltaje de aceleración utilizado puede ser de 20-80 KV. En los tejidos sin metalizar deben utilizarse bajos KV. La focalización de las muestras se realiza con aumentos de hasta 200000X.

Mediante el uso de TEM, podría obtenerse información estructural y química de los alimentos. Permite visualizar la estructura interna de los alimentos. Suele utilizarse para la visualización de proteínas, colorantes negativos, los cuales tienen doble propósito: proveen contraste a la imagen y también estabilizan la estructura de las proteínas deshidratadas. Permite ver el entrecruzamiento de las miofibrillas. La ventaja del TEM es que las micrografías obtenidas poseen una resolución muy buena para la identificación macroscópica de algunos materiales como la grasa, la cual es de interés en el Surimi, ya que debe eliminarse la mayor cantidad posible con los lavados del músculo, debido a factores de conservación y calidad del producto.

### **2.5.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que "barra" la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, cátodo luminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas son captadas por detectores diferentes. Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

La aplicación fundamental de SEM es el estudio de morfologías de superficies, para muestras biológicas es recomendable utilizar bajos voltajes de aceleración (10-20 KV). El modo EDS a 20KV (espectroscopía) permite ver composición y elementos presentes.

La observación mediante SEM es una técnica empleada para examinar la estructura de muestras deshidratadas. La deshidratación de las muestras puede realizarse con soluciones de concentración creciente en alcohol o acetona, o mediante la técnica de secado al punto crítico, el cual introduce menos distorsión a la estructura de la muestra.

Permite describir la microestructura y cuantificar. Por ejemplo: la alta resolución permitiría ver glóbulos de grasa: tamaño y distribución. Con SEM se podrían observar las diferencias texturas en los geles cuando se varían los crioprotectores agregados

(carbohidratos que prolongan el almacenamiento congelado), y cuando se varía la composición de la solución de lavado utilizada. Permite observar las ultraestructuras de la red del gel formada mediante el tratamiento térmico.

### 2.5.3. Microscopio óptico confocal

En el caso del microscopio confocal de fluorescencia la fuente de iluminación es la luz de un láser. Esta luz potente y monocromática excita en la muestra los procesos de la fluorescencia. Es decir, cuando un espécimen sea iluminado con luz de cierto color, éste emitirá luz brillante de otros colores, según los marcadores utilizados, que son los que contienen las estructuras excitables que emiten fluorescencia a determinadas longitudes de onda, y los fotones emitidos por los colorantes son los visibles.

En microscopía confocal cada imagen representa un sólo plano de un espécimen que, en realidad, es tridimensional, pero si se retratan de forma sucesiva los distintos planos que integran la muestra, el microscopio puede hacer una reconstrucción completa del espécimen que lo muestre en sus tres dimensiones. Esta reconstrucción tridimensional podrá incluso ser rotada para estudiar la muestra desde un ángulo distinto a aquel desde el cual se retrató.

Es una herramienta útil que podría ser utilizada para la caracterización de la microestructura de los productos alimenticios. Permite la marcación múltiple para el estudio de la microestructura y la organización de los diferentes componentes en el producto. Esta técnica es poco empleada en los alimentos debido a la complejidad de los mismos. Tiene la ventaja de ser una técnica con la que se puede estudiar estructuras, que evade los problemas de fijación de la muestra.

## Capítulo 3

# Elaboración de surimi de pescado de río. Diseño conceptual

### 3.1. Introducción

El surimi (palabra de origen japonés) no es un alimento en sí mismo, sino que es el material base para la formulación de varios sustitutos o sucedáneos. Se podría definir como un concentrado de proteína miofibrilar del músculo de pescado, obtenido mediante el lavado del pescado refinado (sin huesos, espinas, piel y entrañas) y desmenuzado, el cual es mezclado con crioprotectores para un almacenamiento aceptable bajo congelación. Esta base o intermediario para la preparación de los productos análogos, de gran interés en el mundo occidental, podría presentarse como alternativa industrial en nuestro país. Sobre todo para las especies ictícolas de agua dulce, de gran producción de biomasa, con el fin de proporcionar una forma distinta de presentación que permita una mejor conservación y por lo tanto extender su vida útil para su comercialización.

Los principales motivos del auge del surimi a nivel mundial son: el mejor aprovechamiento del recurso ictícola desde el punto de vista nutricional, la versatilidad tecnológica ya que involucra una tecnología simple y de relativamente bajos costos de inversión,

ofreciendo a la vez la posibilidad de estabilizar la textura de la pulpa mediante el agregado de crioprotectores, y por último la expansión de mercados existentes y la alternativa de desarrollar nuevos productos atractivos que permitiría la ampliación del mercado de productos pesqueros (Manca y Trincherro, 1984a).

Medina (2000), Medina y Garrote (2002) y Medina y otros (2008) en su línea de investigación han planteado con sostenido interés la posibilidad de utilizar como materia prima en la obtención de surimi, especies provenientes de agua dulce, las cuales presentan disponibilidad de captura, como es el surubí, y actualmente el sábalo.

El Sábalo (*Prochilodus platensis*) es el recurso pesquero más abundante del litoral fluvial argentino. Es un eslabón crucial en los ecosistemas que integra, dada su condición de especie forrajera, sostén de la cadena trófica. Se trata de un pez iliófago. Es una especie naturalmente muy fecunda, y la misma forma parte de una estrategia reproductiva exitosa, adaptada a las características del régimen natural de pulsos de inundación del sistema, que involucra la realización de migraciones río arriba y el desove en aguas abiertas, acoplado a las crecientes, como mecanismo de dispersión de huevos y larvas a las áreas de cría del valle aluvial (Espinach Ros y Sánchez, 2007). Este tipo de tecnología de producción presenta ventajas convenientes para la comercialización y explotación de productos a base de proteínas provenientes del sábalo, recurso explotado generalmente bajo su única condición de consumo en fresco.

Aunque la tecnología del surimi ha sido desarrollada y ampliamente investigada a partir de especies de mar sin valor comercial o sin explotación, actualmente se registran muy pocos trabajos que hayan utilizado como materia prima especies de pescado de agua dulce, y menos por supuesto, de alto contenido en grasa como es el sábalo, pero de una gran producción de biomasa. Todos los avances realizados se han referido en general a pescado de mar y de bajo contenido en grasa. De todos modos, investigadores japoneses han obtenido notables mejoras en la tecnología del procesamiento de especies



de alto contenido en grasa, logrando surimi con propiedades funcionales excelentes, lo que abre buenas expectativas para el aprovechamiento de tales especies (Nishioka y otros, 1990).

En el presente capítulo, se abordarán diferentes variables operativas aplicadas en la etapa de lavado durante la elaboración de surimi a partir de sábalo (*Prochilodus platensis*) y se evaluará la influencia de dichas variables sobre la calidad del producto. Se estudiarán los coeficientes responsables de la transferencia de materia durante la extracción líquido-sólido en la etapa de lavado y se analizarán la influencia de las diferentes metodologías desarrolladas a escala laboratorio respecto a la microestructura del músculo de pescado y productos obtenidos, contemplando los aspectos mencionados en los capítulos anteriores.

Como se ha mencionado, existen propuestas en la bibliografía que proponen la obtención de surimi en base a especies de pescado de mar y de agua dulce. En nuestro caso, a partir de experiencias publicadas por otros (Nakamura y otros (1978); Ishikawa y otros (1979); Suzuki (1981); Lee (1986); Sierra y otros (1991)) se propone en primer lugar una serie de ensayos de las principales operaciones/etapas involucradas en el proceso a los efectos de recabar información a escala laboratorio, para el caso específico que aquí nos ocupa. Adicionalmente, se proponen diferentes ensayos y métodos analíticos para caracterizar el producto obtenido.

Por otra parte, se analiza la principal operación del proceso de obtención del surimi, el lavado (extracción líquido-sólido) en base a un modelo matemático. Para ello debe considerarse el grado de simplificaciones necesario para obtener facilidad de resolución en términos computacionales, al igual que flexibilidad y robustez en cuanto a las tareas de diseño y optimización; mientras que por otra parte no debe sacrificarse la exactitud de los resultados obtenidos. Como se ha mencionado en los Capítulos anteriores, un punto importante es la determinación de las propiedades físico-químicas (parámetros

del modelo) de los materiales a procesar, y la influencia que tienen en las mismas la micro y macroestructura.

## 3.2. Características generales del músculo y de las proteínas del pescado

La carne de pescado es básicamente músculo estriado, el cual está formado por grupos de fibras de músculo con estriaciones (Figura 3.4). A su vez, el músculo de pescado puede ser dividido en músculo ordinario (carne blanca) y músculo oscuro (carne roja u oscura). El músculo oscuro se ubica a lo largo del costado del cuerpo debajo de la piel. Las fibras musculares consisten de muchas miofibrillas ubicadas en forma paralela, y el sarcoplasma se encuentra relleno entre las mismas.

Las miofibrillas cuentan con dos miofilamentos de diferentes espesores: un filamento grueso, constituido principalmente de miosina y un filamento fino formado por actina. Pequeñas cantidades de sarcoplasma, mitocondrias, gránulos de glucógeno y retículo sarcoplasmático, existen entre las miofibrillas (Suzuki, 1981).

La composición comestible del pescado varía de acuerdo a la forma, edad y temporada de captura, antes o después de la época de desove, pero representa alrededor del 45-50 % del peso del pescado entero.

El músculo de pescado tiene tres principales grupos de proteínas, y en general está compuesto por:

- *proteínas sarcoplasmáticas*, las cuáles están localizadas en el plasma del músculo y constituyen entre el 18 y 25 % del total de las proteínas
- *proteínas miofibrilares*, que consisten de miofibrillas, y cuyo porcentaje se encuentra en el rango del 70-79 % del total de las proteínas

- *proteínas del estroma*, aquí el componente más importante es el colágeno, y su presencia es del 3-5 % del total de las proteínas, principalmente presentes en el tejido conectivo del músculo del pescado y son las menos solubles de las tres fracciones (Tejada, 1994)

Las proteínas sarcoplasmáticas del pescado contienen muchas clases de proteínas solubles en agua o buffer diluidos llamadas "miogen". Estas proteínas son obtenidas por simple presión de la carne de pescado o por extracción con una solución salina de baja fuerza iónica. El contenido de proteínas sarcoplasmáticas en la carne de pescado varía con la especie (Suzuki, 1981). Este grupo de proteínas es muy importante en el músculo rojo de especies de pescados frescos oscuros, debido a que tienen mayor contenido de proteínas sarcoplasmáticas que el músculo blanco; también los pescados frescos oscuros contienen una relación alta de componentes de alto peso molecular, difíciles de ser extraídos con agua (Tejada, 1994).

Las proteínas sarcoplasmáticas coaguladas por el calor se adhieren a las proteínas miofibrilares cuando la carne de pescado es calentada. Este fenómeno impide la formación del gel en la preparación de los productos análogos, por lo que se considera que es una de las dificultades encontradas para hacer un gel fuertemente elástico. El lavado con agua del músculo de pescado durante la producción de surimi o carne desmenuzada congelada es necesario para remover la sangre y los olores del pescado, como así también para extraer las proteínas sarcoplasmáticas, las que disminuyen la capacidad de formación del gel (Suzuki, 1981).

Si bien las proteínas sarcoplasmáticas no son inferiores en términos nutricionales a las proteínas miofibrilares, actualmente se las desechan con las aguas residuales, pero se las podría recuperar para alimento balanceado, dado su potencial alimenticio.

Las proteínas miofibrilares son las responsables de la formación de muchos tipos

importantes de geles, los cuales son homogéneos y termoestables, conocidos también como geles tipo *kamaboko*, obtenidos usando como materia prima el surimi; siendo la gelificación la principal propiedad funcional del mismo (Tejada, 1994).

Para formar los geles, las miofibrillas deben solubilizarse a F-actina y miosina, seguido por la repóimerización a actomiosina para formar un sol de actomiosina producido por las proteínas miofibrilares dispersas que retienen agua. Esto se produce cuando el sol es mezclado con sal (entre 2-3 %). Los iones de cloruro de sodio se enlazan a los residuos de aminoácidos básicos y ácidos, en consecuencia los enlaces iónicos entre moléculas son cortados y como resultados las proteínas son dispersadas en el agua, formándose una pasta viscosa (Suzuki, 1981).

### **3.2.1. Sustancias crioprotectoras de las proteínas**

Las proteínas miofibrilares de la mayoría de los pescados son menos estables a la desnaturalización por calor que las mismas proteínas de las especies mamíferas y avícolas, una propiedad que si bien es indeseable desde el punto de vista de la estabilidad en el almacenamiento, contribuye mucho a la funcionalidad del material. Por lo tanto, es imperativo que si el surimi va a ser congelado (cuando se lo pretende almacenar por más de 2-3 semanas), se le adicionen compuestos protectores previo al congelamiento. Tradicionalmente, en Japón se utilizan para este fin compuestos tales como sacarosa, sorbitol, o dextrosa (Lanier, 1986).

La mayoría de las reacciones de degradación proteica que tienen efecto durante la congelación o en el almacenamiento en este estado, se producen en las proteínas miofibrilares, lo que ocasiona una pérdida de extractabilidad de la actomiosina con la consiguiente disminución de la capacidad de retención de agua, capacidad de emulsión, habilidad de formación del gel y propiedades reológicas. En síntesis, afecta lo que se

conoce como propiedades funcionales (Manca y Trincherro (1984b); Lanier y Lee (1992)).

La mezcla crioprotectora más utilizada en la elaboración de surimi es sacarosa/sorbitol al 8 %. Sin embargo, presenta como inconveniente el sabor dulce que imparte a los productos derivados del surimi, motivo de rechazo para el desarrollo de estos productos en algunos mercados occidentales. Los japoneses usan azúcares (sacarosa, sorbitol o mezcla de ambos) en la elaboración de surimi en concentraciones que varían desde el 5 al 10 % para elaborar *kamaboko* de alta calidad, que requiere un color muy blanco, y cuyo sabor dulce conferido por estos azúcares es típico en las pastas tradicionales japonesas (Manca y Trincherro (1984b), Dondero y otros (1996)).

### **3.3. Metodología experimental para la elaboración de geles de surimi a partir de sábalo**

Las condiciones experimentales utilizadas se basaron en las obtenidas en el trabajo de Medina y Garrote (2002), en el cual se elaboró surimi a partir de surubí pintado (*Pseudoplatystoma coruscans*). En el mismo se pudieron predecir las mejores condiciones del lavado a escala de laboratorio asociado a un surimi de buena calidad, por medio de un modelo matemático estadístico basado en la metodología de superficie de respuesta (RSM). Los aspectos básicos y de aplicación de RSM para el diseño experimental han sido ampliamente explicados por Montgomery (1991) y Khuri y Cornell (1996).

El diseño experimental de 3 niveles para un sistema de 3 variables (temperatura,  $T = 2, 10$  y  $18$  °C; tiempo de lavado,  $t = 1, 4$  y  $7$  min/ciclo; y la relación agua/carne,  $R = 2:1, 5:1$  y  $8:1$ ) con 3 repeticiones del punto central propuesto por Box y Behnken (1960) fue adoptado para estudiar la etapa de lavado durante la elaboración de surimi a partir de surubí. Las variables dependientes fueron: rendimiento de la etapa de lavado

(%), proteínas extraídas (%), humedad (%), cenizas (%) y resistencia del gel (g cm). El programa Statgraphic (Statgraphic (1994), Manugistics, Rockville, MD, USA) fue utilizado para el análisis de datos de las repuestas de acuerdo al modelo propuesto.

Un punto elegido del modelo que verifica los modelos de regresión analizados para el caso de surubí y con el cual se obtuvieron resultados adecuados para una buena calidad de surimi fue, 18 °C (del agua de lavado); tiempo de cada ciclo:  $t = 4.62$  minutos (con 3 ciclos de lavados) y  $R=3.5:1$  (relación de agua de lavado/músculo desmenuzado).

Para las experiencias realizadas a partir de sábalo, se partió de las condiciones obtenidas para el surubí, y se analizaron variaciones en la temperatura y tiempo de lavado alrededor del punto de regresión obtenido sobre la calidad del producto. Durante el análisis pudo verificarse y compararse que bajo las mismas condiciones de lavado, los músculos de ambas especies se comportaban de manera similar (Medina y otros, 2010); y a su vez se probó que bajo las condiciones de operación de la etapa de lavado de:

$T$  agua de lavado = 18 °C ;

$t = 4.62$  minutos/ciclo (con 3 ciclos de lavados) y

$R=3.5:1$  (relación de agua de lavado/músculo desmenuzado),

se obtuvieron geles de surimi de sábalo de aceptable calidad (Medina y otros (2008); Medina y otros (2010)). A partir de estas condiciones de operación, se estudiaron los factores que modificaban los componentes del músculo original en el proceso de obtención del surimi al variar la composición del agua de lavado en los diferentes ciclos.

### 3.3.1. Preparación de surimi de sábalo congelado

El proceso de obtención de Surimi de pescado de río a escala laboratorio se encuentra brevemente descrito en el diagrama en bloque de la Figura 3.1. El Sábalo fue obtenido de la región de pesca del río Paraná cercana a la ciudad de Santa Fe (Argentina). El

músculo blanco fue separado de las espinas, cuero, huesos y partes de músculo oscuro manualmente con cuchillo. El desmenuzado de sábalo fue preparado con una picadora eléctrica de carne con cuchilla y placa perforada para obtener un diámetro de partícula de 5 mm.

El sistema de lavado (Medina, 2000), presentado en la Figura 3.2 consistió de una cestilla cilíndrica de malla de acero inoxidable de 30 mesh, en la cual para cada experiencia se le agregaron 300 gr de desmenuzado de Sábalo acondicionado a la temperatura del lavado. La cestilla con el desmenuzado fue colocada en un tubo de acero inoxidable. A su vez, este tubo de acero inoxidable fue colocado en un baño termostático con agua a la temperatura requerida. Para favorecer la extracción, se procede a renovar en cada ciclo el agua de lavado.

Inmediatamente después del lavado y el prensado, el desmenuzado fue pesado y se le incorporó los crioprotectores sacarosa y sorbitol, en una relación 1:1 (p/p), de manera tal que alcance una concentración final del 8% en el peso final del bloque y 0.2% de tripolifosfato. Después que la masa fue mezclada manualmente con los crioprotectores se formaron bloques pequeños (3 cm. de diámetro y 12 cm. de largo aproximadamente), se ultracongelaron con nitrógeno líquido y se almacenaron a  $-21^{\circ}\text{C}$  en freezer hasta la determinación de los parámetros planteados en este trabajo, de acuerdo a la metodología recomendada por Lee (1986).

### **3.3.2. Preparación de geles de surimi**

Las muestras de surimi congeladas fueron atemperadas a  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 2 hrs hasta alcanzar una temperatura en la capa superficial de  $-3^{\circ}\text{C}$ . Los bloques fueron luego cortados en rodajas de espesores regulares y se picaron a presión atmosférica con una picadora utilizando una placa perforada de 7 mm de diámetro. De esta manera, se

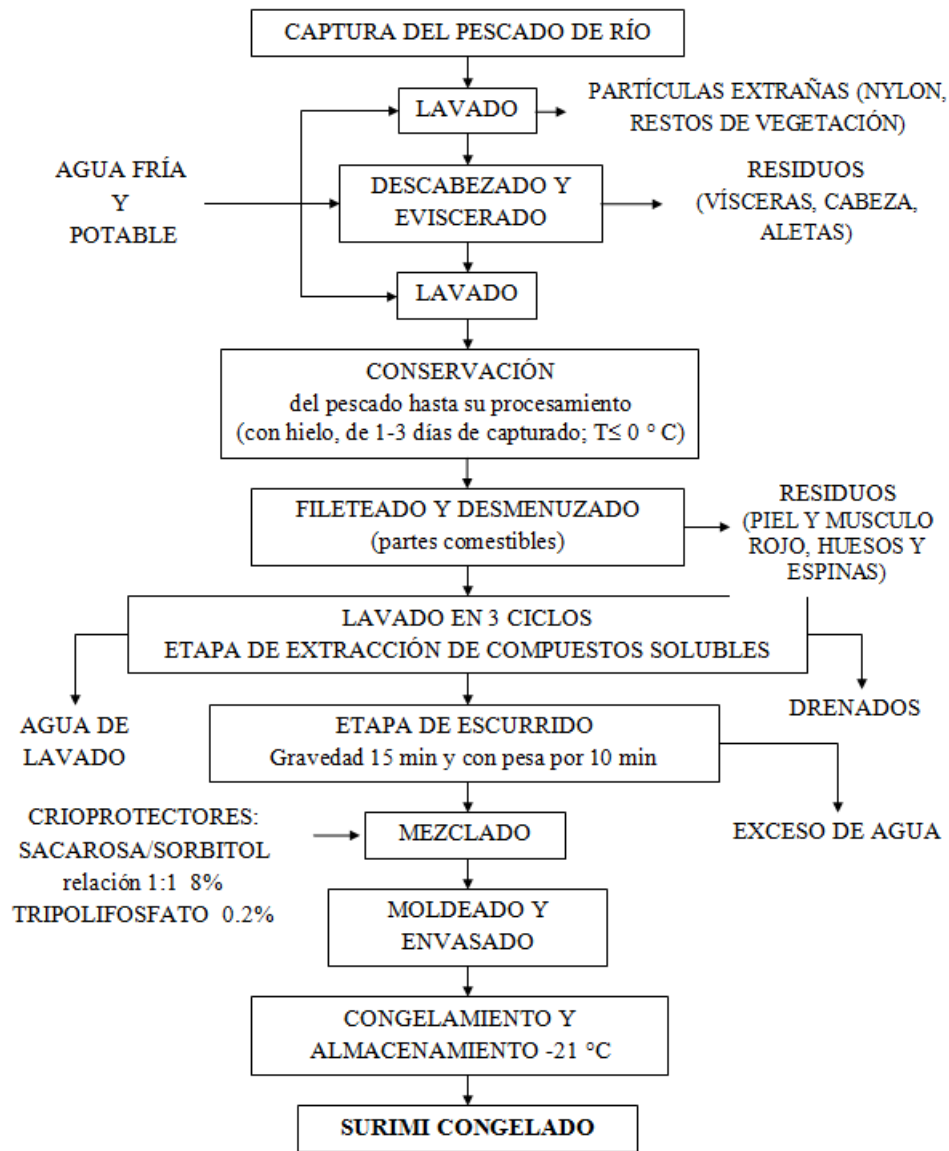


Figura 3.1: Diagrama en bloque del proceso de obtención de Surimi a escala laboratorio



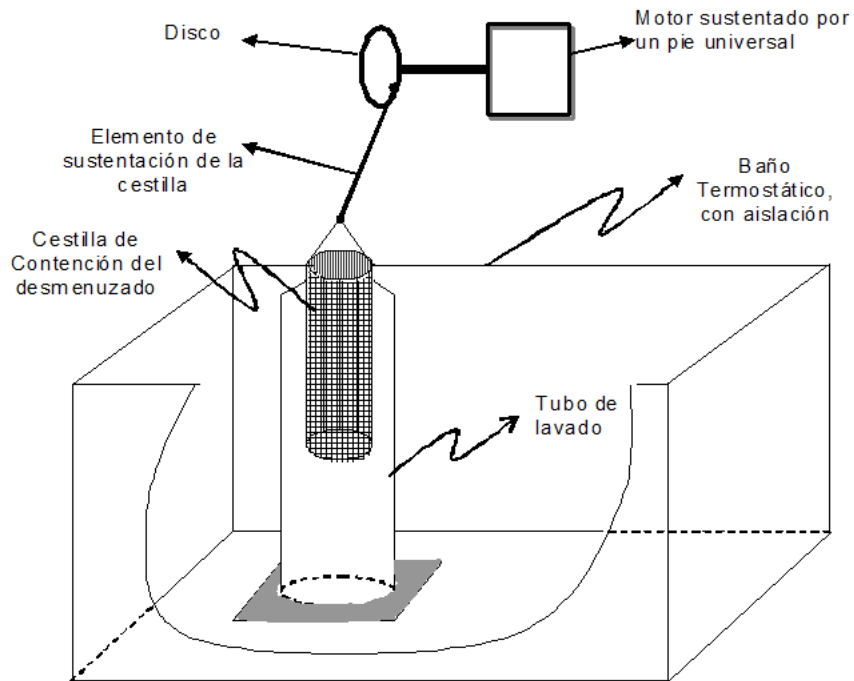


Figura 3.2: Esquema del equipo diseñado para el lavado (Medina, 2000)

logró reducir el tamaño y mejorar el proceso de homogeneizado con los ingredientes. Posteriormente, se procedió al mezclado mediante la incorporación de 2.5% de NaCl sobre la base del peso final del sol (*mezcla del músculo lavado más el agregado de sales y crioprotectores*) y de la cantidad de hielo necesaria para ajustar la humedad final a 74%, durante 9-10 min para lograr la solubilización de las proteínas. Esta mezcla fue luego embutida en moldes cilíndricos de acero inoxidable de 3 cm de largo por 3 cm de diámetro. El último paso fue el tratamiento térmico para lograr la gelificación, que consistió de dos etapas: un primer tratamiento de asentamiento (*setting*) o proceso térmico diferencial de 21 minutos a 40 °C en un baño termostático con agua continuamente agitado, e inmediatamente se procedió a la cocción final de 21 minutos a 90°C en otro baño termostático con agitación (*ver Apéndice A*). Por último, los tubos fueron enfriados en una batea con agua y hielo por 20 min, se extrajeron los geles cilíndricos de

los moldes por medio de un pistón extractor y fueron envueltos en papel de aluminio, rotulados y almacenados en freezer hasta su evaluación reológica.

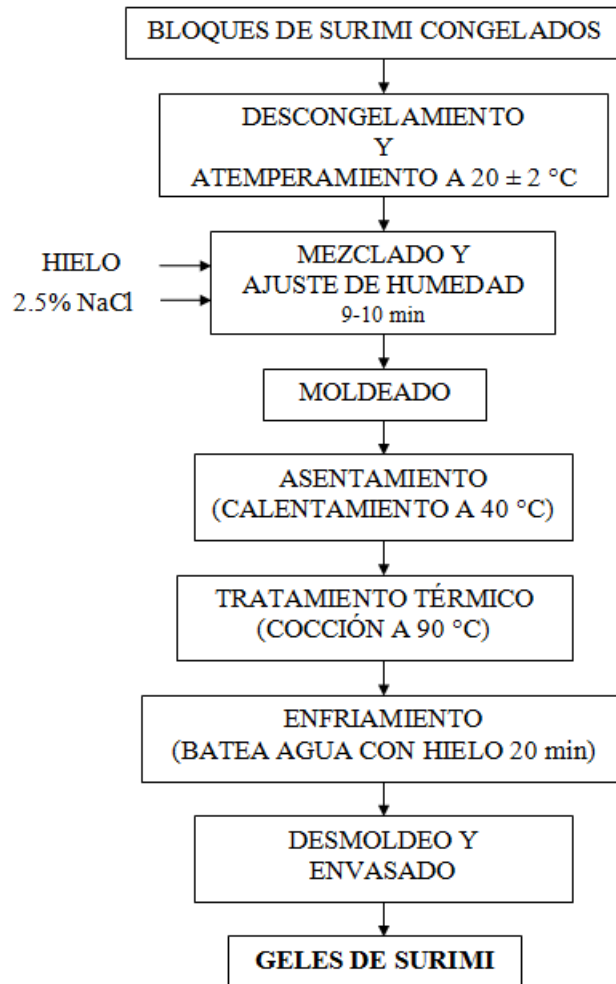


Figura 3.3: Diagrama en bloque del proceso de obtención de geles de surimi a partir de surimi congelado

### 3.3.3. Métodos físico-químicos utilizados

Para caracterizar químicamente el material crudo fresco y el surimi de sábalo se aplicaron las técnicas descritas a continuación. Para cada determinación se realizaron los ensayos por triplicado y los resultados fueron expresados como valores medios y

desviaciones estándares.

### 3.3.3.1. Proteínas

El contenido de proteínas totales (proteína cruda,  $N \times 6,25$ ) fue determinado por el método macro-Kjeldhal de acuerdo a los métodos estándares de AOAC (1995). Las mediciones fueron realizadas para el músculo fresco, al finalizar cada ciclo de lavado y de los geles obtenidos. El procedimiento para determinar el contenido de proteínas solubles en el agua de lavado se realizó tomando muestra del agua de lavado a cada minuto en todos los ciclos de lavado. Las determinaciones fueron realizadas por el método de Bradford (1976) y corresponden a los valores de concentración de proteínas solubles que difundieron desde el músculo desmenuzado.

### 3.3.3.2. Lípidos

Los lípidos totales fueron extraídos de las muestras de tejido muscular del sábalo y geles utilizando el procedimiento del cloroformo: metanol (2:1, v/v), basado en el método original de Folch-Pi y otros (1957).

### 3.3.3.3. Humedad y cenizas

El contenido de humedad total fue determinado por el método descrito en Lanier y otros (1985) y el de cenizas totales por medio de mufla (AOAC, 1995)

### 3.3.3.4. Eficiencia del lavado

La eficiencia de la etapa de lavado fue estimada como el porcentaje de recuperación de proteínas totales (Pacheco-Aguilar y otros, 2001):

$$\% \text{ Proteínas totales recuperadas} = (\text{cantidad de proteínas recuperadas luego del lavado}) / (\text{cantidad de proteínas del músculo picado sin lavar}) \%$$

### 3.3.3.5. Mediciones de resistencia de gel

La resistencia del gel (gel strength, GS) se obtiene como el producto del esfuerzo de corte (primer pico en la gráfica y la deformación, distancia al primer pico de la gráfica). Las determinaciones se realizaron por cuadruplicado. Las probetas de gel fueron piezas cilíndricas de 3 cm de diámetro por 3 cm de alto, atemperadas a 20°C previo a la medición de la resistencia. El ensayo de penetración o punción (para determinar la resistencia a la rotura del gel) fue medida usando una máquina universal Instron modelo 3344 con sistema de simple columna (Instron Ltd., USA) equipada con una punta de cabezal cilíndrico (diámetro: 7 mm). El ensayo fue realizado usando una velocidad del cabezal de 60 mm min<sup>-1</sup>. El punto de parada en el descenso del cabezal de la máquina universal fue fijado de tal modo que la punta de la probeta quedara a 1 cm de la plataforma metálica que sostenía la muestra. La muestra o espécimen de cada Surimi fue colocado directamente debajo de la probeta de manera que la punción se efectuara en el centro axial de la muestra (Lanier y otros, 1985).

### 3.3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microestructura de los geles de surimi fue observada mediante SEM. Láminas de gel de 2-3 mm de espesor fueron fijadas con glutaraldehído al 2.5 % (v/v) en buffer fosfato 0.2M (pH 7.2) durante 12 hr. Las muestras fueron luego enjuagadas dos veces, primero en buffer por 30 min y luego en agua destilada por 30 min antes de ser deshidratadas en etanol con concentraciones crecientes de: 50 %, 70 %, 80 %, 90 %, 100 %, 100 % y 100 % (v/v) durante 30 min en cada concentración. Las muestras deshidratadas fueron montadas sobre tacos para SEM utilizando pintura conductora de plata, luego secadas y recubiertas con oro utilizando un evaporador de laboratorio VEECO modelo VE-300 (Veeco Instruments Inc., Long Island, NY, USA). Las observaciones se reali-

zaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-35C (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) operado bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV, a distintas magnificaciones (X): 100, 480 y 1000.

### 3.3.3.7. Electroforesis SDS-PAGE

La electroforesis de proteínas en geles con una matriz de poliacrilamida, comunmente denominada electroforesis en poliacrilamida (PAGE, *polyacrilamide gel electrophoresis*) es sin duda alguna una de las técnicas más ampliamente usada para caracterizar mezclas complejas de proteínas. La electroforesis en poliacrilamida es un método conveniente, rápido y económico a nivel de muestra pues se requieren sólo cantidades del orden de microgramos de proteína.

Las proteínas presentan una carga eléctrica neta si se encuentran en un medio que tenga un pH diferente al de su punto isoeléctrico y por eso tienen la propiedad de desplazarse cuando se someten a un campo eléctrico. En la matriz de poliacrilamida, la migración de las proteínas en su seno es proporcional a la carga neta y también al tamaño y forma de las proteínas.

Una ventaja importante de los geles de poliacrilamida es que son químicamente inertes, transparentes y estables en un amplio rango de pHs, temperatura y fuerza iónica.

SDS-PAGE es la electroforesis de proteínas más ampliamente usada. Su nombre significa la electroforesis en geles de poliacrilamida que se realiza en presencia de SDS, *dodecilsulfato sódico*, este método fue descrito por Laemmli (1970).

En esta sección, la técnica mencionada en los párrafos anteriores será aplicada para determinar los pesos moleculares de las fracciones de proteínas sarcoplasmáticas presentes en las soluciones luego de los lavados. El SDS-PAGE de las proteínas sarcoplasmáticas fue realizado de acuerdo al método descrito por Laemmli (1970).

La electroforesis fue llevado a cabo usando un gel de poliacrilamida al 10 %. Las diferentes fracciones de proteínas sarcoplasmáticas fueron solubilizadas en buffer fosfato (pH 7.5, 0.05 M) y tratadas con igual volumen de buffer de tratamiento (Tris-HCl 0.065 M, pH 6.8, SDS 2 % p/v, 2- - mercaptoetanol 2 % v/v, Glicerol 10 % v/v y azul de bromofenol 0.025 %), luego de determinar la concentración de proteínas por el método de Bradford (1976). La muestra y el buffer de tratamiento fueron calentados en baño de agua hirviendo por 2 min, enfriados y centrifugados a 8000g por 5 min para obtener un sobrenadante líquido claro. Un volumen conocido de sobrenadante líquido conteniendo 5  $\mu$ g de proteína fue cargado en el gel. La corrida fue llevada a cabo conduciendo a corriente constante de 2mA por lámina de gel. Marcadores estándares de amplio rango de peso molecular fueron cargados en una banda del gel. Luego de la corrida, el gel fue coloreado con azul de coomassie (0.025 % en 40 % metanol y 7 % de ácido acético) durante toda la noche. Posteriormente, los geles fueron desteñidos usando una mezcla de ácido acético - metanol (7 % de ácido acético y 2 % metanol) repetidamente hasta que las bandas de proteínas fueron claramente visibles. El peso molecular de las bandas obtenidas en la muestra fue aproximadamente calculado por medición de la movilidad relativa de las proteínas estándares en los pesos moleculares de los marcadores.

### **3.4. Diseño conceptual de la etapa de lavado**

Muchas sustancias biológicas, así como compuestos inorgánicos y orgánicos, se encuentran como mezclas de diferentes componentes en un sólido. Para separar el soluto deseado o eliminar un soluto indeseable de la fase sólida, ésta se pone en contacto con una fase líquida. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos se difunden desde el sólido a la fase líquida, lo que permite una separación de los componentes originales del sólido. Este proceso se llama lixiviación líquido-sólido o simplemente, li-

xiviación. La operación unitaria se puede considerar como una extracción, aunque el término también se refiere a la extracción líquido-líquido. Cuando la lixiviación tiene por objeto eliminar con agua un componente indeseable de un sólido, el proceso recibe el nombre de *lavado* (Geankoplis, 1998).

En la industria de procesos biológicos y alimenticios, muchos productos se separan de su estructura natural original por medio de una lixiviación líquido-sólido. En la literatura han sido ampliamente estudiados procesos de lixiviación como la obtención de azúcar a partir de remolachas; producción de aceites vegetales, como soja, lino, girasol, entre otras, usando disolventes orgánicos (hexano, acetona, éter); producción de café soluble y extracción de cafeína de granos de café. Pero son escasos los trabajos publicados acerca del estudio del proceso de lixiviación de proteínas solubles y diseño conceptual de esta etapa en la elaboración de surimi.

En esta sección se hará hincapié en el estudio de la etapa de lavado en tres ciclos, Figura 3.1, que es la etapa de extracción de los compuestos solubles, siendo ésta primordial para la obtención del concentrado de proteínas miofibrilares necesario para obtener un gel adecuado.

Las proteínas miofibrilares poseen propiedades funcionales, como son la capacidad de gelificación y de retención de agua, las cuales se ven disminuidas cuando las miofibrillas experimentan desacople y agregación durante el procesamiento y almacenamientos prolongados (Ohkuma y otros, 2008). Se conoce que las proteínas sarcoplasmáticas tienen efecto adverso en la formación de geles debido a que interfieren en el *cross-linking* o entrecruzamiento durante la formación de la matriz del gel. Por lo tanto, el lavado es un paso fundamental para remover las proteínas sarcoplasmáticas, que tienen la características de ser solubles en agua o soluciones salinas neutras de baja fuerza iónica ( $< 0,15 \text{ M}$ ). En esta sección, se desarrollará el diseño de la operación de lavado, para luego evaluar diferentes condiciones de operación y propiedades del gel obtenido.

El modelo desarrollado toma en cuenta el contenido de grasa y de proteína sarcoplasmática, elementos que debe ir perdiendo el desmenuzado de pescado a través del proceso de lavado, como parámetros a seguir en la evolución del tratamiento. Lo que ocurre dentro de la masa de las partículas de carne (nivel micro) es el nexo con el proceso global a fin de determinar perfiles de concentración de proteínas y el coeficiente de transferencia de materia, en esa particular extracción que se consigue con el lavado.

### 3.4.1. Análisis del mecanismo de transferencia de materia

Como fue mencionado anteriormente, el objetivo del diseño conceptual de la etapa de lavado se focalizará en la reducción/eliminación del contenido de proteínas solubles en el desmenuzado de pescado a fin de obtener un producto de calidad aceptable.

En esta sección, se procederá a aplicar los conceptos desarrollados en el **Capítulo 2** (*sección 2.2.1*). Para ello, en base a la Tabla 2.1 y la Figura 2.1, estamos frente a un caso de difusión de componentes solubles en agua, donde existe un gradiente de concentración solamente. Siguiendo la clasificación de la Figura 2.2, el músculo de pescado es considerado como un alimento no poroso, los filetes frescos de varias especies de pescado presentan una porosidad entre 0 - 0.15 (Rahman (1995), Rahman y otros (2002)). Además, analizando la microestructura de los filetes de sábalo utilizados, puede corroborarse la nula/baja porosidad que presentan. La Figura 3.4 corresponden a micrografías de cortes longitudinales de músculo fresco de sábalo tomadas mediante SEM.

Por lo tanto, como es un sólido no poroso, el flujo másico será solamente descrito por la Ley de Fick. Según fue considerado anteriormente en el Capítulo 2, al no existir poros en la matriz del músculo, no se genera un gradiente de presión, por lo que no se aplica la Ley de Darcy.



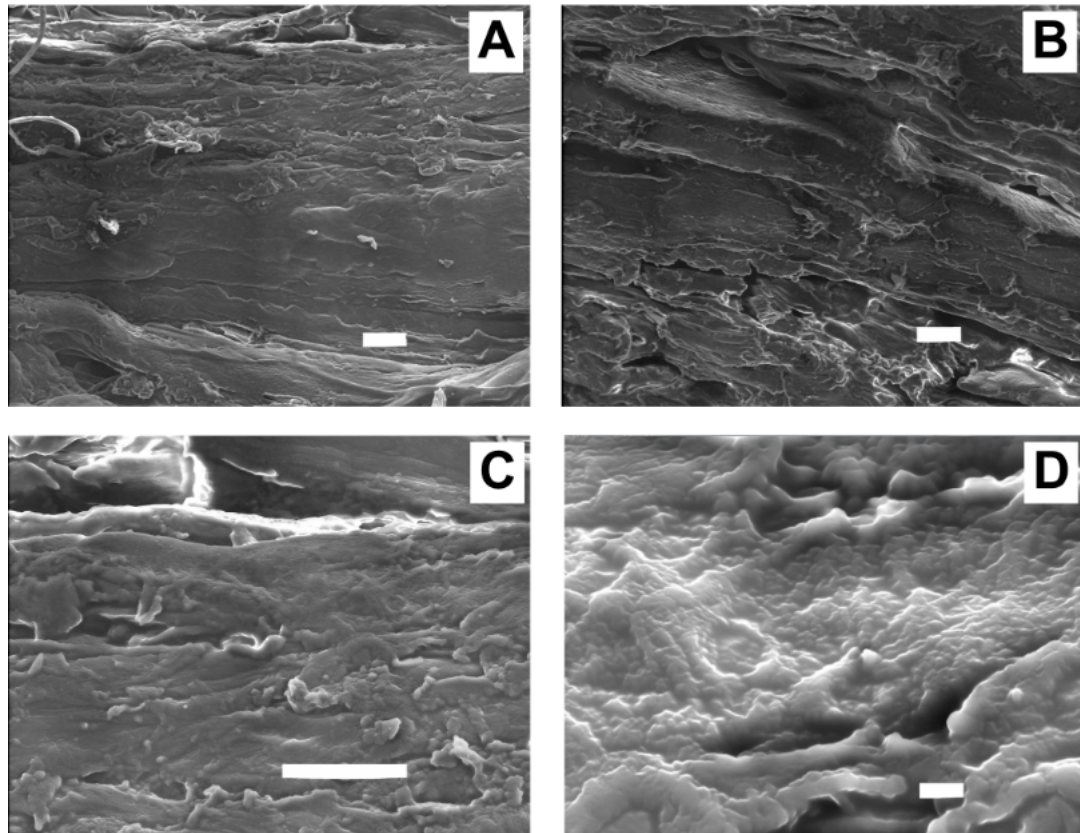


Figura 3.4: Imágenes obtenidas mediante SEM de cortes de músculo de sábalo: (A,B) magnificación 100 x, escala= $100 \mu m$  - (C) magnificación 300 x, escala= $100 \mu m$  - (D) magnificación 1000 x, escala= $10 \mu m$

### 3.4.1.1. Teoría y desarrollo del modelo

Para poder llegar a obtener la ecuación que describe la difusión en este caso se requiere partir de la ecuación de continuidad, y mediante simplificaciones justificadas, se obtiene la ecuación que describirá la difusión de las proteínas solubles desde el músculo a las soluciones de lavado.

Para el análisis se partirá del balance completo de materia para la especie  $\beta$ , el cual se deduce aplicando la ley de conservación de materia de la especie  $\beta$  en un elemento de volumen fijo en el espacio a través del cual fluye. De esta forma, la ecuación de continuidad para el componente  $\beta$  en notación vectorial, que describe la variación de la concentración de  $\beta$  y de las reacciones químicas que puedan existir y que den lugar a  $\beta$  está dada por:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} + (\nabla \cdot n_\beta) = r_\beta \quad (3.1)$$

Dado que en este caso no se produce reacción química:

$$r_\beta = 0 \quad (3.2)$$

Por lo tanto, la ecuación de continuidad resulta:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} = -(\nabla \cdot n_\beta) \quad (3.3)$$

La ecuación 3.3 no es una forma útil para obtener perfiles de concentración. Con el fin de hallar la ecuación general utilizada para describir la difusión binaria de  $\beta$  en el solvente  $\gamma$ , se reemplaza la densidad de flujo  $n$ , por las expresiones adecuada que contiene el gradiente de concentración. Como fue analizado hasta aquí, el flujo másico está descripto por la primera ley de Fick, por lo tanto:

$$n_\beta = x_{w\beta}(n_\beta - n_\gamma) - \rho D_{\beta\gamma} \nabla x_{w\beta} = c_\beta \mathbf{v} - \rho D_{\beta\gamma} \nabla x_{w\beta} \quad (3.4)$$

Esta ecuación indica que la densidad de flujo de difusión  $n_\beta$ , con relación a un eje de coordenadas estacionarias, es la resultante de dos magnitudes vectoriales: el vector  $x_{w\beta}(n_\beta + n_\gamma)$ , que es la densidad de flujo molar de  $\beta$  que resulta del movimiento global del fluido, y el vector  $J_\beta^* = -D_{\beta\gamma}\nabla c_\beta$ , que es la densidad de flujo de  $\beta$  que resulta de la difusión superpuesta al flujo global.

Reemplazando la ecuación 3.4 en 3.3, resulta:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} + (\nabla \cdot c_\beta \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \rho D_{\beta\gamma} \nabla x_{w\beta}) \quad (3.5)$$

Esta última ecuación describe el perfil de concentración en el sistema binario de difusión. La única restricción es que sea en ausencia de difusión térmica, de presión y forzada (Bird y otros, 2002). Esta es una ecuación muy general, y resulta muy poco manejable. En el análisis de los sistemas de difusión puede frecuentemente admitirse la constancia de la densidad, sumado a que el caso que analizamos aquí, el lavado ocurre a temperatura del sistema constante, la ecuación 3.5 resulta:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} + c_\beta(\nabla \cdot \mathbf{v}) + (\mathbf{v} \cdot \nabla c_\beta) = D_{\beta\gamma} \nabla^2 c_\beta \quad (3.6)$$

Además para el caso de difusión en sólidos o líquidos estacionarios,  $\mathbf{v} = 0$ , por lo tanto:

$$\frac{\partial c_\beta}{\partial t} = D_{\beta\gamma} \nabla^2 c_\beta \quad (3.7)$$

Esta ecuación es la llamada *Segunda Ley de Difusión de Fick* o simplemente ecuación de difusión.

#### 3.4.1.2. Difusión de solutos en líquidos

La difusión de moléculas de solutos, especialmente las macromoléculas (como en este caso, las proteínas) en solución acuosa, es un mecanismo de gran importancia en

el procesamiento y almacenamiento de sistemas biológicos (Geankoplis, 1998). Las macromoléculas en solución con pesos moleculares de decenas de miles se solían describir como coloides, pero en la actualidad se sabe que casi siempre producen soluciones verdaderas. El comportamiento de difusión de las macromoléculas en solución depende de su gran tamaño y sus formas, que pueden ser serpenteantes, cilíndricas o globulares (esferas o elipsoides). Además, las interacciones de las moléculas grandes con las pequeñas moléculas del disolvente o de otros solutos, afectan tanto su difusión como la de las moléculas de soluto pequeñas.

Los coeficientes de difusión para moléculas protéicas grandes son del orden de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  en comparación con los valores de  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  para solutos pequeños. Esto significa que las macromoléculas se difunden a velocidades unas veinte veces menores que las moléculas de solutos pequeños con la misma diferencia de concentración.

### 3.4.2. Formulación matemática del Modelo

La etapa de lavado fue modelada como una extracción sólido-líquido de proteínas sarcoplasmáticas en esferas de carne de pescado de diámetro  $D_p$  de 5 mm, provenientes del molido de filetes limpios. Las proteínas solubles son transferidas desde la matriz sólida de cada esfera de músculo de pescado hacia la fase volumétrica del solvente (agua de lavado). En el modelo, se considera que las proteínas solubles difunden hacia la superficie de cada esfera, según la ecuación 3.7.

Para definir el modelo se considera que:

- Cada esfera está completamente rodeada por el fluido extractor, debido a la adecuada relación músculo de pescado:agua con la cual se realizaron las experiencias (relación determinada mediante una solución de compromiso entre calidad, % extracción y volumen de agua residual).

- Debido a la geometría adoptada, se contemplarán solo variaciones en la dirección  $r$ .

Los materiales biológicos tienen estructura celular y los constituyentes solubles suelen estar dentro de las células. En ocasiones, la velocidad de lixiviación es bastante baja, debido a que las paredes celulares constituyen una resistencia adicional a la difusión. No obstante, se reduce el tamaño de los materiales biológicos a tamaño suficientemente pequeño para exponer el contenido de las células individuales. En este caso se procede al molido del músculo de pescado y de esta manera el disolvente puede penetrar hasta el soluto más fácilmente.

En la lixiviación de materiales solubles del interior de una partícula por acción de un disolvente, el proceso general consiste en los siguientes pasos: el disolvente se transfiere del volumen de solución a la superficie del sólido. Después, dicho disolvente penetra o se difunde en el sólido. El soluto se disuelve en el disolvente. para luego difundirse a través de la mezcla de sólido y disolvente hasta la superficie de la partícula. Finalmente, el soluto se transfiere a la solución general.

Un modelo mecanístico para la extracción de proteínas solubles debe tener en cuenta la difusión de las mismas en las esferas de carne, la convección de las proteínas solubles en la interfase esferas-solvente, y una relación de equilibrio entre la concentración de proteínas solubles en el músculo y el solvente.

Dicho modelo para la extracción de proteínas solubles se presenta en las ecuaciones 3.8-3.12:

$$\frac{1}{D_{\beta\gamma}} \frac{\partial c_{\beta}(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 c_{\beta}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{\beta}}{\partial r} \quad 0 < r < R \quad (3.8)$$

$$c_{\beta} = c_{\beta 0}, \quad t = 0, \quad \forall 0 \leq r \leq R \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{D_{\beta\gamma}} \frac{\partial c_{\beta}(r, t)}{\partial t} = 3 \frac{\partial^2 c_{\beta}}{\partial r^2} \quad r = 0, \quad \forall t > 0 \quad (3.10)$$

$$-D_{\beta\gamma} \frac{\partial c_{\beta}}{\partial r} = k c_{\gamma} (c_{\gamma i} - c_{\gamma}) \quad r = R, \quad \forall t > 0 \quad (3.11)$$

$$\epsilon \frac{dc_{\gamma}}{dt} = k c_{\gamma} a (c_{\gamma i} - c_{\gamma}) \quad (3.12)$$

Resumiendo, la ecuación 3.8 representa la difusión unidimensional en las esferas de músculo de pescado ( $\beta$ ) asumiendo coordenadas esféricas, siendo  $D$  el coeficiente de difusividad másica. La ecuación 3.9 asume que la concentración inicial de proteínas ( $c_{\beta 0}$ ) es homogénea en el músculo. La ecuación 3.10 describe la aparente singularidad en  $r = 0$ . A su vez, también se podría directamente plantear como condición de contorno en el centro de la esfera la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial c_{\beta}(r, t)}{\partial r} = 0 \quad r = 0, \quad \forall t > 0 \quad (3.13)$$

que establece la condición de simetría en dicho punto.

La ecuación 3.11 representa el flujo interfacial de proteínas solubles, y representa una condición de contorno de tercera clase, donde  $k_c \gamma$  es el coeficiente global de transferencia de materia de la fase solvente ( $\gamma$ ), y el subíndice  $i$  denota la interfase. Finalmente, la ecuación 3.12 describe la transferencia de masa macroscópica en la fase solvente ( $\gamma$ ) (Geankoplis, 1998), y supone que la concentración de proteínas solubles en la fase solvente es uniforme, donde  $\epsilon$  es la fracción volumétrica de la fase solvente;  $c_{\gamma i}$  es la concentración de la fase  $\gamma$  en la interfase entre las partículas sólidas y el disolvente y  $a$  es el área superficial para la transferencia de materia ( $m^2/m^3$ ), la cual fue estimada mediante la ecuación 3.14, sugerida por Geankoplis (1998), para lechos empacados:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D_p} \quad (3.14)$$

La concentración promedio de la fase  $\beta$ , es definida como:

$$\langle c_\beta \rangle = A \int_0^R c_\beta / (AR) \quad (3.15)$$

De esta manera el modelo presentado tiene en cuenta los aspectos microscópicos y macroscópicos del sistema, al relacionar la difusión de proteínas solubles (sarcoplasmáticas) en el músculo y la convección en la interfase sólido-líquido.

### 3.4.3. Definición de las propiedades físicas y de transporte involucradas

La temperatura del sistema permanece constante durante la operación, por lo tanto las propiedades y coeficientes de transferencia de materia van a permanecer constantes.

La Tabla 3.1 presenta la composición promedio del músculo de sábalo utilizado en las experiencias.

Tabla 3.1: Composición promedio del músculo de sábalo fresco

Componente	Porcentaje (%)
Humedad	73.46 ± 0.45
Proteínas totales	17.11 ± 0.22
Grasa total	9.42 ± 0.11
Cenizas	0.88 ± 0.007

#### 3.4.3.1. Densidad

Como la composición del sábalo fresco se determinó experimentalmente, la densidad del músculo del pescado se estimó mediante la correlación de Choi y Okos (1986):

$$\rho = \frac{1}{\sum(x_{wi}/\rho_i)} \quad (3.16)$$

obteniéndose un valor de 1041 kg/m<sup>3</sup>.

### 3.4.3.2. Peso molecular y coeficiente de difusión de proteínas solubles

Las ecuaciones para predecir difusividades de solutos en líquidos son semiempíricas por necesidad, dado que no existe una teoría de difusión en líquidos que se encuentre totalmente explicada (Geankoplis, 1998). Si bien existen datos experimentales para difusividades de proteínas en soluciones acuosas diluidas, como urea, proteínas de soja, albúmina, entre otras; no se han registrado datos experimentales para difusividades de proteínas solubles de pescado. Éste punto también se debe al hecho que no se haya estudiado anteriormente el diseño conceptual, modelado y simulación de la etapa de lavado en la obtención de surimi a partir de pescado de río.

Por lo tanto, para estimar el coeficiente de difusión de las proteínas solubles de sábalo en soluciones acuosas, se optó la correlación de Polson (Polson, 1950), la cual es recomendada en la literatura para predecir la difusividad de solutos biológicos con pesos moleculares mayores a 1000 kg/kg mol (Geankoplis, 1998). Dicha correlación es presentada a continuación:

$$D_{\beta\gamma} = \frac{9,40x10^{-15}T}{\mu(PM_{\beta})^{1/3}} \quad (3.17)$$

Como se puede apreciar, para aplicar la ecuación 3.17 es necesario conocer el peso molecular de las proteínas solubles ( $PM_{\beta}$ ), como así también la temperatura,  $T$ , y viscosidad,  $\mu$ , de la solución. Para los casos de estudio en este capítulo, los valores de  $T$  y  $\mu$  son 291.1 °K y 1.1 · 10<sup>-3</sup> kg/m s, respectivamente (Holman, 1976).

Como primera aproximación para la estimación del coeficiente de difusión, se pro-



cedió a utilizar un valor promedio del peso molecular de proteínas solubles de pescado de mar de 12000 kg/kg mol reportado por Kawai y otros (1995) y Karthikeyan y otros (2004). Dicho valor fue obtenido mediante estudios de aguas de lavado residuales en la producción de surimi. Con este valor, se obtuvo un valor de difusividad de  $D_{\beta\gamma} = 1.086 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Dado a que la composición del músculo de pescado de río difiere respecto a especies marinas, los valores de pesos moleculares en las fracciones de proteínas obtenidas en el agua de lavado, pueden variar. Por lo tanto, para obtener un valor más apropiado del peso molecular promedio de proteínas solubles de sábalo, se procedió a analizar mediante electroforesis SDS-PAGE, las soluciones de lavado de los diferentes ciclos. Las soluciones analizadas corresponden a diferentes experiencias (distintas soluciones y concentraciones del agua de lavado, ver Tabla 3.3).

Al sembrar una muestra con proteínas de diferentes pesos moleculares, las proteínas más chicas van a migrar más rápido por lo que se van a encontrar más separada del punto de siembra; mientras que las más grandes migrarán más lentamente por lo que se verán más próximas al punto de siembra. Para poder determinar los pesos moleculares relativos se debe calcular la movilidad relativa ( $Rf$ ) de cada banda; esto se determina realizando el siguiente cálculo:

$$Rf = \frac{\textit{distancia migrada por la proteina de interés}}{\textit{distancia migrada por el colorante}} \quad (3.18)$$

donde:

*Distancia migrada por la proteína:* es la distancia que hay entre el inicio del gel de separación y el centro de la banda que corresponde a la proteína.

*Distancia migrada por el colorante:* es la distancia que hay entre el inicio del gel de separación y la última línea, que corresponde al colorante.

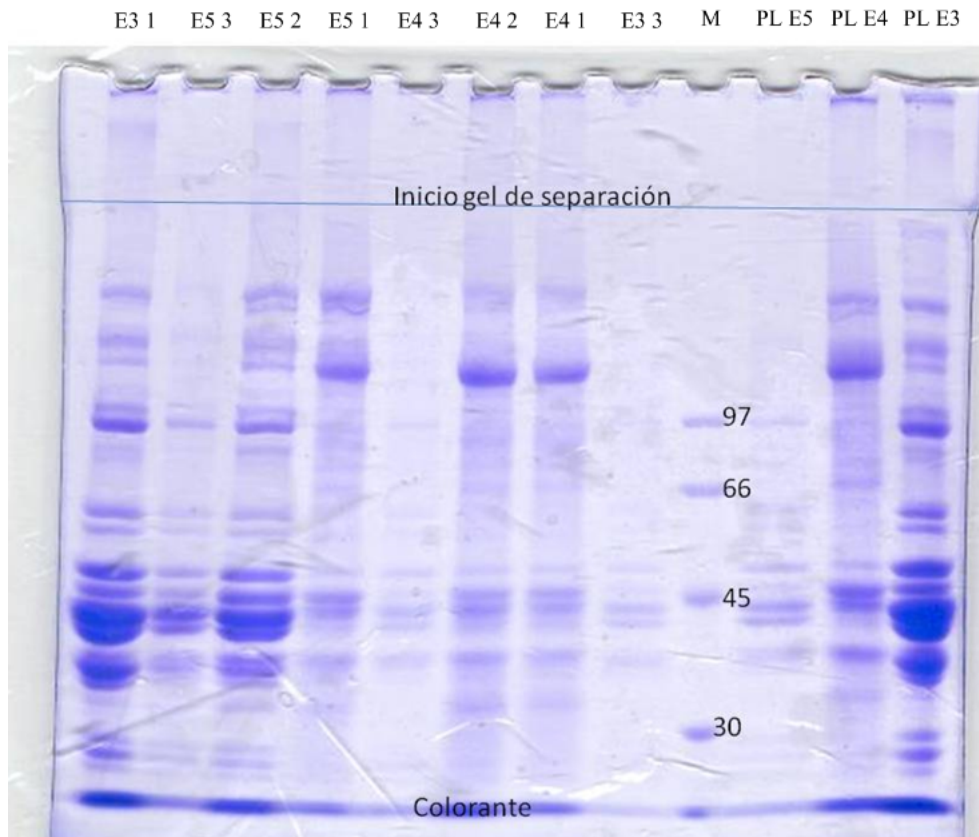


Figura 3.5: SDS-PAGE corridas de proteínas solubles de diferentes soluciones de lavado en la elaboración de surimi de sábalo. M: marcador. E3, E4 y E5: Experiencias 3, 4 y 5, respectivamente; el 2° número (1,2 o 3) indica el ciclo de lavado. PL: indica las soluciones de lavado acumuladas de los 3 ciclos por cada experiencia (E).

Para determinar el peso molecular de las bandas se interpola el  $R_f$  calculado en la curva  $R_f$  vs peso de proteína. Esta curva se realiza determinando los  $R_f$  de los marcadores de peso molecular.

Luego de realizar la interpolación, y según se aprecia en la Figura 3.5, las proteínas sarcoplasmáticas pertenecientes a varias soluciones de lavados de las distintas experiencias sembradas en el gel de SDS-PAGE, corresponden a múltiples bandas en el rango de 97 a 28 kDa.

Existen trabajos de diferentes autores donde se han reportado resultados en el análisis de los pesos moleculares de las fracciones de proteínas sarcoplasmáticas, obtenidas de las soluciones de lavado en la elaboración de surimi elaborado a partir de otras especies de pescado. Karthikeyan y otros (2004) obtuvieron mediante SDS-PAGE para la especie Sardina (*Sardinella longiceps*) diferentes fracciones de proteínas sarcoplasmáticas en el rango de 97 a 29 kDa. Mendes y Nunes (1992) y Kawai y otros (1995) reportaron predominio de bandas de 94 y 56 kDa en las fracciones de proteínas sarcoplasmáticas durante la elaboración de surimi a partir de sardina, *Sardina pilchardus* y *Sardinops melanostictus*, respectivamente. Los patrones de SDS-PAGE de proteínas sarcoplasmáticas de Carpa consistió predominantemente de bandas de peso molecular en el rango de 35 a 12 kDa (Kawai y Shinano, 1991). Las muestras de SDS-PAGE del agua de lavado de plantas de elaboración de surimi reportadas por Lin y otros (1995) indicaron la presencia de componentes de alto y bajo peso molecular. Esto se debe principalmente a algunas partículas de carne conteniendo proteínas miofibrilares que se escapan en el agua de lavado, por lo cual se detectan bandas de alto peso molecular.

Luego del análisis de la Figura 3.5, se pudo observar que hubo mayor presencia de bandas del orden de 50 kDa. Considerando este peso molecular de proteínas sarcoplasmáticas extraídas en el lavado, el coeficiente de difusión correspondiente, según la ecuación 3.17, resulta ser,  $D_{\beta\gamma} = 6.7535 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### 3.4.3.3. Coeficiente macroscópico de transferencia de materia

La ecuación 3.12 es una ecuación ordinaria diferencial, que representa el modelo macroscópico de transferencia de materia en la fase líquida, y de la cual se procedió a calcular el coeficiente de transferencia de materia que describe la operación batch. Dado que la temperatura y agitación del sistema es constante en los tres ciclos, dicho coeficiente será el mismo en los diferentes ciclos.

Para calcular el coeficiente macroscópico de transferencia de materia,  $kc_\gamma$ , se procedió a desacoplar la ecuación 3.12 del modelo planteado en la sección 3.4.2. Este desacople puede hacerse suponiendo que esta ecuación es independiente del resto, considerando que el coeficiente de convección, ya sea natural o forzada, es independiente del coeficiente de difusión de la fase  $\beta$  en la fase  $\gamma$ , dado que la convección es un fenómeno externo (Espinoza-Perez y otros, 2007). Y además,  $kc_\gamma$ , depende de las propiedades de la fase solvente ( $T, \epsilon, \mu, \rho$ ), de la velocidad de agitación y del diámetro de las partículas (Geankoplis, 1998).

Si se integra la ecuación 3.12, considerando que la concentración inicial de proteínas solubles en la fase solvente  $\gamma$  es cero:

$$\int_0^{c_\gamma} \frac{dc_\gamma}{c_{\gamma i} - c_\gamma} = \frac{kc_\gamma a}{\epsilon} dt \quad (3.19)$$

se obtiene:

$$c_\gamma = c_{\gamma i} - c_{\gamma i} \exp\left(-\frac{kc_\gamma a}{\epsilon} t\right) \quad (3.20)$$

En esta ecuación, se va a considerar que  $c_{\gamma i} = c_{\beta i}$ , considerando que la constante de distribución ( $K$ ) es aproximadamente igual a 1, para concentraciones de proteínas en el solvente por debajo de la saturación. Además esta hipótesis es válida para un proceso controlado por la difusión y relación partículas:solvente alta, como es el caso de la etapa de lavado presentado aquí (Espinoza-Perez y otros, 2007).

De este modo, para determinar el coeficiente de transferencia de materia, se requiere calcular el área superficial de transferencia, (ecuación 3.14); por lo que también es necesario conocer la fracción volumétrica de la fase solvente,  $\epsilon$ .

En las experiencias planteadas se trabajó con un peso de 0.3 kg de músculo de pescado molido. Utilizando la densidad calculada en el punto 3.4.3.1, este peso corresponde a un volumen  $1.928 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . Y, recordando que la relación solución de lavado:carne utilizada es de 3.5:1, la fracción volumétrica de la fase líquida resulta ser,  $\epsilon=0.784$ . Este valor también se obtiene directamente de la relación solución de lavado:carne de  $3.5/4.5=0.777$ .

Además, se trabajó experimentalmente con un  $D_p = 0.005 \text{ m}$ ; y posteriormente se analizará en la sección 3.4.5.2, el comportamiento de la etapa de extracción líquido-sólido para un  $D_p = 0.007 \text{ m}$ . Por lo tanto, con estos datos, los valores del coeficiente de área superficial obtenidos mediante la ecuación 3.14 son  $a = 259.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y  $185.15 \text{ m}^2/\text{m}^3$  para  $D_p = 0.005 \text{ m}$  y  $0.007 \text{ m}$  respectivamente.

Experimentalmente, se procedió a realizar el seguimiento en el tiempo de la concentración de proteínas en el agua de lavado durante los 3 ciclos para  $D_p = 0.005 \text{ m}$ , y posteriormente se ajustaron los datos experimentales correspondientes a los 3 ciclos de lavado (Figura 3.6) según la ecuación 3.20, de donde se obtiene para el coeficiente global de transferencia de materia ( $kc_\gamma$ ) un valor de  $8.0673 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$ .

Si el ajuste de los datos experimentales según la ecuación 3.20 se realiza por separado para cada ciclo, los valores de  $kc_\gamma$  varían en  $\pm 5\%$  del valor reportado, verificándose que, al mantenerse las condiciones de operación entre los 3 ciclos batch, el coeficiente de transferencia de materia permanece constante, con variaciones de los valores dentro de un error estándar de estimación.

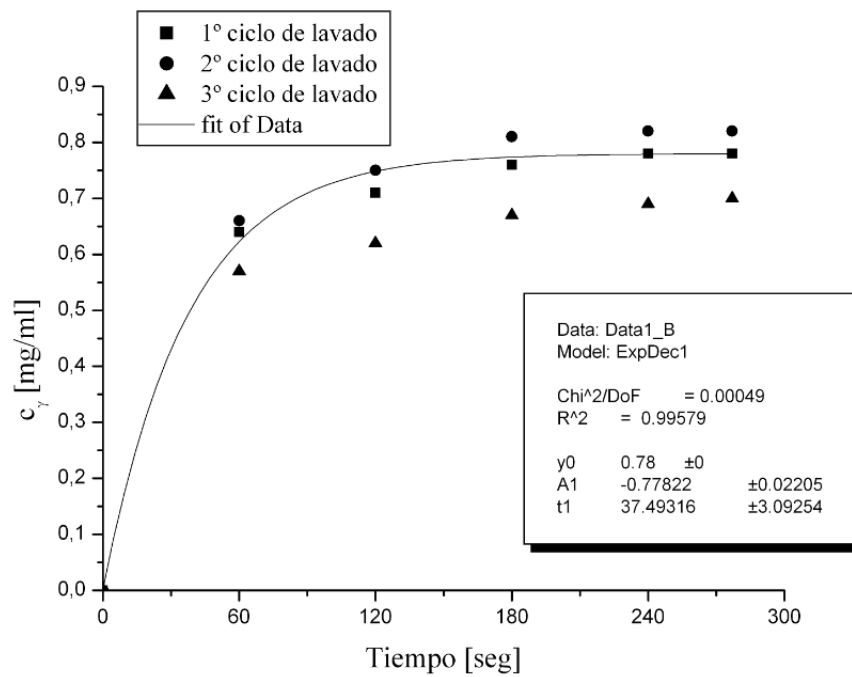


Figura 3.6: Valores experimentales y ajuste de la evolución de proteínas solubles en el solvente de lavado durante la extracción ( $D_p = 0.005$  m)

Para el caso que el  $D_p$  sea igual a 0.007 m, el  $kc_\gamma$ , puede ser calculado utilizando la correlación sugerida por Geankoplis (1998) para lechos fluidizados de esferas y  $10 < Re < 4000$ :

$$J_D = \frac{0,4548}{\epsilon} Re^{-0,4069} \quad (3.21)$$

$$kc_\gamma = \frac{J_D v}{Sc^{2/3}} \quad (3.22)$$

donde:

$$Re = \frac{D_p \rho_\gamma v}{\mu_\gamma} \quad (3.23)$$

$$Sc = \frac{\mu_\gamma}{D_{\gamma\beta} \rho_\gamma} \quad (3.24)$$

Dado que las propiedades de la fase  $\gamma$  y las condiciones de lavado son las mismas para ambas experiencias, y que el valor de  $kc_\gamma$  para  $D_p$  de 0.005 m, se puede decir que:

$$kc_\gamma(D_p = 0,007m) = \frac{(D_p, 0,007m)^{-0,4069}}{(D_p, 0,005m)^{-0,4069}} kc_\gamma(D_p = 0,005m) \quad (3.25)$$

De esta forma, se obtiene para  $D_p=0.007m$ , que el coeficiente global de transferencia de materia ( $kc_\gamma$ ) toma un valor de  $7.035 \cdot 10^{-5}$  m/s.

A modo de resumen, la Tabla 3.2, lista los coeficientes calculados en esta sección.

Cabe recordar, que este es un coeficiente macroscópico de transferencia de materia, en el cual los aspectos microestructurales no entran en juego, solo depende de las propiedades de la fase solvente y longitud característica para el proceso de convección.

Tabla 3.2: Valores de los coeficientes del área superficial de las partículas y coeficientes de transferencia de materia en la fase solvente en función del valor de  $D_p$

	$D_p = 0.005 \text{ m}$	$D_p = 0.007 \text{ m}$
$\epsilon$	0.784	0.784
$a \text{ [m}^2/\text{m}^3]$	259.2	185.15
$kc_\gamma \text{ [m/s]}$	$8.0673 \cdot 10^{-5}$	$7.035 \cdot 10^{-5}$

#### 3.4.3.4. Captura de datos experimentales

En cada ciclo, fueron tomándose muestras del agua de lavado a cada minuto, mediante la adaptación del tubo de lavado (Figura 3.2), que permite tomar muestras de la fase solvente mediante vacío. Una vez finalizado cada ciclo se procedió a la toma de muestras del músculo lavado. Debido a la geometría del sistema, la toma de muestra del músculo lavado no pudo realizarse en el tiempo durante cada ciclo, porque de esa forma debía interrumpirse la agitación en el sistema. La concentración de proteínas totales en el músculo y solubles en el agua de lavado fue determinada mediante las técnicas mencionadas anteriormente (sección 3.3.3).

#### 3.4.4. Solución del modelo

Las ecuaciones 3.8, 3.10 y 3.11 forman un sistema de ecuaciones con derivadas parciales. El método de diferencia finita es simple para formular un conjunto de ecuaciones diferenciales discretizadas, provenientes de las ecuaciones diferenciales de transporte de una manera diferencial (Chandra y Singh, 1995). El sistema de ecuaciones fue resuelto utilizando el método de Crank - Nicholson (Ozisik, 1994). Este método es un esquema implícito de diferencia finita centrado tanto en el espacio como en el tiempo, con exactitud de segundo orden, esto es,  $O[(\Delta t)^2, (\delta)^2]$ , la cual es superior que la del esquema



explícito estándar e implícito  $([(\Delta t), (\delta)^2])$  (Allen y otros, 1988). La Figura 3.7 muestra la grilla de discretización utilizada. El dominio de la solución,  $0 \leq r \leq R$ , es dividido en  $M$  capas de espesor  $\delta = R/M$ , con  $M=10$ .

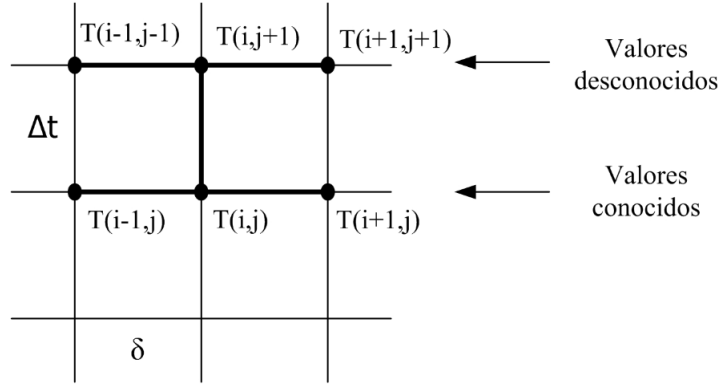


Figura 3.7: Grilla de discretización para el método de diferencias finitas de Crank-Nicholson (Ozisik, 1994)

Aplicando el método el sistema resulta:

$$-\tau\left(1 - \frac{1}{j}\right)c_{\beta}^{n+1}(j-1) + (2 + 2\tau)c_{\beta}^{n+1}j - \tau\left(1 + \frac{1}{j}\right)c_{\beta}^{n+1}(j+1) = \tau\left(1 - \frac{1}{j}\right)c_{\beta}^n(j-1) + (2 - 2\tau)c_{\beta}^nj + \tau\left(1 + \frac{1}{j}\right)c_{\beta}^n(j+1) \quad j = 1, 2, \dots, M - 1 \quad (3.26)$$

$$(2 + 6\tau)c_{\beta}^{n+1}0 - 6\tau c_{\beta}^{n+1}1 = (2 - 6\tau)c_{\beta}^n0 + 6\tau c_{\beta}^n1 \quad j = 0 \quad (3.27)$$

$$-2\tau c_{\beta}^{n+1}(M-1) + (2 + 2\tau f_b)c_{\beta}^{n+1}M = 2\tau c_{\beta}^n(M-1) + (2 - 2\tau f_b)c_{\beta}^nM + 4\tau f_c \quad j = M \quad (3.28)$$

donde:

$$\tau = \frac{D_{\beta\gamma}}{\delta^2} \quad (3.29)$$

$$f_b = 1 + \left(1 + \frac{1}{M}\right) \frac{\delta k_{c\gamma}}{D_{\beta\gamma}} \quad (3.30)$$

$$f_c = \left(1 + \frac{1}{M}\right) \frac{\delta k_{c\gamma}}{D_{\beta\gamma}} c_\gamma \quad (3.31)$$

El sistema de ecuaciones 3.26 - 3.28 conduce a una matriz lineal tridiagonal. Este método de solución ha sido resuelto en un programa computacional escrito en Compaq Visual Fortran v. 6.1, utilizando la subrutina DLSLTR.

La concentración promedio de la fase  $\beta$  fue obtenida mediante integración de los nodos de concentración ( $c_{\beta j}$ ) sobre el volumen (ecuación 3.15) mediante la Regla Trapezoidal.

### 3.4.5. Resultados

Los resultados presentados en esta sección, corresponden a experiencias realizadas utilizando en los 2 primeros ciclos agua destilada como solvente de lavado y en el 3° ciclo solución de NaCl al 0.2 %.

La Figura 3.8 muestra las curvas de concentración correspondiente a cada ciclo de lavado, obtenidas con los parámetros anteriormente calculados. Experimentalmente, se fueron tomando muestras de músculo de pescado finalizado cada lavado, como así también de músculo de pescado previo al lavado. En cada corrida, correspondiente a cada ciclo de lavado, se partió de la concentración de proteínas totales del músculo obtenida experimentalmente, y pudo comprobarse que la concentración final simulada de la curva de cada ciclo coincidía con el dato experimental muestreado.

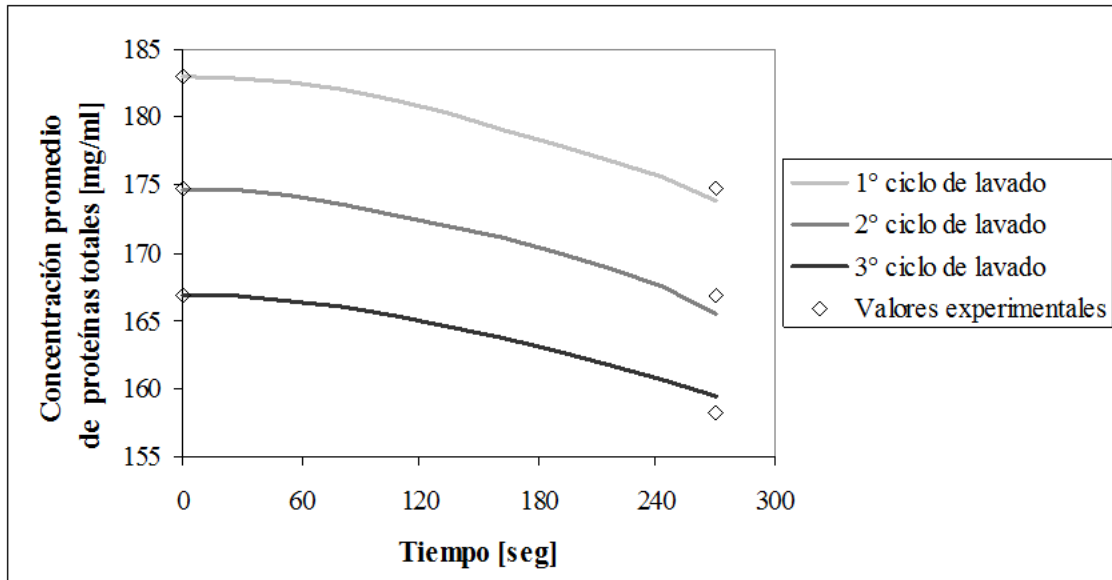


Figura 3.8: Valores experimentales y curvas simuladas de la evolución de la concentración de proteínas totales en el músculo durante la etapa de lavado ( $D_p=0.005m$ )

#### 3.4.5.1. Influencia de la agitación

La Figura 3.9 muestra la influencia de la agitación en la etapa de lavado, la cual favorece la extracción de proteínas. En dicha figura, se compara en el 1º ciclo de lavado el proceso de extracción resultante con el valor del coeficiente de transferencia de materia obtenido experimentalmente con agitación (convección forzada), con el respectivo a un Número de Sherwood ( $Sh = k_c \cdot D_p / D$ ) igual a 2, que representa el límite más bajo para la transferencia de materia desde una esfera. Para dicho valor de  $Sh$  corresponde un valor de  $k_c = 2,701 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ . Se puede apreciar que se requieren tiempos de operación más largos en cada ciclo de lavado mediante convección natural.

#### 3.4.5.2. Influencia del diámetro de partícula

Siguiendo la misma metodología de análisis que en la sección anterior, en la Figura 3.10 puede verse la influencia del diámetro de partícula durante la extracción en el 1º

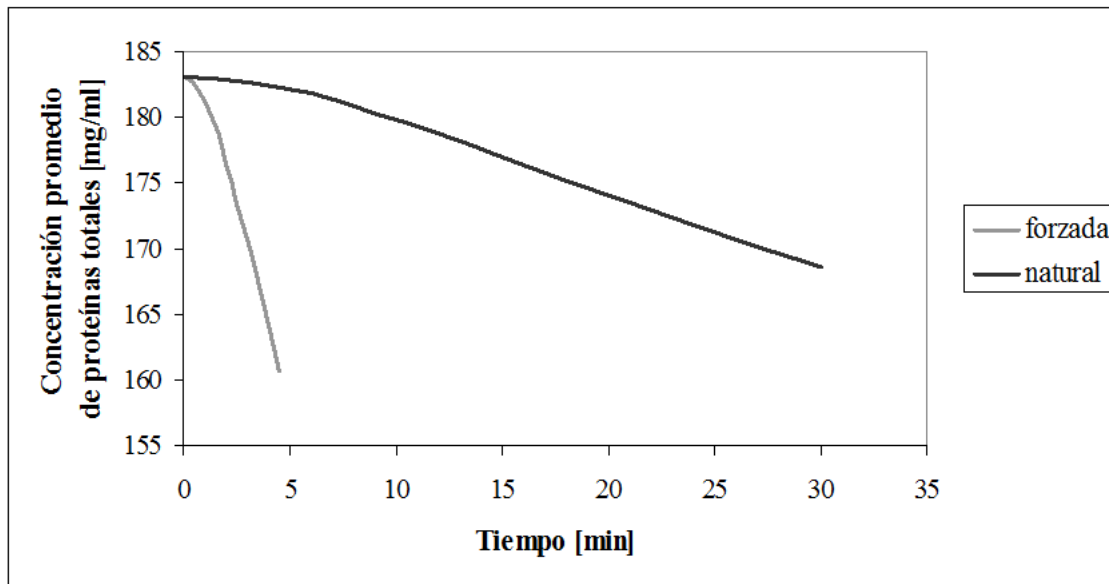


Figura 3.9: Perfil de Proteínas totales en el músculo obtenidos en el 1° ciclo de lavado durante la extracción por convección forzada y natural ( $D_p=0.005m$ )

ciclo de lavado, que tendrá la misma influencia en los lavados posteriores. Puede notarse, que si en la etapa previa del picado del músculo, se trabajase con placa perforada de 7 mm, 2 mm más que la utilizada en la parte experimental, el tiempo de extracción requerido al final el 1° ciclo para obtener resultados similares se duplicaría.

### 3.4.6. Conclusiones

En esta sección se planteó un modelo matemático simple que reproduce la cinética de la extracción sólido-líquido durante la obtención de surimi de pescado de río. Los coeficientes que describen la transferencia de materia han sido estimados mediante datos experimentales. Posteriormente, los resultados obtenidos mediante simulación fueron validados con la cinética experimental. Con el modelo pudo analizarse también la influencia de la agitación y diámetro de partícula en la etapa de extracción.

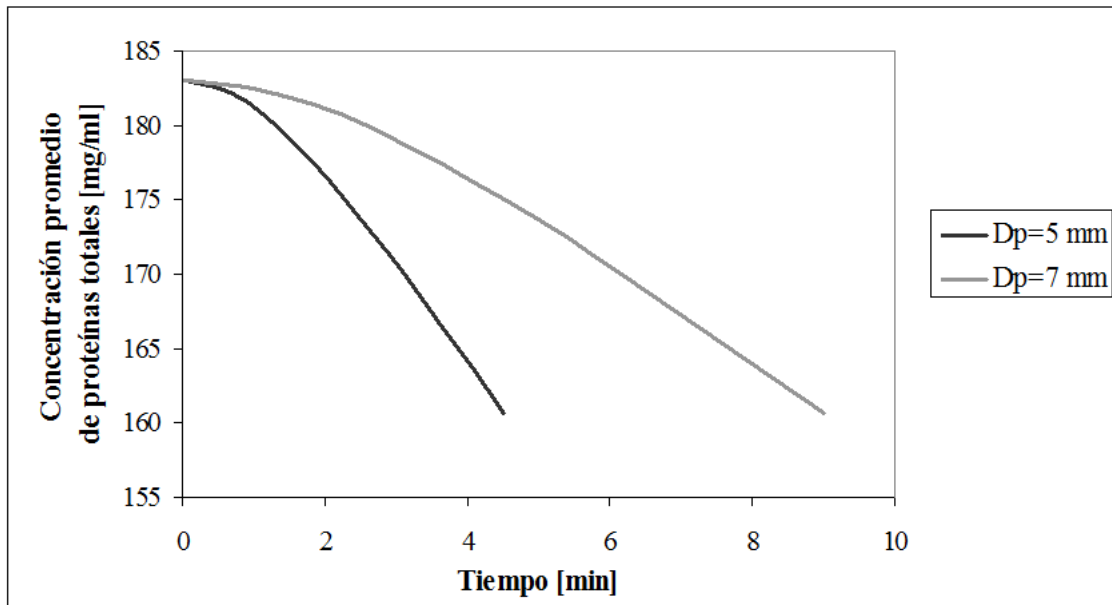


Figura 3.10: Influencia del diámetro de partículas. Perfil de proteínas totales en el 1° ciclo de lavado

### 3.5. Evaluación de la calidad de los geles de surimi

Es importante resaltar en esta sección, que los estándares de calidad de geles de surimi que se encuentran publicados corresponden a la Asociación Japonesa de Surimi (JSA), y han sido elaborados en base a las especies comúnmente procesadas en ese país, como son sucedáneo de cangrejo, caballa, bacalao, entre otros. Aún así dentro de un mismo grado de calidad de surimi, existe una amplia variabilidad entre los productos (Z.S.K., 1984). Esta situación ha resultado en parte por la insuficiente existencia de estándares de calidad, y en parte por la falta general de conformidad con los estándares de calidad, que es esencialmente voluntaria. Por lo mencionado aquí, la evaluación de calidad de geles de surimi obtenidos a partir de sábalo, serán evaluados utilizando los mismos métodos de evaluación de calidad de la Asociación Japonesa de Surimi, y los resultados obtenidos serán comparados con datos publicados, según corresponda, con las especies de pescado más semejantes.

La calidad de los geles obtenidos dependerá de la materia prima utilizada y del proceso de lavado. La calidad se evalúa mediante la resistencia de los geles obtenidos, composición del producto y análisis de microestructura. En esta sección, se podrá ver reflejado de que forma las técnicas de visualización microscópica, tal como fue mencionado en el **Capítulo 2** evidencian la calidad del gel obtenido relacionando la microestructura a los aspectos de composición y resistencia del gel.

Como puede desprenderse de la Tabla 3.1, el sábalo es una especie de alto contenido de materia grasa. El particular inconveniente relacionado con alto contenido de grasa, son las reacciones de oxidación de lípidos que pueden manifestarse, y como consecuencia, la carne de pescado desprende mal olor y se decolora (Sonu (1986); Lanier y otros (2000)). Esto enfatiza lo crucial que resulta la etapa de lavado para la reducción de su contenido como así también de componentes indeseables, como son las proteínas solubles. Por lo tanto, se procedió a variar la formulación de las soluciones de lavado y de esta manera, analizar el impacto que tienen en la calidad de los geles.

### 3.5.1. Análisis de composición química de los geles de surimi

La Tabla 3.3 presenta diferentes experiencias llevadas a cabo, siempre desarrolladas bajo las mismas condiciones de operación detalladas en la sección 3.3.

Tabla 3.3: Soluciones experimentales de lavado utilizadas

	Experimento					
	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<b>Ciclo 1</b>	Agua dest.	Agua dest.	0.5 % NaHCO <sub>3</sub>	0.05 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.05 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.05 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Ciclo 2</b>	Agua dest.	Agua dest.	0.5 % NaHCO <sub>3</sub>	0.05 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5 % NaHCO <sub>3</sub>	0.2 % NaHCO <sub>3</sub>
<b>Ciclo 3</b>	Agua dest.	0.2 % NaCl	0.2 % NaCl	0.2 % NaCl	0.2 % NaCl	0.2 % NaCl

En la Tabla 3.4, se puede observar la diferencia de los tratamientos realizados sobre

los macronutrientes del surimi obtenido.

Tabla 3.4: Composición química promedio (%) de surimi obtenido en las diferentes experiencias

Experimento	Humedad	Proteínas Totales	Grasa Total	Cenizas
E1	77.25± 0.07	11.40 ± 0.32	3.86 ± 0.26	0.35± 0.02
E2	74.74± 1.02	11.84 ± 0.01	4.37 ± 0.11	0.30± 0.01
E3	80.61± 0.29	6.30 ± 0.09	8.65 ± 0.12	0.97± 0.01
E4	73.33± 0.41	12.62 ± 0.17	3.25 ± 0.35	2.82± 0.06
E5	72.26± 0.49	11.68 ± 0.24	4.86 ± 0.26	2.93± 0.08
E6	75.57± 0.32	12.49 ± 0.29	1.69 ± 0.52	2.88± 0.05

La Figura 3.11 presenta el efecto de los tratamientos de lavados sobre el % de recuperación de proteínas.

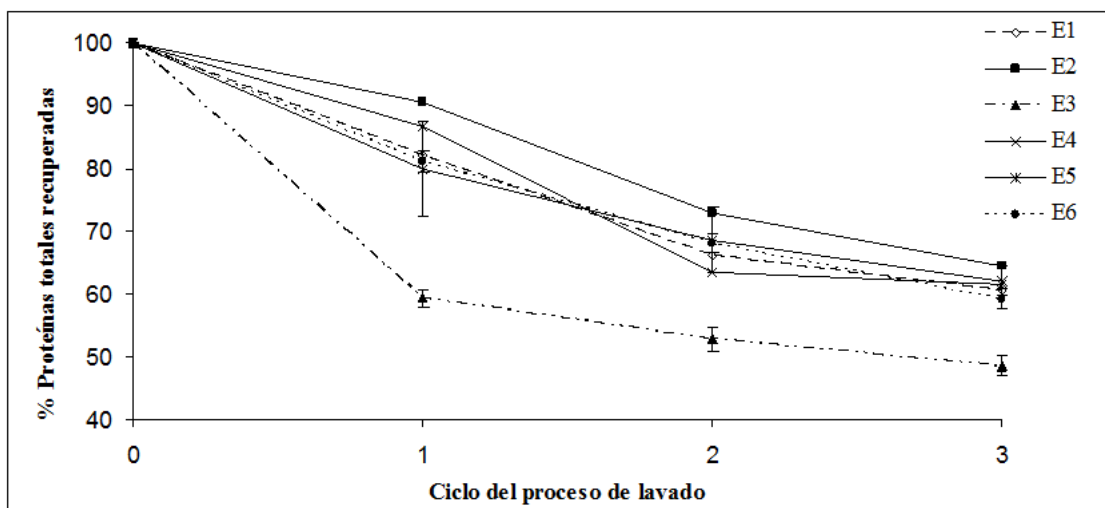


Figura 3.11: Efecto de las diferentes condiciones de lavado sobre el % de proteínas de sábalo recuperadas

En los tratamientos de lavado del desmenuzado de sábalo E2, E4, E5 y E6, la humedad final obtenida es cercana al valor de humedad original del músculo fresco, lo cual concuerda con la conclusión de Sierra y otros (1991) donde el valor óptimo de NaCl

utilizado es del 0.2% en la solución de lavado del 3º ciclo, de manera tal de obtener un surimi con una humedad cercana al original de músculo fresco y cuyos parámetros de calidad no disminuyeron, evitando la extracción de proteínas miofibrilares, concordando también con la propuesta de Lee (1986) que recomienda un rango de 0.1-0.2% de NaCl. Respecto a las experiencias E1 y E3, los valores de humedad, fueron superiores a lo esperado, el valor de humedad en E1, se justifica, por la no adición de NaCl en el último ciclo de lavado, evidenciando la importancia de su uso para obtener valores acordes a lo planteado.

Los resultados obtenidos en la experiencia E3, requieren un comentario aparte. Luego del tratamiento térmico estos geles no fueron desarrollados. Este fenómeno pudo deberse a que el contenido de proteínas extraídas en el lavado fue excesivo, de esta forma, el contenido mínimo requerido para formar el entrecruzamiento en el gel no fue alcanzado. Por lo tanto, la combinación de soluciones de lavado utilizadas en E3, extrajeron no solo las proteínas sarcoplasmáticas sino que también parte de las miofibrilares, que son las responsables de la capacidad de gelificación del surimi. Por consiguiente, como muestra la Figura 3.11, las mayores pérdidas ocurrieron en la experiencia E3. Con este resultado, se concluye que el método de lavado utilizado en E3, usando 2 ciclos de lavado de 0.5% (p/p)  $\text{NaHCO}_3$ , no es apropiado para elaborar surimi utilizando sábalo. Además, como se puede apreciar en la Tabla 3.4, para E3 se obtuvo el contenido más alto de materia grasa. Desde el punto de vista de la formación del gel, la materia grasa interfiere en la formación de la matriz de proteínas, dificultando la gelificación. Los resultados obtenidos en E3 difieren respecto a los obtenidos en los trabajos de Nakamura y otros (1978) e Ishikawa y otros (1979), donde resultados satisfactorios fueron obtenidos en la remoción de grasa y obtención de geles con mejores propiedades para especies de pescado con alto contenido de grasa, similar al sábalo y utilizando las mismas composiciones de soluciones de lavado.



Los contenidos de proteínas en todos los geles obtenidos, menos en E3, fueron similares. Esto también se ve reflejado en los valores similares de eficiencia en la recuperación de proteínas de la etapa de lavado (Figura 3.11). Sin embargo, se obtuvieron diferencias en el contenido de grasa. Los geles desarrollados a partir de las condiciones planteadas en E6, presentaron uno de los valores más altos de proteínas y el menor contenido de materia grasa.

### 3.5.2. Mediciones de resistencia

En esta sección se procederá a comparar los valores de esfuerzo de corte y deformación de los geles obtenidos en las experiencias E2, E4, E5 y E6. Dichos valores son presentados en la Figura 3.12. El mayor valor de esfuerzo de corte como de deformación correspondió a los geles obtenidos mediante E6. Sin embargo, los menores valores fueron obtenidos para la experiencia E5, que solo difiere de la E6 en la concentración de la solución utilizada en el segundo ciclo. Estos resultados y la observación de la microestructura, sugieren que los menores valores de la resistencia de corte pueden deberse a que las estructuras fibrilares aparecen en forma individual (o zonas de de agregaciones desordenadas). Además, está demostrado que el aumento en la concentración de proteínas (geles obtenidos en E2, E4 y E6), incrementa la resistencia del gel, de acuerdo a las conclusiones reportadas por Luo y otros (2008).

Es importante destacar que el contenido de materia grasa es un factor crítico que puede afectar la resistencia del gel (Park y otros, 2005). Por lo tanto, el bajo contenido de grasa en los geles obtenidos en E6, puede contribuir a que presenten un mayor valor de resistencia, y con el mismo análisis, el alto contenido de grasa presente en los geles E5, es responsable de que presenten menor valor de esfuerzo de corte.

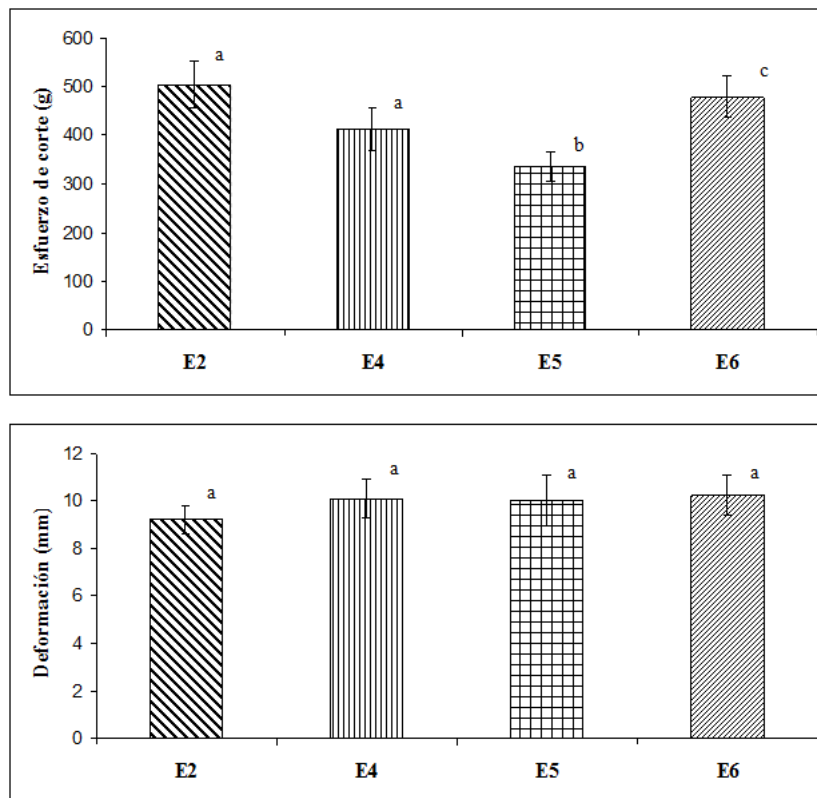


Figura 3.12: Valores de esfuerzo de corte y deformación de geles de surimi. Los valores presentados corresponden a valores medios  $\pm$  desviaciones estándares. Las diferentes letras indican diferencias significativas a un nivel de 95 % ( $p < 0,05$ ).

### 3.5.3. Microestructura

La microestructura de los geles de surimi obtenidos en las experiencias E4-E6 fue observada mediante SEM, como se observan en las Figuras 3.13 - 3.15. A baja magnificación ( $100x$ ) (Figura 3.13), existió poca diferencia entre las muestras. La microestructura de las muestras exhibieron una matriz del gel compacta y porosa con numerosos huecos. Sin embargo, la red del gel en E6 resultó ser más compacta y densa y a su vez con estructura homogénea en todos los poros.

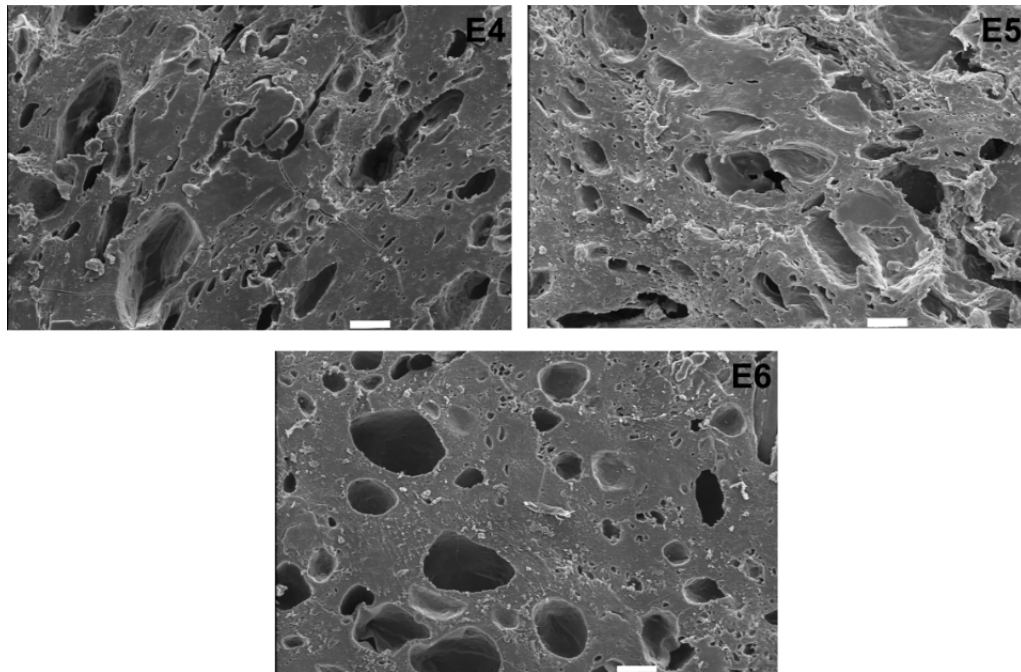


Figura 3.13: Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sábalo. Magnificación  $100x$ , escala= $100\ \mu\text{m}$

A mayores magnificaciones ( $480x$  y  $1000x$ ), E4 y E6 presentaron estructuras fibrilares que fueron más compactas que las observadas en E5, debido a una mayor asociación entre las fibras adyacentes (Figuras 3.14 y 3.15). E5 mostró una morfología en la cual zonas fibrosas coexistieron con otras zonas de agregados desordenados. En algunas zonas, fue evidente la estructura de entrecruzamiento desordenado con apariencia globular

en la superficie. Como fue mencionado anteriormente, estas áreas de agregaciones desordenadas tienden a que se produzcan bajos valores de resistencia del gel (Alvarez y otros, 1999).

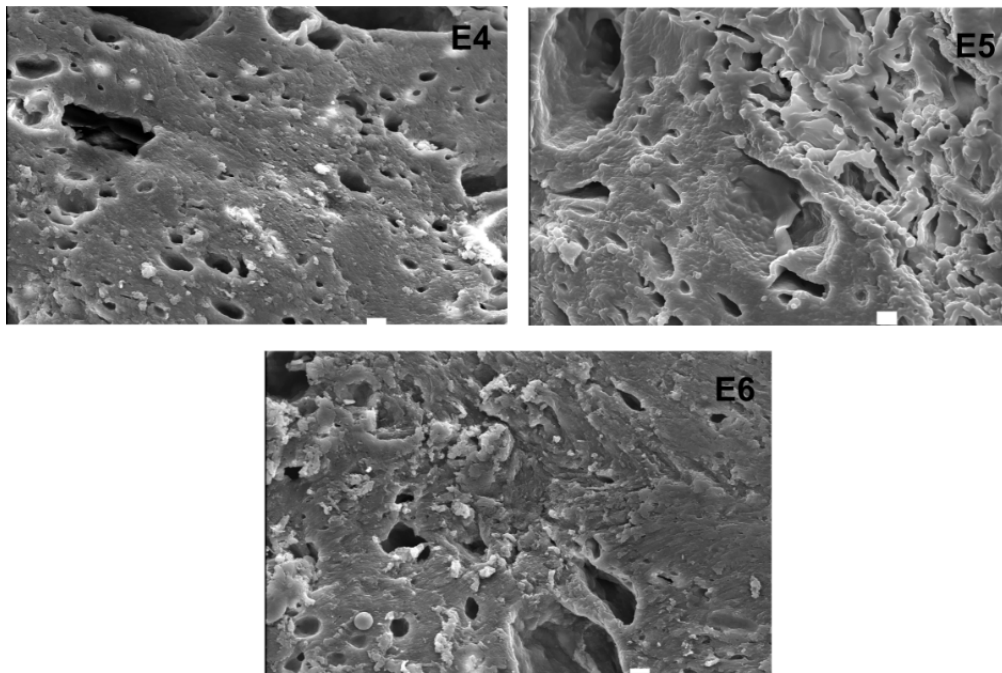


Figura 3.14: Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sábalo. Magnificación 480x, escala=10  $\mu\text{m}$

La estructura de los geles obtenidos en E6 se compone principalmente de fibras asociadas y estructura porosa homogénea, correspondiendo a los mayores valores de resistencia del gel. De este modo, el arreglo y asociación de las moléculas de proteínas en la matriz del gel contribuyen directamente a aumentar la resistencia de los geles de surimi elaborados a partir de sábalo. En el trabajo de Rawdkuen y otros (2009) se obtuvieron resultados similares acerca de la influencia de la estructura regular sobre los valores de resistencia. La estructura ordenada, es probablemente responsable de obtener valores mayores de esfuerzo de corte.

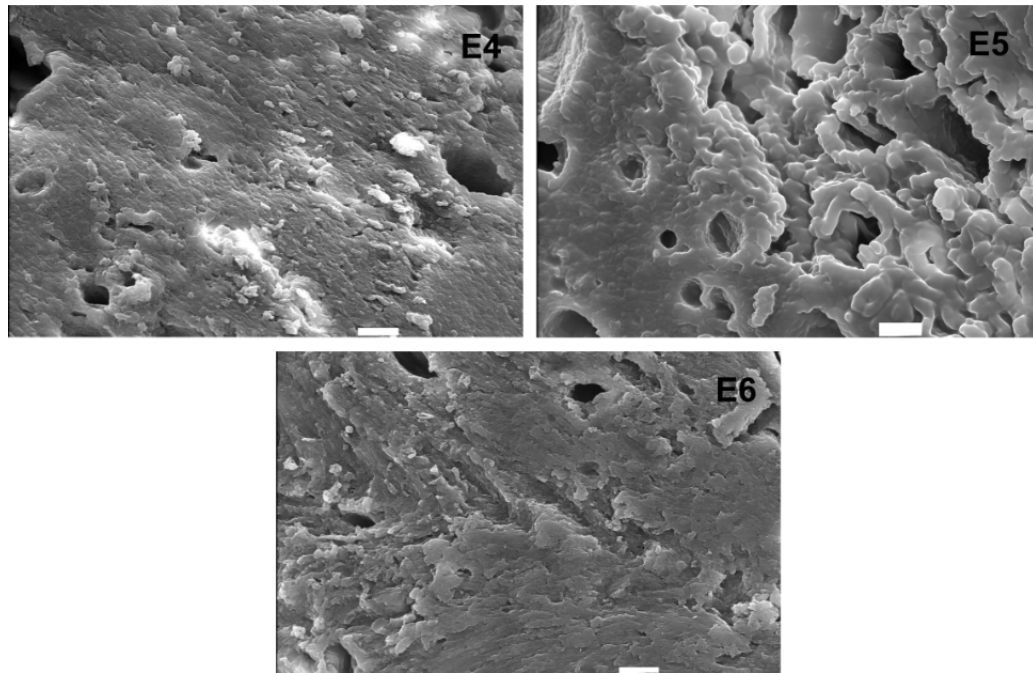


Figura 3.15: Imágenes obtenidas mediante SEM de geles de surimi elaborados a partir de sábalo. Magnificación 1000x, escala=10  $\mu\text{m}$

#### 3.5.4. Conclusiones

La carne proveniente de sábalo resulta apta como materia prima para la elaboración de geles de surimi, conclusión formulada a partir de los valores de resistencia de gel obtenidos. La elección de las soluciones de lavado en la tecnología de elaboración de surimi tiene significativa influencia sobre el contenido de proteínas y lípidos, cuando se procesa carne de pescado de especies de río como es el sábalo. Los experimentos realizados sugirieron, que el contenido de proteínas y grasa son los factores más influenciados sobre los valores de resistencia del gel.

Bajo el rango de condiciones estudiadas, los geles de surimi de sábalo obtenidos mediante el método de lavado E6 (0.05 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0.2 %  $\text{NaHCO}_3$  y 0.2 %  $\text{NaCl}$ ) presentaron un contenido aceptable de proteínas, el menor contenido de materia grasa, como así también, la textura más aceptable, tal como fue confirmado por análisis reológicos

y de microestructura. Los resultados obtenidos en la experiencia E3 (método de lavado de 2 ciclos de 0.5 %  $\text{NaHCO}_3$  y 1 de 0.2 %  $\text{NaCl}$ ), sugirieron que el método no fue apropiado para músculo molido de sábalo, resultando un producto más parecido a una emulsión que a un gel, debido al alto contenido de materia grasa.

### **3.6. Discusión final: relación entre la calidad del surimi y los parámetros y variables del proceso**

Los alimentos son únicos por el hecho de que la microestructura del sólido juega un rol muy importante en la velocidad y calidad del proceso de extracción (Tzia y Liadakis, 2003).

Para el caso presentado en este capítulo es posible poder inferir acerca de calidad del gel obtenido mediante la visualización del mismo. Recordando que la calidad es evaluada en función de la resistencia y composición química, microscópicamente, un gel de aceptable calidad, tendrá una estructura con poros homogéneos, miofibrillas asociadas, que correlacionan con adecuada cantidad de proteínas; y a su vez, no es deseable que se visualicen zonas globulares y desordenadas, que son sinónimo de alto contenido de grasa, y por lo tanto menor contenido proteico, y menor resistencia del gel.

La calidad, resulta ser consecuencia del tipo de procesamiento, y por lo tanto, guarda estrecha relación con la etapa de lavado y extracción de compuestos solubles, que es la principal operación durante el procesamiento para la obtención de surimi. En base a lo aquí mencionado, debe considerarse en el diseño y posteriormente optimización de la operación, las funciones que relacionan los parámetros físico-químicos (composición química y nutricional, resistencia del gel) y variables de diseño (diámetro de partícula,

agitación, tiempo de lavado, soluciones de lavado) con la calidad del gel obtenido, y más aún con el rendimiento de la etapa de lavado.

Es importante destacar, que el análisis completo, requiere de datos y valoración del consumidor, a fin de tener noción de la aceptabilidad del producto, y también poder conocer, cuanto pueden modificarse las variables del proceso y calidad del producto, de manera de lograr un surimi de aceptable calidad.

Hasta aquí, no se ha mencionado en el análisis la función costo, siendo un gran desafío obtener a futuro formulaciones de mínimo costo que permitan lograr un producto con valor comercial.





## Capítulo 4

# Aplicación del diseño conceptual en la etapa de enfriamiento de la producción de caramelos duros

### 4.1. Introducción

En muchas aplicaciones tecnológicas en la elaboración de alimentos, el transporte de energía convectivo y transitorio que ocurre entre fluido y un alimento sólido incide fuertemente sobre la calidad del producto. Durante operaciones de secado, enfriamiento y calentamiento, la distribución de temperatura en los alimentos debe ser lo más uniforme posible, y dichas operaciones deben realizarse bajo un control estricto debido a que puede causar serios problemas de calidad. Por otro lado, la composición de los alimentos también debe ser tomada en cuenta durante el diseño del proceso, dado que juega un papel sumamente importante en la elección del mejor conjunto de las variables del proceso. A modo de ejemplo, en los procesos térmicos, donde hay calor transferido por conducción, el contenido de agua del alimento juega un importante rol.

Este capítulo está basado en una aplicación práctica e industrial, donde el objetivo de la investigación es analizar la influencia de la composición del producto y condiciones de operación sobre el comportamiento no estacionario del proceso de enfriamiento de

los caramelos duros con el objetivo de mejorar la calidad final del mismo.

Durante la elaboración de los caramelos duros, la etapa de enfriamiento es la más crítica. Los principales problemas de calidad que pueden originarse en dicha etapa son:

- Deformación por exceso de temperatura al finalizar la etapa de enfriamiento
- Fragilidad en la etapa posterior de envoltura por enfriamiento brusco
- Agrupación de caramelos pegados entre sí por inadecuada velocidad de las cintas transportadoras, y por lo tanto, del tiempo de residencia

Mediante la experiencia de la industria en cuestión, a través de su laboratorio de calidad, se reconoce que los defectos mencionados se encuentran asociados a la distribución de temperatura dentro de los caramelos durante el enfriamiento.

#### **4.1.1. Proceso de producción de caramelos duros**

La Figura 4.1 muestra esquemáticamente las operaciones unitarias necesarias en la producción de caramelos duros.

En la industria, azúcar granulada, glucosa y agua son calentados en un recipiente con vapor para disolver el azúcar y son luego transferidos a un cocinador/evaporador batch al vacío donde la mezcla hierve para remover casi toda el agua y por lo tanto el jarabe que ingresó se transforma en una masa de caramelo. El cocinador/evaporador consta de dos cámaras: una cámara flash y otra de vacío. Aquí, las temperaturas de cocción son mayores a 140 °C a presión atmosférica, y luego la presión del cocinador es modificada mediante la aplicación de vacío, hasta obtener una presión menor a 700 mmHg durante los últimos minutos del proceso de evaporación para quitar el exceso de agua y proporcionar la humedad deseada en la masa de caramelo. El último paso de la

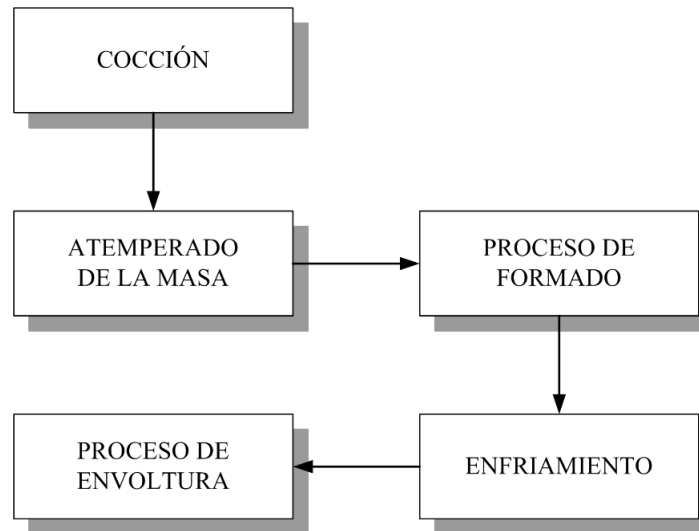


Figura 4.1: Diagrama en bloque general del proceso de fabricación de caramelos duros

etapa de cocción es la incorporación y mezcla de aditivos (agentes saborizantes, ácidos y colorantes).

La siguiente operación es el atemperado de la masa, donde la masa se enfría al ponerse en contacto con una cinta metálica de acero inoxidable, que se encuentra refrigerada con agua. Luego, la masa se pliega para homogeneizar las temperaturas y queda lista para pasar a la etapa de conformado. La cinta de atemperado está dividida en 3 ó 4 sectores (dependiendo del tipo de equipo y caramelo a fabricar), con temperaturas que van de 36 °C a 50 °C. Cada uno de estos tramos es atemperado por sistemas independientes de agua.

Luego de esto, como se mencionó en el párrafo anterior, se lleva a cabo el proceso de formado, que consiste en dos etapas. En una primera etapa, la masa de caramelo que se encuentra a 85 °C, ingresa a una máquina denominada bastonadora, donde mediante el giro de los rolos se convierte en un bastón de masa con un diámetro determinado según el producto. La segunda y última etapa se denomina corte y estampado, que ocurre en una máquina denominada troqueladora, en donde la varilla de masa ingresa

primeramente a la zona de corte, luego la zona de estampado y por ultima la zona de expulsión, donde sale el caramelo.

Posteriormente, los caramelos formados atraviesan un túnel de enfriamiento convencional de cintas (con circulación de aire forzado), para lograr temperaturas aceptables, y así finalmente ser envueltos.

#### **4.1.2. Descripción de los caramelos duros**

Para la fabricación de caramelos es necesario mezclar ingredientes simples como son jarabe de maíz, sacarosa y agua, y la posterior adición de esencias, colorantes artificiales, y en algunos casos ácidos, para modificar el sabor y aspecto. A pesar de la simpleza en la composición, resultan ser productos de estructura compleja.

Los caramelos duros son un clásico ejemplo de un producto en estado vítreo. Al parecer son sólidos, pero en realidad, son líquidos superenfriados en estado no cristalino (Cardoso y de Abreu, 2004). La masa de caramelo duro puede ser considerada como un líquido de alta viscosidad. Esta propiedad interfiere en el proceso de formación de cristales. La cristalización es un proceso indeseado durante la producción y almacenamiento de caramelos duros, que se origina si existe un núcleo de cristal (Jackson, 1995).

Un nivel mínimo de contenido de agua es requerido para producir caramelos duros con vida útil aceptable. El contenido final de agua en los caramelos depende de la temperatura de cocción (mayores a 140 °C), presión de vacío y de la relación jarabe de maíz/sacarosa. El contenido de agua puede variar desde 1.5 a 5 % en peso (Frey (1967); Childs (1972); Boursier y otros (1985); Vink y otros (1988); Isse y otros (2008)). Este rango limitado es justificado en términos de aspectos de procesamiento y calidad. Ciertamente, un contenido mayor de humedad puede mejorar la eficiencia del enfriamiento,

pero puede inducir a problemas de pegoteo de los caramelos, no solo durante esta operación unitaria sino que también en la etapa de envoltura y almacenamiento (Isse y otros, 2008).

### 4.1.3. Descripción del equipo de enfriamiento

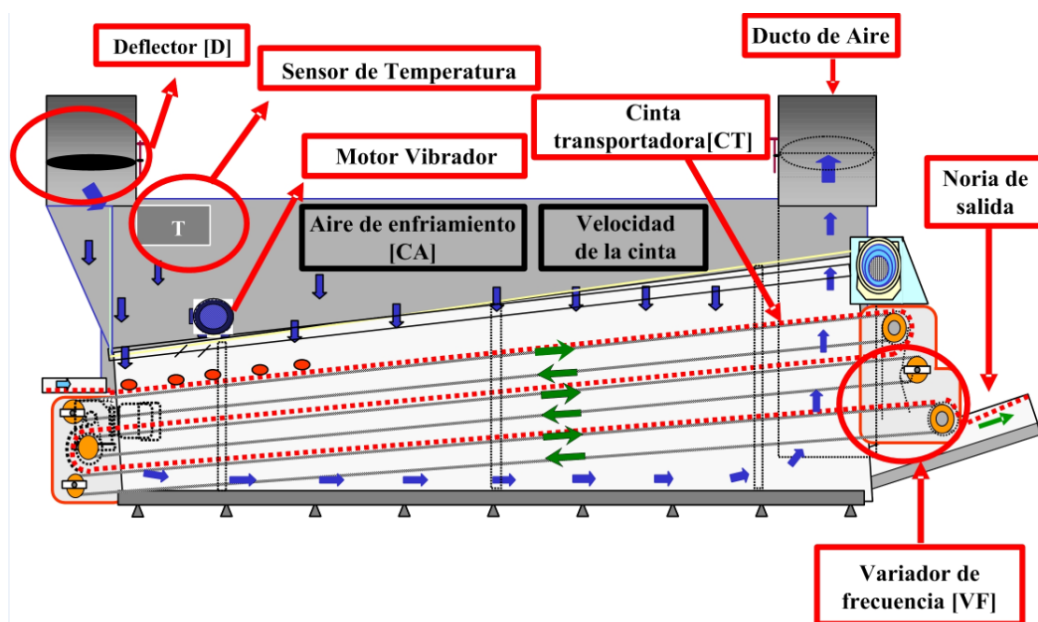


Figura 4.2: Sección transversal del túnel de enfriamiento

La Figura 4.2 ilustra el túnel de enfriamiento. El túnel tiene dos ductos de aire (entrada y salida). El ingreso del flujo de aire es regulado por un deflector [D]. Como se muestra en la Figura 4.2, el túnel está compuesto por tres cintas transportadoras [CT] que son mecánicamente transportadas por un motor conectado a un variador de frecuencia regulable [VF] para variar la velocidad de las cintas y por lo tanto, el tiempo de residencia. Mientras los caramelos se mueven a lo largo del túnel, son puestos en contacto con el flujo de aire que fluye en forma paralela a las cintas.

## **4.2. Influencia de la microestructura y composición sobre el proceso de enfriamiento**

Desde el punto de vista microscópico, el enfriamiento de un líquido por debajo de su temperatura de equilibrio de fusión sin cristalización, retiene el desorden molecular, que es característico de un estado amorfo. Esta propiedad puede permitir el superenfriamiento y congelamiento de las moléculas en sus posiciones aleatorias, y la formación de una estructura con apariencia de sólido, pero desordenada, siendo una estructura vítrea no cristalina (Roos, 2010). La transformación sólido-líquido de un material amorfo es conocido como transición vítrea.

La transformación vítrea es una de las características físico-químicas más relevante de los sólidos amorfos no-cristalinos, como son los caramelos duros. Desde el punto de vista macroscópico, un material amorfo vitrifica a una estructura con apariencia de sólido, frágil y transparente, típica del estado vítreo cuando es enfriado por debajo de la temperatura de transición vítrea (Sperling, 2006). Esto es exactamente lo que se observa luego de la etapa de enfriamiento durante el procesamiento de los caramelos duros.

La importancia de la transición vítrea en el procesamiento y control de la estabilidad de los alimentos y productos farmacéuticos es bien conocida en el desarrollo de tecnologías de deshidratación y congelamiento (Acevedo y otros (2008); Jaya y Das (2009); Pehkonen y otros (2008); Sacha y Nail (2009)). Durante los últimos años, las aplicaciones de visualización de microestructura, como así también de la ciencia de polímeros para la caracterización de sistemas alimenticios y otros productos químicos ha recibido mucha atención (Noirez y Baroni (2010); Kasapis y otros (2007); Mazzobre y otros (2003)).

Sin embargo, en general, no hay en la literatura, aplicación de la temperatura de

transición vítrea y análisis de la microestructura en los procesos de manufactura de caramelos duros aplicados al modelado y diseño de procesos, para luego poder optimizar y supervisar la etapa de enfriamiento.

El objetivo de las siguientes secciones es analizar la estructura de los caramelos duros y su influencia en la etapa de enfriamiento que sufren en el procesamiento. Los estudios de la microestructura son útiles para comprender el comportamiento que presentan durante el enfriamiento y determinar la relación que existe entre la composición y las condiciones de operación, que es crucial desde el punto de vista de la calidad del producto y modo operacional del equipamiento de procesamiento. Por otra parte, este análisis es determinante para estimar con exactitud los parámetros de diseño y las propiedades físico-químicas relevantes, a los efectos de modelar el proceso y sentar las bases para el diseño y optimización del mismo.

#### **4.2.1. Transición vítrea**

Slade y Levine (1995) reportaron cómo el fenómeno de transición vítrea afecta diversas propiedades de los alimentos. Siendo el procesamiento de aquellos sistemas alimenticios de menor contenido de agua, los que requieren con mayor relevancia entender el estado amorfo y las transiciones vítreas (Roos, 1995).

Por lo tanto, el proceso de vitrificación, que consiste en la solidificación a una sustancia vítrea durante el enfriamiento de un material con aspecto de líquido, tiene relevante importancia en las industrias de golosinas, especialmente en el procesamiento de caramelos duros, debido a que estos procesos se caracterizan por sus bajos valores en el contenido de agua.

Como fue mencionado anteriormente, el contenido de agua en estos productos puede variar desde 1.5 a 5 % en peso. Por lo tanto, en este contexto, el valor de la temperatura

de transición vítrea ( $T_g$ ) puede ser utilizado convenientemente como parámetro para diseñar y/o monitorear procesos industriales de alimentos de bajo contenido de agua.

### **4.2.2. Importancia de la composición**

En cualquier proceso de manufactura, es muy importante el control de los parámetros responsables de la calidad final del producto. En el procesamiento térmico de los alimentos, donde el calor es transferido por conducción, el contenido de sólidos y agua juegan un rol importante y son considerados dos de los parámetros que más influyen la calidad del producto.

Es ampliamente conocido, que la capacidad máxima de procesamiento es un objetivo para las industrias, dado que aumentan los rendimientos. Un producto alimenticio con mayor contenido de agua, comparado con uno similar pero de menor contenido de agua, presenta menor resistencia térmica y por lo tanto mejor eficiencia en el procesamiento y menor costo de producción. Así, desde el punto de vista industrial, es preferible que el contenido de agua sea lo más alto posible. Sin embargo, esto puede exhibir desventajas en algunos aspectos de calidad del producto.

Ciertamente, en los caramelos duros, un mayor contenido de agua inducen pegajosidad no solo en el enfriamiento, sino también en la etapa de envoltura y durante el almacenamiento (Isse y otros, 2008). No existen reglas generales sobre las ventajas y desventajas de mayor/menor contenido de agua en los alimentos, porque depende fuertemente del tipo de producto a ser procesado. Además, la legislación, establece los límites de contenido de agua para cada producto alimenticio.



### 4.2.3. Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

#### 4.2.3.1. Muestras utilizadas

Para ejemplificar un caso, se utilizaron muestras de caramelos duros de miel disponibles comercialmente, con un contenido de humedad de 2.5% (w/w). La mezcla de azúcares usadas en la formulación de estos caramelos está formada por sacarosa (azúcar de caña), glucosa (jarabe de maíz) y fructosa. La composición promedio de los caramelos es: 2.5% de humedad, 97.13% de hidratos de carbono y 0.18% de cenizas.

#### 4.2.3.2. Mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones de DSC fueron ejecutadas en un DSC Mettler-Toledo modelo 821 (Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland). Muestras de 20-25 mg fueron preventivamente selladas en una cápsula de aluminio. Luego, fueron calentadas a una velocidad constante de 2 °C/min en el rango entre 30-51 °C. Tres corridas fueron hechas de manera de asegurarse la reproducibilidad de los resultados, y el promedio de los trazos fue considerado. Los errores experimentales esperados fueron  $\pm 0.1$  en la temperatura.

#### 4.2.3.3. Resultados sobre la transición vítrea

El fenómeno de transición vítrea ocurre sobre un rango de temperaturas. Ciertamente, no existe un acuerdo en la definición del punto de  $T_g$  en la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) entre los puntos que pueden escogerse (punto de inicio, medio y finalización), dado que ninguno de ellos tiene un significado físico claro. Sin embargo, es ampliamente aceptado que la transición vítrea debe reportarse con al menos dos parámetros indicando su inicio o punto medio y el ancho de la transición.

La Figura 4.3 muestra el perfil promedio de temperatura obtenido mediante los

experimentos de DSC. La curva del flujo de calor comienza arriba (bajada endotérmica), y el cambio sigmoidal es interpretado como el fenómeno de vitrificación. El punto medio ( $T_{gm}$ ) de este evento térmico es fácilmente detectable y considerado como la transición vítrea obtenida desde el termograma de DSC.

Como muestra la Figura 4.3, los valores experimentales de la temperatura de transición vítrea (valor medio  $\pm$  desviación estándar) calculadas gráficamente como se encuentra descrito en los trabajos de Shamblin y Zografi (1998) y Liu y otros (2007) son:

$$T_g \text{ inicio: } 35,36 \pm 1,48 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{gm}: 35,85 \pm 1,51 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_g \text{ finalización: } 36,37 \pm 1,63 \text{ } ^\circ\text{C}$$

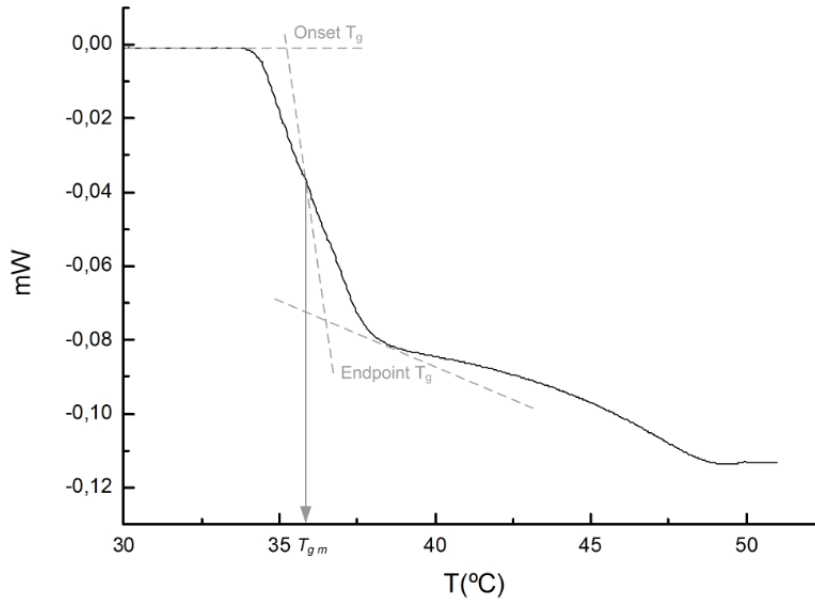


Figura 4.3: Corrida de calorimetría diferencial de barrido para caramelos de miel. Velocidad de calentamiento  $2^\circ\text{C}$

Los valores experimentales reportados arriba, se encuentran por encima de la tempe-

ratura ambiente, tal como fue descrito por Liu y otros (2007). Además, de acuerdo con McFetridge y otros (2004), los valores de  $T_g$  se encuentran en el rango de temperatura de los componentes individuales de los azúcares de la mezcla.

El conocimiento de la transición vítrea en los caramelos duros es importante no solo para asegurar la calidad durante el almacenamiento (Cummins y otros, 2006) sino también para controlar el rango de temperatura durante la etapa de enfriamiento, de manera de lograr la estructura vítrea típica de los caramelos duros.

En las estructuras vítreas de origen orgánico, el aumento del contenido de humedad y temperatura de almacenamiento juegan roles importantes en la velocidad de las reacciones de deterioro. El cambio más importante que afecta el comportamiento de los hidratos de carbono amorfos es la plastificación, que ocurre en un rango de temperatura muy cercano a la  $T_g$ . Este fenómeno conlleva a una dramática disminución en la viscosidad, y por lo tanto aumenta la movilidad molecular (Ross y Karel, 1991), que causan diferentes cambios estructurales que son dependiente del tiempo durante el almacenamiento (pegajosidad, flujo frío y cristalización) (Raudonus y otros, 2000).

En el caso que la temperatura de almacenamiento de un producto amorfo sea menor que su correspondiente  $T_g$ , el producto existirá en un estado vítreo de alta viscosidad y los procesos de difusión limitada, como la cristalización, se tornan muy lentos (Slade y Levine, 1995). Sin embargo, la absorción de humedad en los productos amorfos durante su almacenamiento, puede hacer decrecer dramáticamente la  $T_g$ . Cuando esta temperatura es menor que la temperatura de almacenamiento, el estado amorfo se vuelve menos viscoso y consecuentemente la cristalización puede ocurrir (Slade y Levine, 1995). La incorporación de jarabe de glucosa y fructosa mejora la estabilidad física interfiriendo en la cristalización (Ross y Karel, 1991).

Con estos resultados, es fácil concluir que cuanto más baja sea la temperatura de almacenamiento por debajo de la  $T_g$ , se logra mayor prevención de efectos indeseables.

Por otro lado,  $T_g$  es también importante para determinar las condiciones de operación de la etapa de enfriamiento, con el fin de obtener una temperatura adecuada a la salida del túnel. La máxima temperatura admisible al final de la operación de enfriamiento es de 34 °C para lograr la estructura vítrea en los caramelos duros de miel. Además, debido a la composición de los caramelos, éstos presentan una baja conductividad térmica (aproximadamente 0.28 W/m°C), por lo tanto es esperado que exista un perfil de distribución de temperatura dentro del producto. De este modo, temperaturas menores o iguales a 34 °C deben lograrse en el centro de cada caramelo. Teniendo estas consideraciones en cuenta, es útil desarrollar un modelo matemático para determinar las condiciones de operación óptimas (temperatura y velocidad del aire de enfriamiento, y tiempo de residencia del producto). Es importante luego, que el modelo permita contemplar restricciones explícitas asociadas a los aspectos de calidad, por ejemplo, imponer un mínimo valor de diferencias de temperatura entre el centro y superficie de cada caramelo.

Es generalmente conocido, que la  $T_g$  de los productos alimenticios depende de su composición, especialmente del contenido de agua. Por ejemplo, algunos estudios fueron orientados a demostrar que la  $T_g$  está directamente relacionada al contenido de agua atrapado dentro de la matriz para estructuras vítreas de soluciones de azúcares (Cardoso y de Abreu (2004) y Johari y otros (1987)). A partir de los resultados obtenidos en varios experimentos, se puede concluir que la  $T_g$  decrece cuando el contenido de agua aumenta, debido al bajo valor de la  $T_g$  del agua (-135 °C).

De acuerdo a esto, la determinación de  $T_g$  es requerida para cada formulación de producto, de manera de asegurar una alta calidad del mismo durante la etapa de enfriamiento y almacenamiento.

#### **4.2.4. Análisis de microestructura**

En la industria de golosinas, varios parámetros del proceso son críticos para producir productos de alta calidad. Por esta razón, tales parámetros deben ser controlados. También el comportamiento de los ingredientes juega un rol importante en los aspectos de calidad, por lo que deberían también ser considerados.

##### **4.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microestructura de los caramelos fue observada mediante SEM. En este caso, no se requiere de los pasos previos de fijación y deshidratación de las muestras, ya que las mismas poseen un bajo contenido de agua. Rodajas de caramelos de miel de aproximadamente 10 x 5 x 3 mm fueron cortadas y usadas para el estudio. Las muestras fueron montadas sobre tacos para SEM utilizando pintura conductora de plata, y luego deshidratadas y recubiertas con oro en una atmósfera de argon, usando un evaporador de laboratorio Veeco modelo VE-300 (Veeco Instruments Inc., Long Island, NY, USA). Las muestras fueron examinadas utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-35C (JEOL Ltd., Tokyo, Japan), operado a un voltaje de aceleración de 20 kV. Las imágenes fueron obtenidas a cuatro diferentes magnificaciones ( $X$ ). SEM será utilizado en las secciones 4.2.4.2 y 4.3 para revelar la posible relación entre la estructura y las propiedades.

##### **4.2.4.2. Comportamiento higroscópico**

Especialmente en la manufactura de caramelos duros, las propiedades higroscópicas se encuentran estrechamente relacionadas con la etapa de envoltura en la producción, como así también en el almacenamiento.

Las micrografías tomadas con SEM mostrando la microestructura de muestras de

caramelos duros de miel se presentan en las Figuras 4.4 a 4.9. En estas Figuras, puede observarse claramente la presencia de un material superenfriado y la estructura vítrea.

El estado de no equilibrio de los materiales amorfos tiene la característica de no poseer un orden de arreglo molecular, lo que causa dificultades en entender sus propiedades (Roos, 2010). En las soluciones supersaturadas, las moléculas o agrupaciones moleculares tienden a estar en contacto por fuerzas de corto alcance. Una vez que el contacto se ha establecido, son atraídas en una sola dirección, siendo libres de moverse en cualquier dirección en la superficie. Cuando las moléculas se mueven a lo largo de una proyección, forman un frente o capa que continúa hasta que encuentra un ángulo. Cuando esta acción está siendo repetida por el bombardeo constante, la migración y adición de moléculas frescas de la solución, el efecto acumulativo es visible por el avance de los frentes, como puede verse en las Figuras 4.4 a 4.6 (Powers, 1979).

La Figura 4.4 ilustra una porción del borde [E] y centro [C] de un caramelo. Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran claramente el solapamiento de los frentes [OL]. Este solapamiento entre el borde y el centro puede ser atribuido al envejecimiento de los caramelos, que es causado por la absorción de agua del medio ambiente, y está relacionado a problemas durante el almacenamiento.

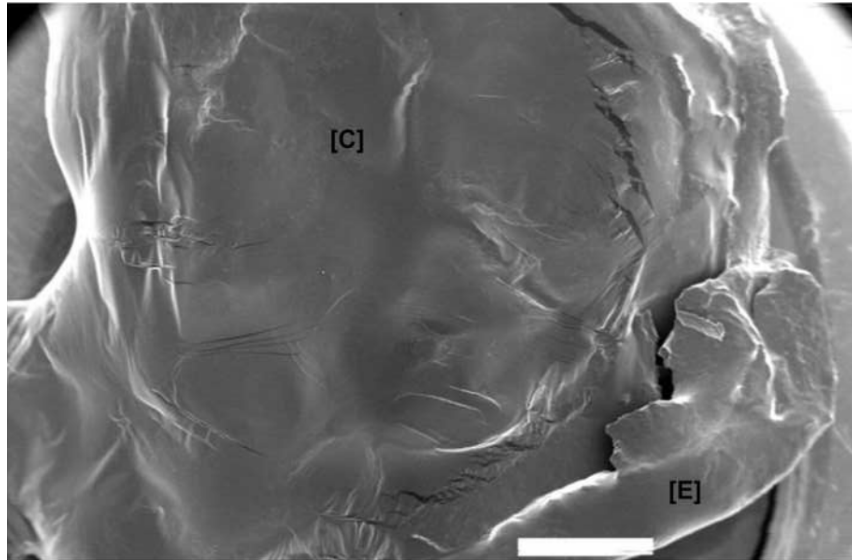


Figura 4.4: Micrografía electrónica de barrido a 20X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=1000 $\mu$ m. [C]=centro de la muestra del caramelo, [E] borde de la muestra de caramelo.

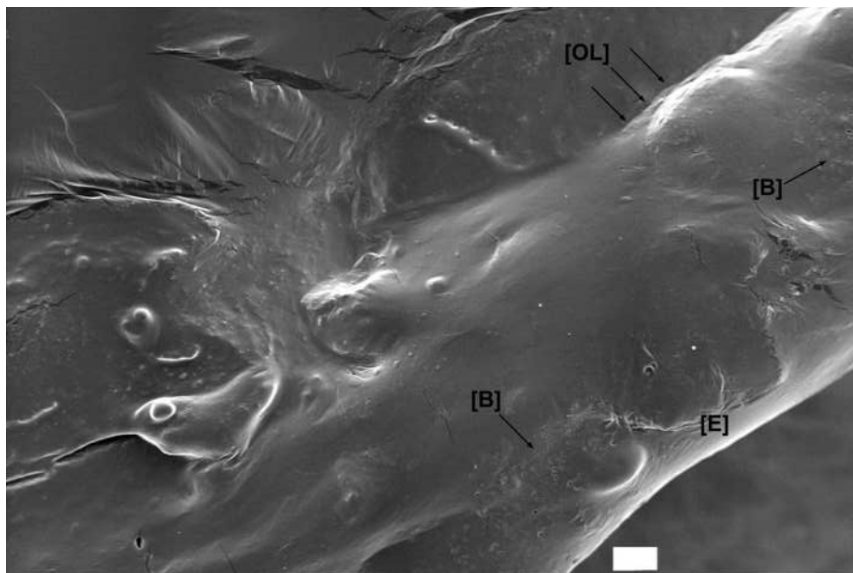


Figura 4.5: Micrografía electrónica de barrido a 60X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=100 $\mu$ m. [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo, [OL]=solapamiento de frentes.

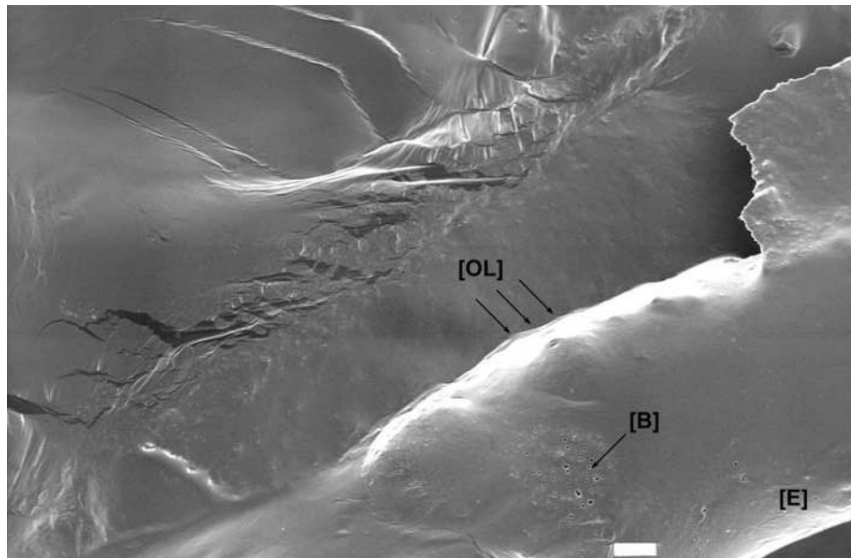


Figura 4.6: Micrografía electrónica de barrido a 60X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala= $100\mu m$ . [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo, [OL]=solapamiento de frentes.

#### 4.2.5. Conclusiones

Mediante la aplicación de la técnica de DSC, se ha determinado que el rango de temperatura de transición vítrea para los caramelos duros de miel es  $35.36 \pm 1.48 - 36.37 \pm 1.63$  °C. Desde el punto de vista de la calidad del producto, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es importante para determinar las condiciones de operación en la etapa de enfriamiento de manera de obtener la temperatura adecuada a la salida del túnel. La máxima temperatura a la salida del túnel en el centro de los caramelos debe ser de 34 °C para lograr la estructura vítrea. Así, experimentalmente se ha determinado la restricción de temperatura al final del túnel que como se describirá en las secciones 4.4.1 y 5.3.2, será contemplado en los modelos de simulación y optimización, de manera de asegurar la estructura vítrea en el proceso de enfriamiento, como así también, prevenir problemas de calidad (pegajosidad y deformación).

A su vez, conocer el valor de  $T_g$  es importante para determinar las condiciones de al-



macenamiento de los caramelos necesarias para prevenir los problemas de cristalización y por lo tanto mejorar la vida útil de los mismos.

Otro resultado interesante obtenido con la ayuda de la técnica de SEM es la detección de solapamientos de capas o frentes en las zonas cercanas a los bordes de las muestras mostrando un comportamiento higroscópico, considerado como uno de los mayores responsables del problema de envejecimiento, causado por la absorción de agua del medio ambiente.

### **4.3. Influencia de la microestructura y composición sobre las propiedades termo-físicas**

En esta sección, se utilizará la visualización de imágenes microscópicas para estudiar si la presencia de aire que pueden presentar los caramelos en su masa (factor no deseado durante el procesamiento) puede influenciar en las propiedades termo-físicas de los caramelos y afectar así, la eficiencia del enfriamiento.

Es ampliamente conocido que la presencia de burbujas de aire en la masa de caramelo aumenta la resistencia interna a la transferencia de calor, debido al bajo valor en la conductividad térmica del aire y consecuentemente el proceso se vuelve menos eficiente. Ciertamente, resultados previos (Reinheimer y Pérez (2008) y Reinheimer y otros (2010a)) mostraron que la conductividad térmica de los caramelos es la propiedad térmica más relevante para el proceso de transferencia de calor que ocurre en la etapa de enfriamiento. El comportamiento del modelo de transferencia de calor en los caramelos depende críticamente del valor de la conductividad térmica de los mismos, teniendo una dependencia más débil en los otros parámetros como son la densidad y calor específico.

En relación a la presencia de aire en matrices sólidas, Sakiyama y otros (1999) estudiaron la influencia del aire en hidrogeles. Los resultados revelaron que para los geles impregnados con aire de bajo contenido de agua, los valores de las difusividades térmicas efectivas medidas a 20 °C concordaban con los valores estimados. Para los geles impregnados con aire de alto contenido de agua, las difusividades térmicas efectivas estuvieron bien aproximadas a los valores estimados hasta 50 °C. A mayores temperaturas, el modelo tendió a sobreestimar la difusividad térmica efectiva, especialmente para los geles de alta porosidad. Por el otro lado, Shariaty-Niassar y otros (2000) concluyeron que la inclusión de finas burbujas de aire en algunos procesos de alimentos, como la extrusión, no puede ser evitado.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran claramente la presencia de aire ocluido [B] en las zonas cercanas a los bordes de las muestras. Como fue mencionado anteriormente, este aire ocluido tiene repercusiones en el procesamiento de los caramelos duros. Las burbujas de aire aparecen en la masa de caramelo debido a la lenta disminución de la temperatura durante la etapa de procesamiento de atemperado y amasado luego de la etapa de cocción, donde la temperatura de la misma va de 140 °C a 85 °C.

La presencia de burbujas de aire ocluidas puede verse con mayor magnificación en las Figuras 4.7 a 4.9. Precisamente, la Figura 4.7 muestra un área ampliada de la Figura 4.6, mientras que la Figura 4.8 se refiere a la misma zona de la Figura 4.7 pero con mayor magnificación. La Figura 4.9 exhibe otra muestra diferente con presencia de aire, en la cual el fenómeno es también observable en las zonas ubicadas entre la corteza y el centro de la muestra.

Otra complicación causada por la presencia del aire ocluido en los productos alimenticios es la determinación de las propiedades térmicas de los alimentos debido a la necesidad de mayor precisión para el control de las principales variables del proceso (temperatura y velocidad del aire de enfriamiento y tiempo de residencia). Existen

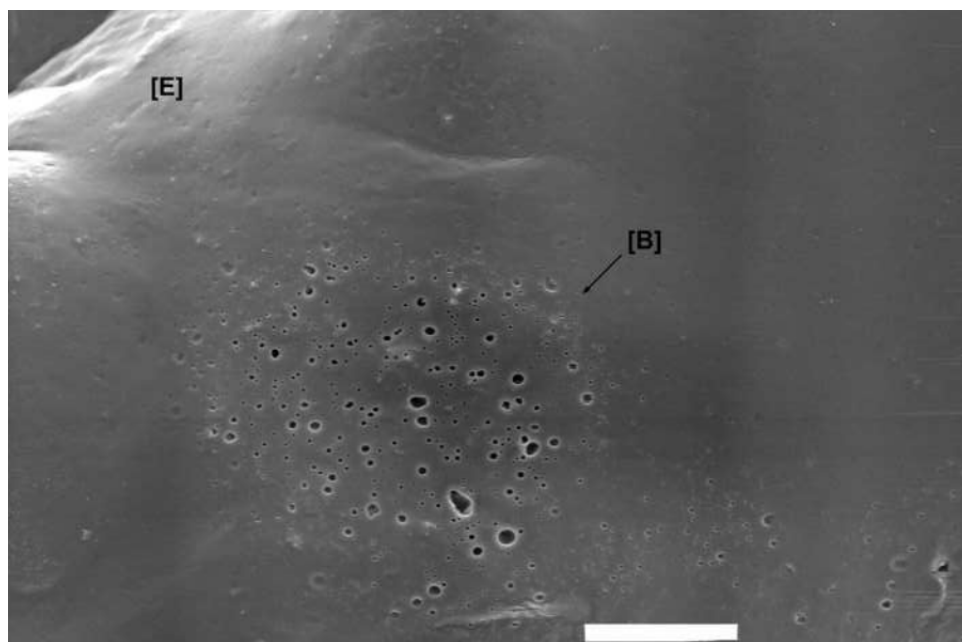


Figura 4.7: Micrografía electrónica de barrido a 200X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala= $100\mu m$ . [B]=burbujas de aire, [E] borde de la muestra de caramelo.

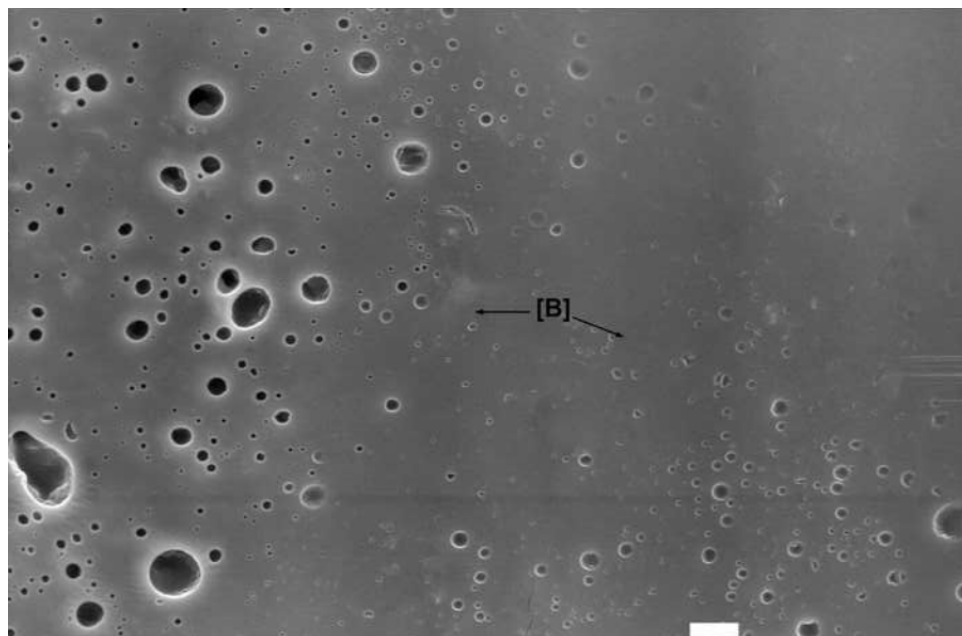


Figura 4.8: Micrografía electrónica de barrido a 600X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala= $10\mu m$ . [B]=burbujas de aire.

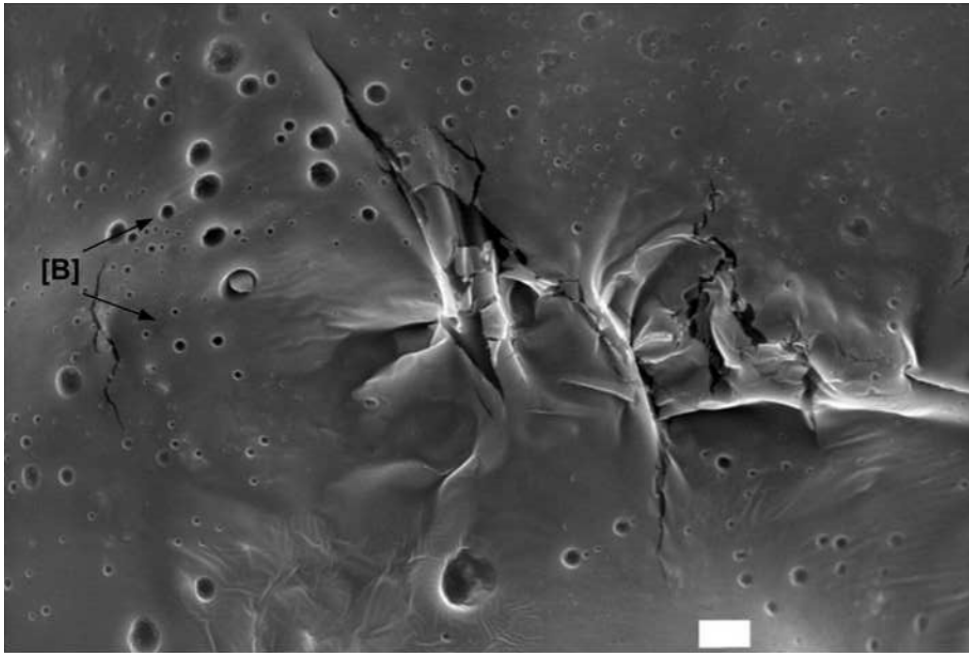


Figura 4.9: Micrografía electrónica de barrido a 600X de magnificación, sección transversal de caramelo duro de miel. Escala=10 $\mu$ m. [B]=burbujas de aire.

limitadas técnicas experimentales de alta precisión disponibles para el cálculo de la conductividad y difusividad térmica de productos alimenticios. Por esta razón, es frecuente la aplicación de diferentes modelos de regresión para las estimaciones de parámetros, que son luego utilizadas para el modelado de procesos. Una revisión detallada de varias correlaciones puede encontrarse en Sweat (1995) y Heldman (2001). Las correlaciones desarrolladas por Choi y Okos (1986) son las más ampliamente usadas porque consideran la dependencia de las propiedades térmicas como función de la composición, y además pueden ser aplicadas para un amplio rango de productos alimenticios. Sin embargo, estas correlaciones no consideran los efectos de diferentes arreglos microestructurales, que en muchos casos pueden tener consecuencias significativas (Aguilera y Stanley, 1999). Por lo tanto, el uso de tales correlaciones introduce incertidumbre en la estimación de las propiedades térmicas.

Además, grandes variaciones son esperadas debido a la complejidad de la estructura de los alimentos, siendo en muchos casos sistemas multifásicos. Algunos modelos estructurales considerando fases paralelas, en serie, mezcla o en forma aleatoria para la estimación de la conductividad térmica se encuentran compilados en el trabajo de Aguilera y Stanley (1999). Sin embargo, los efectos de los aspectos estructurales indeseables en la estimación de las propiedades térmicas, como la presencia de burbujas de aire, no han sido ampliamente considerados.

El uso de micrografías revela aquí la presencia de aire ocluido en las muestras. Por lo tanto el paso subsecuente es determinar si la presencia de este fenómeno crítico incide sobre el valor de la conductividad térmica de la muestra. El análisis fue hecho utilizando las correlaciones de Choi y Okos (1986). Es de esperar, en función de la cantidad de aire ocluido, la conductividad térmica real de los caramelos duros sea menor que la estimada.

Diferentes imágenes correspondientes a múltiples secciones de áreas seleccionadas con presencia de aire fueron empleadas para la cuantificación y caracterización del contenido de aire en los caramelos duros. El resultado del contenido de aire examinado en todas muestras fue expresado como el valor medio  $\pm$  la desviación estándar siendo  $5.71\% \pm 1.72\%$ . Cuando este valor fue tenido en cuenta para computar el valor de la conductividad térmica mediante las correlaciones de Choi y Okos, los resultados mostraron que la conductividad térmica actual ( $k_{ac}$ , *contemplando el aire*) fue menor que la estimada sin considerar la presencia del aire ( $k_e$ ); sin embargo la diferencia se encuentra incluida dentro del intervalo de error estándar ( $\pm 5\%$ ) (Reinheimer y otros, 2010b). Los resultados se muestran a continuación:

$$k_{ac}=0.2729 \pm 0.0044 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$$

$$k_e=0.2821 \pm 0.0141 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$$

Por lo tanto, la presencia de aire en la matriz de los caramelos duros puede ser

despreciada, debido a que su efecto sobre el valor numérico de la conductividad térmica disminuye en el mismo orden de magnitud que el error estándar (%) contemplado en la correlación de Choi y Okos.

Es importante aclarar aquí que fue imposible realizar mediciones experimentales de la conductividad de los caramelos, debido a que no se cuenta con equipamiento para mediciones de conductividad térmica en sólidos, en los centros e institutos consultados, donde se realizan diferentes estudios de propiedades fisicoquímicas de alimentos, y con los cuales se mantienen estrechas relaciones, como son: SECEGRIN, FIQ, ITA, CIDCA, CIDTA e INTI. Este es un punto que fortalece aún más el análisis realizado en este capítulo por medio de correlaciones y análisis microestructural, comprobándose la importancia de la inclusión de las técnicas microscópicas en el estudio y análisis de diseño de operaciones en alimentos.

### **4.3.1. Conclusiones**

Las imágenes obtenidas mediante SEM revelaron características indeseables como la presencia de aire ocluido en la matriz de los caramelos. El contenido de aire detectado fue  $5.71\% \pm 1.72\%$ , que produjo un decrecimiento en el valor de la conductividad térmica obtenido mediante la correlación de Choi y Okos de  $0.2729 \pm 0.0044$  a  $0.2821 \pm 0.0141$  W/m °C. Sin embargo, puede concluirse que la conductividad térmica de los caramelos duros de miel no se ve significativamente afectada por la presencia de aire en la matriz, dado que la disminución de su valor se encuentra contemplado dentro del error estándar de la correlación usada.

Si bien el análisis presentado en esta sección, se centró en la conductividad térmica, que es la propiedad térmica más relevante para el proceso de transferencia de calor que ocurre durante la etapa de enfriamiento de los caramelos, conclusiones similares fueron

obtenidas para la incidencia del contenido de aire en las estimaciones de los valores de la densidad y calor específico de los caramelos.

Por lo tanto, el uso de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, permitió verificar el uso adecuado de las correlaciones para la estimación de las propiedades termo-físicas de los caramelos, al comprobarse que aire ocluido en las muestras de caramelo, y no contemplado en las correlaciones utilizadas, no afecta a los valores predichos. De esta forma, pueden descartarse errores de estimación en los parámetros que posteriormente podrían afectar la exactitud de los resultados del modelo matemático que reproduzca la etapa de enfriamiento.

## 4.4. Teoría y desarrollo del modelo matemático

Para el caso que aquí nos compete, no existen antecedentes bibliográficos relacionados con la simulación y optimización de la operación de enfriamiento de caramelos duros que ocurre en un túnel de enfriamiento. Por lo que estamos frente a un problema novedoso y poco estudiado.

El objetivo de esta sección es derivar un modelo matemático que permita estudiar cómo evoluciona la temperatura dentro de los caramelos formados a lo largo del túnel de enfriamiento para distintos tiempos de residencia y condiciones del aire de enfriamiento. Así, se propuso derivar a partir de la ecuación general que gobierna el proceso de transferencia de energía (ecuación 2.8), un modelo dinámico para estudiar el enfriamiento no estacionario de los caramelos. Además, el modelo incluye explícitamente restricciones tecnológicas y de operación, las cuales surgen de los resultados obtenidos experimentalmente y discutidos en las secciones anteriores.

#### 4.4.1. Formulación e hipótesis asumidas para la derivación del modelo matemático dinámico

Partiendo de la ecuación de energía en función de la temperatura (ecuación 2.8):

$$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = (\nabla \cdot k \nabla T) - (\tau : \nabla \mathbf{v}) - \left( \frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} \quad (4.1)$$

Las siguientes hipótesis pueden aplicarse:

- Se desprecia el término de disipación viscosa debido a que solo es importante en flujos de gran viscosidad o gradiente grandes de velocidad como sucede en la lubricación o extrusión rápida (Bird y otros, 2002).
- Se considera usualmente para productos sólidos, a la densidad como un valor constante, y por lo tanto puede considerarse que  $\mathbf{v} = 0$  (Bird y otros (2002); Tanner y otros (2002); Ferrua y Singh (2009)).
- Se modelan los caramelos como esferas homogéneas e isotrópicas.
- Se establecen las propiedades termo-físicas de los caramelos como parámetros del modelo. Y a su vez, las correlaciones desarrolladas por Choi y Okos (1986) fueron utilizadas para sus estimaciones.
- Se tiene en cuenta el contenido de agua, hidrato de carbono y cenizas para el cálculo de las propiedades de los caramelos.
- Se considera una temperatura promedio dentro del túnel de enfriamiento para el cálculo de las propiedades de los caramelos dado que las variaciones de la misma, son despreciables a lo largo del túnel.



Por lo tanto, la ecuación de cambio de energía por la temperatura resulta:

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = k(\nabla^2 T) \quad (4.2)$$

A su vez:

- Se toman en cuenta solo variaciones de temperatura en la dirección radial, debido a la geometría adoptada.
- Se considera que no hay pérdida de humedad en los caramelos duros durante el enfriamiento. Además, se supone que no absorben humedad del aire de enfriamiento. La evolución de la humedad relativa del aire de enfriamiento fue monitoreada y se mantuvo constante a lo largo del túnel.
- Se desprecian los cambios de las propiedades termo-físicas del aire, dado que los cambios en la humedad y temperatura del aire son pequeños. Basándose en esta hipótesis, las propiedades del flujo de aire de enfriamiento son calculadas a las condiciones del aire seco que ingresa al sistema.
- Se supone que la superficie externa de cada esfera se encuentra rodeada por aire frío con propiedades constantes. Esta consideración está basada en el rango de velocidades de aire utilizadas [0.5-3 m/s] (Zou y otros, 2006).
- Se computa al coeficiente convectivo de transferencia de energía como un valor promediado en el área de los coeficientes locales (Becker y Fricke, 2004).

Teniendo en cuenta las hipótesis mencionadas arriba, el balance de energía en estado no estacionario correspondiente al enfriamiento de los caramelos duros es formulado como se describe a continuación:

$$\frac{1}{\alpha_c} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \quad 0 < r < R \quad (4.3)$$

donde  $\alpha_c$  se refiere a la difusividad térmica y que es definida de la siguiente forma:

$$\alpha_c = \frac{k_c}{\rho_c \cdot Cp_c} \quad (4.4)$$

donde  $k_c$ ,  $Cp_c$  y  $\rho_c$  refieren respectivamente a la conductividad térmica, calor específico y densidad, que son los parámetros más relevantes para el análisis de procesos de alimentos y diseño de equipos de procesos. La difusividad térmica ( $\alpha$ ) define cuán rápido el calor se propaga o difunde a través de un material (Singh, 1982), y está generalmente afectada por la composición del producto alimenticio (Erdogdu, 2008).

La condición de contorno en la superficie de la esfera ( $r=R$ ), es una condición de 3° clase impuesta por:

$$k_c \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} + hT(R, t) = hT_a \quad r = R \quad (4.5)$$

donde  $h$  y  $T_a$  refieren respectivamente al coeficiente convectivo de transferencia de energía y la temperatura del aire de enfriamiento. Como se indica en la ecuación 4.5, el calor que arriba a la superficie de la esfera por conducción es disipada en el medio por convección. Como puede apreciarse, las condiciones actuales impuestas en el equipamiento del proceso son tenidas en cuenta como condiciones de contorno en la superficie del alimento. Para alimentos calentados/enfriados por conducción, estos consisten en la temperatura del medio y el coeficiente superficial de transferencia de energía (Incropera y Dewitt, 1990).

En lo que se refiere a la condición de contorno para el centro  $r=0$ , las siguientes dos restricciones pueden ser aplicada en forma separada:

$$\frac{1}{\alpha_c} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = 3 \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad r = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (4.7)$$

La ecuación 4.6 es frecuentemente sugerida en la literatura (Ozisik, 1994) para prevenir la singularidad en  $r=0$  para algunos casos en particular. Por el otro lado, la ecuación 4.7 refiere a la condición adiabática de transferencia de calor, asumiendo que el producto se enfría uniformemente. Cabe aclarar, que los mismos resultados numéricos son obtenidos independientemente de la condición de contorno usada en el centro de la esfera.

El coeficiente de transferencia de calor ( $h$ ) es computado usando la correlación desarrollada por Dincer (1994), que es aplicable para el enfriamiento con aire de productos alimenticios esféricos y cilíndricos:

$$h = \frac{Nuk_a}{Dc} = (1,56Re^{0,426}Pr^{1/3})\frac{k_a}{Dc} \quad (4.8)$$

donde  $K_a$  y  $Dc$  refieren a la conductividad térmica del aire de enfriamiento y el diámetro del caramelo, respectivamente.  $Nu$ , es el número adimensional de Nusselt.

Los números de  $Re$  y  $Pr$  son respectivamente, los números de Reynolds y Prandtl, y son computados como se detalla a continuación:

$$Re = \frac{\rho_a v_a Dc}{\mu_a} \quad (4.9)$$

$$Pr = \frac{Cp_a \mu_a}{k_a} \quad (4.10)$$

donde  $\rho_a$ ,  $v_a$ ,  $\mu_a$ ,  $Cp_a$  y  $k_a$  son densidad, velocidad, viscosidad, capacidad calorífica, y conductividad térmica del aire, respectivamente; y  $Dc$  se refiere al diámetro del caramelo.

Finalmente, una condición inicial uniforme de temperatura es considerada:

$$T(r, 0) = T_{inl} \quad 0 \leq r \leq R \quad (4.11)$$

donde  $T_{inl}$  se refiere a la temperatura de entrada de los caramelos al túnel.

En resumen, el comportamiento dinámico del enfriamiento de los caramelos se encuentra descrito por las ecuaciones 4.3 hasta 4.11. La composición del caramelo, tamaño del caramelo (radio), propiedades termo-físicas de los caramelos y del aire de enfriamiento, como así también, el coeficiente convectivo de transferencia de calor, velocidad y temperatura del aire de enfriamiento, y tiempo de residencia, son parámetros del modelo, por lo que sus valores son fijos y conocidos.

De este modo la influencia de los parámetros en el transitorio de temperatura puede ser estudiado mediante simulaciones paramétricas. En otras palabras, los resultados se obtienen variando cada uno de los parámetros por vez.

#### **4.4.1.1. Método de solución**

Todas las ecuaciones del modelo que describen el comportamiento dinámico del proceso de enfriamiento de los caramelos (ecuaciones 4.3 - 4.11) fueron resueltas en gPROMS (2001), un paquete de software para modelado y simulación de procesos con discretización continua y discreta. gPROMS (general PROcess Modeling System- Process Systems Enterprise Ltd., 2001) es un paquete de alto nivel de PDE (*Partial Differential Equations*), que permite la especificación simbólica de PDAEs es posible (*Partial Differential and Algebraic Equations*), condiciones de contorno e iniciales, y apropiados coeficientes. El sistema de PDAE es resuelto numéricamente usando el método de líneas (MOL) (Schiesser y Schiesser, 1991). Esto involucra discretización de las ecuaciones distribuidas con respecto a todos los dominios espaciales, que resulta en un conjunto mezclado de las DAEs dependientes del tiempo. El lenguaje del modelado de gPROMS permite al usuario especificar el tipo de método de aproximación espacial (por ejemplo, diferencias finitas o elementos finitos) y el orden de la aproximación (primero, segundo, etc.). La discretización numérica es aplicada automáticamente. El sistema resultante

de DAE fue integrado sobre el tiempo empleando el código de integración DASOLV (Jarvis y Pantelides, 1992). DASOLV es integrado en gPROMS, y está basado en una discretización hacia atrás, y automáticamente se ajusta el tamaño del paso del tiempo, como así también, el orden de integración, para mantener el orden de integración dentro de una tolerancia especificada por el usuario.

Para este trabajo, se utilizó diferencias finitas centrada de segundo orden, 50 números de intervalos de discretización y una tolerancia absoluta y relativa de  $10^{-5}$ . Las simulaciones fueron ejecutadas en un procesador Pentium IV de 2.8 Mhz con 4 Gb de RAM.

#### 4.4.2. Validación del modelo

Es importante resaltar que el diseño del túnel de enfriamiento no permitió que se pudieran ubicar termocuplas en muestras de caramelos para seguir la evolución de la temperatura a lo largo de las tres cintas transportadoras. Por lo tanto, no se tuvieron a disposición datos experimentales dinámicos de la temperatura para poder realizar una validación rigurosa del modelo. Dada esta situación, para poder verificar la validación del modelo, diferentes muestras de caramelos fueron tomadas a la salida del túnel. Las temperaturas medidas en el centro y superficie de las muestras fueron comparadas con las obtenidas por simulación. Las mediciones experimentales fueron realizadas utilizando una termocupla tipo K (-50 °C a 350 °C) mediante el equipo TESTO 905-T1 (Testo) con  $\pm 1$  °C de exactitud.

Varias muestras (n=40) fueron tomadas a la salida del túnel para cada experimento de enfriamiento y fueron rápidamente puestos en un recipiente aislado. La termocupla fue insertada en las muestras 8 mm por debajo de la superficie para medir la temperatura en el centro. Luego, cada lectura fue tomada una vez que el valor de la temperatura

alcanzó el equilibrio. Las temperaturas experimentales fueron reportadas como los valores medios  $\pm$  las desviaciones estándares. Las Tablas 4.1 y 4.2 comparan los valores de las temperaturas experimentales y simuladas obtenidas a la salida del túnel para diferentes condiciones de operación y contenido de agua, presentando insignificantes diferencias en los valores numéricos.

Tabla 4.1: Temperaturas experimentales (E) y simuladas (S) a la salida del túnel para  $r=0$ , tamaño de caramelo  $R=0.008$  m y  $\theta=300$  s.

Contenido de agua % (w/w)	Temperatura de los caramelos a la salida del túnel							
	$(v_a = 3 \text{ m/s})$				$(v_a = 1.2 \text{ m/s})$			
	$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	
	E	S	E	S	E	S	E	S
<b>1.5</b>	$28.9 \pm 0.1$	28.7	$33.5 \pm 0.5$	32.9	$35.2 \pm 0.3$	34.9	$39.1 \pm 0.2$	38.6
<b>5</b>	$26.5 \pm 0.3$	26.0	$31.1 \pm 0.4$	30.4	$34.7 \pm 0.4$	34.3	$38.3 \pm 0.1$	37.9

Tabla 4.2: Temperaturas experimentales (E) y simuladas (S) a la salida del túnel para  $r=0.008$  m, tamaño de caramelo  $R=0.008$  m y  $\theta=300$  s.

Contenido de agua % (w/w)	Temperatura de los caramelos a la salida del túnel							
	$(v_a = 3 \text{ m/s})$				$(v_a = 1.2 \text{ m/s})$			
	$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	
	E	S	E	S	E	S	E	S
<b>1.5</b>	$21.0 \pm 0.3$	20.8	$25.6 \pm 0.3$	25.6	$26.1 \pm 0.4$	25.7	$30.5 \pm 0.5$	30.2
<b>5</b>	$20.2 \pm 0.2$	20.1	$25.5 \pm 0.4$	25.0	$26.9 \pm 0.1$	26.8	$31.1 \pm 0.3$	30.9

#### 4.4.3. Resultados de las simulaciones paramétricas

Luego de la validación del modelo, los efectos de la composición del caramelo (principalmente contenido de agua) y condiciones de operación (tiempo de residencia ( $\theta$ ),

temperatura del aire de enfriamiento ( $T_a$ ), velocidad del aire de enfriamiento ( $v_a$ ) y tamaño del caramelo ( $R$ ) sobre los transitorios de temperaturas en el caramelo ( $\Delta T$ ) serán estudiados en esta sección. Los parámetros del modelo usados en la simulación están indicados desde la Tabla 4.3 a 4.5. La Tabla 4.3 lista las propiedades termo-físicas de los caramelos de acuerdo a su composición; y la Tabla 4.4 resume las propiedades del aire de enfriamiento.

La Tabla 4.5 lista los valores de los parámetros (velocidad del aire de enfriamiento, temperatura y los respectivos coeficientes de transferencia de calor) usados para llevar a cabo las simulaciones. Un tiempo máximo de 500 segundos ha sido escogido para presentar y discutir los resultados. Para menores tiempos de residencia, el análisis del comportamiento del transiente puede ser hecho directamente desde las figuras sin introducir ningún error.

Tabla 4.3: Propiedades termo-físicas de los caramelos duros

Contenido de agua (Fracción en peso)	Contenido de carbohidratos (Fracción en peso)	$k_c$ [W/m °C]	$\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$Cp_c$ [J/kg °C]
0.015	0.983	0.276	1568.288	1679.067
0.05	0.948	0.297	1536.007	1768.214

Tabla 4.4: Propiedades termo-físicas del aire de enfriamiento (Holman, 1976)

T [°C]	$\rho_a$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu_a$ [kg/ m s]	$Cp_a$ [J/kg °C]	$k_a$ [W/m °C]	$Pr_a$
15	1.2331	1.865 <sup>-05</sup>	1005.605	0.0253	0.741
20	1.2096	1.915 <sup>-05</sup>	1005.645	0.0257	0.749

Tabla 4.5: Dependencia del coeficiente de transferencia de calor con la velocidad del aire de enfriamiento y tamaño de los caramelos

Radio del caramelo [m]	Coeficiente de transferencia de calor [W/m <sup>2</sup> °C]			
	$(v_a = 3 \text{ m/s})$		$(v_a = 1.2 \text{ m/s})$	
	$T_a = 15 \text{ °C}$	$T_a = 20 \text{ °C}$	$T_a = 15 \text{ °C}$	$T_a = 20 \text{ °C}$
0.008	69.253	69.236	46.872	46.861
0.01	60.927	60.912	41.237	41.227

**4.4.3.1. Influencia del contenido de agua sobre el transiente de temperatura**

La Figura 4.10 muestra la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie de un caramelo, en cada instante de tiempo, para las composiciones indicadas en la Tabla 4.3.

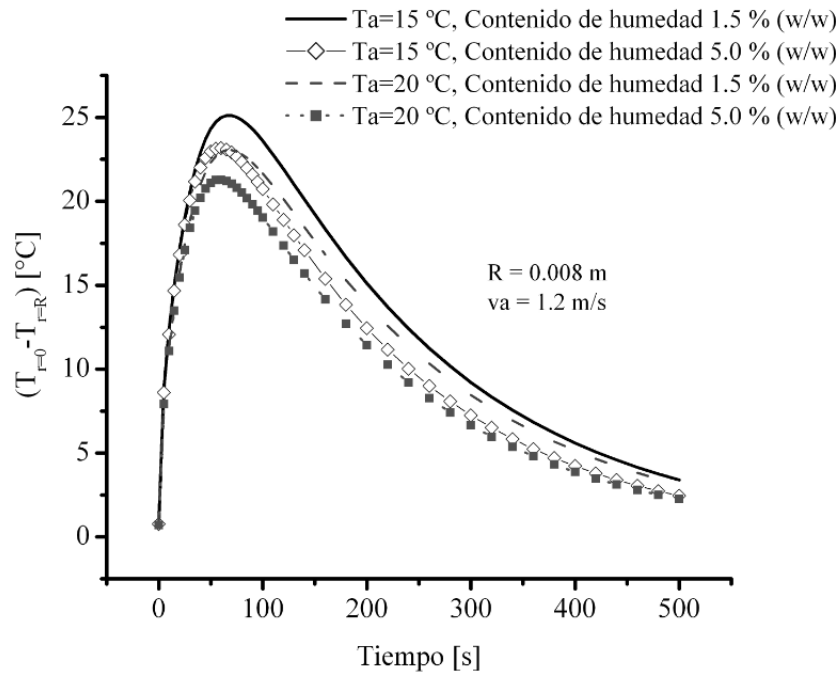


Figura 4.10: Diferencia de temperatura entre  $r=0$  y  $r=0.008 \text{ m}$  vs. tiempo para diferentes valores de  $T_a$  y contenido de agua



Los resultados han sido obtenidos fijando la velocidad del aire ( $v_a$ ), tamaño del caramelo ( $R$ ) y temperatura del aire de enfriamiento ( $T_a$ ) en 1.2 m/s, 0.008 m y 15-20 °C, respectivamente.

Para analizar los efectos de los principales parámetros del proceso, es interesante resaltar que no solamente la temperatura final requerida es importante, sino también la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie en cada instante de tiempo. De hecho, esta diferencia debe ser minimizada para prevenir el enfriamiento brusco que conlleva a problemas de fragilidad.

La Figura 4.10 muestra que para una dada temperatura del aire de enfriamiento,  $\Delta T$  disminuye cuando el contenido de agua aumenta en cada instante de tiempo, dado que la conductividad térmica del producto aumenta, como se aprecia en la Tabla 4.3.

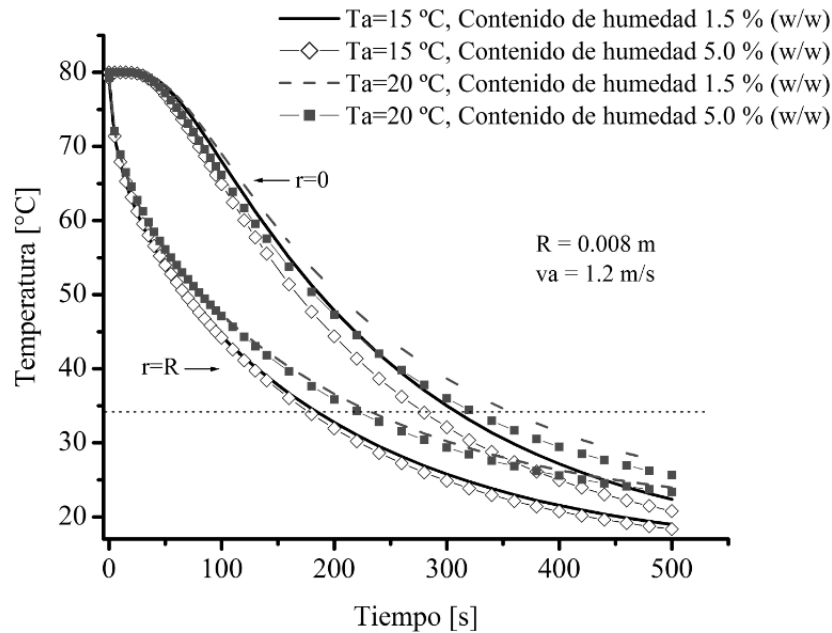


Figura 4.11: Perfiles de temperatura en  $r=0$  y  $r=0.008$  m vs. tiempo para diferentes valores de  $T_a$  y contenido de agua

Por el otro lado, los transientes de temperatura en el centro y superficie de un ca-

ramelo, para todos los instantes de tiempo, se muestran en la Figura 4.11. Como es de esperarse, el transiente interno de temperatura del caramelo se encuentra fuertemente influenciado por el contenido de agua. De hecho, la temperatura a  $r=0$  disminuye  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  cuando el contenido de agua es aumentado desde 1.5 a 5% (w/w). Este comportamiento es atribuido al hecho de que la resistencia interna a la transferencia de calor disminuye como consecuencia del aumento del contenido de agua y de la conductividad térmica. Sin embargo, la temperatura superficial del caramelo no se ve enormemente influenciada por el contenido de agua. Precisamente, la temperatura en la superficie varía aproximadamente  $0.27\text{ }^{\circ}\text{C}$  cuando el contenido de agua es aumentado de 1.5 a 5% (w/w). De aquí, queda en claro que el proceso de transferencia de calor en la superficie es principalmente gobernado por la transferencia de calor por convección más que por la transferencia de calor por conducción.

Como puede verse claramente en la Figura 4.10, la diferencia de temperatura es mayor al principio del proceso de enfriamiento. Alcanza un valor máximo y luego decrece lentamente. De este comportamiento es posible concluir que el riesgo de fragilidad del producto es alto al principio de la operación.

#### **4.4.3.2. Influencia de la temperatura del aire de enfriamiento sobre la distribución del transiente de temperatura**

Las Figuras 4.10 y 4.11 también comparan la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) y los transientes de temperatura para diferentes temperaturas del aire de enfriamiento ( $T_a = 15$  y  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Como muestra la Figura 4.10,  $\Delta T$  disminuye por el aumento de la temperatura del aire de enfriamiento, para un dado contenido de agua, debido a que la fuerza impulsora para la transferencia de calor se ve drásticamente reducida de acuerdo a la ecuación 4.5. Por ejemplo, al principio del proceso de enfriamiento (75 s) la diferencia  $\Delta T$  es

aproximadamente  $2.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Luego, la diferencia  $\Delta T$  disminuye luego de los 75 s. Desde el punto de vista de calidad del producto, es posible concluir que el proceso de enfriamiento a  $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  es más preferible que a  $T_a = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

De acuerdo a la Figura 4.11, sin embargo, las temperaturas en el centro y superficie del caramelo para  $T_a = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  son mucho menores que para  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De hecho, a tiempo de residencia  $\Theta = 220\text{ s}$ , las temperaturas en el centro y superficie para  $T_a = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  son aproximadamente  $3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  más bajas que para  $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y esta diferencia se ve aumentada con el aumento del tiempo de residencia.

Como era de esperar,  $T_a$  tiene más influencia sobre las condiciones de contorno superficiales mejorando el mecanismo de transferencia de calor convectivo, más que las propiedades del aire de enfriamiento (densidad, calor específico, conductividad térmica).

Finalmente, la Figura 4.11 provee los valores mínimos de tiempo de residencia para los diferentes valores de  $T_a$  y contenido de agua de manera de alcanzar la temperatura máxima admisible a la salida del túnel ( $\leq 34\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) relacionada con la formación de la estructura vítrea y problemas de calidad como son deformación y pegajosidad. En este punto, se resalta que se ha tomado la temperatura  $T_g = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$  como referencia para las composiciones de los diferentes caramelos utilizados en las simulaciones, pero como fue aclarado en las secciones anteriores, corresponde que para cada composición de los caramelos, se determine la temperatura propia de transición vítrea.

El tiempo de residencia es una variable importante del proceso que está fuertemente conectada con el nivel de producción de los caramelos, costos de operación y modo de operación del túnel. Por ejemplo, fijadas las dimensiones del túnel, mayores tiempos de residencia significan menor nivel de producción.

Los tiempos de residencia mostrados en la Figura 4.11 corresponden a un tamaño de caramelo de  $R = 0.008\text{ m}$  y  $v_a = 1.2\text{ m/s}$ . Por ejemplo, el tiempo de residencia mínimo para  $T_a = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 5% de contenido de agua (w/w) es de 279 s, mientras que para  $T_a =$

20 °C y 1.5% de contenido de agua (w/w) el tiempo de residencia aumente aproximadamente 362 s.

#### 4.4.3.3. Influencia del tamaño del caramelo y velocidad del aire de enfriamiento sobre los transientes de temperatura

En esta sección, las influencias sobre los transientes de temperatura del tamaño de caramelo procesado y la velocidad del aire de enfriamiento utilizado en el procesamiento son presentadas en las Figuras 4.12 a 4.14.

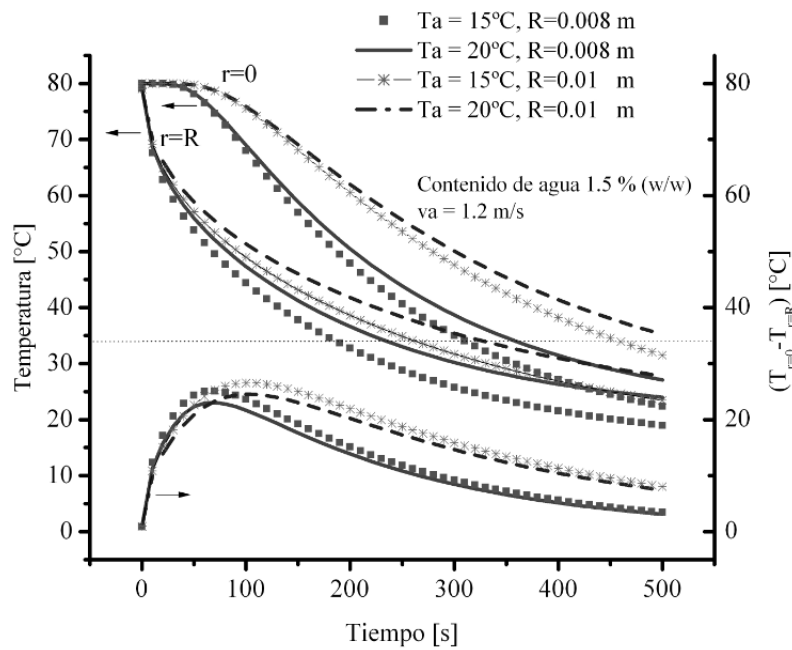


Figura 4.12: Diferencia de temperatura entre  $r=0$  y  $r=0.008$  m vs. tiempo para diferentes valores de  $T_a$  y tamaño de caramelo (1.5% w/w contenido de agua)

La Figura 4.12 muestra claramente que cuando el tamaño de la muestra disminuye,  $\Delta T$  entre el centro y la superficie también disminuye para un contenido de agua de 1.5% (w/w) y  $v_a=1.2$  m/s. De hecho, el valor promedio de  $\Delta T$  correspondiente a  $R=0.008$  m es 7.8-8 °C más bajo que para  $R=0.01$  m luego de 80 s de procesamiento. Además, la

diferencia de temperatura para  $R=0.01$  m es ligeramente mayor que para  $R=0.008$  m.

Idénticos comportamientos a los descritos arriba, son obtenidos para 5% (w/w) de acuerdo a los resultados de las simulaciones mostradas en la Figura 4.13.

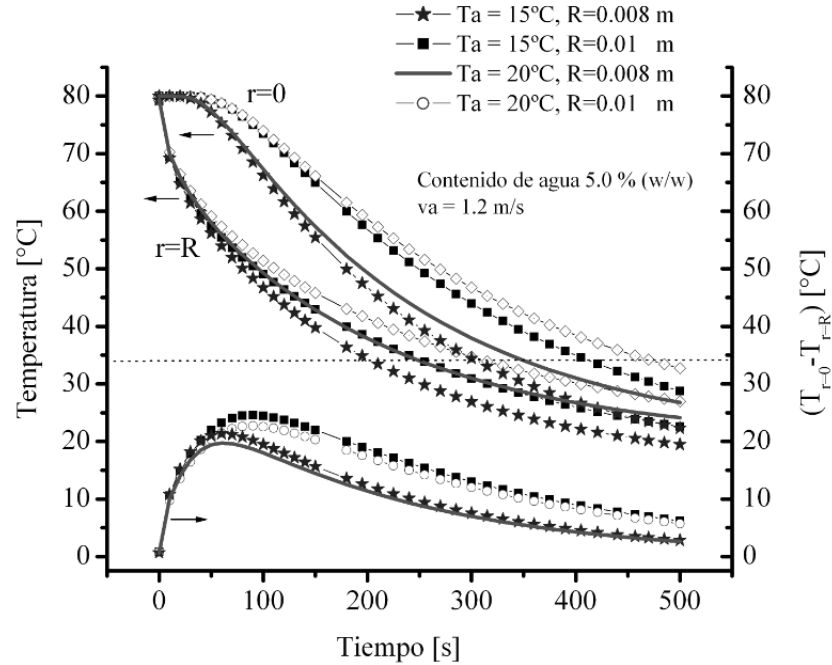


Figura 4.13: Diferencia y perfiles de temperatura en  $r=0$  y  $r=0.008$  m vs. tiempo para diferentes valores de  $T_a$  y tamaño de caramelo (5% w/w contenido de agua)

Por el otro lado, la influencia de  $v_a$  en el transiente de temperatura del proceso de enfriamiento se ilustra en la Figura 4.14. De las ecuaciones 4.8 y 4.9 debe notarse que mayores velocidades del aire aumentan  $\Delta T$  al comienzo del enfriamiento y consecuentemente, aumenta el riesgo de fragilidad en el producto. Para una dada  $v_a$ , el mismo comportamiento es observado cuando la  $T_a$  disminuye. Independientemente de  $v_a$  y  $T_a$ ,  $\Delta T$  disminuye drásticamente luego de los 200 s.

La Figura 4.14 también muestra claramente que los menores perfiles de temperatura en el centro y la superficie de los caramelos a cada instante de tiempo son obtenidos para altas velocidades y bajas temperaturas del aire de enfriamiento. Por ejemplo, para  $v_a=3$

m/s y  $T_a=15\text{ }^\circ\text{C}$  el tiempo de residencia necesario para alcanzar los  $34\text{ }^\circ\text{C}$  en el centro de la muestra es 251 s, mientras que para  $v_a=1.2\text{ m/s}$  y  $T_a=20\text{ }^\circ\text{C}$ , el tiempo requerido es 362 s. Como fue mencionado anteriormente, el tiempo de residencia está asociado con los niveles de producción de la industria.

Finalmente, los mismos comportamientos cualitativos son obtenidos para muestras de 5% (w/w) de contenido de agua.

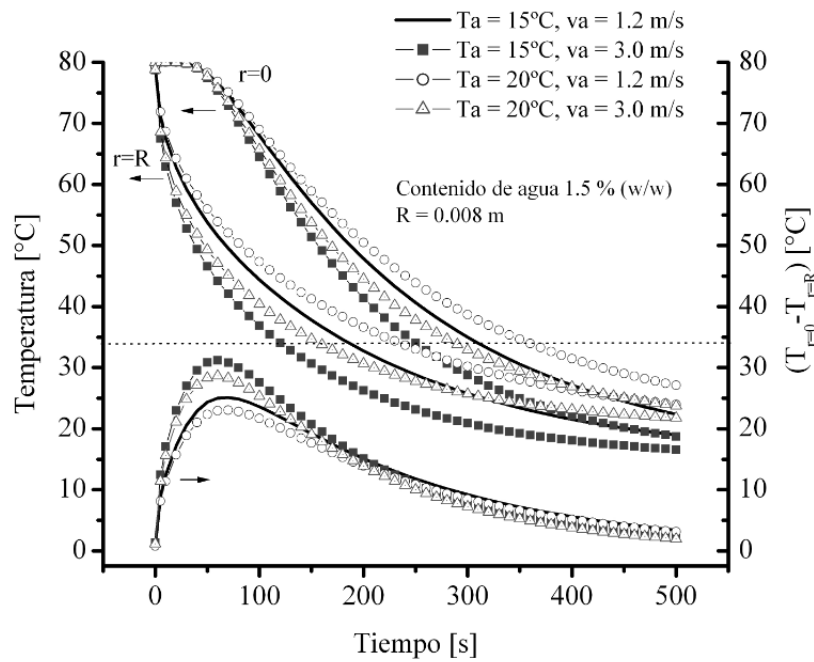


Figura 4.14: Diferencia y perfiles de temperatura en  $r=0$  y  $r=0.008\text{ m}$  vs. tiempo para diferentes valores de  $T_a$  y  $v_a$  (1.5% w/w contenido de agua)

#### 4.4.3.4. Análisis de los números de Biot

El número de Biot,  $Bi$  está definido como la relación entre la resistencia a la transferencia de calor externa y la interna; y es un parámetro importante de ser analizado en los procesos transientes de transferencia de calor. Todos los ejemplos presentados aquí, están caracterizados por número de Biot grandes ( $Bi \geq 0.1$ ) como se muestra

en la Tabla 4.6. Esto indica que la resistencia interna a la transferencia de calor no puede ser despreciada, presentando transientes de temperatura no uniforme dentro de los caramelos, como se ilustra en las Figuras 4.10 a 4.14.

Números de Biot más chicos, que resultan en distribuciones de temperaturas más homogéneas asegurando una alta calidad del producto, corresponden al mayor contenido de humedad del caramelo posible, menor tamaño del caramelo, velocidad del aire más lenta, como así también mayor temperatura del aire de enfriamiento. Por otro lado, mayores números de Biot indican menos homogeneidad entre los transientes de temperatura en el centro y superficie de los caramelos.

Tabla 4.6: Análisis de los números de Biot

Radio del caramelo [m]	Números de Biot			
	$(v_a = 3 \text{ m/s})$		$(v_a = 1.2 \text{ m/s})$	
	$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 15 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>1.5 % humedad (w/w)</b>				
0.008	2.0073	2.0068	1.3586	1.3583
0.01	2.2075	2.2070	1.4941	1.4937
<b>5 % humedad (w/w)</b>				
0.008	1.8654	1.8649	1.2625	1.2622
0.01	2.0514	2.0509	1.3885	1.3881

#### 4.4.3.5. Aspectos computacionales. Influencia de la discretización radial sobre los transientes de temperatura

Como fue mencionado anteriormente, gPROMS fue usado para resolver el sistema de ecuaciones y estudiar el proceso de enfriamiento por medio de simulaciones paramétricas. El método de diferencias finitas centrado (CFDM) de segundo orden ( $O[(\Delta t)^2, (\delta)^2]$ ) fue aplicado para las derivadas parciales en la dirección radial, sobre

una grilla homogénea de 50 intervalos. Para estudiar la influencia de los puntos de discretización usados sobre los resultados numéricos, se confeccionó la Figura 4.15.

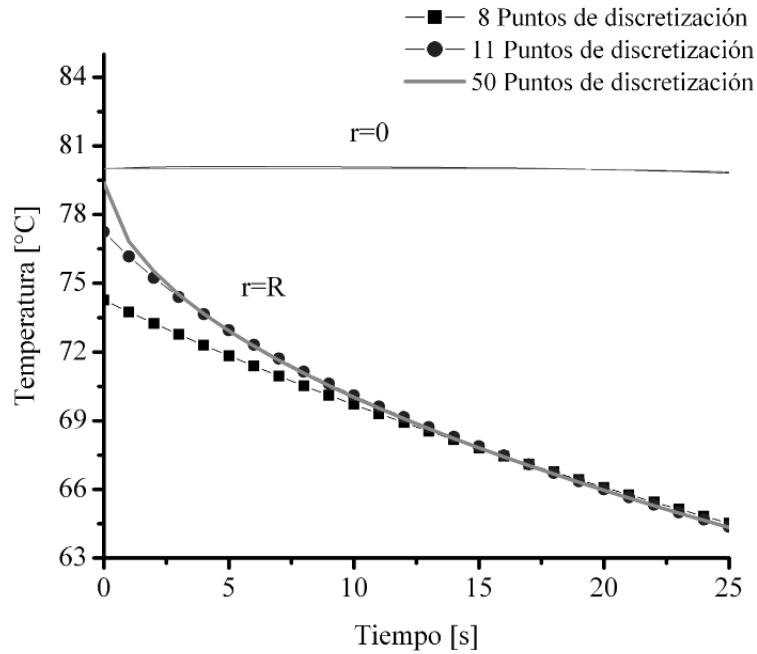


Figura 4.15: Variaciones de temperatura vs. tiempo para diferentes cantidad de puntos usados en la discretización

El conjunto de parámetros del algoritmo principal se encuentra listado en la Tabla 4.7.

De los resultados obtenidos, puede concluirse que menores transientes de temperatura son obtenidos al principio de la etapa de enfriamiento cuando el número de puntos usados en la grilla fue menor a 11. Luego de 12 segundos, sin embargo, las mismas distribuciones de temperaturas son predichas, independientemente del número de puntos usados en la grilla de discretización. Dicho fenómeno solamente se evidencia para  $r=R$ , dado que en el origen, no se verifican diferencias.



Tabla 4.7: Valores de los principales parámetros fijados en el resolvidor DASOLV usado por gPROMS

Factor de Perturbación Absoluto	$10^{-5}$
Factor de Perturbación Relativo	$10^{-4}$
Tolerancia de Integración Absoluta	$10^{-5}$
Tolerancia de Integración Relativa	$10^{-5}$
Tolerancia de Evento	$10^{-5}$
Factor de Perturbación de Diferencia Finita	$10^{-6}$
Tolerancia de Convergencia	$10^{-5}$
Cero Efectivo	$10^{-5}$

#### 4.4.4. Conclusiones

En esta sección se derivó un modelo simple que permite estudiar mediante simulaciones paramétricas los transientes de temperaturas de los caramelos según variaciones en la composición del producto y condiciones de operación del equipo. Entre otras, el modelo considera restricciones tecnológicas y de operación deducidas a partir de resultados experimentales, lo cual permite aproximar con bastante exactitud el comportamiento real del proceso de enfriamiento.

El modelo matemático fue implementado en gPROMS, software que se caracteriza por su gran potencial en simular procesos no estacionario. Además, gPROMS permite que el usuario especifique el tipo de método de aproximación espacial (diferencias finitas o elementos finitos), reportando, como resultado adicional, el modelo discretizado según el método de discretización adoptado (colocación ortogonal sobre elementos finitos, diferencias finitas centradas, hacia atrás, o hacia adelante). Desde el punto de vista matemático, el modelo presentado en esta sección es del tipo lineal y su resolución se torna relativamente sencilla. En efecto, el modelo converge fácilmente independiente-

mente de sus valores iniciales.

A su vez, las temperaturas finales en el centro y superficie de los caramelos obtenidas mediante las simulaciones, concuerdan con las temperaturas finales experimentales muestreadas bajo diferentes condiciones de operación (combinaciones de velocidad y temperatura del aire).

Los resultados numéricos muestran que cuando el coeficiente de transferencia de calor aumenta, la temperatura final en el centro y superficie de la esfera disminuyen considerablemente, pero las diferencias de temperatura internas para todos los instantes de tiempos son no uniformes, lo cual no es deseable en relación a la calidad del producto. Este comportamiento inesperado es debido a la alta resistencia interna a la transferencia de calor de los caramelos duros. El aumento del contenido de agua resulta en menores temperaturas a la salida del túnel de enfriamiento, pero puede tener una influencia negativa relacionada a problemas de pegajosidad del producto.

Mediante las simulaciones paramétricas se pudo verificar, el fuerte compromiso que existe entre los aspectos relacionados a una mejor calidad del producto, o sea menor cantidad de producto no conforme (caramelos rotos, astillados, pegajosos o deformados) y las condiciones de operación y nivel de producción, ya que se requieren menor velocidad del aire de enfriamiento, mayores temperaturas del medio de enfriamiento, y por lo tanto mayores tiempo de residencia, para evitar los defectos mencionados. De aquí, nace la necesidad de optimizar el proceso y formular el correspondiente problema de optimización a fin de mejorar los aspectos cualitativos del producto. Dicho problema será abordado en el siguiente capítulo de esta tesis doctoral.

## Capítulo 5

# Optimización de la etapa de enfriamiento en la producción de caramelos duros

### 5.1. Introducción

El diseño óptimo de tratamientos térmicos es de sumo interés en la ingeniería de alimentos, dado que es sinónimo de máxima calidad y/o mínimo costo. Los procesos térmicos son ampliamente usados tanto en industrias químicas como de alimentos (Tzia y Liadakis, 2003). Los tratamientos y/o operaciones térmicas, tales como pasteurización, esterilización, escaldado, cocción, enfriamiento, congelamiento, etc., son necesarios en diversas plantas de procesamiento de alimentos. Recientemente, se han comenzado a aplicar técnicas de optimización clásicas de la ingeniería de procesos a operaciones de alimentos, como esterilización y secado aplicando restricciones a un nivel de seguridad alimentaria y degradación de la calidad de los alimentos asociada al procesamiento de los mismos. Numerosas aplicaciones pueden encontrarse en los trabajos de Ho y otros (2001), Balsa-Canto y otros (2002), Banga y otros (2003), Miri y otros (2008), Sendín y otros (2010).

En los tratamientos térmicos de los alimentos, el problema de optimización gene-

ralmente consiste en la determinación de las condiciones de procesamiento, y de la combinación del tiempo de proceso y temperatura de procesamiento (temperatura del medio o temperatura de operación del equipo, por ejemplo del autoclave), asegurando la restricción del nivel de seguridad requerido, y a su vez, simultáneamente minimizando la degradación de calidad asociada al procesamiento (o maximizando la calidad del producto) (Van Loey y otros, 1996). Aquí, los métodos de optimización requieren el análisis de la relación tiempo-temperatura dependiente de la cinética de cada uno de los factores intervinientes (inactivación de esporas de bacterias y nutrientes, como ser tiamina) o de estudios para encontrar el perfil de temperatura óptimo o la geometría óptima del recipiente de los alimentos procesados térmicamente. Algunos modelos dinámicos han sido desarrollados eficientemente para aplicaciones industriales en tiempo real (Balsa-Canto y otros, 2002).

Cuando el problema se plantea para la deshidratación y secado de alimentos, resulta importante encontrar el perfil óptimo de temperatura que resultaría en la máxima retención de nutrientes consiguiendo lograr el contenido de humedad deseado, dado un tiempo específico de secado y restricciones para la humedad final o el contenido de nutrientes del producto deshidratado. Aquí, las técnicas de optimización podrían ser similares a aquellas aplicadas para optimizar procesamientos térmicos que consideran perfiles de temperaturas continuos o discretos (Ho y otros, 2001).

Este último problema descrito es muy similar al problema propuesto en esta sección: la optimización del proceso de enfriamiento de los caramelos duros. El objetivo principal de este capítulo es la optimización simultánea de las variables del proceso que minimicen la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie dentro del caramelo. De esta manera, minimizando dicha diferencia de temperaturas se disminuye el riesgo de deformación, como así también la fragilidad del producto.

Específicamente, en este capítulo se propone extender el modelo de simulación pre-

sentado en el capítulo anterior a un modelo de optimización. En otras palabras, los parámetros relacionados con el aire de enfriamiento (temperatura y velocidad) serán considerados ahora variables de optimización. Así, a diferencia del modelo presentado en el capítulo anterior, el nuevo modelo se caracteriza por ser altamente no-lineal, ya que las nuevas restricciones incorporadas, donde la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento intervienen (densidad, conductividad térmica, calor específico, viscosidad, número de Prandtl, número de Reynolds y coeficiente convectivo de transferencia de calor), involucran, entre otros, logaritmos, cocientes, términos bi-lineales (producto de dos variables).

En consecuencia, el tipo de modelo resultante exige el desarrollo de una metodología de solución eficiente de manera tal que garantice la convergencia del mismo y en lo posible evite obtener soluciones locales. En general, el tipo de modelo y el grado de complejidad para su resolución dependen básicamente del nivel de detalle considerado para describir el proceso bajo estudio. Así, el modelo de simulación presentado en el capítulo anterior será discretizado temporal y espacialmente, de forma de poder formular más convenientemente distintas funciones objetivos, según se describirá más adelante.

## 5.2. Planteo del problema de optimización

Según lo analizado en el capítulo anterior, mediante simulaciones paramétricas, en el enfriamiento de los caramelos, no solo se debe lograr formar la estructura vítrea que los caracteriza, que como se ha observado para el caso de los caramelos duros de miel se logra a una temperatura de 34 °C, sino que además se debe maximizar la calidad del producto al finalizar la operación, dado que diferentes problemas de calidad pueden emerger según el modo de operar la etapa de enfriamiento. En el capítulo

anterior pudo aseverarse que la mejora en la calidad del producto estaba asociada al menor  $\Delta T$  dentro del mismo. Por lo tanto, se deben buscar las condiciones de operación óptimas, en este caso velocidad y temperatura del aire de enfriamiento, que permitan producir caramelos con el menor número de productos calificados como no conformes (rotos, astillados, deformados). Para ello, la función objetivo que se proponga debe necesariamente considerar implícita o explícitamente la calidad del producto.

### **5.2.1. Política de operación para el acondicionamiento del aire de enfriamiento**

El modelo de optimización, como fue mencionado, arrojará los valores óptimos de la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento con los que debe operarse el túnel, para garantizar la minimización de la función objetivo. Al mismo tiempo, es necesario acondicionar el aire de manera tal de lograr dichos valores obtenidos por el modelo. En este caso, la velocidad del aire de enfriamiento que ingresa al túnel es fácilmente regulable mediante el uso de un deflector instalado en el ducto de aire. Por otro lado, la temperatura del aire que ingresa al túnel es regulada en un intercambiador de calor [IC] utilizando servicios auxiliares (refrigeración/calefacción), como se muestra en la Figura 5.1. La forma de operar dicho intercambiador de calor depende de la temperatura ambiente, la que a su vez depende de la época del año y de la temperatura óptima del aire que ingresa al túnel. Por lo tanto, si se requiere enfriar el aire de ingreso, el intercambio de calor se realizará utilizando una corriente de agua fría [CRA] proveniente de la torre de enfriamiento [TE] de la planta y eventualmente un banco de frío. De forma contraria, en caso que sea necesario calentar el aire, se pondrá en funcionamiento el circuito utilizando agua caliente [AC], que proviene de la etapa de atemperado, el cual es usado para templar un tramo de la cinta transportadora de dicha etapa. En la Figura

5.2 se propone una alternativa, en la cual la corriente que ingresa al intercambiador es una mezcla de las corrientes provenientes de los circuitos [CRA] y [AC].

El circuito de acondicionamiento del aire también incluye el uso alternativo de un reciclo del aire que abandona el túnel [R], aumentando así los grados de libertad disponibles para operar convenientemente las variables que se encuentran conectadas con la temperatura del aire de enfriamiento del túnel.

### 5.3. Modelo matemático de optimización

El modelo matemático es implementado en GAMS (*General Algebraic Modeling System*, (Brooke y otros, 1992)) y resuelto con el resolvidor local-no lineal CONOPT. GAMS es un lenguaje de programación matemática que permite formular problemas de optimización complejos. A diferencia de gPROMS, GAMS resuelve únicamente ecuaciones algebraicas. Entre sus principales ventajas se puede mencionar su capacidad de resolución y la indexación de las variables y ecuaciones, lo que permite implementar modelos de gran dimensión (número de ecuaciones y variables) en forma sencilla y compacta.

Es importante destacar que el modelo implementado en GAMS, es el mismo al reportado por gPROMS. La elección por utilizar a GAMS se debe a tres motivos fundamentales:

- existen formas de implementar el modelo en las cuales resulta de suma facilidad plantear distintas funciones objetivos
- potencialidad y robustez de sus paquetes de resolvidores
- este modelo es el primer paso de un proyecto más ambicioso que consiste en la optimización de toda la línea de caramelos duros, pero que escapa al trabajo de

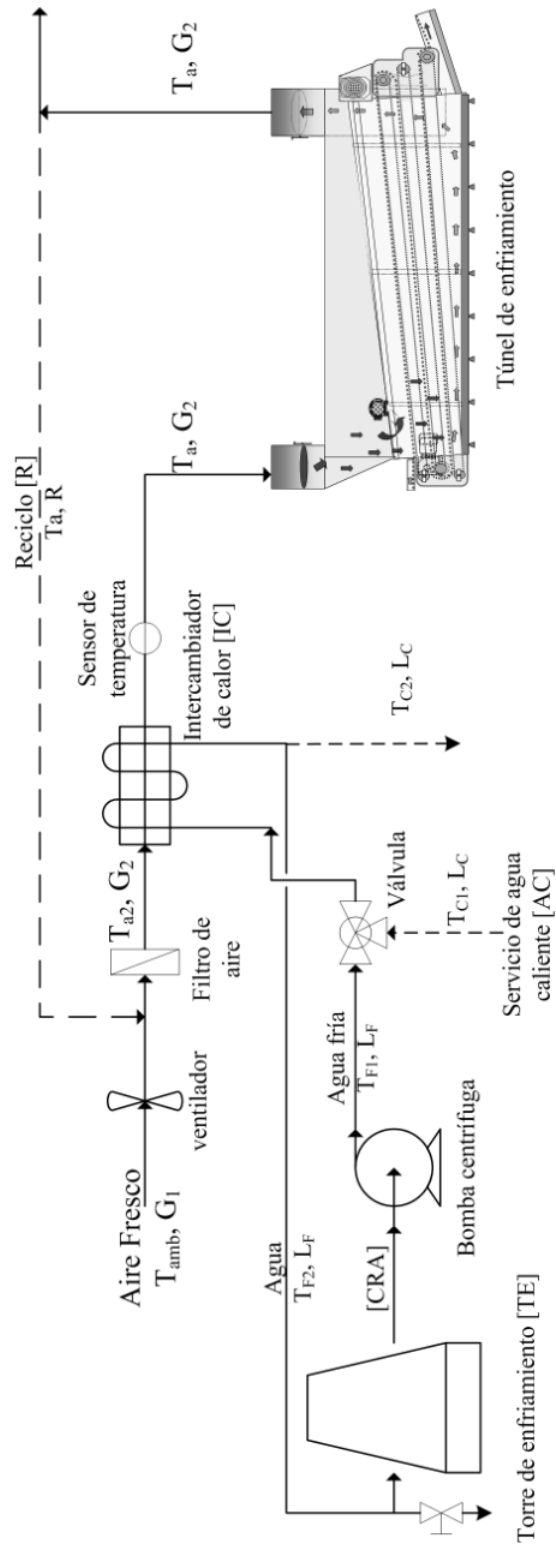


Figura 5.1: Circuito de intercambio de calor para el aire de ingreso al túnel de enfriamiento. Referencias: - - - Circuito [AC]. → Circuito [CRA].



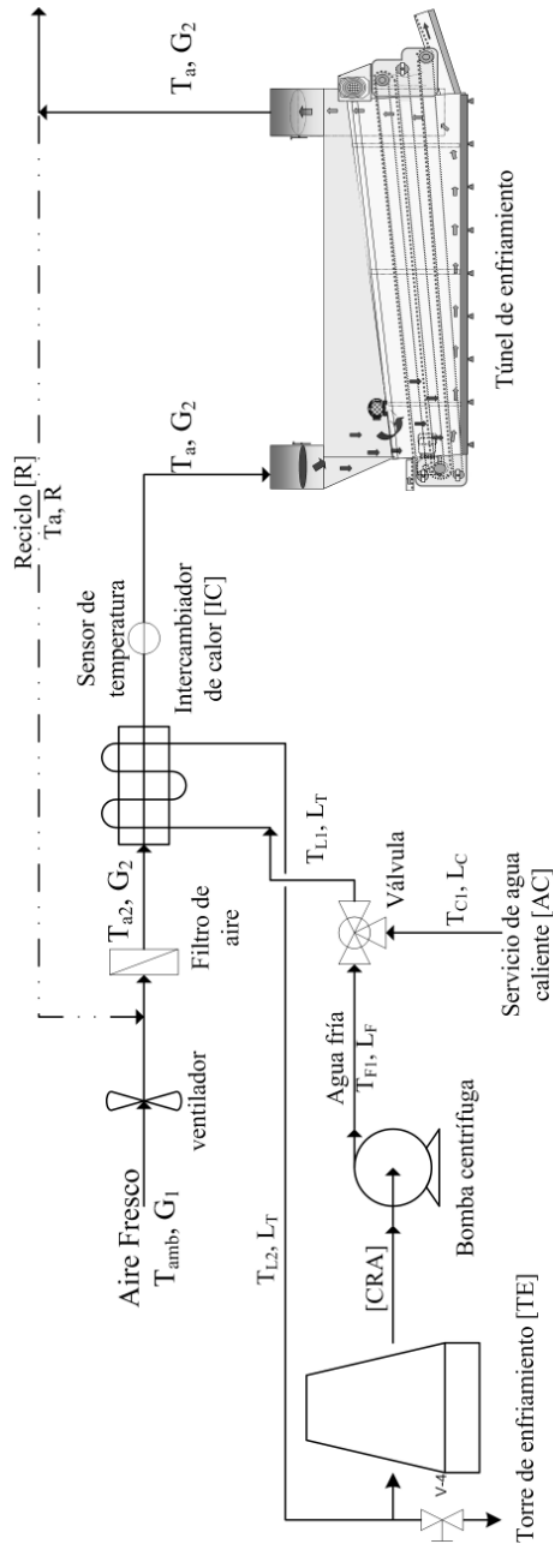


Figura 5.2: Circuito de intercambio de calor para el aire de ingreso al túnel de enfriamiento. Uso combinado de los circuitos [AC] y [CRA].

esta tesis doctoral.

### 5.3.1. Método de discretización

El método de discretización utilizado para el dominio espacial es el método de diferencias finitas centrado (CFDM), el mismo empleado en el capítulo anterior. Así, el modelo resultante consiste únicamente en ecuaciones algebraicas

En función de los resultados obtenidos en dicho capítulo acerca la influencia de la discretización sobre los transientes de temperaturas, se asume 11 puntos de discretización tanto en la dirección radial ( $i:0-10$ ) como en el tiempo ( $j:0-10$ ) por lo tanto:

para la discretización radial:

$$\delta = \frac{R}{M} \quad (5.1)$$

y para las variaciones temporales:

$$\Delta t = \frac{\theta}{N} \quad (5.2)$$

con  $M=N=10$ .

A modo de verificación, el modelo también fue implementado con una grilla de discretización de 20 nodos, y no se observaron cambios considerables en la distribución de temperaturas.

La Figura 5.3 muestra esquemáticamente los nodos internos y en las fronteras espaciales y temporales.

En el método centrado de diferencias finitas se optó por utilizar la discretización de segundo orden ( $O[(\Delta t)^2, (\delta)^2]$ ), según se observa en la Figura 5.3, con lo cual se utiliza para:

- Derivadas primeras:

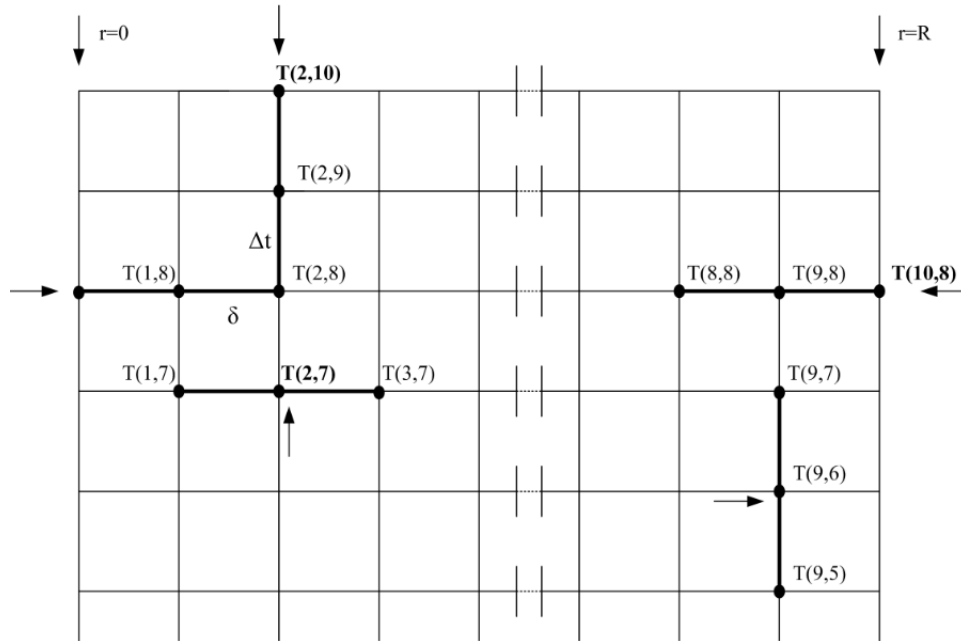


Figura 5.3: Grilla de discretización para el método de diferencias finitas centrado

*Fórmula de dos puntos:* para la discretización en los nodos interiores, esto es  $i$  y/o  $j \neq 0$  y 10.

*Formula de 3 puntos:* para la discretización de los nodos situados en las condiciones de contorno tanto en el tiempo como en el espacio, esta sería para  $i$  o  $j = 0$  u 10. Las fórmulas de 3 como así también 4 puntos son útiles para representar la primer derivada de un nodo ubicado sobre la frontera usando más de dos puntos sobre un lado del contorno para mejorar la exactitud de la aproximación (Ozisik, 1994).

- Derivadas segundas:

*Centrada:* para la discretización en los nodos interiores, esto es  $i$  y  $j \neq 0$  y 10.

*Hacia delante:* para la discretización de la derivada segunda sobre el nodo origen,  $i=0$ , en la condición de contorno en el centro de la esfera.

### 5.3.2. Ecuaciones del modelo

A continuación se presenta el modelo de optimización planteado en base al problema formulado en la sección anterior:

*Ecuación diferencial (4.3) discretizada: variación de la temperatura para los nodos interiores*

$$\frac{[T(i, j + 1) - T(i, j - 1)]}{2\Delta t} = \alpha_c \frac{[T(i - 1, j) - 2T(i, j) + T(i + 1, j)]}{\delta^2} + \frac{2}{(i - 1)\delta} \left[ \frac{T(i + 1, j) - T(i - 1, j)}{2\delta} \right], \quad (5.3)$$

$$i : 1, 2, \dots, 9; \quad j : 1, 2, \dots, 9$$

*Ecuación diferencial (4.3) discretizada para el tiempo final: variación de la temperatura para los nodos interiores*

$$\frac{[T(i, j - 2) - 4T(i, j - 1) + 3T(i, j)]}{2\Delta t} = \alpha_c \frac{[T(i - 1, j) - 2T(i, j) + T(i + 1, j)]}{\delta^2} + \frac{2}{(i - 1)\delta} \left[ \frac{T(i + 1, j) - T(i - 1, j)}{2\delta} \right], \quad (5.4)$$

$$i : 1, 2, \dots, 9; \quad j : 10$$

*Ecuación diferencial (4.5): Condición de contorno en la superficie de la esfera*

$$k_c \frac{[T(i - 2, j) - 4T(i - 1, j) + 3T(i, j)]}{2\delta} + hT(i, j) = hT_a, \quad i : 10; \quad j : 1, 2, \dots, 10 \quad (5.5)$$

*Ecuación diferencial (4.6): Condición de contorno en el centro de la esfera*

$$\frac{[T(i, j + 1) - T(i, j - 1)]}{2\Delta t} = \alpha_c \frac{[T(i - 1, j) - 2T(i, j) + T(i + 1, j)]}{\delta^2}, \quad (5.6)$$

$$i : 0; \quad j : 1, 2, \dots, 10$$

*Condición inicial*

$$T(i, j) = 80, \quad i : 0, 1, 2, \dots, 10; \quad j : 0 \quad (5.7)$$

*Ecuación de restricción de temperatura para asegurar la estructura vítrea de los caramelos a la salida del túnel de enfriamiento en el punto más caliente*

$$T(i, j) \leq 34, \quad i : 0; \quad j : 10 \quad (5.8)$$

*Correlación para el calculo de la densidad del aire en función de la temperatura (Tsilingiris, 2008)*

$$\rho_a = 1,293393662 - 5,538444326E - 3 \cdot T_a + 3,860201577E - 5 \cdot T_a^2 - 5,2536065E - 7 \cdot T_a^3 \quad (5.9)$$

*Correlación para el cálculo de la conductividad térmica del aire en función de la temperatura (Tsilingiris, 2008)*

$$k_a = 2,40073953E - 2 + 7,278410162E - 5 \cdot T_a - 1,788037411E - 7 \cdot T_a^2 - 1,351703529e - 9 \cdot T_a^3 - 3,322412767E - 11 \cdot T_a^4 \quad (5.10)$$

*Correlación para el calculo del numero de Prandtl del aire en función de la temperatura (Tsilingiris, 2008)*

$$Pr_a = 0,7215798365 - 3,703124976E - 4 \cdot T_a + 2,240599044E - 5 \cdot T_a^2 - 4,162785412E - 7 \cdot T_a^3 + 4,969218948E - 9 \cdot T_a^4 \quad (5.11)$$

*Correlación para el calculo de la viscosidad del aire en función de la temperatura (Tsilingiris, 2008)*

$$\mu_a = 1,715747771E - 5 + 4,722402075E - 8 \cdot T_a - 3,663027156E - 10 \cdot T_a^2 + 1,873236686E - 12 \cdot T_a^3 - 8,050218737E - 14 \cdot T_a^4 \quad (5.12)$$

*Ecuación cálculo del Reynolds en función de  $T_a$  y  $v_a$*

$$Re = \frac{2 \cdot \rho_a \cdot v_a \cdot R}{\mu_a} \quad (5.13)$$

*Correlación para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor en función de  $T_a$  y  $v_a$  (Dincer, 1994)*

$$h = (1,56Re^{0,426} \cdot Pr_a^{1/3}) \frac{k_a}{2R} \quad (5.14)$$

*Balances de materia y energía en el nodo de ingreso a [IC]:*

$$G_2 = G_1 + R \quad (5.15)$$

$$G_2 \cdot H_2 = G_1 \cdot H_1 + R \cdot H_R \quad (5.16)$$

donde:

$$G_2 = \rho_a \cdot v_a \cdot S \quad (5.17)$$

$$R = Y \cdot G_2 \quad (5.18)$$

$$H_2 = Cp_a \cdot T_{a2} \quad (5.19)$$

$$H_1 = Cp_a \cdot T_{amb} \quad (5.20)$$

$$H_R = Cp_a \cdot T_a \quad (5.21)$$

*Balances en [IC] :*

■ **Alternativa 1:** *Uso del circuito [CRA] (Figura 5.1)*

$$q = G_2 \cdot Cp_a \cdot (T_{a2} - T_a) \quad (5.22)$$

$$q = L_F \cdot Cp_l \cdot (T_{F2} - T_{F1}) \quad (5.23)$$

$$q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad (5.24)$$

donde:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_a - T_{F1}) - (T_{a2} - T_{F2})}{\ln \frac{(T_a - T_{F1})}{(T_{a2} - T_{F2})}} \quad (5.25)$$

- **Alternativa 2:** *Uso del circuito [AC] (Figura 5.1)*

$$q = G_2 \cdot Cp_a \cdot (T_a - T_{a2}) \quad (5.26)$$

$$q = L_C \cdot Cp_l \cdot (T_{C1} - T_{C2}) \quad (5.27)$$

$$q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad (5.28)$$

donde:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{C1} - T_a) - (T_{C2} - T_{a2})}{\ln \frac{(T_{C1} - T_a)}{(T_{C2} - T_{a2})}} \quad (5.29)$$

- **Alternativa 3:** *Uso simultáneo de los circuitos [CRA] y [AC] (Figura 5.2)*

$$q = G_2 \cdot Cp_a \cdot (T_a - T_{a2}) \quad (5.30)$$

$$q = L_T \cdot Cp_l \cdot (T_{L1} - T_{L2}) \quad (5.31)$$

$$q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml} \quad (5.32)$$

donde:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{L1} - T_a) - (T_{L2} - T_{a2})}{\ln \frac{(T_{L1} - T_a)}{(T_{L2} - T_{a2})}} \quad (5.33)$$

$$L_T = L_F + L_C \quad (5.34)$$

$$L_T \cdot H_T = L_F \cdot H_F + L_C \cdot H_C \quad (5.35)$$

$$H_T = Cp_l \cdot T_{L1} \quad (5.36)$$

$$H_F = Cp_l \cdot T_{F1} \quad (5.37)$$

$$H_C = Cp_l \cdot T_{C1} \quad (5.38)$$

### 5.3.3. Funciones objetivo

En el Capítulo 4 solo se analizó como parámetro de calidad los  $\Delta T$  obtenidos variando distintos parámetros del proceso como son la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento,  $v_a$  y  $T_a$ , como así también tamaño y composición de los caramelos.

Otra interpretación física del mismo problema, es incorporar a la fuerza impulsora responsable de la transferencia de energía, como vínculo entre la calidad del producto y las variables operativas del túnel de enfriamiento. En la Figura 5.4 se grafican los  $\Delta T$  dentro del caramelo y los  $\Delta T_{R,a} = (T_{r=R} - T_a)$ , que es la fuerza impulsora responsable de la transferencia de energía por convección en la superficie del caramelo, obtenidos mediante simulaciones paramétricas. Aquí, se evidencia que la temperatura en la superficie de cada caramelo, está fuertemente influenciada por el valor de la temperatura del aire que lo rodea. En la Figura 5.4 se muestra este fuerte vínculo, el cual a su vez tiene una conexión estrecha con los cambios del perfil de temperaturas dentro de cada caramelo.



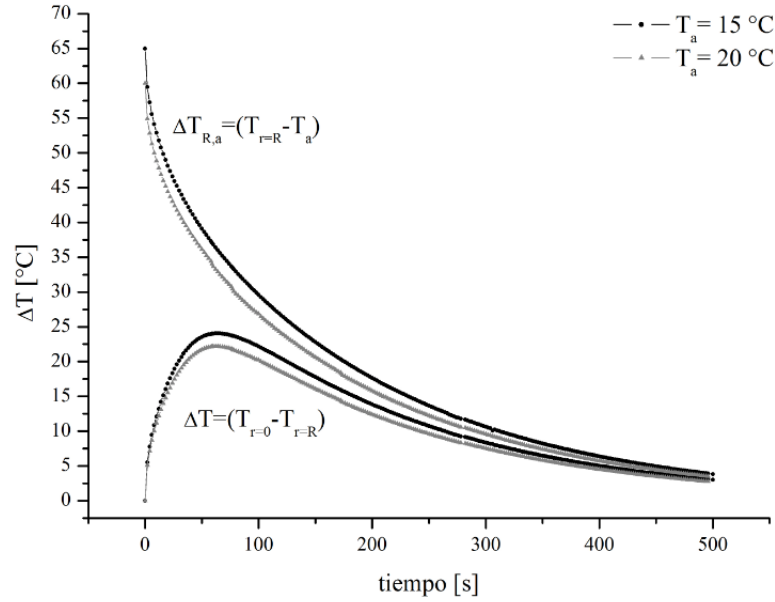


Figura 5.4:  $\Delta T$  vs. tiempo para  $R=0.008$  m,  $v_a=1.2$  m/s y humedad 2.5 % (w/w)

Al analizar la Figura 5.4 se puede observar que si se minimiza la fuerza impulsora, comparando los  $\Delta T$  para  $T_a = 15$  y  $20^\circ\text{C}$ , se obtienen perfiles de temperaturas más homogéneos, por lo tanto con las funciones objetivos (FOs) que se van a proponer en esta sección, se busca maximizar el valor de  $T_a$  de forma tal de mejorar la calidad del producto, minimizando los  $\Delta T$  dentro de cada caramelo, ya sea en forma explícita o implícita. Para ello, dichas FOs, tendrán en su denominador a la variable  $T_a$ .

Tres funciones objetivo (FOs) son propuestas para ser optimizadas. Las dos primeras funciones objetivo consideran la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie de los caramelos ( $\Delta T$ ).

Se define una nueva variable,  $\psi$ , que es una medida de la "calidad de enfriamiento", la cual relaciona las variables de "optimización internas del producto", como son los perfiles de temperaturas, con la temperatura de la corriente de aire dentro del túnel de enfriamiento,  $T_a$ , que es una variable de operación externa.

La diferencia entre estas dos funciones objetivos, es que con la primera (ecuación 5.39) se propone minimizar la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) en cada punto a lo largo del túnel, mientras que la otra (ecuación 5.40) solo considera minimizar el  $\Delta T$  al final del túnel de enfriamiento; de esta forma, ambas funciones objetivos consideran explícitamente los aspectos de calidad.

$$Z_1 = \text{Min } \psi_1 = \text{Min} \frac{\{\sum_{j=0}^{10} [T(r=0, j) - T(r=R, j)]\}}{T_a} \quad (5.39)$$

$$Z_2 = \text{Min } \psi_2 = \text{Min} \frac{[T(r=0, j) - T(r=R, j)]}{T_a}, \quad j = 10 \quad (5.40)$$

La tercer función objetivo (ecuación 5.41), propone vincular las variables de operación del túnel de enfriamiento considerando implícitamente los aspectos de calidad. Se propone determinar si la minimización de la relación entre la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento conduce a soluciones que maximicen la calidad del producto.

$$Z_3 = \text{Min} \frac{v_a}{T_a} \quad (5.41)$$

De esta manera, las ecuaciones listadas desde 5.3 hasta 5.38 constituyen las principales restricciones del modelo matemático. En total el modelo involucra aproximadamente 170 variables y restricciones. El modelo fue implementado en GAMS y CONOPT fue utilizado como resolvidor no-lineal, siendo un algoritmo de optimización basado en el método del gradiente reducido generalizado. El modelo incluye cocientes y términos bi-lineales presentes en las restricciones, lo que conduce a un problema no-convexo y por lo tanto no es posible garantizar que las soluciones obtenidas sean soluciones óptimas globales. El análisis sobre la globalidad de las soluciones, esto es, si se tratan de soluciones locales o globales, excede los objetivos propuestos en esta tesis.

## 5.4. Resultados

La Tabla 5.1 lista los valores de la totalidad de los parámetros utilizados en la optimización del enfriamiento de caramelos duros de miel, cuya composición fue presentada en el capítulo anterior (sección 4.2.3.1).

Tabla 5.1: Parámetros utilizados para el modelo de optimización

Parámetro	Valor
Conductividad térmica de los caramelos, $k_c$ [W/m °C]	0.276
Difusividad térmica de los caramelos, $\alpha_c$ [m <sup>2</sup> /s]	1.016E-7
Radio de los caramelos, $R$ [m]	0.008
Sección del ducto de aire de entrada y salida al túnel de enfriamiento, $S$ [m <sup>2</sup> ]	0.2025
Calor específico promedio del agua, $Cp_l$ [J/kg °C]	4185
Calor específico promedio del aire, $Cp_a$ , [J/kg °C]	1005
Coefficiente global de transmisión de calor, $U$ [W/ m <sup>2</sup> °C]	200

La Tabla 5.2 presenta los valores de las cotas inferiores y superiores correspondientes a las variables de optimización. Como se aprecia en la tabla, dos rangos operativos de la temperatura del aire de enfriamiento han sido propuestos para analizar. El caso A, donde los valores de las cotas de  $T_a$  se encuentran entre 15-20 °C, es el intervalo de temperatura que se ha utilizado para las simulaciones paramétricas, y que a su vez, es el rango utilizado industrialmente para esta línea de producción. Como en el capítulo anterior, se pudo verificar que mejores distribuciones de temperaturas dentro del caramelo se lograban con mayores valores de  $T_a$ , dado que el  $\Delta T$  disminuía, se propone que dicha variable pueda adoptar valores mas altos. Precisamente se adopta el valor de  $T_g$  obtenido en el capítulo anterior, como cota superior para  $T_a$ , ya que  $T_g$  es la temperatura de restricción tecnológica impuesta para el punto más caliente del caramelo (centro) que debe cumplirse para asegurar la estructura vítrea. De aquí en

adelante, se referenciará este caso como caso *B*.

Al igual que con las simulaciones, un tiempo máximo de 500 segundos es utilizado para presentar y discutir los resultados. Como fuera mencionado en la discusión de los resultados del capítulo anterior, el análisis de las distribuciones de temperaturas dentro del caramelo para menores tiempos de residencia, puede realizarse directamente de las gráficas sin cometer error alguno. El tiempo de residencia está proporcionalmente relacionado a la velocidad de las cintas transportadoras del túnel.

Tabla 5.2: Rango operativo de la velocidad y temperatura del aire de enfriamiento y fracción del caudal de reciclo de aire

Variable	Cota	
	Inferior	Superior
$v_a$ , [m/s]	1.2	3
CASO A - $T_a$ , [°C]	15	20
CASO B - $T_a$ , [°C]	15	34
Fracción de reciclo, $Y$ , [adim]	0	0.7

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las funciones objetivos propuestas, considerando dos épocas del año: verano e invierno, lo que va a incidir en la política de operación para el acondicionamiento del aire. De forma tal que se manejarán diferentes alternativas según la época del año como se describe a continuación:

### Verano

- Si  $T_a$  óptima es menor que  $T_{amb}$ , se utilizará el circuito de agua fría [CRA] proveniente de la torre de enfriamiento [TE], y en días limitantes se adicionará el uso del banco de frío disponible en la planta. Esta alternativa de operación se la referenciará como  $OP_1$ .

- Si  $T_a$  óptima es igual a  $T_{amb}$ , alternativa denominada  $OP_2$ , se procederá a ingresar solamente corriente de aire fresco sin utilizar el circuito de acondicionamiento de la temperatura del aire; con posibilidad de que utilice o no el caudal de reciclo de aire del túnel.
- Si  $T_a$  óptima es mayor que  $T_{amb}$ , alternativa denominada  $OP_3$ , el modelo tendrá la opción de mezclar o no la corriente de agua fría [CRA] y la corriente de agua caliente [AC] proveniente del circuito de intercambio calórico de la etapa de atemperado de la masa de caramelo.

## Invierno

Aquí, dado que  $T_a$  óptima siempre es mayor que  $T_{amb}$ , será necesario calentar la corriente de aire al ingreso del túnel, por lo que se usará únicamente la corriente de agua caliente [AC] proveniente del circuito de intercambio calórico de la etapa de atemperado de la masa de caramelo, alternativa de operación denominada  $OP_4$ .

### 5.4.1. Política de operación para verano - Uso circuito [CRA] y uso de los circuitos [CRA] y [AC] combinados

La Tabla 5.3 lista los valores de los parámetros utilizados para este caso.

Tabla 5.3: Parámetros para la política de operación en verano

Parámetro	Valor
Temperatura ambiente promedio (aire fresco), $T_{amb}$ [°C]	27
Temperatura del agua proveniente de [TE], $T_{F1}$ [°C]	18
Temperatura del agua proveniente del temperizado, $T_{C1}$ [°C]	50

Es importante destacar que existen días, para las condiciones planteadas en el ve-

rano, donde la temperatura de bulbo húmedo ( $T_{BH}$ ) limita al valor de la temperatura de la corriente proveniente de [TE]. Se sabe que para  $T_{amb} \geq 25$  °C y humedad relativa (HR) promedio del 60 %, el valor de  $T_{BH}$  reinante en esos días es  $\geq 20$  °C. Para esos casos, la planta cuenta con un banco de frío, utilizado para atemperar y enfriar en varios sectores de la planta, provisto de un circuito de etilenglicol a 5 °C, con lo cual se logra enfriar la corriente de agua [CRA] hasta la temperatura de 18°C.

La Tabla 5.4 lista los valores óptimos obtenidos considerando las funciones objetivos  $Z_1$  y  $Z_2$ . Como se aprecia en esta tabla, para la alternativa de operación  $OP_3$ , los transientes de temperaturas, como también así los valores óptimos de las variables coincidieron para  $Z_1$  y  $Z_2$ .

Tabla 5.4: Valores óptimos correspondientes a  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación verano

	Función Objetivo					
	CASO A		CASO B			
	$OP_1$		$OP_2$		$OP_3$	
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_1$	$Z_2$
$v_a$ [m/s]	1.2	2.04	1.2	3.0	3.0	
$T_a$ [°C]	20	20	27	27	31.1	
$T_{a2}$ [°C]	22.1	22.1	27	27	29.8	
$\Delta T(\theta = 500s)$ [°C]	3.1	2.4	2.7	1.7	1.64	
$A$ [m <sup>2</sup> ]	3.1	5.27	-	-	0.92	
$G_1$ [kg/s]	0.09	0.15	0.29	0.73	0.22	
$Y$	0.7	0.7	0	0	0.7	
$R$ [kg/s]	0.2	0.35	-	-	0.51	
$G_2$ [kg/s]	0.29	0.5	0.29	0.73	0.73	
$L_F$ [kg/s]	0.04	0.07	-	-	0.076	
$L_C$ [kg/s]	-	-	-	-	0.098	

...(continúa en la página siguiente)...

...(continúa de la página anterior)...					
$L_T$ [kg/s]	-	-	-	-	0.174
$T_{F2}$ [°C]	21.7	21.7	-	-	-
$T_{L1}$ [°C]	-	-	-	-	36.0
$T_{L2}$ [°C]	-	-	-	-	34.7

La Figura 5.5 compara los perfiles óptimos de temperatura para el centro y la superficie de los caramelos obtenidos al considerar las dos funciones objetivos,  $Z_1$  y  $Z_2$ , y ambos casos (CASO A y B, ver Tabla 5.2). Las diferencias de temperatura entre el centro y la superficie ( $\Delta T$ ) vs. tiempo de residencia para  $Z_1$  y  $Z_2$  se ilustran en la Figura 5.6.

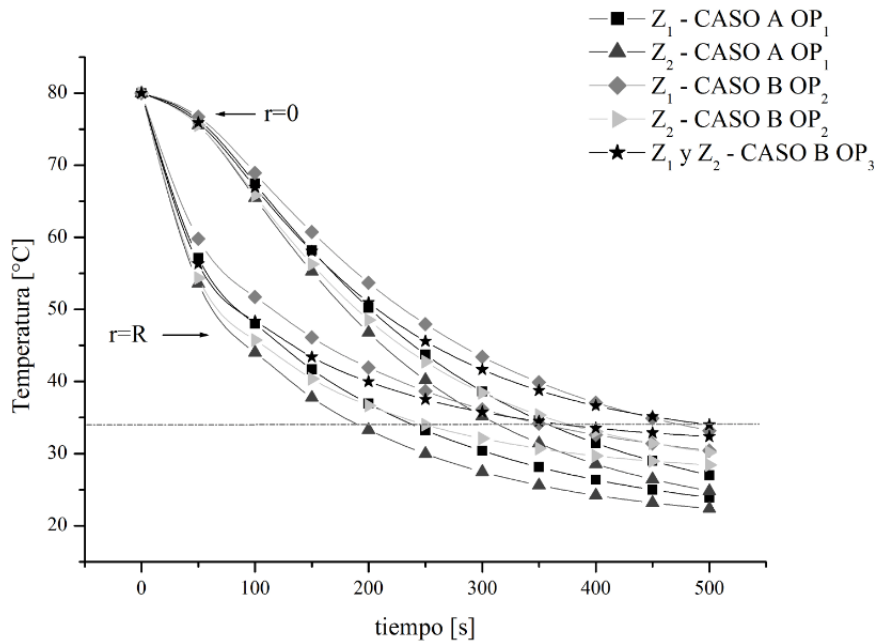


Figura 5.5: Transientes de temperaturas en  $r=0$  y  $r=R$  obtenidos para las FOs  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación verano

Desde el punto de vista de la calidad del producto, ambas funciones objetivos aseguran que durante la etapa de enfriamiento se forme la estructura característica de los

caramelos, dado que a la salida del túnel las temperaturas dentro de los caramelos son iguales o menores a  $T_g$ , como se aprecia en la Figura 5.5, y además se minimiza el riesgo de pegajosidad del producto.

Luego, dos aspectos relacionados a los productos considerados como no conformes pueden analizarse para comparar los resultados obtenidos. El primero de ellos, es la fragilidad del producto, que ya fue analizado en el capítulo anterior, la fuerte incidencia que tiene el  $\Delta T$  sobretodo al principio de la operación. Según se observa en la Figura 5.6 para ambos casos, mediante la optimización con la función objetivo  $Z_1$ , se logra una diferencia menor al comienzo de la operación, y luego dicho  $\Delta T$  disminuye comparando con los resultados obtenidos mediante la función objetivo  $Z_2$ . A su vez, comparando los casos, se observa que con los valores óptimos obtenidos para los casos  $B$ , los valores de  $\Delta T$  disminuyeron comparando las mismas funciones objetivos respecto del caso  $A$ . Este mismo comportamiento se observa en los transientes de temperaturas (Figura 5.5) donde los perfiles para las alternativas del caso  $B$  tienden a ser mas suaves en la disminución de la temperatura, y esto se justifica por el aumento de la temperatura del aire de enfriamiento que evita la brusca disminución de la temperatura de los caramelos, al ser menor la fuerza impulsora. Para el caso  $B$ , si se observa los  $\Delta T$  al principio de la operación para la función objetivo  $Z_1$  del caso  $OP_2$ , comparado con los resultados para  $OP_3$ , mayores diferencias se encuentran para el caso  $OP_3$  dado que el valor de  $v_a$  es mayor, a pesar de que  $T_a$  también sea mayor, según los valores reportados en la Tabla 5.4.

El segundo aspecto a considerar es la deformación del producto, y aquí, en los resultados obtenidos para cada caso, según se aprecia en la Tabla 5.4, los  $\Delta T$  a la salida del túnel presentan poca variación para  $Z_1$  y  $Z_2$ , siendo para esta última función objetivo, menores en  $1^\circ\text{C}$  respecto de  $Z_1$ . Por lo que puede concluirse, que con ambas combinaciones de variables óptimas encontradas, se minimiza el riesgo de la deformación



del producto para la etapa siguiente de envoltura en el proceso.

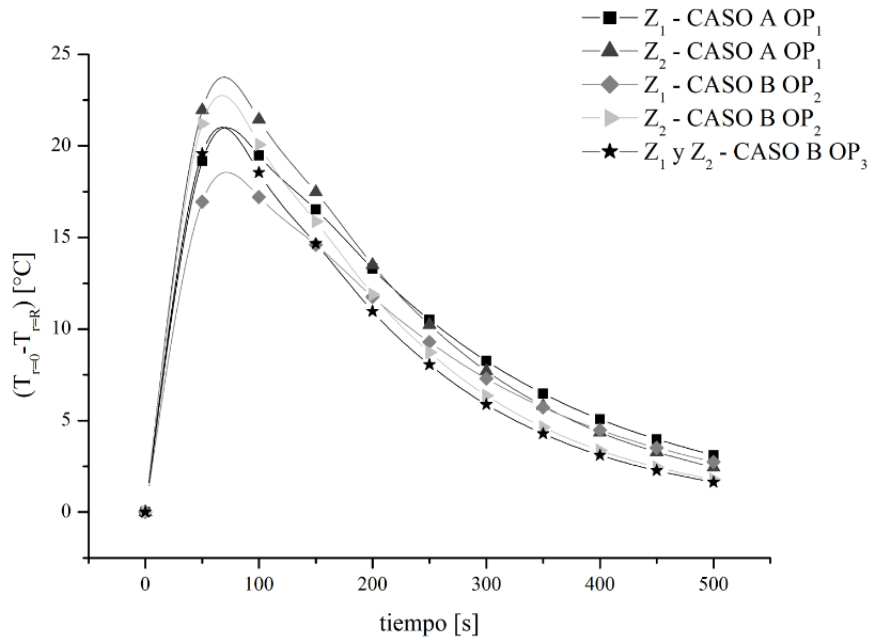


Figura 5.6: Diferencia de temperatura entre  $r=0$  y  $r=R$  vs. tiempo obtenidos para las FOs  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación verano

Por otro lado, según se puede observar en la Figura 5.5, desde el punto de vista del análisis del tiempo de residencia, las temperaturas finales logradas considerando la función objetivo  $Z_2$  son mejores que aquellas obtenidas por la a función objetivo  $Z_1$ . Por ejemplo, al operar el túnel de enfriamiento con una velocidad de aire  $v_a = 2.04$  m/s y  $T_a = 20$  °C (valores óptimos para  $Z_2$  - Caso A), el tiempo de residencia mínimo que se requiere para lograr temperaturas en el centro, punto más caliente de cada caramelo, por debajo de la temperatura requerida para la formación de la estructura vítrea ( $T_g$ ) es de 305 s. Por el contrario, en caso de operar el túnel basado en los resultados obtenidos para  $Z_1$  - Caso A ( $v_a = 1.2$  m/s y  $T_a = 20$  °C), el tiempo mínimo de residencia necesario aumenta en 45 s, lo que implica disminuir la velocidad de las cintas transportadoras. Esta diferencia de tiempo es importante por su fuerte vínculo

con el nivel de producción, ya que menor tiempo de residencia implica mayor nivel de producción, aspecto que no es considerado hasta el momento en el modelo. De igual forma, para el caso  $B$  y alternativa  $OP_2$ , la diferencia en el tiempo mínimo de residencia entre  $Z_1$  y  $Z_2$  es de 90 s. Por último, comparando cualitativamente entre si ambos casos, se requieren menores tiempos de residencia mínimos para el caso  $A$  respecto a los casos  $B$ ,  $OP_2$  y  $OP_3$ .

Por último es importante destacar que la selección final del diseño óptimo y las condiciones de operación debe necesariamente incluir los costos totales de operación y de inversión, como así también los costos incurridos por rechazo y reprocesamiento.

#### 5.4.2. Política de operación para invierno - Uso circuito [AC]

La Tabla 5.5 lista los valores de los parámetros utilizados para este caso.

Tabla 5.5: Parámetros para la política de operación en invierno

Parámetro	Valor
Temperatura ambiente promedio (aire fresco), $T_{amb}$ [°C]	13
Temperatura del agua proveniente del temperizado, $T_{C1}$ [°C]	50

La Tabla 5.6 lista los valores óptimos obtenidos considerando las dos funciones objetivos. Para esta política de operación, en el caso  $B$  (ver Tabla 5.2), el valor de las variables óptimas, como así también los perfiles de temperaturas, coincidieron para ambas funciones objetivos, lo cual se puede justificar desde el punto de vista que al ser invierno se requiere necesariamente el circuito de agua caliente [AC] para lograr los valores de  $T_a$  requeridos.

Tabla 5.6: Valores óptimos correspondientes a  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación invierno

	<b>Función Objetivo</b>			
	$OP_4$			
	<b>CASO A</b>		<b>CASO B</b>	
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_1$	$Z_2$
$v_a$ [m/s]	1.2	2.04	3.0	
$T_a$ [°C]	20	20	31.1	
$A$ [m <sup>2</sup> ]	0.22	0.38	1.9	
$G_1$ [kg/s]	0.09	0.15	0.22	
$Y$	0.7	0.7	0.7	
$R$ [kg/s]	0.2	0.35	0.51	
$G_2$ [kg/s]	0.29	0.5	0.73	
$L_C$ [kg/s]	0.04	0.07	0.05	
$T_{a2}$ [°C]	17.9	17.9	25.6	
$T_{C2}$ [°C]	22.9	22.9	30.6	
$\Delta T(\theta = 500s)$ [°C]	3.1	2.4	1.64	

La Figura 5.7 compara los perfiles óptimos de temperatura para el centro y la superficie de los caramelos obtenidos al considerar las dos funciones objetivos,  $Z_1$  y  $Z_2$ , y ambos casos. Las diferencias de temperatura entre el centro y la superficie ( $\Delta T$ ) vs. tiempo de residencia para  $Z_1$  y  $Z_2$  se ilustran en la Figura 5.8.

Los resultados presentados en esta sección, coinciden cualitativamente con el análisis hecho para la política de operación de verano. Mediante la función objetivo  $Z_1$ , se logra disminuir el  $\Delta T$  al principio de la operación, disminuyendo el riesgo de fragilidad del producto a lo largo del resto del túnel, si bien luego, los  $\Delta T$  en todos los casos tienden igualarse entre sí, y a su vez ser mínimos, lo cual es positivo desde el punto de vista de la deformación del producto. Igualmente, anteriormente, ya se había analizado que el

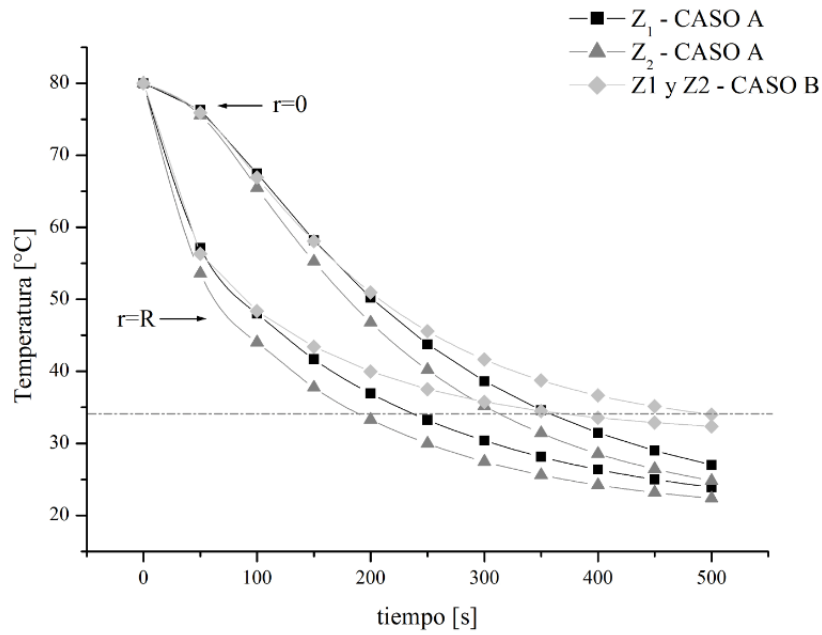


Figura 5.7: Transientes de temperaturas en  $r=0$  y  $r=R$  obtenidos para las FOs  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación invierno

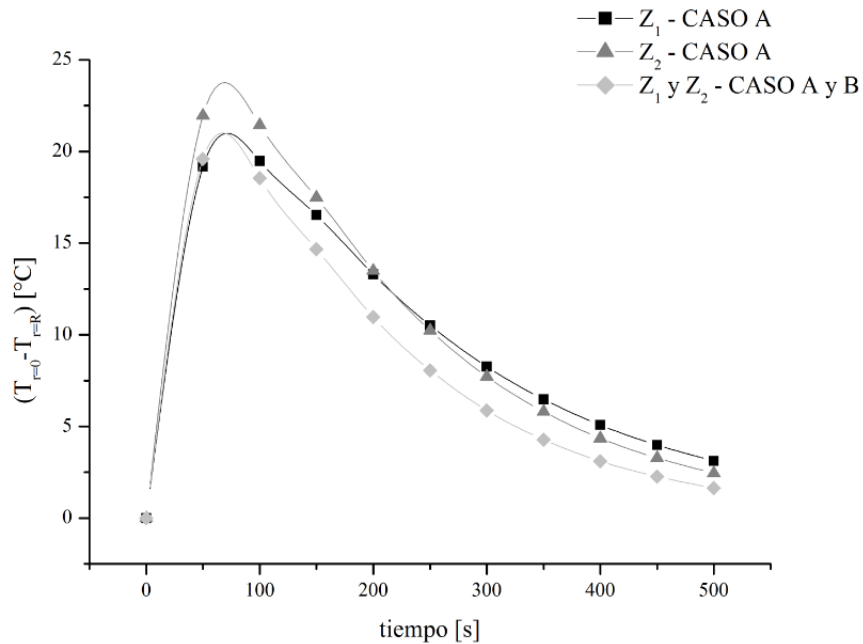


Figura 5.8: Diferencia de temperatura entre  $r=0$  y  $r=R$  vs. tiempo obtenidos para las FOs  $Z_1$  y  $Z_2$ . Política de operación invierno

riesgo de fragilidad era mayor al inicio de la operación.

Comparando las Figuras 5.7 y 5.8, con 5.5 y 5.6, respectivamente, se ve claramente que las distribuciones de temperaturas para  $Z_1$  y  $Z_2$  en el caso  $A$ , coinciden para ambas políticas de operación (invierno y verano). Sin embargo, para el caso  $B$ , se aprecian diferencias. Esto permite concluir que las FOs logran los mismos perfiles internos de temperatura para los caramelos sin importarles el tipo de sistema de acondicionamiento del aire, y utilizando así dicho sistema cuando lo tienen disponible, obtienen mayores valores de  $T_a$ .

En cuanto al análisis del nivel de producción, el tiempo de residencia mínimo en el caso  $A$  obtenido mediante  $Z_2$  ( $v_a = 2.04$  m/s y  $T_a = 20$  °C) es menor respecto a  $Z_1$  ( $v_a = 1.2$  m/s y  $T_a = 20$  °C). De esta forma, se requiere, a posteriori la optimización incluyendo las funciones de costos, que serán las encargadas de elegir la política de operación del sistema.

Comparando los resultados obtenidos para el caso  $A$  y  $B$ , se puede decir que mediante las variables óptimas obtenidas para el caso  $B$  ( $v_a = 3$  m/s y  $T_a = 31.1$  °C), los perfiles de temperatura para el centro y superficie del caramelo tienen a ser más parejos entre sí, según se aprecia en la Figura 5.7. El  $\Delta T$  para el caso  $B$ , coincide prácticamente con los valores obtenidos para  $Z_1$  en el caso  $A$  al principio de la operación, y luego son levemente menores (Figura 5.8), lo cual es beneficioso. Sin embargo, respecto al nivel de producción se requieren para el caso  $B$ , 190 s más respecto de  $Z_2$  (caso  $A$ ) y 150 s comparado con  $Z_1$  (caso  $B$ ).

### 5.4.3. Análisis de $Z_3$

Al optimizar el modelo mediante el uso de la ecuación 5.41, los resultados obtenidos si se emplea la política de operación verano para las variables óptimas, coinciden con los

obtenidos mediante  $Z_1$  en ambos casos (Tabla 5.4). Desde el punto de vista de calidad, se verificó que  $Z_1$  era preferible a  $Z_2$ , de esta manera, los resultados arrojados por  $Z_3$ , permiten de un modo afirmar que manejando los valores de las variables del proceso  $v_a$  y  $T_a$ , implícitamente, se busca mejorar la calidad del producto. De aquí, que a mayor temperatura del aire de enfriamiento y menor velocidad del aire, se logra minimizar las diferencias de temperaturas internas del producto, lo cual se planteó como problema original en la optimización.

Del análisis de los resultados obtenidos para  $Z_1$  y  $Z_3$ , se pudo concluir que mediante las variables de proceso en el túnel de enfriamiento, es posible controlar la “calidad interna” del producto (asociada a la distribución de temperatura de los caramelos durante la operación).

Finalmente, los resultados obtenidos por  $Z_1$  y  $Z_3$  confirman exactamente las tendencias reflejadas por las simulaciones paramétricas presentadas en el Capítulo 4, lo que valida así el modelo presentado.

Por último a partir de los resultados obtenidos y desde el punto de vista de la flexibilidad y robustez del modelo, se concluye que el modelo propuesto converge para cualquier variación de composición, radio y tiempo de residencia. Sin embargo, es importante destacar que para asegurar la convergencia del modelo frente a cualquier variación de tales parámetros fue necesario recurrir al escalado de las variables y ecuaciones ya que de lo contrario existían problemas de convergencia para conjuntos específicos de parámetros del problema.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se presentó un modelo matemático discretizado que permite optimizar las condiciones del aire para ser utilizado en el túnel de enfriamiento, en el cuál se

implementaron dos políticas de operación, con los circuitos asociados correspondientes de servicios auxiliares disponibles para el invierno y el verano. El enfoque del capítulo, como primer paso de un proyecto más ambicioso, asoció únicamente la calidad del producto con las variables operativas.

Precisamente el problema de optimización consistió en la minimización de la temperatura entre el centro y la superficie de cada caramelo. Así, para el caso *A*, se puede asegurar que se logra mayor calidad del producto, al minimizar los riesgos de fragilidad y deformación mediante la función objetivo de calidad  $Z_1$ , siendo los valores óptimos de las variables,  $v_a = 1.2$  m/s y  $T_a = 27$  °C. Por otro lado, mayores niveles de producción se pueden obtener mediante  $Z_2$  ( $v_a = 2.04$  m/s y  $T_a = 20$  °C), tanto en la política de operación verano como invierno, ya que son superiores que las obtenidas con  $Z_1$  y por ende  $Z_3$ .

De todos los resultados analizados, el modelo intenta aumentar el valor de  $T_a$ , para lo cual también la tendencia es obtener menores valores de  $v_a$  óptimos, y con esa combinación de las variables del túnel, las distribuciones de temperatura dentro de los caramelos tiene a ser más suavizadas, dicho comportamiento se justifica por la disminución de la fuerza impulsora responsable de la transferencia de calor debido a la convección forzada. Aún así, para cada caso analizado, los perfiles más suavizados se logran siempre con la combinación de bajas velocidades y altos valores de la temperatura del aire de enfriamiento.

De esta forma, se ha analizado la performance de distintas FOs vinculadas a la calidad del producto y variables del proceso, y así han surgido un rango de óptimos en función de dichas variables.

Finalmente, los fuertes vínculos observados entre las principales variables del proceso de enfriamiento y acondicionamiento de aire exigen la consideración de una función económica para determinar las condiciones óptimas de operación y dimensionamiento

de los principales equipos del proceso de producción.



## Capítulo 6

### Conclusiones y Trabajos Futuros

#### 6.1. Introducción

El presente capítulo tiene por objetivo presentar las conclusiones obtenidas en esta tesis, así como sus principales contribuciones, además de exponer las líneas de investigación que se abren a partir de los resultados alcanzados.

#### 6.2. Resumen y Conclusiones

En el **Capítulo 1**, capítulo introductorio, se presentaron los principales conceptos sobre el diseño conceptual de operaciones durante el procesamiento de alimentos. Se describieron diferentes alternativas de procesamiento analizando sus ventajas y desventajas, en relación a la información necesaria para la tarea de diseño. Si bien las tablas y conceptos mencionados no son novedosos, al recopilar toda la información necesaria para la tarea de diseño y la bibliografía disponible, surgen puntos que no han sido suficientemente desarrollados con anterioridad, tales como la consideración de la calidad del producto, la influencia de la microestructura, tanto en los aspectos de calidad como en la estimación de los parámetros fundamentales de los modelos para diseño y

optimización, entre otros. Se introdujo en el desarrollo de la tesis, la vinculación entre la microestructura y la ventaja de la inclusión de su análisis durante el diseño con las propiedades termo-físicas de los alimentos, los modos de operación y la cuantificación de aspectos cualitativos, como algunos criterios de calidad; dado que actualmente no existe una metodología estándar para diseñar un proceso considerando tales problemáticas.

Si bien en el capítulo se pone énfasis en cuestiones de calidad, de forma secundaria, deben considerarse los aspectos económicos del proceso. Dado que la calidad es el componente dominante para la aceptación del producto en el mercado, y representa una restricción importante.

Por último, de este capítulo se desprende claramente que el diseño conceptual de los procesos que se presentan en la Ingeniería de Alimentos es una conjunción de diferentes aspectos:

- Operaciones típicas de Transferencia (cantidad de movimiento, energía, materia)
- Procesos de Preservación
- Composición y transformaciones fisicoquímicas/biológicas
- Estructura (macro y micro)

En el **Capítulo 2** se brindaron conceptos acerca de los mecanismos de transferencia de materia y energía, como así también las diferentes fuerzas impulsoras que pueden intervenir. A su vez, se presentaron los diferentes parámetros termo-físicos de los alimentos que se encuentran relacionados a la macro y microestructura de los alimentos. Para el análisis de la microestructura, se describieron las diferentes técnicas de visualización microscópicas que son útiles para la inspección de alimentos, remarcando las diferentes contribuciones según la propiedad que se quiera investigar. El enfoque se relacionó a los casos prácticos presentados en los capítulos siguientes.

En el **Capítulo 3** se presentó un ejemplo experimental para describir y aplicar los aspectos, técnicas y criterios descritos en los dos capítulos anteriores. Se presenta la aplicación del enfoque para el diseño conceptual planteado en el trabajo de tesis al proceso de elaboración de geles de surimi de sábalo. Específicamente, se ha analizado la etapa de lavado.

Primeramente, mediante el uso de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se procedió a analizar la estructura del músculo de sábalo a fin de determinar la fuerza impulsora predominante en la transferencia de materia durante la etapa de extracción líquido-sólido de los compuestos solubles. A su vez, por análisis químicos se determinó la composición promedio del músculo. Dado el porcentaje inicial de materia grasa encontrado, se diseñaron diferentes composiciones de las soluciones de lavado de forma tal de observar los cambios de composición y reológicos en los geles de surimi obtenidos.

Posteriormente se desarrolló un modelo matemático que permite describir la evolución de la concentración de proteínas totales en el músculo, en función de los parámetros operativos más importantes del modelo (tipo de agitación y diámetro de partícula). Los coeficientes de transferencia de materia macroscópico y difusivo (parámetros físicoquímicos del modelo matemático desarrollado), fueron determinados mediante el seguimiento de la evolución de la concentración de proteínas solubles en las soluciones de lavado y electroforesis, respectivamente. El enfoque microestructural fue también utilizado para analizar la calidad de los geles obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales. Se pudo observar que la microestructura de los geles está íntimamente relacionada con la composición química y resistencia de los geles, a posteriori del lavado en la elaboración de surimi.

Del mismo modo, en el **Capítulo 4** se extendió el diseño conceptual a una aplicación práctica e industrial, como lo es la etapa de enfriamiento de caramelos duros.

El análisis microestructural permitió estudiar la estructura de los caramelos y observar cambios en la misma que pueden surgir de problemas en el almacenamiento, como es el envejecimiento; y además brindó la herramienta necesaria para detectar la presencia de componentes indeseables en la matriz, como son las burbujas de aire. Asimismo, el análisis microestructural fue utilizado como herramienta para derivar hipótesis y restricciones del modelo matemático de dicha operación.

Primeramente, se investigó el rango de temperatura de transición vítrea y la microestructura de caramelos duros de miel. La temperatura de transición vítrea fue calculada y su influencia sobre el proceso y almacenamiento fue también analizada.

Las técnicas de DSC y SEM aportaron conocimiento valiosos y necesarios acerca de la relación entre la microestructura, propiedades térmicas, composición (en particular contenido de agua) y aspectos de procesamiento, especialmente de la etapa de enfriamiento y almacenamiento del producto. Queda en claro que la temperatura de transición vítrea sirve como guía para los aspectos de calidad. Finalmente, el conocimiento adquirido en esta investigación puede ser eficientemente usado no solo para asegurar una alta calidad del producto sino para desarrollar un modelo matemático que permita optimizar el proceso de fabricación de los caramelos. Por ejemplo, el valor de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) determinado experimentalmente puede ser usado como el límite superior de temperatura a la salida del túnel. Además, los resultados experimentales actúan como marco de referencia para derivar las hipótesis consideradas en los modelos matemáticos. Por ejemplo, se concluye que bajo ciertas condiciones de producción, como las descritas en el capítulo, es posible despreciar el efecto de las burbujas de aire en los cálculos de las propiedades térmicas de los caramelos que sean obtenidos bajo las mismas condiciones de procesamiento.

Posteriormente, se derivó un modelo matemático para describir el proceso de enfriamiento de los caramelos dentro del túnel, utilizando la información brindada por

las técnicas experimentales mencionadas. Luego, mediante simulaciones paramétricas, la influencia de la composición del producto y de las condiciones de operación sobre el enfriamiento en estado transiente de los caramelos fue estudiada.

Se concluye que el modelo de transferencia de calor desarrollado es una herramienta útil para entender el comportamiento de cualquier caramelo duro de composición conocida durante su enfriamiento, y además para decidir las políticas de operación asegurando condiciones deseables de calidad. Si bien se desarrolló un modelo sencillo unidimensional, varias de las hipótesis formuladas, fueron justificadas por datos experimentales.

En el **Capítulo 5** se planteó el problema de optimización de la etapa de enfriamiento de los caramelos duros, junto con los circuitos auxiliares para el acondicionamiento de la temperatura del aire de enfriamiento, con el fin de maximizar la calidad del producto a la salida del túnel. En el capítulo anterior se describió que varios factores causantes de los problemas de calidad como deformación, fragilidad y pegajosidad, están relacionados con la alta diferencia de temperatura que puede existir dentro del producto. Por lo tanto, se plantearon tres funciones objetivos (FOs) para minimizar dicha diferencia de temperatura, ya sea de forma explícita, mediante la definición de dos nuevas variables que miden la calidad de enfriamiento teniendo en cuenta la fuerza impulsora responsable de la transferencia de energía por convección (de esta forma se relacionó el  $\Delta T$  de los caramelos, con la temperatura del aire de enfriamiento,  $T_a$ ); o de forma implícita mediante la manipulación de las variables de operación del equipo. Así, las distintas funciones objetivos responden a distintas interpretaciones físicas del problema de enfriamiento. El modelo presentado en este capítulo consistió en una extensión del modelo de simulación, ya que se adicionaron los posibles circuitos de servicios auxiliares a utilizar para lograr el acondicionamiento del aire de enfriamiento bajo diversas políticas de operación.

Se realizó un análisis exhaustivo de la performance de las FOs para la calidad del producto, como así también, de los valores óptimos de las variables del sistema de acondicionamiento de la temperatura del aire de enfriamiento. En cuanto a los aspectos de calidad, eje del capítulo, la FO  $Z_1$  presentó la distribución de temperatura más adecuada dentro de los caramelos. A su vez, los resultados analizados para  $Z_3$ , arrojaron idénticos perfiles que para  $Z_1$ ; de esta forma, tanto contemplando directamente la minimización de la distribución espacial de la temperatura en el producto, como de forma externa a la misma, o sea, las variables de operación del túnel de frío, se logró obtener una adecuada respuesta compatible con la disminución de los factores responsables de obtener productos calificados como no conformes.

Aún así, queda pendiente el desafío de la incorporación de una función objetivo detallada basada en términos económicos, que contemple los costos de operación, de rechazo, costos de reprocesamiento e imagen de la empresa, de manera tal de considerar explícita y simultáneamente aspectos de calidad y de costos en la toma de decisiones, relacionadas con políticas de operación y/o de diseño de equipos.

### 6.3. Principales Contribuciones

Esta tesis ha producido la siguiente contribución general:

- Se desarrollaron metodologías para contemplar el análisis microestructural de los alimentos en el modelado de las diferentes etapas de procesamiento, y además, se estudiaron casos específicos. En ambos casos prácticos estudiados, se fue profundizando el análisis, partiendo desde la visión microscópica del producto y materia prima en cuestión, y se interrelacionaron los resultados experimentales obtenidos con los aspectos del proceso u operación unitaria involucrada. Así, fue aumentándose la escala de análisis, e incorporando en la descripción macroscópica

del proceso, diferentes aspectos de composición química y visión microestructural en los modelos matemáticos de las operaciones de forma tal que sean reproducidos fielmente. En los dos casos estudiados, la calidad del producto, incluida la composición nutricional, fue el motor de desarrollo, siendo a futuro, un desafío incorporar los aspectos que minimicen los costos de producción, como así también, desarrollar procesos amigables con el medio ambiente.

De aquí se derivaron las siguientes contribuciones específicas:

### **Elaboración de surimi de pescado de río. Diseño conceptual**

- Se lograron avances en la determinación experimental de las propiedades críticas del surimi obtenido a partir de Sábalo, con el objetivo de mejorar la calidad de los geles obtenidos. Importantes avances han sido obtenidos para la elaboración de un producto alimenticio escasamente explotado mediante el uso de recursos ictícolas del país, y más aún, provenientes de agua dulce.
- Se establecieron simplificaciones válidas en la descripción del mecanismo y fuerza impulsora intervinientes en la transferencia de materia para la etapa de lavado del músculo de pescado, mediante visualización de la estructura de la carne de pescado por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Se formuló un modelo matemático para describir la etapa de lavado del músculo de pescado, a fin de simular la etapa de extracción líquido-sólido de proteínas solubles.
- Se estudió el efecto de diversas variables del proceso en la eficiencia de la extracción mediante simulaciones; siendo el diámetro de partícula y el tipo de agitación dos variables que influyen considerablemente el rendimiento de la operación.

- Se logró obtener experimentalmente los coeficientes de transferencia de materia convectivo y difusivo de la etapa de lavado en proceso de obtención de surimi.
- Se analizó la influencia que tuvo la composición del surimi obtenido bajo diferentes soluciones de lavado utilizadas con la resistencia del gel obtenido, el cuál es uno de los estándares mundiales de calidad. Paralelamente, se pudo comprender cómo los cambios de composición del surimi influían en la resistencia según el agrupamiento de las fibras musculares mediante la técnica de SEM. Específicamente, se comprobó mediante microscopía electrónica, análisis químicos, y ensayos de resistencia de geles, que el contenido de proteínas y grasa en los geles de surimi están íntimamente relacionados a la calidad del producto obtenido.
- Se estudiaron diferentes composiciones de soluciones de lavado con el fin de mejorar la calidad nutricional de los geles de surimi.
- Se concluye finalmente, que para el diseño conceptual de la etapa de lavado en la obtención de surimi, la calidad del gel obtenido, guarda estrecha relación con los parámetros físico-químicos del producto y variables de diseño de la etapa de extracción líquido-sólido.

### **Aplicación del diseño conceptual y optimización en la etapa de enfriamiento de la producción de caramelos duros**

- Se lograron avances en la determinación experimental de la influencia de la temperatura de transición vítrea de caramelos duros y su estructura, con el objetivo de obtener mejoras en el modo de operación del equipo de enfriamiento del proceso. Específicamente, mediante la aplicación de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se ha determinado que el rango de temperatura de transición



vítrea para los caramelos duros de miel es  $35.36 \pm 1.48 - 36.37 \pm 1.63$  °C. Así, experimentalmente se ha determinado la restricción de temperatura al final del túnel para los modelos de simulación y optimización, de manera de asegurar la estructura vítrea en el proceso de enfriamiento, como así también, prevenir problemas de calidad (pegajosidad y deformación).

- Nuevamente, mediante el uso de la microscopía electrónica, se verificó el comportamiento higroscópico de los caramelos duros, altamente perjudicial para la etapa de almacenamiento. Mediante la misma herramienta, pudo verificarse la presencia de aire en la matriz de los caramelos formados, factor indeseable para el proceso de enfriamiento de los mismos, además se pudo cuantificar dicha influencia en la conductividad térmica de los caramelos, mediante el uso de correlaciones para la estimación de la propiedad, comprobándose que la presencia de burbujas de aire encontradas no altera los valores de conductividad térmica calculados mediante el uso de correlaciones que se basan en el cálculo de la propiedad teniendo en cuenta la composición de las macromoléculas intervinientes. Específicamente, las imágenes obtenidas mediante SEM revelaron características indeseables como la presencia de aire ocluido en la matriz de los caramelos. El mismo análisis y resultados, fueron encontrados para los valores de densidad y calor específico de los caramelos. Así, se pudo descartar errores de estimación en los parámetros que posteriormente podrían afectar la exactitud de los resultados del modelo matemático que reproduzca la etapa de enfriamiento.
- Se formuló también, un modelo matemático para describir el comportamiento durante la etapa de enfriamiento de los caramelos duros, mediante la inclusión explícita de los resultados experimentales y conclusiones mencionadas en los incisos anteriores. El modelo implementado en gPROMS permitió mediante simu-

laciones paramétricas, analizar la influencia de la composición y tamaño de los caramelos, como así también, de las variables operativas en la evolución de la temperatura.

- Se estudió también el efecto del modo de operación de túnel de enfriamiento sobre defectos de calidad en el producto (deformación, fragilidad, pegajosidad), que conforman parte del conjunto de productos calificados como no conformes. Los resultados numéricos muestran que cuando el coeficiente de transferencia de calor aumenta, la temperatura final en el centro y superficie de la esfera disminuyen considerablemente, pero las diferencias de temperatura internas para todos los instantes de tiempos son no uniformes, lo cual es indeseable desde el punto de vista de la calidad del producto. Este comportamiento inesperado es debido a la alta resistencia interna a la transferencia de calor de los caramelos duros. El aumento del contenido de agua resulta en menores temperaturas a la salida del túnel de enfriamiento, pero puede tener una influencia negativa relacionada a problemas de pegajosidad del producto.
- Se detectó la existencia de un fuerte compromiso entre los aspectos relacionados a una mejor calidad del producto, o sea menor cantidad de producto no conforme (caramelos rotos, astillados, pegajosos o deformados) y las condiciones de operación y nivel de producción, ya que se requieren menor velocidad del aire de enfriamiento, mayores temperaturas del medio de enfriamiento, y por lo tanto mayores tiempos de residencia, para evitar los defectos mencionados.
- Se propuso un modelo de optimización, en base al modelo utilizado en las simulaciones de la etapa de enfriamiento de los caramelos con el objetivo de maximizar la calidad del producto, y de esa forma reducir el número de productos rechazados en la línea de producción. El modelo, a diferencia del presentado en el capítulo

de simulación, contempla el circuito auxiliar para acondicionar la temperatura del aire de enfriamiento,  $T_a$ , aplicado a dos políticas de operación: verano e invierno, con dos rangos de diferentes de  $T_a$  (Caso *A* entre 15-20 °C y Caso *B* entre 15-34 °C); y a su vez diversas alternativas de funcionamiento para calefaccionar o enfriar, según las necesidades, denominadas  $OP_1$ ,  $OP_2$ ,  $OP_3$  y  $OP_4$ . Tres funciones objetivos considerando distintos enfoques físicos del problema planteado para la simulación del proceso fueron propuestas a fin de disminuir la diferencia de temperaturas dentro del producto y de esta forma maximizar la calidad:  $Z_1$  que involucra la minimización de una nueva variable,  $\psi_1$ , que mide la calidad de enfriamiento contemplando el cociente entre la sumatoria de la diferencia de temperatura entre el centro y la superficie de cada caramelo en cada instante de tiempo, y  $T_a$ ;  $Z_2$ , que busca la mínima diferencia de la relación  $\psi_2$ , definida como el cociente entre la temperatura entre el centro y la superficie a la salida del túnel y  $T_a$ ; y por último,  $Z_3$ , que minimiza la relación entre las variables operativas del túnel de frío,  $v_a$  y  $T_a$ . De aquí, diversas políticas para operar el túnel de enfriamiento (temperatura y velocidad del aire) fueron encontradas. Por ejemplo, una de las conclusiones obtenidas a partir del análisis de resultados, mediante la función objetivo de calidad  $Z_1$ , con la cual se logra mayor calidad del producto, al minimizar los riesgos de fragilidad y deformación del producto, arroja los siguientes los valores óptimos de las variables:  $v_a = 1.2$  m/s y  $T_a = 20$  °C (Caso *A*- $OP_1$  y  $OP_4$ );  $v_a = 1.2$  m/s y  $T_a = 27$  °C (Caso *B*- $OP_2$ ).

- Desde el punto de vista cualitativo, el modelo de optimización permitió verificar que perfiles menos pronunciados y más homogéneos se obtienen bajo la combinación de bajas velocidades del aire de enfriamiento y mayor temperatura del aire de enfriamiento, debido a la disminución de la fuerza impulsora interviniente. Sin

embargo, como es de esperar, para estos casos se requieren tiempos de residencia mayores.

## 6.4. Líneas abiertas de investigación

La presente tesis abre nuevas líneas de investigación en los temas tratados en la mayoría de sus capítulos, según se menciona a continuación.

Básicamente, una de las principales líneas de investigación que amerita ser abordada es el modelado riguroso de los procesos completos de fabricación de caramelos duros y la producción de surimi para su optimización. En este sentido el principal objetivo que se persigue es la optimización simultánea de todas las variables asociadas a los procesos de producción. Parte de los resultados presentados en esta tesis sirven como base para la formulación de los correspondientes modelos matemáticos. Es interesante también formular modelos matemáticos que permitan no solo la optimización de las condiciones de operación sino que seleccionen en forma simultánea tipo y número de equipos como sus interconexiones (síntesis).

Para esta tarea resultará sumamente útil utilizar los métodos apropiados que brinda la ingeniería de procesos, en particular, la optimización de procesos contemplando las principales variables de operación (var. continuas) y estructurales del proceso (var. discretas), lo que conduce a formular modelos matemáticos del tipo mixto entero no lineal (MINLP) o disyuntivos (GDP). Se propondrán modelos matemáticos basados en "superestructuras" que embeban distintas alternativas de procesos.

En lo que respecta específicamente a la producción de surimi, resulta interesante considerar los siguientes puntos:

- Definir un proceso industrial cuya estructura, modo de operación, parámetros y variables extensivas-intensivas resulten óptimas. Las herramientas para la defini-

ción, están basadas en función de los resultados obtenidos y reflejados en esta tesis doctoral, que abarcan la determinación de una serie de operaciones para la obtención del surimi de sábalo como así también el estudio de los parámetros y variables críticas de operación, al igual que el efecto en las propiedades funcionales del producto, y la influencia de la microestructura en las distintas propiedades de los materiales procesados.

- Investigar posibles estructuras generales o superestructuras que permitan facilitar un procedimiento sistemático para la síntesis y diseño óptimo de tales plantas, utilizando programación matemática, pero a la vez, considerando un modelo riguroso que incluya gran detalle de los principales equipos a considerar, con lo que conducirá a un modelo de elevada dimensión (número de ecuaciones y variables) y altamente no lineal.
- Desarrollar un modelo matemático del proceso completo de obtención de geles de surimi de sábalo con vistas a la síntesis y optimización del mismo, en base a los puntos anteriores. Para ello, será indispensable formular modelos del tipo mixto entero no lineal (MINLP) o disyuntivos.

En lo que respecta a la producción de caramelos duros, si bien se logró desarrollar un modelo sencillo de optimización para la etapa de enfriamiento, es necesario extenderlo para incluir el resto de las operaciones unitarias y así optimizar el proceso en su conjunto. Esta línea obliga necesariamente a introducir nuevas variables del proceso. Se propone así:

- Explicitar una relación del porcentaje de productos rechazados en función de la variable  $\psi$ , definida como calidad de enfriamiento.
- Incorporar en el modelo el nivel de producción de la línea de caramelos duros, y

a posteriori, de las demás líneas que compartan en alguna de sus etapas, al túnel de enfriamiento.

- Incorporar en la función objetivo los costos de producción, de productos rechazados y costos de reprocesamiento, como así también los de inversión si correspondiese.
- Formular problemas de optimización multi-objetivo, en donde la rentabilidad y calidad de producto sean los criterios considerados para la maximización.

## Apéndice A

# Estimación de los tiempos de tratamientos térmicos y perfiles de temperatura durante la elaboración de geles surimi a partir de sábalo

### A.1. Introducción

La calidad del surimi (*ingrediente intermedio*) se establece, en parte, en función de sus propiedades reológicas, en particular la fuerza y deformabilidad de los geles obtenidos por tratamiento térmico (Lanier, 1986). Cuanto mayores sean los valores de los parámetros reológicos, mejor será la calidad del surimi (Hernández y otros, 1995).

Durante el proceso térmico, las proteínas miofibrilares son inducidas para formar el gel de actomiosina, principalmente derivadas de las porciones de miosina, que le dan las propiedades texturales únicas, características de este producto (Chinnasarn y otros, 2006).

Las proteínas del surimi muestran la característica única de permitir que al aplicar un proceso térmico diferencial en la preparación de los geles (inicial a 40 °C y luego a 90 °C) en comparación con un proceso directo (90 °C), se incremente la fuerza y deformabilidad de los mismos, comprobándose también que esta característica no parece

tener relación directa con el origen de la especie, sea esta proveniente de agua dulce o salada (Montejano y Morales, 1992). Bajo el tratamiento térmico diferencial, el gel obtenido posee además, las características de ser altamente elástico y opaco (Lanier y Lee, 1992).

El período de asentamiento es un paso importante para el desarrollo del gel, dado que permite el ordenamiento lento de las moléculas de proteínas resultando en una buena gelificación.

Por las justificaciones brevemente detalladas en esta introducción, fue que se optó por el tratamiento térmico diferencial. A continuación se detallan los cálculos de los tiempos correspondientes a ambas etapas.

## A.2. Tratamiento térmico de asentamiento

La composición media del producto a asentar, previo a la gelificación, se encuentra detallada en la Tabla A.1.

Tabla A.1: Composición promedio de la mezcla a asentar

Componente	Porcentaje (%)
Humedad	74.63
Proteínas totales	12.01
Carbohidratos	8
Grasa total	3.60
Cenizas	1.75

El producto con características pastosas, se alojó en cilindros de acero inoxidable AISI 316 sanitario de diámetro interior = 0.027 m, altura = 0.03 m y espesor de la pared 0.0015 m.



La temperatura inicial del producto es  $T_0 = 10\text{ }^\circ\text{C}$ , en tanto la temperatura del baño termoestático es  $T_\infty = 40\text{ }^\circ\text{C}$ .

La solución para la ecuación de conducción en estado no estacionario para el calentamiento de un cilindro finito (Luikov y Hartnett, 1968) es la siguiente:

$$\frac{(T_\infty - T)}{(T_\infty - T_0)} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} A_n A_k \cos(\mu_n \frac{z}{Z}) J_0(\mu_k \frac{r}{R}) \exp\{-[(\mu_n \frac{R}{Z})^2 + \mu_k^2] F_0\} \quad (\text{A.1})$$

con:

$$A_n = (-1)^{n+1} \frac{2Bi_z (Bi_z^2 + \mu_n^2)^{1/2}}{\mu_n (Bi_z^2 + Bi_z + \mu_n^2)} \quad (\text{A.2})$$

$$A_k = \frac{2Bi_r}{(\mu_k^2 + Bi_r) J(\mu_k)_0} \quad (\text{A.3})$$

donde:

$F_0$ : número de Fourier =  $\alpha \cdot t / R^2$

$z$ : coordenada axial

$Z$ : semialtura del cilindro

$r$ : coordenada radial

$R$ : radio del cilindro

$\mu_k$ : autovalor para cilindro infinito que se obtiene resolviendo la ecuación:  $\cotan \mu = \mu / Bi_z$

$Bi_z$ : número de Biot =  $h \cdot Z / k$

$\mu_n$ : autovalor para lámina infinita que se obtiene resolviendo la ecuación:  $J(\mu)_0 / J(\mu)_1 = \mu / Bi_z$

$J_0$ : función de Bessel de primer clase de orden cero

$J_1$ : función de Bessel de primer clase de orden uno

$Bi_r$ : número de Biot =  $h \cdot R / k$

$h$ : coeficiente de transferencia de calor del medio de calentamiento

$k$ : conductividad térmica del producto que se asienta

$\alpha$ : difusividad térmica del producto que se asienta

$t$ : tiempo de asentamiento

Para resolver la ecuación A.1 se necesita conocer los números de  $Bi_z$  y  $Bi_r$  con los que se hallan  $\mu_n$  y  $A_n$ ,  $\mu_k$  y  $A_k$ , y el número de Fourier. Además, para hallar los números de  $Bi_z$  y  $Bi_r$  se necesita conocer los valores de  $h$  y  $k$ ; en tanto para el número de  $F_0$  es necesario hallar  $\alpha$ .

### A.2.1. Estimación del coeficiente de transferencia de calor convectivo

El coeficiente de transferencia de calor convectivo del baño termoestático se obtuvo de la correlación para la transferencia de calor y cantidad de movimiento, entre un cilindro largo y una corriente transversal (Bird y otros, 2002):

$$\frac{h_m}{\rho_f \cdot Cp_f \cdot v_\infty} \left( \frac{Cp_f \cdot \mu_f}{k_f} \right)^{2/3} = f \left( \frac{D \cdot v_\infty \cdot \rho_f}{\mu_f} \right) \quad (\text{A.4})$$

donde:

$h_m$ : coeficiente de transferencia de calor convectivo

$\rho_f$ : densidad del fluido a  $T_f = (T_0 + T_\infty)/2$

$Cp_f$ : calor específico del fluido a  $T_f$

$k_f$ : conductividad térmica del fluido a  $T_f$

$v_\infty$ : velocidad del fluido en el punto de llegada al cilindro

Las propiedades del fluido (agua) a  $T_f = (10 + 40)/2 = 25$  °C se obtuvieron de Heldman (2001) y Perry y otros (1997), tomando los siguientes valores:

$$\rho_f = 995.2 \text{ kg/m}^3$$

$$Cp_f = 4175 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$$

$$k_f = 0.6191 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$$

$$\nu_\infty = 0.85 \text{ Cp}$$

Para hallar el valor de  $\nu_\infty$  se tomó el valor más bajo del número de Reynolds del gráfico de la correlación,  $Re = 100$ , con lo que:

$$\nu_\infty = \frac{Re \cdot \mu_f}{\rho_f \cdot D} = \frac{100 \cdot 8,5 \times 10^{-4} \text{ kg/ms}}{995,2 \text{ Kg/m}^3 \cdot 0,03 \text{ m}} = 2,85 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad (\text{A.5})$$

Con  $Re = 100$ , se obtuvo del gráfico para la correlación descrita precedentemente el valor de:

$$\frac{h_m}{\rho_f Cp_f \nu_\infty} \left( \frac{Cp_f \mu_f}{k_f} \right)^{2/3} = 0,056 \quad (\text{A.6})$$

de aquí se despejó:  $h_m = 207.1 \text{ W/m}^2\text{ } ^\circ\text{C}$ .

El coeficiente de transferencia de calor que se debe usar en la ecuación A.1 debe tener en cuenta la resistencia de la pared del tubo de acero inoxidable. Para ello se emplea:

$$h = \frac{1}{\frac{1}{h_m} + \frac{x}{k}} \quad (\text{A.7})$$

donde:

$x$ : espesor de la pared del cilindro de acero inoxidable = 0.003 m

$k$ : conductividad térmica del acero inoxidable (Perry y otros, 1997) = 16.26 w/m  
 $^\circ\text{C}$

Reemplazando en la ecuación anterior, resulta  $h = 199.48 \text{ W/m}^2\text{ } ^\circ\text{C}$ .

Se asume que el valor de  $h$  obtenido para la dirección radial se puede utilizar para la dirección axial.

### A.2.2. Estimación de las propiedades termo-físicas del producto a asentar

Para el cálculo de la conductividad térmica del producto a asentar se utiliza la ecuación de Maxwell-Eucken (Calvelo, 1984), que permite el cálculo de la conductividad térmica de un sistema binario (sólidos secos + agua), en base a las conductividades de las fases dispersa y continua:

$$k_0 = k_s \left( \frac{1 - (1 - \alpha \cdot k_a/k_s)\beta}{1 + (\alpha - 1)\beta} \right) \quad (\text{A.8})$$

donde

$$\alpha = \frac{3 \cdot k_s}{2 \cdot k_s + k_a} \quad (\text{A.9})$$

$$\beta = \frac{\rho_0 \cdot Y_0}{(1 - Y_0)\rho_a} \quad (\text{A.10})$$

$k_0$ : conductividad térmica del producto a asentar a 25°C

$k_s$ : conductividad térmica de los sólidos del producto a asentar a 25°C

$k_a$ : conductividad térmica del agua a 25°C = 0.6191 W/m °C

$Y_0$ : contenido inicial de agua del producto a asentar = 0.7463

$\rho_a$ : densidad del agua a 25°C = 995.2 Kg/m<sup>3</sup>

$k_s$ : se estima como (Singh y otros, 1992):

$$k_s = \sum_{i=1}^4 k_{si} \cdot w_{si} \quad (\text{A.11})$$

donde:

$w_{si}$ : fracción en peso en base seca de cada uno de los sólidos constituyentes del producto a asentar

$k_{si}$ : conductividad térmica de cada uno de los sólidos constituyentes del producto a asentar, a saber: -1-Proteínas, -2- Carbohidratos, -3- Lípidos, -4- Cenizas. Valores obtenidos de Singh y otros (1992).

Reemplazando valores en A.11 se obtuvo, un valor de  $k_s = 0.2007 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ . Luego, de la ecuación A.8 se obtuvo un valor de  $k_0 = 0.5161 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ .

La densidad del producto a asentar se estimó por medio de la correlación citada en Singh y otros (1992):

$$\frac{1}{\rho_0} = \sum_{i=1}^5 \frac{w_i}{\rho_i} \quad (\text{A.12})$$

donde:

$w_i$ : fracción en peso en base húmeda de cada uno de los constituyentes del producto a asentar.

$\rho_i$ : densidad de cada uno de los constituyentes a asentar, a saber: -1-Proteínas, -2- Carbohidratos, -3- Lípidos, -4- Cenizas. Valores obtenidos de Singh y otros (1992).

Reemplazando valores se obtuvo un valor de  $\rho_0 = 1056.15 \text{ kg/m}^3$ .

El calor específico fue calculado como Singh y otros (1992):

$$Cp_0 = \sum_{i=1}^5 Cp_i \cdot w_i \quad (\text{A.13})$$

donde:

$w_i$ : fracción en peso en base húmeda de cada uno de los constituyentes del producto a asentar.

$Cp_i$ : calor específico de cada uno de los constituyentes a asentar, a saber: -1-Proteínas, -2- Carbohidratos, -3- Lípidos, -4- Cenizas. Los valores también fueron obtenidos de Singh y otros (1992).

Reemplazando en la ecuación A.13 el valor obtenido fue  $Cp_0=3625 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$ .

Por último se calculó el valor de la difusividad térmica:

$$\alpha_0 = \frac{k_0}{\rho_0 \cdot Cp_0} \quad (\text{A.14})$$

de donde se obtuvo que  $\alpha_0 = 1.348 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ .

### A.2.3. Cálculo de $Bi_z$ ; $Bi_r$ ; $\mu_n$ ; $\mu_k$ ; $A_n$ ; $A_k$

Mediante los valores de los parámetros obtenidos en las secciones anteriores, se obtiene que:

$$Bi_z = \frac{h \cdot Z}{k_0} = 5,79 \quad (\text{A.15})$$

$$Bi_r = \frac{h \cdot R}{k_0} = 5,21 \quad (\text{A.16})$$

Con estos valores de los números de Biot, y mediante el uso de tablas publicadas en (Holman, 1976) se calcularon los 6 primeros valores de  $\mu_n$  y  $\mu_k$  mediante interpolación, y posteriormente se calcularon los correspondientes valores de  $A_n$  y  $A_k$ , los cuales se presentan en la Tabla A.2.

Tabla A.2: Autovalores de  $\mu_n$  y  $\mu_k$  para el período de asentamiento

$\mu_k$	$A_k$	$\mu_n$	$A_n$
2.037	1.5207	1.3216	1.2419
4.7851	-0.8381	4.0506	-0.3477
7.6865	0.5273	6.9277	0.1621
10.6812	-0.3586	9.9089	-0.0901
13.7287	0.2597	12.9491	0.0561
16.8059	-0.1977	16.0226	-0.0379

### A.2.4. Predicción de los perfiles de temperaturas durante el tratamiento de asentamiento

Finalmente, resolviendo la ecuación A.1, se obtuvieron las temperaturas para diferentes coordenadas radiales y axiales y tiempos. La Figura A.1 muestra los perfiles de temperaturas, notándose que a los 21 minutos, se logra una temperatura homogénea y muy próxima a  $T_{\infty}=40^{\circ}\text{C}$ , en las diferentes y coincidentes coordenadas radiales y coordenales axiales, siendo éste el tiempo final de asentamiento.

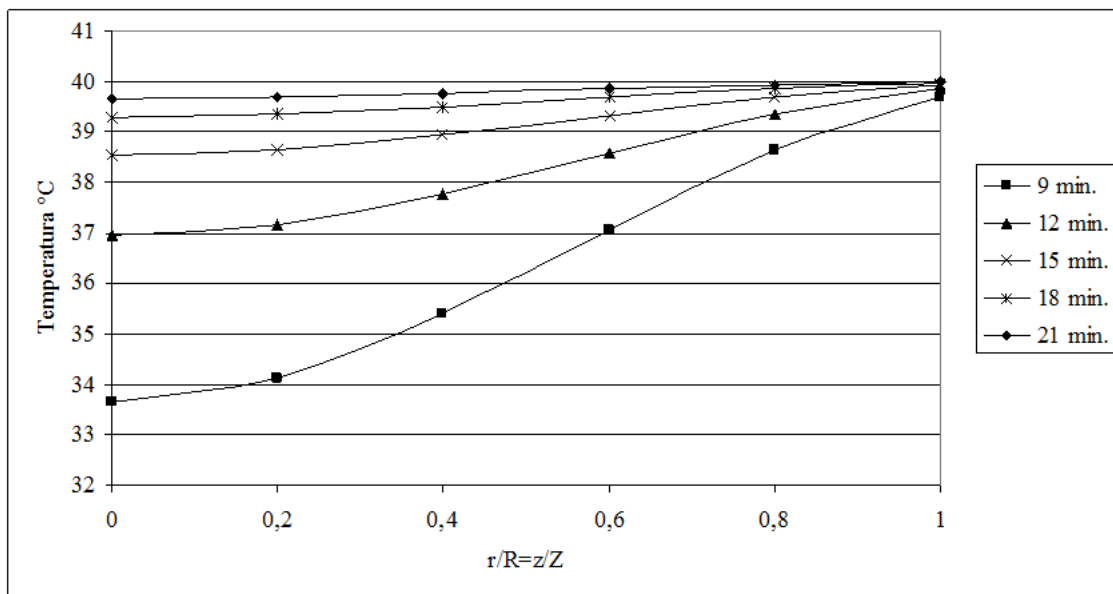


Figura A.1: Curva de asentamiento para geles de surimi congelado de Sábalo.

$$T = f(r/R = z/Z, \text{ tiempo}). T_{\infty}=40^{\circ}\text{C}; T_0=10^{\circ}\text{C}$$

### A.3. Tratamiento térmico de gelificación

Para predecir los perfiles de temperatura durante el tratamiento de gelificación, se siguió el mismo método de cálculo que para el asentamiento. Por lo tanto, sólo se describirá la estimación de los parámetros y se presentarán los resultados obtenidos.

El tratamiento térmico de gelificación ocurre posteriormente al tratamiento de asentamiento, por lo tanto, para la gelificación:  $T_0=40^\circ\text{C}$  y  $T_\infty=90^\circ\text{C}$

#### A.3.1. Estimación del coeficiente de transferencia de calor convectivo

Las propiedades del fluido (agua) a  $T_f = (40 + 90)/2 = 65^\circ\text{C}$  se obtuvieron de Heldman (2001) y Perry y otros (1997), tomando los siguientes valores:

$$\rho_f = 985.05 \text{ kg/m}^3$$

$$Cp_f = 4177 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$$

$$k_f = 0.6503 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$$

$$\nu_\infty = 0.53 \text{ Cp}$$

Se utiliza la misma correlación del punto correspondiente al asentamiento. Ahora,

$$Re = \frac{D \cdot v_\infty \cdot \rho_f}{\mu_f} \quad (\text{A.17})$$

con  $v_\infty = 2.85 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  y  $T_f=65^\circ\text{C}$ , resulta que  $Re= 158.91$ .

Con este valor de  $Re$  se entra en el gráfico para la correlación de  $h_m$  y se obtiene que:

$$\frac{h_m}{\rho_f Cp_f \nu_\infty} \left( \frac{Cp_f \mu_f}{k_f} \right)^{2/3} = 0,047 \quad (\text{A.18})$$

de aquí se despejó:  $h_m=243.5 \text{ W/m}^2\text{C}$ .



Luego, de la ecuación A.7, resulta  $h=233.03 \text{ W/m}^2\text{°C}$ .

### A.3.2. Estimación de las propiedades termo-físicas del producto a asentar

De las ecuaciones A.11, A.8, A.12 y A.13, se obtiene respectivamente los siguientes valores:

$$k_s = 0.221 \text{ W/m °C}$$

$$k_0 = 0.5434 \text{ W/m °C}$$

$$\rho_0 = 1037.97 \text{ kg/m}^3$$

$$Cp_0=3648 \text{ J/kg °C}$$

Luego, de A.14, se obtiene  $\alpha_0= 1.435 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

### A.3.3. Cálculo de $Bi_z$ ; $Bi_r$ ; $\mu_n$ ; $\mu_k$ ; $A_n$ ; $A_k$

Mediante los valores de los parámetros obtenidos en las secciones anteriores, se obtiene que:

$$Bi_z = \frac{h \cdot Z}{k_0} = 6,43 \quad (\text{A.19})$$

$$Bi_r = \frac{h \cdot R}{k_0} = 5,78 \quad (\text{A.20})$$

Con estos valores de los números de Biot, y mediante el uso de tablas publicadas en (Holman, 1976) se calcularon los 6 primeros valores de  $\mu_n$  y  $\mu_k$  mediante interpolación, y posteriormente se calcularon los correspondientes valores de  $A_n$  y  $A_k$ , los cuales se presentan en la Tabla A.3.

Tabla A.3: Autovalores de  $\mu_n$  y  $\mu_k$  para el período de gelificación

$\mu_k$	$A_k$	$\mu_n$	$A_n$
2.0683	1.5193	1.342	1.2462
4.8352	-0.865	4.0951	-0.3569
7.7366	0.5573	6.9749	0.1707
10.7258	-0.3852	9.9511	-0.0966
13.767	0.2818	12.9853	0.0608
16.8391	-0.2158	16.0538	-0.0414

#### A.3.4. Predicción de los perfiles de temperaturas durante el tratamiento de asentamiento

Finalmente, resolviendo la ecuación A.1, se obtuvieron las temperaturas para diferentes coordenadas radiales y axiales y tiempos. La Figura A.2 muestra los perfiles de temperaturas, notándose que a los 21 minutos, se logra una temperatura homogénea y muy próxima a  $T_\infty=90^\circ\text{C}$ , en las diferentes y coincidentes coordenadas radiales y coordenales axiales, siendo éste el tiempo final de gelificación.

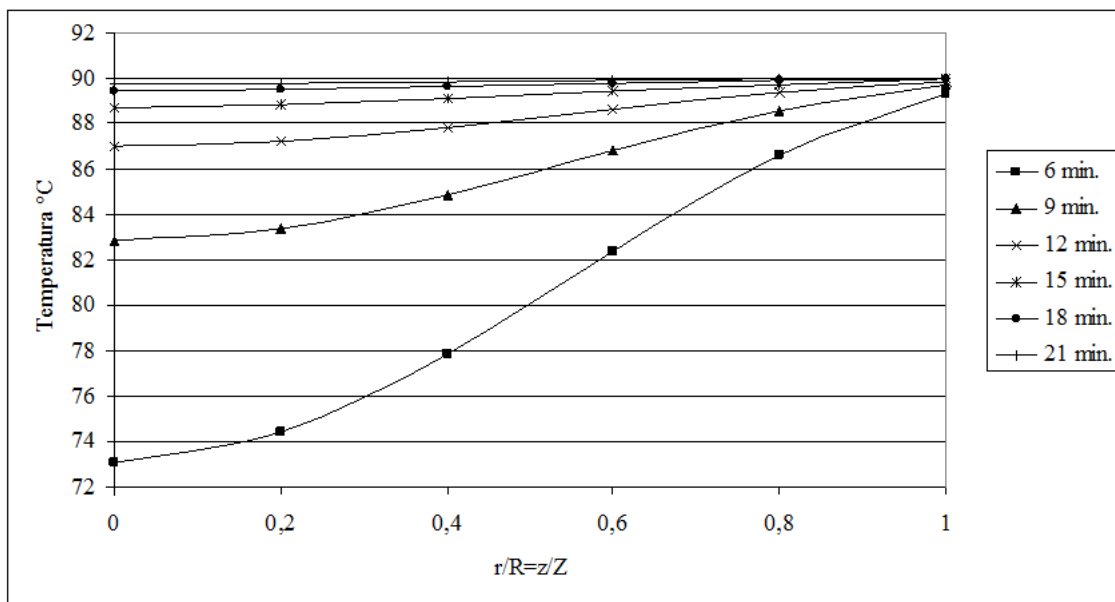


Figura A.2: Curva de gelificación para geles de surimi congelado de Sábalo.

$$T = f(r/R = z/Z, \text{ tiempo}). T_{\infty} = 90^{\circ}\text{C}; T_0 = 40^{\circ}\text{C}$$



## Nomenclatura

$a$ : área superficial para la transferencia de materia [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]

$A$ : área [ $\text{m}^2$ ]

$c$ : concentración másica [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$C_p$ : calor específico [ $\text{J}/\text{kg } ^\circ\text{C}$ ]

$D$ : difusividad másica [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_c$ : difusividad capilar debido al gradiente de concentración [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_T$ : difusividad capilar debido al gradiente de temperatura [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$D_c$ : diámetro del caramelo [ $\text{m}$ ]

$D_p$ : diámetro de partícula [ $\text{m}$ ]

$G$ : caudal de aire [ $\text{kg}/\text{s}$ ]

$g$ : gravedad [ $\text{m}/\text{s}^2$ ]

$h$ : coeficiente de transferencia de calor [ $\text{W}/\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ]

$h_m$ : coeficiente de transferencia de calor convectivo del baño termoestático [ $\text{W}/\text{m}^2$   
 $^\circ\text{C}$ ]

$H$ : entalpía [ $\text{J}/\text{kg}$ ]

$i$ : indica un nodo en particular sobre la dirección radial

$j$ : indica un nodo en particular sobre la dirección temporal

$J_D$ : Factor de Chilton y Colburn

$k$ : conductividad térmica [ $\text{W}/\text{m } ^\circ\text{C}$ ]

- $kc$ : coeficiente global de transferencia de materia [m/s]  
 $K$ : constante de distribución [adimensional]  
 $K$ : permeabilidad [m<sup>2</sup>]  
 $L_C$ : caudal de agua caliente [kg/s]  
 $L_F$ : caudal de agua fría [kg/s]  
 $m$ : masa [kg]  
 $M$ : número de nodos  
 $n$ : flujo másico [kg/m<sup>2</sup> s]  
 $P$ : presión [kg/m s<sup>2</sup>]  
 $PM$  peso molecular [kg/kg mol]  
 $\mathbf{q}$ : vector flujo de calor [W/m<sup>3</sup>]  
 $q$ : calor intercambiado [W]  
 $r$ : radio [m]  
 $r_\beta$ : velocidad de reacción para producir  $\beta$  [Kg/m<sup>3</sup> s]  
 $R$ : caudal de reciclo de aire [kg/s]  
 $Rf$ : Distancia migrada por la proteína de interés/distancia migrada por el colorante [adimensional]  
 $s$ : distancia [m]  
 $S$ : Sección del ducto de aire de entrada y salida al túnel de enfriamiento [m<sup>2</sup>]  
 $S_w$ : saturación de agua=  $\Delta V_w/\varepsilon\Delta V$ , [adimensional]  
 $t$ : tiempo [s]  
 $\Delta t$ : intervalo de tiempo entre nodos temporales [s]  
 $T$ : temperatura [°C]  
 $T_{amb}$ : temperatura ambiente [°C]  
 $T_C$ : temperatura de la corriente de agua caliente [°C]  
 $T_F$ : temperatura de la corriente de agua fría [°C]

$T_g$ : temperatura de transición vítrea [°C]

$T_{gm}$ : temperatura media de transición vítrea [°C]

$T_0$ : temperatura inicial [°C]

$T_\infty$ : temperatura del baño termoestático [°C]

$\Delta T$ : diferencia de temperatura entre el centro y superficie de un caramelo [°C]

$\Delta T_{R,a}$ : diferencia de temperatura entre la superficie de un caramelo y la del aire de enfriamiento [°C]

$U$ : coeficiente global de transmisión de calor [W/ m<sup>2</sup> °C]

$U$ : energía interna [J/kg]

$v$ : velocidad del fluido [m/s]

$V$ : volumen [m<sup>3</sup>]

$x_v$ : fracción en volumen

$x_w$ : fracción másica

$X$ : humedad

$Y$ : fracción de reciclo [0-1]

*Números adimensionales*

$Bi$ : Número de Biot =  $h \cdot R/k_c$

$F_0$ : Número de Fourier =  $\alpha \cdot t/R^2$

$Nu$ : Número de Nusselt =  $h \cdot Dc/k_a$

$Pr$ : Número de Prandtl =  $Cp_a \cdot \mu_a/k_a$

$Re$ : Número de Reynolds =  $\rho_a \cdot \nu_a Dc/\mu_a$

$Sc$ : Número de Schmidt =  $\mu/\rho \cdot D$

$Sh$ : Número de Sherwood =  $k \cdot D_p/D$

*Símbolos Griegos*

$\alpha$ : difusividad térmica [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$\beta$ : proporción del volumen específico inicial que encoge cuando el agua es removida

$\beta$ : fase músculo de pescado

$\gamma$ : fase solvente

$\delta$ : espesor de un nodo [ $\text{m}$ ]

$\epsilon$ : fracción volumétrica de la fase solvente

$\epsilon$ : porosidad

$\mu$ : viscosidad [ $\text{kg}/\text{m s}$ ]

$\rho$ : densidad [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\tau$ : tensor de esfuerzo cortante [ $\text{kg}/\text{m s}^2$ ]

$\theta$ : tiempo de residencia [ $\text{s}$ ]

*Subíndices*

$0$ : inicial

$1$ : entrada

$2$ : salida

$a$ : aire

$ac$ : actual

$ap$ : aparente

$c$ : caramelo

$e$ : estimado

$eff$ : efectiva

$f$ : fluido

$g$ : gas



*i*: interfase

*inl*: entrada

*l*: agua líquida

*p*: real

*pa*: paralelo

*s*: sólido

*se*: serie

*t*: total

*Supraíndices*

*n*: nivel del tiempo en el cual se calcula las temperaturas de los nodos *j*



## Bibliografía

- ACEVEDO, N.C.; SCHEBOR, C. y BUERA, P. (2008). «Non-enzymatic browning kinetics analysed through water-solids interactions and water mobility in dehydrated potato». *Food Chemistry*, **108(3)**, pp. 900–906.
- AGUILERA, J.M. (2002). «Structure and Food Engineering». *In Engineering and Food for the 21st Century*. Weltri-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V. and Aguilera, J.M., Eds. New York: CRC Press, pp. 504–520.
- AGUILERA, J.M. (2005). «Why food microstructure?» *Journal of Food Engineering*, **67(1-2)**, pp. 3–11.
- AGUILERA, J.M. y STANLEY, D.W. (1999). *Microstructural principles of food processing and engineering*. Aspen Pub.
- AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. y BAKER, K.W. (2000). «New dimensions in microstructure of food products». *Trends in Food Science & Technology*, **11(1)**, pp. 3–9.
- ALLEN, M.B.; HERRERA, I.; PINDER, G.F. y LIU, W.K. (1988). «Numerical modelling in science and engineering». *Journal of Applied Mechanics*, **55**, p. 996.
- ALVAREZ, C.; COUSO, I. y TEJADA, M. (1999). «Microstructure of suwari and kama-

- boko sardine surimi gels». *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **79(6)**, pp. 839–844.
- ALVAREZ, G. y FLICK, D. (2007). «Modelling turbulent flow and heat transfer using macro-porous media approach used to predict cooling kinetics of stack of food products». *Journal of Food Engineering*, **80(2)**, pp. 391–401.
- AOAC (1995). «Official Methods of Analysis of AOAC International».
- APAIAH, R.K.; HENDRIX, E.M.T.; MEERDINK, G. y LINNEMANN, A.R. (2005). «Qualitative methodology for efficient food chain design». *Trends in Food Science & Technology*, **16(5)**, pp. 204–214. ISSN 0924-2244.
- BALSA-CANTO, E.; BANGA, J.R. y ALONSO, A.A. (2002). «A novel, efficient and reliable method for thermal process design and optimization. Part II: applications». *Journal of Food Engineering*, **52(3)**, pp. 235–247.
- BANGA, J.R.; BALSA-CANTO, E.; MOLES, C.G. y ALONSO, A.A. (2003). «Improving food processing using modern optimization methods». *Trends in Food Science & Technology*, **14(4)**, pp. 131–144.
- BEAR, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, New York.
- BECKER, B.R. y FRICKE, B.A. (2004). «Heat transfer coefficients for forced-air cooling and freezing of selected foods». *International Journal of Refrigeration*, **27(5)**, pp. 540–551.
- BEJAN, A. (1997). *Advanced engineering thermodynamics*. Wiley New York.
- BENNER, M.; LINNEMANN, A.R.; JONGEN, W.M.F. y FOLSTAR, P. (2003). «Quality Function Deployment (QFD)—can it be used to develop food products?» *Food Quality and Preference*, **14(4)**, pp. 327–339. ISSN 0950-3293.

- BIRD, R.B.; STEWART, W.E. y LIGHTFOOT, E.N. (2002). *Transport Phenomena*. John Willey and Sons Inc.
- BLONK, J.C.G. (2002). «Viewing Food Microstructure». *In Engineering and Food for the 21st Century*. Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V. and Aguilera, J.M., Eds. New York: CRC Press, pp. 520–532.
- BOURSIER, B.; BUSSIERE, G.; DEVOS, F. y HUGHETTE, M. (1985). «Sugarless hard candy». US Patent 4,497,846.
- BOX, G.E.P. y BEHNKEN, DW (1960). «Some new three level designs for the study of quantitative variables». *Technometrics*, **2(4)**, pp. 455–475.
- BRADFORD, M.M. (1976). «A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding». *Analytical Biochemistry*, **72(1-2)**, pp. 248–254.
- BREWSTER, M.E. y BEYLKIN, G. (1995). «A multiresolution strategy for numerical homogenization». *Applied and Computational Harmonic Analysis*, **2(4)**, pp. 327–349.
- BROOKE, A.; KENDRICK, D. y MEERAUS, A. (1992). *GAMS - A User's Guide (Release 2.25)*. The Scientific Press. San Francisco, CA,.
- CALVELO, A. (1984). «Modelos para cálculo del tiempo de congelación de alimentos». *La Refrigeración Como Medio Para Disminuir las Pérdidas Post-Cosecha*, **1**, pp. 67–98.
- CARDOSO, A.V. y DE ABREU, W.M. (2004). «Water and the glass transition temperature of organic (caramel) glasses». *Journal of Non-Crystalline Solids*, **348**, pp. 51–58.

- CHANDRA, P.K. y SINGH, R.P. (1995). *Applied numerical methods for food and agricultural engineers*. CRC.
- CHILDS, W.H. (1972). «Method of producing hard candy». US Patent 3,632,357.
- CHINNASARN, K.; PYLE, D. y CHINNASARN, S. (2006). «Classification of Surimi Gel Strength Patterns Using Backpropagation Neural Network and Principal Component Analysis». *Computational Science–ICCS 2006*, pp. 403–410.
- CHOI, Y. y OKOS, M.R. (1986). «Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods». *Food Engineering and Process Applications*, **1**, pp. 93–101.
- COSTA, R.; MOGGRIDGE, G.D. y SARAIVA, P.M. (2006). «Chemical product engineering: an emerging paradigm within chemical engineering». *AIChE Journal*, **52(6)**, pp. 1976–1986. ISSN 1547-5905.
- CRANK, J. (1979). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, USA.
- CROSSLEY, J.I. y AGUILERA, J.M. (2001). «Modeling the effect of microstructure on food extraction». *Journal of Food Process Engineering*, **24(3)**, pp. 161–178.
- CUMMINS, H.Z.; ZHANG, H.; OH, J.; SEO, J.A.; KIM, H.K.; HWANG, Y.H.; YANG, Y.S.; YU, Y.S. y INN, Y. (2006). «The liquid-glass transition in sugars: Relaxation dynamics in trehalose». *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352(42-49)**, pp. 4464–4474.
- DATTA, A.K. (2007a). «Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations». *Journal of Food Engineering*, **80(1)**, pp. 80–95.

- DATTA, A.K. (2007b). «Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. II: Property data and representative results». *Journal of Food Engineering*, **80(1)**, pp. 96–110.
- DATTA, A.K. (2008). «Status of physics-based models in the design of food products, processes, and equipment». *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **7(1)**, pp. 121–129. ISSN 1541-4337.
- DEL VALLE, J.M.; GERMAIN, J.C.; UQUICHE, E.; ZETZL, C. y BRUNNER, G. (2006). «Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates». *The Journal of Supercritical Fluids*, **37(2)**, pp. 178–190.
- DINCER, I. (1994). «Development of new effective Nusselt-Reynolds correlations for air-cooling of spherical and cylindrical products». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **37(17)**, pp. 2781–2787.
- DONDERO, M.; ARAYA, M. y CUROTTO, E. (1996). «Prevention of protein denaturation of jack mackerel actomyosin (*Trachurus murphyi*) during frozen storage». *Food Science & Technology International*, **2**, pp. 79–86.
- DOULIA, D.; TZIA, K. y GEKAS, V. (2000). «A knowledge base for the apparent mass diffusion coefficient (D EFF) of foods». *International Journal of Food Properties*, **3(1)**, pp. 1–14.
- ERDOGDU, F. (2008). «A review on simultaneous determination of thermal diffusivity and heat transfer coefficient». *Journal of Food Engineering*, **86(3)**, pp. 453–459.
- ESPINACH ROS, A. y SÁNCHEZ, R.P. (2007). «Proyecto Evaluación del Recurso Sábalo en el Paraná. Informe de los resultados de la primera etapa (2005-2006) y medidas

- de manejo recomendadas». *Serie Pesca y Acuicultura: Estudios e Investigaciones Aplicadas (Argentina)*.
- ESPINOZA-PEREZ, J.D.; VARGAS, A.; ROBLES-OLVERA, V.J.; RODRIGUEZ-JIMENES, G.C. y GARCIA-ALVARADO, M.A. (2007). «Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans». *Journal of Food Engineering*, **81(1)**, pp. 72–78.
- FELLOWS, P. (2000). *Food processing technology: principles and practice*. CRC.
- FERRUA, M.J. y SINGH, R.P. (2009). «Modeling the forced-air cooling process of fresh strawberry packages, Part I: Numerical model». *International Journal of Refrigeration*, **32(2)**, pp. 335–348.
- FOLCH-PI, J.; LEES, M. y SLOANE-STANLEY, G.H. (1957). «A simple method for the preparation and isolation of total lipids from animal tissue». *Journal of Biological Chemistry*, **226**, pp. 497–509.
- FREY, R.F. (1967). «Reducing the stickiness of hot candy». US Patent 3,295,992.
- GEANKOPLIS, C.J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. (3<sup>a</sup> edn.), Compañía Editorial Continental, México.
- GEKAS, V. (1992). *Transport phenomena of foods and biological materials*. CRC.
- GEKAS, V. (2001). «Mass transfer modeling». *Journal of Food Engineering*, **49(2-3)**, pp. 97–102.
- GHONIEM, N.M.; BUSSO, E.P.; KIOUSSIS, N. y HUANG, H. (2003). «Multiscale modeling of nanomechanics and micromechanics: an overview». *Philosophical Magazine*, **83(31-34)**, pp. 3475–3528.



- GHOSH, S.; LEE, K. y MOORTHY, S. (1996). «Two scale analysis of heterogeneous elastic-plastic materials with asymptotic homogenization and Voronoi cell finite element model». *Computer methods in applied mechanics and engineering*, **132(1-2)**, pp. 63–116.
- GPROMS, I.U.G. (2001). «Process Systems Enterprise Ltd». *London UK*.
- GURAYA, H.S. y TOLEDO, R.T (1996). «Microstructural characteristics and compression resistance as indices of sensory texture in a crunchy snack product». *Journal of Texture Studies*, **27**, pp. 687–701.
- HELDMAN, D.R. (2001). «Prediction models for thermophysical properties of foods». *In Food Processing Operations Modeling: Design and Analysis. Irudayaraj, J. Eds. New York: Marcel Dekker*, pp. 1–23.
- HERNÁNDEZ, L.E.; MORALES, O.G.; MONTEJANO, J.G. y DIAZ, R. (1995). «Efecto del liofilizado sobre propiedades reológicas de geles de surimi de ronco y lenguado reconstituidos a tres niveles humedad: proteína». *Revista BIOTAM*, **7(1)**, pp. 1–8.
- HILL, M. (2009). «Chemical Product Engineering—The third paradigm». *Computers & Chemical Engineering*, **33(5)**, pp. 947–953. ISSN 0098-1354.
- HO, J.C.; CHOU, S.K.; MUJUMDAR, A.S.; HAWLADER, M.N.A. y CHUA, K.J. (2001). «An optimisation framework for drying of heat-sensitive products». *Applied Thermal Engineering*, **21(17)**, pp. 1779–1798.
- HOLMAN, J.P. (1976). *Heat Transfer*. (4th edn.) McGraw-Hill New York.
- INCROPERA, F.P. y DEWITT, D.P. (1990). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley New York.

- ISHIKAWA, S.; NAKAMURA, K.; FUJII, Y.; YAMANO, G.; SUGIYAMA, T.; SHINOZAKI, K.; TOBITA, K. y YAMAGUCHI, Y. (1979). «Fish jelly product (Kamaboko) and frozen minced meat (frozen Surimi) made of sardine, 3: Influence of the treatment methods for materials just after catch on the Kamaboko forming ability of sardine meat». *Bulletin of Tokai Regional Fisheries Research Laboratory*, **92**, pp. 31–42.
- ISSE, A.; LORENZI, M.P. y MYATT, G.J. (2008). «Confectionery Composition Comprising A Xanthine Derivative And Low Fructose».
- JACKSON, E.B. (1995). *Sugar confectionery manufacture*. (2nd edn.) Blackie Academic & Professional.
- JARVIS, R.B. y PANTELIDES, C.C. (1992). «DASOLV - A differential-algebraic equation solver». *Technical Report, Imperial College, London*.
- JAYA, S. y DAS, H. (2009). «Glass transition and sticky point temperatures and stability/mobility diagram of fruit powders». *Food and Bioprocess Technology*, **2(1)**, pp. 89–95.
- JOHARI, G.P.; HALLBRUKER, A. y MAYER, E. (1987). «The glass–liquid transition of hyperquenched water». *Nature*, **330(10)**, pp. 552–553.
- KARTHIKEYAN, M.; MATHEW, S.; SHAMASUNDAR, B.A. y RAKASH, V.P. (2004). «Fractionation and properties of sarcoplasmic proteins from oil sardine (*Sardinella longiceps*): influence on the thermal gelation behavior of washed meat». *Journal of Food Science*, **69(3)**.
- KASAPIS, S.; SABLANI, S.S.; RAHMAN, M.S.; AL-MARHOوبي, I.M. y AL-AMRI, I.S. (2007). «Porosity and the effect of structural changes on the mechanical glass tran-

- sition temperature». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55(6)**, pp. 2459–2466.
- KAWAI, Y.; OHNO, R.; WAKAMEDA, N.; INOUE, N. y H., SHINANO (1995). «Emulsifying activity of proteins from waste liquid in sardine surimi processing». *Fisheries Science*, **61**, pp. 1041–1042.
- KAWAI, Y. y SHINANO, H. (1991). «Emulsifying ability of soluble fraction in heat-treated sarcoplasmic proteins of carp muscle». *Nippon Suisan Gakkaishi*, **57(12)**.
- KHALED, A.R.A. y VAFAI, K. (2003). «The role of porous media in modeling flow and heat transfer in biological tissues». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46(26)**, pp. 4989–5003.
- KHURI, A.I. y CORNELL, J.A. (1996). *Response surfaces: designs and analyses*. CRC.
- KOC, B.; EREN, İ. y KAYMAK ERTEKIN, F. (2008). «Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method». *Journal of Food Engineering*, **85(3)**, pp. 340–349.
- KOUZNETSOVA, V.; BREKELMANS, W.A.M. y BAAIJENS, F.P.T. (2001). «An approach to micro-macro modeling of heterogeneous materials». *Computational Mechanics*, **27(1)**, pp. 37–48.
- KROKIDA, M.K. y MAROULIS, Z.B. (1997). «Effect of drying method on shrinkage and porosity». *Drying Technology*, **15(10)**, pp. 2441–2458.
- LAEMMLI, U.K. (1970). «Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T<sub>4</sub>». *Nature*, **227**, pp. 680–685.
- LANIER, T. C. (1986). «Functional properties of surimi». *Food Technology*, **40(3)**, pp. 107–114.

- LANIER, T.C.; CARVAJAL, P. y YONGSAWATDIGUL, J. (2000). «Surimi gelation chemistry». *In Surimi and surimi seafood. Park, J.W., Ed.*, pp. 237–265.
- LANIER, T.C.; HAMANN, D.D. y WU, M.C. (1985). «Development of methods for quality and functionality assessment of surimi and minced fish to be used in gel-type food products». *Alaska Fisheries Development Foundation, Inc., North Carolina State Univ., Raleigh*, **102**.
- LANIER, T.C. y LEE, C.M. (1992). *Surimi technology*. Marcel Dekker New York.
- LEE, C.M. (1986). «Surimi manufacturing and fabrication of surimi-based products». *Food Technology*, **40(3)**, pp. 115–124.
- LIN, T.M.; PARK, J.A.E.W. y MORRISSEY, M.T. (1995). «Recovered protein and reconditioned water from surimi processing waste». *Journal of Food Science*, **60(1)**, pp. 4–9.
- LIU, Y.; BHANDARI, B. y ZHOU, W. (2007). «Study of glass transition and enthalpy relaxation of mixtures of amorphous sucrose and amorphous tapioca starch syrup solid by differential scanning calorimetry (DSC)». *Journal of Food Engineering*, **81(3)**, pp. 599–610.
- LUIKOV, AV y HARTNETT, J.P. (1968). *Analytical heat diffusion theory*. Academic Press New York.
- LUO, Y.; SHEN, H.; PAN, D. y BU, G. (2008). «Gel properties of surimi from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) as affected by heat treatment and soy protein isolate». *Food Hydrocolloids*, **22(8)**, pp. 1513–1519.
- MANCA, E.A. y TRINCHERO, J.L. (1984a). «Desmenuzado de pescado: tecnología y posibles usos (Parte I)». *La Industria Cárnica Latinoamericana*, **56**, pp. 41–50.

- MANCA, E.A. y TRINCHERO, J.L. (1984b). «Desmenuzado de pescado: tecnología y posibles usos (Parte III)». *La Industria Cárnica Latinoamericana*, **58**, pp. 26–30.
- MANDALA, I.G. y SOTIRAKOGLU, K. (2005). «Effect of frozen storage and microwave reheating on some physical attributes of fresh bread containing hydrocolloids». *Food Hydrocolloids*, **19(4)**, pp. 709–719.
- MAZZOBRE, M.F.; AGUILERA, J.M. y BUERA, M.P. (2003). «Microscopy and calorimetry as complementary techniques to analyze sugar crystallization from amorphous systems». *Carbohydrate Research*, **338(6)**, pp. 541–548.
- McFETRIDGE, J.; RADES, T. y LIM, M. (2004). «Influence of hydrogenated starch hydrolysates on the glass transition and crystallisation of sugar alcohols». *Food Research International*, **37(5)**, pp. 409–415.
- MEBATSION, H.K.; VERBOVEN, P.; HO, Q.T.; VERLINDEN, B.E. y NICOLAI, B.M. (2008). «Modelling fruit (micro) structures, why and how?» *Trends in Food Science & Technology*, **19(2)**, pp. 59–66.
- MEDINA, J.R. (2000). *Estudio de la etapa de lavado en la obtención de surimi congelado a partir de pescado de río*. Tesis doctoral, MS thesis. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina..
- MEDINA, J.R.; FREYRE, M.R.; PIAGENTINI, M.A. y PÉREZ, G.A. (2008). «Efecto de las condiciones del lavado sobre la composición de nutrientes en surimi obtenido a partir de pescado de río». En: *XVII Congreso Brasileiro de Ingeniería Química (XVII COBEQ)*, .
- MEDINA, J.R. y GARROTE, R.L. (2002). «Determining washing conditions during

- the preparation of frozen surimi from surubi (*Pseudoplatystome coruscans*) using response surface methodology». *Journal of Food Science*, **67(4)**, pp. 1455–1461.
- MEDINA, J.R.; REINHEIMER, M.A.; FREYRE, M.R. y PÉREZ, G.A. (2010). «Cambios en la composición y de los ácidos grasos del surimi elaborado a partir de sábalo (*Prochilodus platensis*) modificando las condiciones de la etapa de lavado». *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **9(2)**, pp. 159–166.
- MEEUSE, F.M. (2007). «Process synthesis for structured food products». *Computer Aided Chemical Engineering*, **23**, pp. 167–179. ISSN 1570-7946.
- MEHRAEEN, S. y CHEN, J.S. (2006). «Wavelet Galerkin method in multi-scale homogenization of heterogeneous media». *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **66**, pp. 381–403.
- MENDES, R. y NUNES, M.L. (1992). «Characterization of sardine (*Sardina pilchardus*) protein changes during surimi preparation». *Quality Assurance in the Fish Industry*, pp. 63–71.
- MIRI, T.; TSOUKALAS, A.; BAKALIS, S.; PISTIKOPOULOS, E.N.; RUSTEM, B. y FRYER, P.J. (2008). «Global optimization of process conditions in batch thermal sterilization of food». *Journal of Food Engineering*, **87(4)**, pp. 485–494.
- MONTEJANO, J.G. y MORALES, O.G. (1992). «Efecto de dos tratamientos térmicos diferentes sobre las propiedades reológicas en geles de surimi de cuatro especies de pescado». *Revista BIOTAM*, **4(1)**, pp. 46–53.
- MONTGOMERY, D. (1991). «Diseño y análisis de experimentos.» *Grupo Editorial Iberoamérica SA, México*.

- NAKAMURA, K.; FUJII, Y. y ISHIKAWA, S. (1978). «Studies on salted and dried sardine, 1: Changes of the chemical components in sardine meat during salting, drying and storage». *Bulletin of Tokai Regional Fisheries Research Laboratory*, **95**, pp. 75–84.
- NI, H.; DATTA, A.K. y TORRANCE, K.E. (1999). «Moisture transport in intensive microwave heating of biomaterials: a multiphase porous media model». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **42(8)**, pp. 1501–1512.
- NISHIOKA, F.; TOKUNAGA, T.; FUJIWARA, T. y YOSHIOKA, S. (1990). «Development of new leaching technology and a system to manufacture high quality frozen surimi». *Science et Technique du Froid (France)*, pp. 123–130.
- NOIREZ, L. y BARONI, P. (2010). «Revealing the solid-like nature of glycerol at ambient temperature». *Journal of Molecular Structure*, pp. 16–21.
- OHKUMA, C.; KAWAI, K.; VIRIYARATTANASAK, C.; MAHAWANICH, T.; TANTRATIAN, S.; TAKAI, R. y SUZUKI, T. (2008). «Glass transition properties of frozen and freeze-dried surimi products: Effects of sugar and moisture on the glass transition temperature». *Food Hydrocolloids*, **22(2)**, pp. 255–262.
- OZISIK, M.N. (1994). *Finite difference methods in heat transfer*. CRC.
- OZYURT, B.; MOGILI, P.; MIERAU, B.; SUNOL, S.G. y SUNOL, A.K. (1996). «A hierarchical approach to simultaneous design of products and processes». *Computers and Chemical Engineering*, **20**, pp. 73–78.
- PACHECO-AGUILAR, R.; RAMIREZ-SUAREZ, J.C. y MAZORRA-MANZANO, M.A. (2001). «Effect of Alkaline and Acidic Wash Treatments on Functional Properties and Color of Monterrey Sardine (*Sardinops sagax caerulea*) Minced Flesh». *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **10(2)**, pp. 85–99.

- PARK, J.W.; YONGSAWATDIGUL, J. y LIN, T.M.J. (2005). «Surimi: manufacturing and evaluation». *En Surimi and surimi seafood. Park, J.W., Ed.*, pp. 33–106.
- PEHKONEN, K.S.; ROOS, Y.H.; MIAO, S.; ROSS, R.P. y STANTON, C. (2008). «State transitions and physicochemical aspects of cryoprotection and stabilization in freeze-drying of *Lactobacillus rhamnosus* GG (LGG)». *Journal of Applied Microbiology*, **104(6)**, pp. 1732–1743.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W. y MALONEY, J.O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill New York.
- PINTHUS, E.J.; WEINBERG, P. y SAGUY, I.S. (1995). «Oil uptake in deep fat frying as affected by porosity». *Journal of Food Science*, **60(4)**, pp. 767–769.
- POLSON, A. (1950). «The Some Aspects of Diffusion in Solution and a Definition of a Colloidal Particle.» *The Journal of Physical Chemistry*, **54(5)**, pp. 649–652.
- POWERS, H.E.C. (1979). «Sugar». *In: Food Microscopy. Vaughan, J.G, Ed.*, p. Chapter 15.
- RAHMAN, M.S.; AL-AMRI, O.S. y AL-BULUSHI, I.M. (2002). «Pores and physicochemical characteristics of dried tuna produced by different methods of drying». *Journal of Food Engineering*, **53(4)**, pp. 301–313.
- RAHMAN, S. (1995). *Food properties handbook*. CRC.
- RAUDONUS, J.; BERNARD, J.; JANSSEN, H.; KOWALCZYK, J. y CARLE, R. (2000). «Effect of oligomeric or polymeric additives on glass transition, viscosity and crystallization of amorphous isomalt». *Food Research International*, **33(1)**, pp. 41–51.



- RAWDKUEN, S.; SAI-UT, S.; KHAMSORN, S.; CHAIJAN, M. y BENJAKUL, S. (2009). «Biochemical and gelling properties of tilapia surimi and protein recovered using an acid-alkaline process». *Food Chemistry*, **112**(1), pp. 112–119.
- REINHEIMER, M.A.; MUSSATI, S. y SCENNA, N.J. (2010a). «Influence of Product Composition and Operating Conditions on the Unsteady Behavior of Hard Candy Cooling Process». *Journal of Food Engineering*, **101**(4), pp. 409–416.
- REINHEIMER, M.A.; MUSSATI, S.; SCENNA, N.J. y PÉREZ, G.A. (2010b). «Influence of the microstructure and composition on the thermal-physical properties of hard candy and cooling process». *Journal of Molecular Structure*, **980**, pp. 250–256.
- REINHEIMER, M.A. y PÉREZ, G.A. (2008). «Modelling the operations conditions taking into account heat transfer coefficient and experimental values of the physical properties». En: *XVII Congreso Brasileiro de Engenharia Química (XVII COBEQ)*, .
- RICHARDSON, P. (2001). *Thermal technologies in food processing*. Taylor & Francis US.
- ROOS, Y. (1995). *Phase transitions in foods*. Food Science and Technology International Series (USA), Academic Press, San Diego.
- ROOS, Y.H. (2010). «Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing». *Annual Review of Food Science and Technology*.
- ROSS, Y. y KAREL, M. (1991). «Water and molecular weight effects on glass transition in amorphous carbohydrate solution». *Journal of Food Science*, **56**, pp. 1676–1681.
- SACHA, G.A. y NAIL, S.L. (2009). «Thermal analysis of frozen solutions: Multiple glass transitions in amorphous systems». *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **98**(9), pp. 3397–3405.

- SAHIN, S. y SUMNU, S.G. (2006). *Physical properties of foods*. Springer, New York.
- SAKIYAMA, T.; AKUTSU, M.; MIYAWAKI, O. y YANO, T. (1999). «Effective thermal diffusivity of food gels impregnated with air bubbles». *Journal of Food Engineering*, **39(3)**, pp. 323–328.
- SARAVACOS, G.D. y MAROULIS, Z.B. (2001). *Transport properties of foods*. CRC Press.
- SCHIESSER, W.E. y SCHIESSER, W.E. (1991). *The numerical method of lines: integration of partial differential equations*. Academic Press San Diego.
- SEIFFERT, M.E.B. y LOCH, C. (2005). «Systemic thinking in environmental management: support for sustainable development». *Journal of Cleaner Production*, **13(12)**, pp. 1197–1202.
- SENDÍN, J.O.H.; ALONSO, A.A. y BANGA, J.R. (2010). «Efficient and robust multi-objective optimization of food processing: A novel approach with application to thermal sterilization». *Journal of Food Engineering*, **98**, pp. 317–324.
- SHAMBLIN, S.L. y ZOGRAFI, G. (1998). «Enthalpy relaxation in binary amorphous mixtures containing sucrose». *Pharmaceutical Research*, **15(12)**, pp. 1828–1834.
- SHARIATY-NIASSAR, M.; HOZAWA, M. y TSUKADA, T. (2000). «Development of probe for thermal conductivity measurement of food materials under heated and pressurized conditions». *Journal of Food Engineering*, **43(3)**, pp. 133–139.
- SIERRA, M.G.; JARUFE, J.L.; ELLENBERG, I.; GODOY, F. y ZAPATA, E. (1991). «Optimización del proceso de obtención del surimi a partir de recortes de filetes de

- merluza (*Merluccius australis*) congelados. Improvement of the manufacturing process of surimi obtained from discardings of frozen fillets of hake (*Merluccius australis*)». *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, **31(4)**, pp. 505–511.
- SINGH, R.P. (1982). «Thermal diffusivity in food processing». *Food Technology*, **36(2)**, pp. 87–91.
- SINGH, R.P.; HELDMAN, D.R. y LUND, D.B. (1992). *Handbook of food engineering*. Marcel Dekker Inc.: New York.
- SLADE, L. y LEVINE, H. (1995). «Water and the glass transition—Dependence of the glass transition on composition and chemical structure: Special implications for flour functionality in cookie baking». *Journal of Food Engineering*, **24(4)**, pp. 431–509.
- SONU, S.C. (1986). «Surimi». *NOAA Technical Memorandum NMFS*, **13**.
- SPERLING, L.H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley, New York, 3rd ed.
- STATGRAPHIC, P. (1994). «Statistical Graphics System Plus versión 5.1». *Statistical Graphic Corp*.
- SUZUKI, T. (1981). *Fish and krill protein: processing technology*. Elsevier Applied Science.
- SWEAT, V.E. (1995). «Thermal Properties of Foods». *In Engineering Properties of Foods. First Ed., Rao, M.A.; Rizvi, S.S.H and Datta, A.K. Eds. New York: Marcel Dekker*, p. Chapter 3.
- TANNER, D.J.; CLELAND, A.C.; OPARA, L.U y ROBERTSON, T.R. (2002). «A generalised mathematical modelling methodology for design of horticultural food packages

- exposed to refrigerated conditions: Part 2, heat transfer modelling and testing». *International Journal of Refrigeration*, **25(1)**, pp. 43–53.
- TEJADA, M. (1991). «Tendencias actuales en la utilización de surimi». *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, **31(3)**, p. 310.
- TEJADA, M. (1994). «Gelation of myofibrillar fish proteins». *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos (España)*, **34(3)**, pp. 257–273.
- TRYSTRAM, G. y BIMBENET, J.J. (2002). «Trends in Food Engineering». *In: Engineering and Food for the 21st Century. Weltri-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.V. and Aguilera, J.M., Eds. New York: CRC Press*, pp. 504–520.
- TSILINGIRIS, P.T. (2008). «Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 C». *Energy Conversion and Management*, **49(5)**, pp. 1098–1110.
- TZIA, C. y LIADAKIS, G. (2003). *Extraction optimization in food engineering*. CRC.
- VAN BRAKEL, J. (1975). «Pore space models for transport phenomena in porous media review and evaluation with special emphasis on capillary liquid transport». *Powder Technology*, **11(3)**, pp. 205–236.
- VAN LOEY, A.; HENDRICKX, M.; SMOUT, C.; HAENTJENS, T. y TOBBACK, P. (1996). «Recent advances in process assessment and optimisation». *Meat Science*, **43**, pp. 81–98.
- VINK, W.V.W.; LOMBARDO, A.T. y otros (1988). «Fruit juice based hard candy». US Patent 4,753,816.

- WATANABE, H.; YAHATA, Y.; FUKUOKA, M.; SAKIYAMA, T. y MIHORI, T. (2007). «The thermodynamic basis for the Relative Water Demand Model that describes non-Fickian water diffusion in starchy foods». *Journal of Food Engineering*, **83(2)**, pp. 130–135.
- WELTI-CHANES, J.; VERGARA-BALDERAS, F. y BERMÚDEZ-AGUIRRE, D. (2005). «Transport phenomena in food engineering: Basic concepts and advances». *Journal of Food Engineering*, **67(1-2)**, pp. 113–128.
- WOOD, B.D. y WHITAKER, S. (1998). «Diffusion and reaction in biofilms». *Chemical Engineering Science*, **53(3)**, pp. 397–425.
- ZOU, Q.; OPARA, L.U. y MCKIBBIN, R. (2006). «A CFD modeling system for air-flow and heat transfer in ventilated packaging for fresh foods: I. Initial analysis and development of mathematical models». *Journal of Food Engineering*, **77(4)**, pp. 1037–1047.
- Z.S.K. (1984). «Frozen surimi-25th anniversary (Reito surimi 25-Nen)». *Japan Surimi Association (Zenkoku Surimi Kyokai)*, p. 508.