



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

ESTUDIOS DE CONCENTRACIÓN DE LACTOSUERO MEDIANTE CRIOCONCENTRACIÓN PROGRESIVA AGITADA

Trabajo Final del Máster
Tecnologías Facilitadoras para la Industria
Alimentaria y de Bioprocesos

Autor: Gisela J. Quinteros

Tutor: Eduard Hernández Yáñez

Julio 2020

Resumen

La criocentración es una técnica de concentración de fluidos que elimina agua a partir de la formación de hielo. En el presente trabajo se aplicó la técnica de criocentración progresiva agitada para concentrar lactosuero.

Como parte de la caracterización de la materia prima empleada, se determinó el punto de congelación y la entalpía de congelación del suero a distintas concentraciones.

En lo que respecta al proceso de criocentración progresiva, se evaluó la influencia de los factores temperatura, agitación y tiempo del experimento a través de la herramienta estadística de Diseño de Experimentos empleando el software Minitab. Se estudió el efecto de los tres factores sobre las variables respuesta: Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y %), Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K}), Velocidad Media de Crecimiento del Hielo (v_{hielo}) y Consumo Eléctrico Específico (CEE).

A través de un Análisis Factorial 2^3 se realizó una evaluación inicial de las condiciones del proceso. Los niveles establecidos para los tres factores fueron: temperatura: $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; agitación: 500 rpm, 1500 rpm y tiempo: 20 min, 60 min. Posteriormente se buscó la optimización del sistema aplicando la Metodología de Superficie de Respuesta a través de un Diseño Central Compuesto, añadiendo al Análisis Factorial previo puntos centrales y axiales, combinando con los niveles intermedios: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura), 1000 rpm (agitación) y 40 min (tiempo). En total, el Diseño Central Compuesto constó en 17 experimentos realizados por triplicado: 8 experimentos del Diseño Factorial, 6 puntos axiales y 3 puntos centrales.

Los tres factores analizados tuvieron un efecto significativo sobre las variables respuesta. La agitación fue el factor que mostró un efecto menor en comparación con la temperatura y el tiempo, sin embargo fue uno de los que más influencia tuvo sobre \bar{K} . Es importante remarcar que para esta variable respuesta ninguna interacción entre factores tuvo efecto significativo, mientras que para las demás variables la interacción temperatura-tiempo fue una de las más importantes. Las interacciones cuadráticas sólo resultaron significativas en los modelos de v_{hielo} y CEE.

A través del Análisis de Superficie de Respuesta se estableció que las condiciones que maximizan el IC son $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm y 60 min, obteniéndose el doble de la concentración de partida. En estas mismas condiciones se obtuvieron los valores más bajos de \bar{K} . En el caso de Y % se obtiene un alto valor a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min y 1500 rpm, y la máxima v_{hielo} se da a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min y 500 rpm. Para CEE, el consumo mínimo fue optimizado a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm y 20 min. En este sentido, la metodología RSM permitió la optimización individual de las variables respuestas, pero no arrojó resultados concluyentes en cuanto a la optimización global del proceso.

Por otra parte, en relación al consumo energético del proceso, además del estudio estadístico del consumo eléctrico (CEE), se estimó la Eficiencia Térmica, obteniéndose el valor más elevado (cercano al 40%) a bajas temperaturas.

Palabras clave: criocentración progresiva agitada, lactosuero, optimización, punto de congelación

Resum

La crioconcentració és una tècnica de concentració de fluids que elimina aigua a partir de la formació de gel. En el present treball es va aplicar la tècnica de crioconcentració progressiva agitada per a concentrar sèrum de llet.

Com a part de la caracterització de la matèria primera emprada, es va determinar el punt de congelació y la entalpia de congelació del sèrum a diferents concentracions.

Pel que fa al procés de crioconcentració progressiva, es va avaluar la influència dels factors temperatura, agitació i temps de l'experiment a través de l'eina estadística de Disseny d'Experiments emprant el programari Minitab. Es va estudiar l'efecte dels tres factors sobre les variables resposta: Índex de Concentració (IC), Percentatge de Recuperació de Sòlids (Y %), Coeficient Mitjà de Distribució (\bar{K}), Velocitat Mitjana de Creixement del Gel (v_{gel}) i Consum Elèctric Específic (CEE).

A través d'una Anàlisi Factorial 2^3 es va realitzar una avaluació inicial de les condicions del procés. Els nivells establerts per als tres factors van ser: temperatura: $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; agitació: 500 rpm, 1500 rpm i temps: 20 min, 60 min. Posteriorment es va buscar l'optimització del sistema aplicant la Metodologia de Superfície de Resposta a través d'un Disseny Central Compost, afegint a l'Anàlisi Factorial prèvia punts centrals i axials, combinant amb els nivells intermitjos: $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura), 1000 rpm (agitació) i 40 min (temps). En total, el Disseny Central Compost va constar en 17 experiments realitzats per triplicat: 8 experiments del Disseny Factorial, 6 punts axials i 3 punts centrals.

Els tres factors analitzats van tenir un efecte significatiu sobre les variables resposta. L'agitació va ser el factor que va mostrar un efecte significatiu menor en comparació amb la temperatura i el temps, no obstant això va ser un dels quals va tenir efecte més significatiu sobre \bar{K} . És important remarcar que per a aquesta variable resposta cap interacció entre factors va tenir efecte significatiu, mentre que per a les altres variables la interacció temperatura-temps va ser una de les més importants. Les interaccions quadràtiques només van resultar significatives en els models de v_{hielo} i CEE.

A través de l'Anàlisi de Superfície de Resposta es va establir que les condicions que maximitzen el IC són $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm i 60 min, obtenint-se el doble de la concentració de partida. En aquestes mateixes condicions es van obtenir els valors més baixos de \bar{K} . En el cas d' Y % s'obté un alt valor a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min i 1500 rpm, i la màxima v_{gel} es dona a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 min i 500 rpm. Per a CEE, el consum mínim va ser optimitzat a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm i 20 min. En aquest sentit, la metodologia RSM va permetre l'optimització individual de les variables respostes, però no va llançar resultats concloents quant a l'optimització global del procés.

D'altra banda, en relació al consum energètic del procés, a més de l'estudi estadístic del consum elèctric (CEE), es va estimar l'Eficiència Tèrmica, obtenint-se el valor més elevat (pròxim al 40 %) a baixes temperatures.

Paraules clau: crioconcentració progressiva agitada, sèrum de llet, optimització, punt de congelació

Abstract

Cryoconcentration is a technique for concentrating fluids that removes water through ice formation. In the present work, the agitated progressive cryoconcentration technique was applied to concentrate whey.

As part of the characterization of the raw material, the whey freezing point and the freezing enthalpy were determined at different concentrations.

Regarding the process of progressive cryoconcentration, the influence of the factors temperature, agitation and time of the experiment was evaluated through the statistical tool of Design of Experiments using the Minitab software. The effect of the three factors on the response variables was studied: Concentration Index (CI), Recovery Percentage of Solids (Y %), Average Distribution Coefficient (\bar{K}), Average Speed of Growth of Ice (v_{ice}) and Specific Electricity Consumption (SEC).

Since a 2^3 Factorial Design, an initial screening of the process conditions was carried out. The established levels for the three factors were: temperature: -15 °C, -5 °C; agitation speed: 500 rpm, 1500 rpm and time: 20 min, 60 min. Subsequently, the optimization of the system was performed by applying the Response Surface Methodology through a Central Composite Design, adding central and axial points to the prior Factorial Analysis, combining with the intermediate levels: -10 °C (temperature), 1000 rpm (agitation) and 40 min (time). In total, the Central Composite Design included 17 experiments performed in triplicate: 8 Factorial Design experiments, 6 axial points and 3 central points.

The three factors analyzed had a significant effect over the response variables. Agitation speed was the factor that showed the least significant effect compared to temperature and time, however it was one of the factors that had the most significant effect on \bar{K} . It is important to note that for this response variable, no interaction between factors had a significant effect, while for the other variables, the temperature-time interaction was one of the most important. The quadratic interactions only had a significant effect over v_{ice} and SEC.

Through the Response Surface Analysis it was established that the conditions that maximize the IC are -15 °C, 1500 rpm and 60 min, obtaining the double of the starting concentration. Under these same conditions, the lowest \bar{K} values were obtained. In the case of Y %, a high value is obtained at -5 °C, 20 min and 1500 rpm, and the maximum ice is at -15 °C, 20 min and 500 rpm. For SEC, the minimum consumption was optimized at -13 °C, 1500 rpm and 20 min. In this sense, the RSM methodology allowed the individual optimization of the response variables, but did not produce conclusive results regarding the overall process optimization.

On the other hand, related to the energy consumption of the process, in addition to the statistical analysis of electrical consumption (SEC), the Thermal Efficiency was estimated, obtaining the highest value (close to 40%) at low temperatures.

Keywords: agitated progressive cryoconcentration, whey, optimization, freezing point

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	6
SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS	8
AGRADECIMIENTOS	9
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Métodos de concentración de fluidos alimentarios: crioconcentración	10
1.1.1. Crioconcentración: etapas del proceso	11
1.1.2. Tipos de crioconcentración	12
1.1.2.1. Concentración en suspensión	12
1.1.2.2. Concentración en bloque	12
1.1.2.3. Concentración progresiva	12
1.2. Lactosuero: propiedades y composición	16
1.2.1. Metodologías más empleadas para la concentración de suero	16
1.3. Justificación del estudio	18
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos generales	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS	20
3.1. Materiales y equipos utilizados	20
3.1.1 Lactosuero	21
3.2. Procedimientos	21
3.2.1. Obtención de las curvas de congelamiento	21
3.2.2. Proceso de liofilización	21
3.2.3. Determinación del punto de congelación	21
3.2.4. Procedimiento para los ensayos de crioconcentración progresiva	22
3.2.5. Diseño experimental y Análisis Estadístico	23
3.2.6. Determinación de la entalpía (ΔH) de congelamiento por DSC	25
3.3. Definición de los parámetros estudiados: Variables Respuesta	25
3.3.1. Índice de concentración	25
3.3.2. Porcentaje de recuperación de sólidos (Y %)	25
3.3.3. Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K})	26
3.3.4. Velocidad Media de Crecimiento de Hielo (v_{hielo})	26
3.3.5. Consumo Eléctrico Específico (CEE)	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. Determinación del punto de congelación	27
4.2. Estudio de las condiciones de crioconcentración	29
4.2.1. Análisis de los parámetros IC, Y %, \bar{K} y v_{hielo}	31

4.2.1.1. Índice de Concentración	31
4.2.1.2. Porcentaje de Recuperación de Sólidos	31
4.2.1.3. Coeficiente Medio de Distribución	31
4.2.1.4. Velocidad Media de Crecimiento de Hielo.....	40
4.2.2. Análisis del Consumo Energético.....	44
4.2.2.1. Consumo Eléctrico Específico (CEE).....	44
4.2.2.2. Estimación de la Eficiencia Térmica del proceso	47
CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	58

Índice de figuras

Figura 1.1. Curva de congelamiento esquemática de una solución _____	12
Figura 1.2. Esquema de crioconcentración en suspensión _____	13
Figura 1.3. Representación esquemática de crioconcentración en bloque _____	14
Figura 1.4. Esquema de crioconcentración progresiva _____	14
Figura 3.1. Diseño experimental para la determinación de la curva de congelamiento __	22
Figura 3.2. Equipo de crioconcentración progresiva _____	22
Figura 4.1. Curvas de congelación del lactosuero estudiado _____	27
Figura 4.2. Punto de congelación del lactosuero en función de la concentración _____	28
Figura 4.3. Masa de hielo obtenida en los experimentos de crioconcentración _____	31
Figura 4.4. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de IC _____	31
Figura 4.5. Gráfica de interacciones para el Análisis Factorial de IC _____	32
Figura 4.6. Gráficas de contorno para IC _____	34
Figura 4.7. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de Y % _____	35
Figura 4.8. Gráfica de interacción para el Análisis Factorial de Y % _____	35
Figura 4.9. Gráfica de interacción para el Análisis de Superficie de Respuesta de Y % _	37
Figura 4.10. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de Y % _	37
Figura 4.11. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de \bar{K} _____	38
Figura 4.12. Esquema de crecimiento de hielo sobre una superficie refrigerada _____	39
Figura 4.13. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de v_{hielo} _____	41
Figura 4.14. Gráfica de interacción para el Análisis Factorial de v_{hielo} _____	42
Figura 4.15. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de v_{hielo} _	43

Figura 4.16. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de CEE _____ 45

Figura 4.17. Gráfica de interacciones para el Análisis Factorial de CEE _____ 46

Figura 4.18. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de CEE 47

Figura 4.19. ΔH de congelamiento de suero _____ 48

Figura 4.20. Potencia térmica del baño de refrigeración _____ 48

Símbolos y acrónimos

ω : agitación

ΔH : Entalpía

ΔT : gradiente térmico

CEE: Consumo Eléctrico Específico

CCD: Central Composite Design (Diseño Central Compuesto)

DOE: Design of Experiments (Diseño de Experimentos)

ET: Energía Térmica

EfT: Eficiencia Térmica

IC: Índice de Concentración

\bar{K} : Coeficiente Medio de Distribución

kW: kilowatts

kWh: kilowatts por hora

L_f = Lectura final

L_i = Lectura inicial

m_h = masa de hielo

min: minutos

P: potencia térmica

Q: Calor

rpm: revoluciones por minuto

RSM: Response Surface Methodology (Superficie de Respuesta)

S: Superficie de intercambio

T: temperatura

t: tiempo

U: Coeficiente global de transmisión de calor

v_{hielo} : Velocidad Media de Crecimiento del Hielo

Y %: Porcentaje de Recuperación de Sólidos

Agradecimientos

Toda mi estadía en España ha sido posible gracias a la colaboración, el compromiso y la ayuda de muchas personas.

El Máster KETFood lo he realizado con una Beca del Ministerio de Educación del Gobierno de la República Argentina a través del programa BEC.Ar, por lo que mis agradecimientos iniciales van a destinados a dicho organismo y a SEPIE, por atender todas mis consultas y solucionar los problemas burocráticos que se han ido presentando.

Quiero agradecer especialmente al Profesor Eduard Hernández Yáñez, con quien he realizado este Trabajo Final de Máster y de quien he aprendido mucho acerca de los procesos de criocentración. Las discusiones que hemos mantenido como así también su apoyo en todo momento resultaron muy importantes para mí, y hablan de su entrega a la docencia, su carisma y la capacidad que tiene para motivar a sus alumnos. Gracias a la Profesora Mónica Blanco Abellán por guiarme en todo el tratamiento estadístico de los datos y haberme dado la posibilidad de asistir a sus clases. Su aporte fue de suma importancia para el presente trabajo.

Agradezco a todos los profesores que he tenido el placer de conocer a través de las clases impartidas en el Máster, en particular a la Profesora Mercè Raventòs, quien desde el momento de preinscripción estuvo presente, brindándome su ayuda para llevar adelante el cursado, facilitando mi estancia en España y me ha orientado y aconsejado como una buena mentora.

Agradezco a mis compañeros del Máster con los que he compartido gratos momentos al reencontrarme como estudiante universitaria. He conocido personas con un gran corazón y a alegría.

Gracias a mis amigos de BEC.Ar, con los que emprendimos esta aventura de realizar un máster fuera de nuestro país: Vicky, Pauli, Dani, Agus P., Anabella, Agus C., Juampi. Han sido mi familia becar. Gracias a los todos los amigos que brindaron soporte para que esta experiencia pueda transcurrir plácidamente: Ceci, Rosa, Christian, Martín, Dani, Lu, Moni, Alba, Martina, Anita, Ma. Gracia, Teresita, Alejandra, Vivi, Pupi, Clo, Magui.

Gracias a mis padres y mi hermano por impulsarme y apoyarme para que pueda realizar esta experiencia, acompañándome a la distancia. Gracias a toda la familia por su cariño. Este manuscrito se escribió en un momento histórico muy particular, de confinamiento debido la crisis sanitaria del COVID, por lo que van mis agradecimientos especiales también a mis compañeros con los que compartí el día a día y que hicieron más amena esta situación: Alba, Pablo y Ciro.

1. Introducción

1.1. Métodos de concentración de fluidos alimentarios: crioconcentración

Los procesos de concentración son operaciones fundamentales en las industrias alimentarias, así como también en procesos de desalinización de agua de mar y en el tratamiento de residuos líquidos. La necesidad de concentrar este tipo de fluidos radica en la reducción de los costos de transporte, manipulación y almacenamiento considerando que los mismos se asignan por masa y volumen de producto (Amran et. al., 2016, Muñoz et. al., 2018b). Asimismo, la concentración de soluciones es útil como paso previo a otras operaciones como mezclado y secado, permitiendo también prolongar la vida útil de un producto (Amran et. al., 2016).

Los alimentos son sistemas complejos donde sus componentes (carbohidratos, lípidos, proteínas y agua) pueden existir en diferentes estados o fases. El agua es el componente principal en la mayoría de los alimentos, por lo que se busca disminuir su proporción a través del empleo de técnicas de concentración. Al tener el agua sus propias transiciones de fase (la congelación y la evaporación), estos cambios de estado son aprovechados por algunas técnicas de concentración, mientras que otras hacen una separación selectiva por tamaño de partículas de los componentes de la solución empleando presión (Charoenrein et. al., 2017).

Se pueden considerar tres técnicas principales de concentración de fluidos alimentarios: concentración por evaporación, concentración por membranas y crioconcentración (Amran et. al., 2016 y Sánchez et. al., 2011c)

- **Concentración por evaporación:** Se basa en la energía térmica para separar componentes de la solución entre los estados gas-líquido. La fase volátil, que en el caso de los alimentos líquidos es principalmente agua, es removida por la diferencia entre las presiones de vapor de los componentes del fluido. Si bien es la técnica más difundida en entornos industriales pues se alcanzan las concentraciones más elevadas, es la que requiere mayor energía para la concentración (Amran et. al., 2016 y Belén et. al., 2018). Otra desventaja radica en que al llevarse a cabo a altas temperaturas puede dañar los componentes termolábiles de los alimentos, como ser proteínas, y alterar el color, el sabor y el contenido original de las soluciones. En algunos casos, si estos componentes son volátiles pueden llegar a co-evaporar con el agua disminuyendo la calidad del producto (Vuist et. al., 2020).
- **Concentración por membranas:** Si bien el término agrupa varias metodologías, una de las más utilizadas es la ósmosis inversa. En este caso el agua es transferida entre dos medios a través de una membrana donde la corriente fluye en sentido opuesto al de ósmosis convencional. La separación se basa en la diferencia de tamaño o de presión osmótica de los componentes en la solución. Comparado con la evaporación tiene un coste energético menor pues no hay cambio de fase, no obstante la obstrucción y el daño de las membranas limitan

la eficiencia de la técnica, por lo que tiene altos costos de mantenimiento (Amran et. al., 2016).

- **Criocentración:** Se centra en la separación de fases sólido-líquido, y permite la concentración a través de la remoción de agua en forma de hielo por medio del enfriamiento del fluido por debajo de la temperatura de congelamiento (Auleda et. al., 2011). Al estar los alimentos expuestos a bajas temperaturas, es considerada una técnica de concentración más suave pues permite conservar las características nutricionales y organolépticas de los mismos (Moussaoui et. al., 2018). En comparación con la evaporación, la energía requerida durante el proceso de congelación es hasta siete veces menor que la requerida en la evaporación, teniendo en cuenta que el calor latente de fusión es menor que el de vaporización (Muñoz et. al, 2018a). A pesar de estas ventajas, es una técnica que da lugar a una concentración media entre la concentración por evaporación y por membranas, por lo que suele resultar útil en etapas de preconcentración (Belén et. al., 2018).

1.1.1. Criocentración: etapas del proceso

Como se mencionó en la sección anterior, el mecanismo básico de la criocentración consiste en congelar una solución y separar el agua de la misma en forma de hielo lo más puro posible. El proceso de congelamiento involucra la remoción del calor sensible, asociado a la reducción de la temperatura, y del calor latente vinculado al cambio de fase de líquido a sólido (Charoenrein et. al., 2017).

El mecanismo de formación del hielo consta de dos procesos: nucleación y crecimiento de los cristales. Durante la nucleación ocurre la formación de los cristales a partir de un núcleo o "semilla" de un radio determinado. Posteriormente la adición de moléculas de agua a la interfaz sólido-líquido, o el crecimiento de los cristales tendrá lugar una vez que ese núcleo se encuentre formado. El crecimiento puede no ser instantáneo porque el cambio de fase se ajusta a la liberación de calor y la capacidad del agua para difundir hacia la superficie. El calor latente asociado con el cambio de fase es mucho mayor que el calor sensible y es necesario eliminarlo para que se pueda formar el hielo (Charoenrein et. al., 2017). En la Figura 1.1 se muestra una curva de congelamiento esquemática.

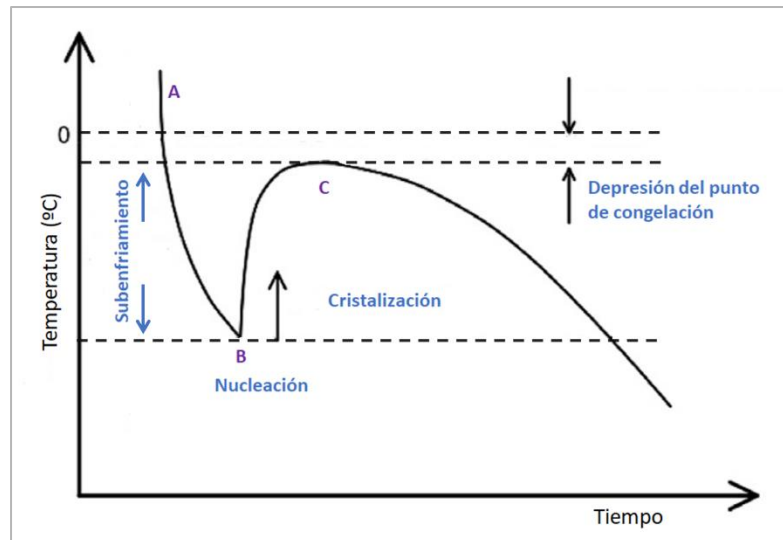


Figura 1.1. Curva de congelamiento esquemática de una solución (Adaptado de Auleda et. al., 2011)

La eliminación del calor sensible da lugar a la disminución de la temperatura desde el punto A hasta el punto B (Figura 1.1), por debajo de 0 °C, donde ocurre la nucleación. Una vez que se alcanza la masa y el radio apropiado del núcleo del cristal (nucleación), se produce la liberación del calor latente con un incremento abrupto de la temperatura, dando lugar al comienzo de la cristalización del agua, desde B a C (Charoenrein et. al., 2017). El máximo de temperatura alcanzado en el punto C corresponde al punto de congelación del fluido, que es 0 °C para agua pura y menos de 0 °C para soluciones y sistemas alimentarios (Auleda et. al., 2011). La diferencia entre el punto de congelación del fluido (C) y la temperatura más baja alcanzada (B) se denomina subenfriamiento. Después del punto de congelación (C) la temperatura sigue disminuyendo, pero evitando llegar a la temperatura eutéctica, donde todos los componentes se solidifican (Auleda et. al., 2011; Sánchez et. al., 2010).

Es importante remarcar que para poder formarse la red cristalina del hielo los solutos son expelidos hacia la interfaz sólido-líquido, ya que el hielo tiende a formar cristales puros (Nakagawa et. al., 2010). En este sentido, la temperatura y la transferencia de masa controlarán la formación de los cristales regulando la velocidad de dicho crecimiento (Charoenrein et. al., 2017).

Si bien durante la cristalización los sólidos disueltos suelen quedar expulsados de la red cristalina, cuando la superficie de congelamiento está a bajas temperaturas, los cristales tienden a crecer en forma dendrítica, y entre medio de estas estructuras pueden quedar ocluidos los solutos que se encuentran cercanos a la interfaz hielo-solución, lo que disminuye la eficiencia de la separación (Vuist et. al., 2020).

1.1.2. Tipos de crioconcentración

La crioconcentración se puede llevar a cabo mediante tres técnicas: crioconcentración en suspensión, crioconcentración en bloque y crioconcentración progresiva, las cuales se describen brevemente a continuación (Sánchez et. al., 2011c; Vuist et. al., 2020).

1.1.2.1. Criocentración en suspensión

Durante la criocentración en suspensión el crecimiento del hielo y el subenfriamiento se mantienen continuamente a través de la alimentación de la suspensión con nuevos cristales semilla (Figura 1.2, Sánchez 2011b). Los cristales de hielo que se van formando son lavados y fundidos empleando un filtro de lavado continuo (Vuist et. al., 2020).

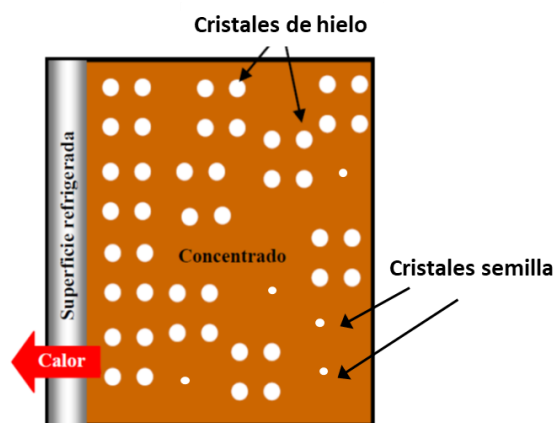


Figura 1.2. Esquema de criocentración en suspensión (Adaptado de Sánchez, 2011b)

Esta es la única técnica de criocentración que se aplica a nivel comercial a través de las empresas Gea Messo PT y Sulzer, y se utiliza principalmente para la industria de zumos de frutas y de cervezas. Es una tecnología madura y eficiente que permite obtener un alto nivel de concentración y hielo puro, gracias a la elevada área superficial de los cristales (Moussaoui et. al., 2018 y Vuist et. al., 2020). Dentro de las desventajas de la metodología cabe mencionar la gran inversión inicial que se necesita y el alto consumo de energía. A su vez, tiene asociada una alta complejidad técnica, pues se requiere de un filtro de lavado continuo y de una operación precisa para derretir el hielo y removerlo de la solución (Vuist et. al., 2020). Estas limitaciones acotan el alcance de la técnica a productos de alto valor agregado, por lo que se está desarrollando una nueva generación de equipamientos (IceconTM de Gea Messo PT, y MultiblokTM de Sulzer) (Moussaoui et. al., 2018).

1.1.2.2. Criocentración en bloque

También conocida como criocentración por congelación-descongelación, en esta metodología el fluido se congela completamente. El congelamiento es unidireccional y la temperatura del centro del bloque se encuentra por debajo del punto de congelamiento. Posteriormente el bloque de hielo es derretido de manera fraccionada para poder separar la fracción concentrada de la fracción de hielo por medio de la gravedad (Figura 1.3) (Moussaoui et. al., 2018).

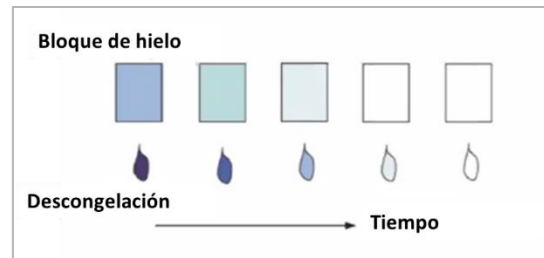


Figura 1.3. Representación esquemática de crioconcentración en bloque. Color azul indica mayor concentración de solutos en el hielo recogido y el blanco menor concentración (Adaptado de Miyawaki, 2018).

La principal ventaja es la sencillez del equipamiento empleado ya que la ausencia de piezas móviles, como agitadores o bombas la convierten en una tecnología prometedora en relación con sus costos de producción, sin embargo es necesario un control preciso de la velocidad de congelamiento para lograr una buena separación (Moussaoui et. al., 2018 y Vuist et. al., 2020). Esta técnica aún se encuentra en etapa de laboratorio y existen numerosos estudios que se centran en mejorar el rendimiento en la recuperación de solutos mediante la aplicación de fuerza centrífuga, vacío y microondas, entre otros (Moussaoui et. al., 2018).

1.1.2.3. Crioconcentración progresiva

En la crioconcentración progresiva el agua que forma parte del fluido tratado se congela sobre una superficie refrigerada. Las moléculas de agua deben migrar a través de la solución hacia la interfaz hielo-líquido (Figura 1.4) para encontrar un lugar energéticamente favorable y formar parte de la red cristalina del hielo (Vuist et. al., 2020).

El calor latente de la formación de hielo debe transferirse desde la superficie del cristal en crecimiento al refrigerante (Figura 1.4). Al mismo tiempo, los solutos presentes en el fluido son transportados fuera de la interfaz para lograr una capa de hielo puro (Charoenrein et. al., 2017; Vuist et. al., 2020).

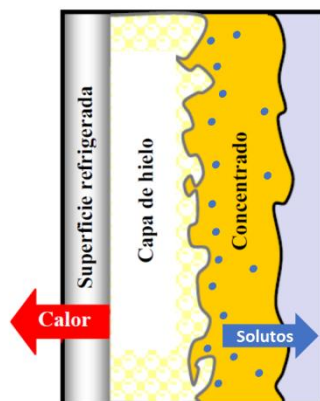


Figura 1.4. Esquema de crioconcentración progresiva (Adaptado de Sánchez, 2011b)

A diferencia de la crioconcentración en suspensión, donde se forman varios cristales de hielo, en la crioconcentración progresiva se desarrolla una capa de hielo en la superficie

de intercambio de calor. La generación de la capa o placa de hielo facilita la separación entre el hielo y la solución concentrada, lo que elimina la necesidad de filtros de lavado y reduce la complejidad del sistema, pudiéndose realizar todo en un mismo equipo (Muñoz et. al., 2018a y Moussaoui et. al., 2018). Si bien se observa una sola capa o lámina de hielo, en realidad la interfaz sólido-líquido está compuesta por un arreglo multicristalino de estructuras dendríticas que pueden inducir a la oclusión de solutos disminuyendo el rendimiento (Gu et. al., 2005).

Después del crecimiento de la capa de hielo, la solución concentrada es removida del sistema y el hielo es derretido para posteriormente ser evacuado del reactor, que queda listo para que se reinicie el proceso de criocentración (Vuist et. al., 2020). Para poder lograr concentraciones finales elevadas, la solución concentrada puede volver a someterse al proceso en sucesivas etapas, logrando, por ejemplo, para el caso del lactosuero, una concentración final de 25 °Brix en 3 etapas, lo que corresponde a una disminución del 83 % del volumen inicial, trabajando en un sistema a escala de planta piloto con 55 kg de materia prima (Belén et. al., 2018). Como puede apreciarse, la mayoría de los ejemplos de criocentración progresiva se desarrollan en sistemas discontinuos y es una de las desventajas que se le atribuyen a la metodología, no obstante existen algunos ejemplos donde se informa del diseño de procesos continuos (Moreno et. al., 2014a y Pazmiño et. al., 2016).

Si bien la criocentración progresiva no se encuentra difundida en el ámbito comercial (sólo hay una empresa japonesa, Meiwa Co. Ltd., que comercializa equipos de pequeña capacidad), existen numerosos diseños a escala de laboratorio descritos en la literatura (algunos ejemplos: Liu et. al., 1999; Kawasaki et. al., 2006; Osorio et. al., 2018) como así también equipos a escala piloto, que han sido aplicados para la concentración de varios fluidos alimentarios (Raventós et. al., 2007; Miyawaki et. al., 2005 y 2016; entre otros). Con el objetivo de aumentar la viabilidad económica del proceso, existen ejemplos donde se describe el empleo de criocentración en modo paralelo mediante el uso de una bomba de calor, lo que reduce el consumo total de energía del proceso (Vuist et. al., 2020).

Algunos investigadores (Moussaoui et. al., 2018) consideran que el futuro de las aplicaciones de criocentración guiará el desarrollo de nuevos equipos de criocentración progresiva que reemplacen los sistemas por suspensión debido a la simplicidad del proceso de separación, o que se combinen con otras técnicas de concentración (Gu et. al., 2005).

Teniendo en cuenta estas perspectivas de desarrollo, es importante estudiar la optimización de los parámetros del proceso y el consumo de energía en el sistema (Moussaoui et. al., 2018). Los principales factores que pueden afectar la criocentración progresiva en los distintos fluidos alimentarios son la temperatura del refrigerante, la concentración inicial de soluto, la velocidad de agitación y el tiempo del experimento. Estos factores suelen evaluarse a través de distintos indicadores, como la Concentración Final obtenida, el Índice de Concentración, el Porcentaje de Recuperación de Sólidos, y el Coeficiente Medio de Distribución. Este último da cuenta de los sólidos incluidos en la fracción de hielo y por tanto se relaciona con la eficiencia del proceso, que será más efectivo cuanto más puro sea ese hielo formado. Este parámetro, a su vez, tiene una estrecha relación con la Velocidad de Crecimiento de Hielo (Ojeda et. al., 2017; Osorio et. al., 2018 y Amran et. al., 2016).

1.2. Lactosuero: propiedades y composición

Se denomina suero de quesería o lactosuero a la sustancia líquida que se obtiene durante la elaboración del queso como resultado de la separación del coágulo de leche luego de la precipitación de la caseína (Muset et. al., 2017). Se obtiene por medio de acidificación, aplicación de calor o coagulación enzimática. Su apariencia es opaca y tiene una coloración verde-amarillenta. Representa del 80 al 90 % del volumen total de la leche que se utiliza en la preparación de quesos. Contiene más del 25 % de las proteínas de la leche, casi el 8 % de la materia grasa y cerca del 95 % de la lactosa, lo que indica que aproximadamente el 50 % (en peso) de los nutrientes de la leche quedan en el suero. La composición y el tipo de lactosuero dependen de las características de la leche, el tipo de queso elaborado y el proceso tecnológico empleado (Muset et. al., 2017; Sánchez et. al., 2011).

Este subproducto de la industria láctea se suele utilizar como suministro de proteínas y lactosa para alimentar a los animales de granja, fuente de proteínas de WPC (concentrado de proteína de suero), aditivo alimentario en productos de panadería y embutidos, ingrediente en formulados infantiles y en nutraceúticos y como fuente de lactosa para medios de cultivo de fermentación, entre otras aplicaciones. No obstante, las estadísticas indican que la mayor parte del lactosuero se desecha como efluente, sin respetar la normativa vigente en varios países creando un grave problema medioambiental (Belén et. al., 2018; Muset et. al., 2017).

La alta demanda de bioquímica y química de oxígeno principalmente generada por la lactosa que contiene lo convierten en un fluido orgánico altamente contaminante, por lo que su vertido en cursos de agua está prohibido por la legislación ambiental de varios países. De esta forma, el fabricante de queso necesita gestionar el volumen de suero producido al menor coste económico posible, ya sea tratándolo o proporcionándolo a un tercero para su valorización o transformación (Belén et. al., 2018).

La utilización de suero líquido fresco sin procesar está relacionada con los altos costos de transporte por lo que usualmente se lo somete a procesos de concentración para ser almacenado en frío por cortos períodos o se lo seca para obtener polvo y conservarlo sin refrigeración por más tiempo (Belén et. al., 2018 y Aider et. al., 2007a). De esta forma, el uso de técnicas de concentración hace posible el desarrollo de nuevos productos y al mismo tiempo puede contribuir a solucionar el problema medioambiental relacionado con los desechos de las industrias queseras (Muñoz et. al., 2018b).

1.2.1. Metodologías más empleadas para la concentración de suero

La tecnología más difundida para la concentración de lactosuero es la evaporación en sucesivas etapas, seguida de la concentración empleando membranas. La evaporación proporciona un concentrado con 50-60 % de sólidos totales, sin embargo, para evitar la desnaturalización de las proteínas, el suero no debe exponerse a temperaturas superiores a 70 °C (Aider et. al., 2007a y Sánchez et. al. 2011a). Por encima de 70 °C ocurre la agregación de una de las proteínas más importantes del suero, la β -lactoglobulina por lo que evaporar a temperaturas inferiores a este límite exige requisitos específicos en el equipo de evaporación y mayores costos (Sánchez et. al., 2011a).

Los procesos de filtración por membrana se pueden utilizar a temperaturas inferiores a 70 °C llegando a concentraciones de 20-25 % de sólidos totales, no obstante lograr

concentraciones más elevadas es difícil debido a la obstrucción de la membrana. En este sentido, al requerir un reemplazo periódico de la membrana de filtración los costos de esta metodología son elevados. (Aider et. al., 2007a).

Una tecnología alternativa es la criocentración. Las temperaturas empleadas son bajas, lo que favorece una buena retención de sabores y componentes termolábiles como proteínas (Sánchez et. al., 2011a). Existen varios ejemplos de aplicación de esta técnica para la concentración de lactosuero. Un compendio con los primeros ejemplos de aplicación puede encontrarse en la publicación de Sánchez et. al. (2011c).

Empleando criocentración en suspensión, Best y Vasavada (1993) desarrollaron la criocentración de lácteos incluido suero a escala de planta piloto obteniendo un 46,5 % de sólidos totales en una etapa tras 24 hs y 51 % para la concentración de permeado de suero (sin lactosa). Por otra parte Hartel y Chung (1993) investigaron la temperatura de subenfriamiento crítica antes de lograr una segunda nucleación, parámetro importante que afecta a la criocentración en suspensión. Entre las conclusiones encontradas, los autores resaltaron la influencia de las proteínas del suero en la velocidad de crecimiento del hielo (Sánchez et. al., 2011c).

En lo que respecta a la criocentración en bloque, Aider y colaboradores han realizado varios estudios con lactosuero completo y con lactosuero desnatado (Aider et. al., 2007a, 2007b, 2008 y 2009). En el trabajo con suero completo (Aider et. al., 2007a), se alcanzó un máximo de 35 % de concentración de sólidos totales luego de cinco etapas de criocentración. Los autores estudiaron el impacto de la metodología en las propiedades finales del suero, observando un incremento de lactosa y una disminución de las proteínas en la fracción de hielo. En otro trabajo posterior (Aider et. al., 2008) investigaron dos formas de descongelamiento del bloque de hielo, por gravedad y empleando microondas. Después de 4 etapas lograron una concentración de sólidos de 37,72 %. Los trabajos con suero desnatado (Aider et. al., 2007b y 2009) aportaron nuevos datos sobre la distribución de proteína y lactosa entre la fase concentrada y en la fracción de hielo según en relación al contenido de grasa del suero de partida (Sánchez et. al., 2011c).

En lo referente a la criocentración progresiva de lactosuero se destacan los trabajos del grupo de investigación de Hernández y Raventós. Los autores realizaron el primer trabajo de criocentración progresiva de suero en un equipo que diseñaron a escala de planta piloto (Sánchez et. al., 2011a), partiendo de 176 kg de lactosuero con una concentración de 9,1 °Brix y alcanzando una concentración final de 21,8 °Brix en 4 etapas. En el trabajo se detalla a su vez la caracterización fisicoquímica del fluido de partida como así también de la fracción concentrada y de hielo obtenidas (conductividad eléctrica, viscosidad, punto de congelamiento y contenido de lactosa y proteínas). Empleando el mismo equipo de criocentración pero orientando el trabajo hacia un enfoque medioambiental (Belén et. al., 2018), los autores analizaron parámetros como Demanda Química de Oxígeno, Consumo Energético Específico (por kg de hielo obtenido), Sólidos Totales Disueltos y Suspendidos. A su vez, llevaron a cabo estudios similares con suero de tofu, logrando un factor de concentración de 8 en tres etapas de criocentración (Belén et. al., 2012). Dado que el suero proveniente de este preparado de leche de soja es rico en isoflavonas, en un trabajo posterior se analizó su distribución entre las fracciones de solución concentrada y hielo (Belén et. al., 2013).

1.3. Justificación del estudio

El presente trabajo se enmarca dentro de las investigaciones en crioconcentración de fluidos alimenticios desarrolladas en la Escuela Superior de Barcelona por los profesores Hernández y Raventós. En el grupo de trabajo se ha estudiado exhaustivamente la crioconcentración progresiva con diversos fluidos alimentarios a escala planta piloto, partiendo del diseño de un equipo de crioconcentración por placas donde se ensayaron inicialmente soluciones de glucosa, fructosa y sacarosa (Raventós et. al., 2007). Con dicho equipo, posteriormente, se optimizaron las condiciones de crioconcentración para zumos de frutas (manzana y pera: Hernández et. al., 2009 y naranja: Sánchez et. al., 2010), mosto de uva (Hernández et. al., 2010), suero lácteo (Sánchez et. al., 2011a y Belén et. al., 2018), suero de tofu (Belén et. al., 2012 y 2013) y café (Moreno et. al., 2014a, 2014b y 2015). En los últimos años estas investigaciones comenzaron a desarrollarse a menor escala en reactores pequeños con soluciones de sacarosa (Ojeda et. al., 2017 y Moussaoui et. al., 2018), en procesos de desalinización (Zambrano et. al., 2018), con soluciones con etanol (Osorio et. al., 2018), con leche desnatada (Muñoz et. al., 2018a) y con lactosuero (Muñoz et. al., 2018b).

Como se mencionó anteriormente, el lactosuero es un subproducto de la industria alimentaria que se obtiene en gran cantidad en la producción de quesos, y requiere ser concentrado ya sea para su empleo como materia prima de otros alimentos o para poder disponerse como agua de vertido sin generar problemas medioambientales. Considerando que es una fuente de nutrientes valorados y que la crioconcentración es una alternativa de tratamiento compatible con los componentes termolábiles del suero, como ser sus proteínas, se decidió continuar con las investigaciones del grupo de trabajo en este campo. El objetivo del presente trabajo es hacer un estudio detallado de los factores que afectan la primera etapa de crioconcentración de suero láctico, como ser la temperatura y la agitación del sistema, incorporando el tiempo como factor y evaluando nuevas variables respuesta.

2. Objetivos

2.1. Objetivos generales

El objetivo principal de este Trabajo de Máster consiste en evaluar las condiciones necesarias para la optimización del proceso de criocentración de suero láctico a través del proceso de criocentración progresiva agitada.

2.2. Objetivos específicos

Para poder llevar a cabo el objetivo general propuesto, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar el suero lácteo empleado mediante el estudio de algunas propiedades físicas como el punto de congelación y la entalpía de congelación a diferentes concentraciones.
- Realizar el Diseño Experimental del proceso analizando los factores: temperatura del refrigerante, velocidad de agitación y tiempo del experimento.
- Analizar a través de las herramientas Análisis Factorial y de la Metodología de Superficie de Respuesta el efecto de los factores sobre las siguientes variables respuesta: Índice de Concentración, Porcentaje de Recuperación de Sólidos, Coeficiente Medio de Distribución y Velocidad Media de Crecimiento del Hielo.
- Establecer las condiciones óptimas de trabajo del proceso en el equipo ensayado para las variables respuesta seleccionadas.
- Evaluar el Consumo Energético para el proceso a partir del análisis del Consumo Eléctrico Específico y de la Eficiencia Térmica.

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales y equipos utilizados

En este apartado se detallan todos los equipos y materiales empleados a lo largo de los experimentos realizados para este trabajo.

- **Liofilizador** CRYODOS FD-10 Series U-Therm International (H.K.) Limited. Capacidad del condensador: 4 kg. Temperatura final del condensador < -50 °C. Nº: compresores: 1. Caudal nominal bomba de vacío: 6 m³/h.
- **Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**. TA Instruments. Modelo Q100. Rango de temperaturas para medición de entalpía de -150 a 600 °C.
- **Freezer** Fricon (Portugal). Modelo THC 520.
- **Sondas de temperatura** tipo K (NiCr-Ni) conectados a un **datalogger** TESTO 176 T4 Modelo: 0572 1764 (Alemania). Rango de temperatura: -200 hasta +1000 °C. Resolución: 0,1 °C. Exactitud: ±1 % del v.m. (-200 hasta -100,1 °C) ±1 dígito; ±0,3 °C (-100 hasta +70 °C) ± 1 dígito; ±0,5 % del v.m. (+70,1 hasta +1000 °C) ±1 dígito. Intervalo de adquisición de datos: de 1 s hasta 24 h. Apto para medir cuatro canales en simultáneo.
- **Baño termostático con control de temperatura** PolyScience EE. UU. Modelo SD15R-30. Bomba de recirculación de 50 Hz. Intervalo de temperatura: -30 °C a 170 °C, estabilidad de temperatura: ±0,04 °C; Resolución: 0,1 °C. Capacidad de enfriamiento: -20 °C, 165 W; 0 °C, 505 W; 20 °C, 915 W y 100 °C, 915 W. Líquido refrigerante Etilenglicol: Agua 50:50.
- **Agitador mecánico** Heidolph Instruments (Alemania). Modelo: RGL-500) y sistema de control de velocidad (PCE-DT62, PCE Deutschland GmbH, Alemania). Precisión: 0,05 %. Resolución: 0,1 rpm. Rango de velocidad: 250-5000 rpm. Torque máximo: 30 Ncm. Viscosidad máxima: 40000 mPas. Rango de temperatura: 0- 40 °C.
- **Refractómetro digital** ATAGO (Japón). Modelo DBX-55A. Rango de medida: 0,0-55 °Brix, Exactitud: 0,1 °Brix ± 0,1%. Volumen de muestra: < 0,3 mL. Temperatura de funcionamiento: 5-40 °C.
- **Reactor de acero inoxidable**, recubierto con una doble camisa que permite la circulación del líquido refrigerante. Capacidad: de 2,4 L, altura total de 24 cm y 11 cm de diámetro interno.
- **Tacómetro digital** PCE Instruments. Modelo PCE-DT62. Precisión: (0,05 % + 1 dígito). Resolución: 0,1 rpm. Distancia: 50 mm-500 mm.
- **Balanza de precisión** KERN (Alemania). Modelo: KB 1200-2N D-72336. Peso máximo: 1210 g. Resolución: 0,01 g
- **Espuma de poliuretano**
- **Probetas**
- **Cuentagotas (pipeta pasteur)**
- **Tubos falcon**
- **Agua destilada**

3.1.1. Lactosuero

El suero utilizado en este trabajo fue provisto por la empresa familiar “CAN CORDER” (Vallès Oriental, Barcelona, España), correspondiente a la producción de queso fresco sin sal, con una concentración de solutos promedio de 7,5 °Brix. Antes de realizar los experimentos, el suero fue filtrado para remover el material en suspensión y posteriormente se almacenó en recipientes de 1 L a temperatura de -20 °C en un freezer comercial.

3.2. Procedimientos

3.2.1. Obtención de las curvas de congelamiento

Para poder realizar las curvas de congelamiento a diferentes concentraciones fue necesario liofilizar el material de partida para obtener suero en polvo, que una vez redisuelto en agua permitió preparar las muestras a la concentración deseada.

3.2.2. Proceso de liofilización

Las muestras de suero (aproximadamente 25 mL) se congelaron en tubos falcon y se depositaron de forma horizontal en el freezer a -20 °C por 48 hs. Posteriormente se destapó el falcón y se colocó papel film para facilitar la sublimación. Las muestras congeladas se llevaron al liofilizador CRYODOS por 48 hs a -56,6 °C y una presión de vacío de $4,7 \times 10^{-2}$ mbar. Una vez obtenido el suero en polvo se prepararon las soluciones correspondientes con agua destilada a 15,1; 19,8 y 29,1 °Brix.

3.2.3. Determinación del punto de congelación

Los puntos de congelación para cada concentración se determinaron por triplicado. Las soluciones de suero (aproximadamente 35 mL) a diferentes concentraciones se colocaron en tubos falcon ubicados en un freezer comercial a -20 °C (Figura 3.1). Las tapas de los tubos fueron adaptadas para poder albergar un sensor de temperatura conectado a un datalogger. El dispositivo de medición de temperatura fue previamente calibrado con agua destilada y registró los cambios de temperatura cada 1 min.

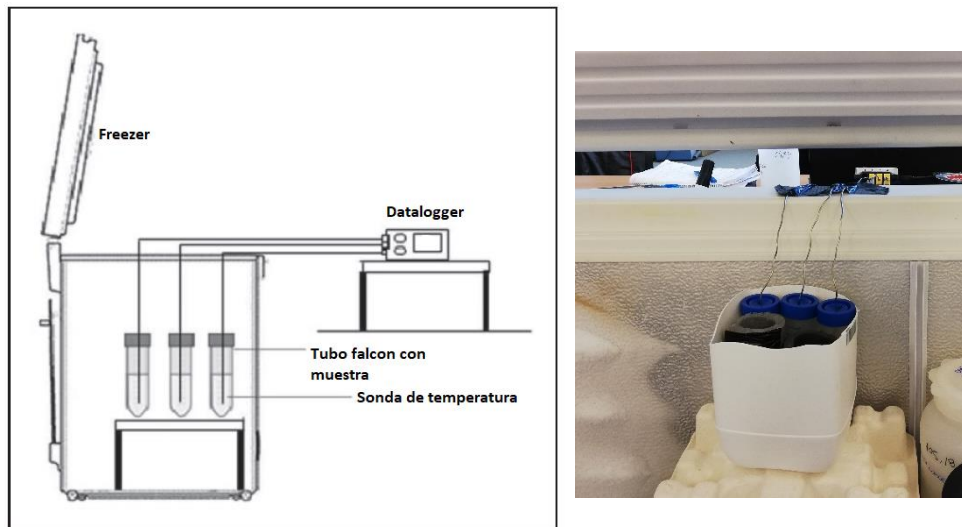


Figura 3.1. Diseño experimental para la determinación de la curva de congelamiento (adaptado de Muñoz et. al., 2018a)

3.2.4. Procedimiento para los ensayos de crioconcentración progresiva

Los ensayos fueron realizados en un equipo de crioconcentración como el de la Figura 3.2, similar al descrito por Osorio et. al. (2018).

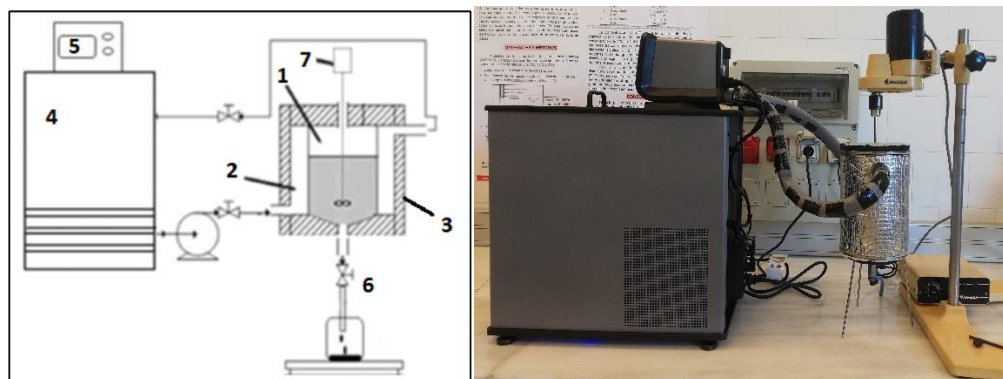


Figura 3.2. Equipo de crioconcentración progresiva. (Adaptado de Osorio et. al., 2018 y Muñoz et. al., 2018b)

El equipo de crioconcentración consta de un reactor de acero inoxidable (1) provisto de una doble camisa que posibilita la circulación del líquido refrigerante (2), permitiendo la termostatación del recipiente. El reactor a su vez se aisló térmicamente usando espuma de poliuretano para limitar el intercambio de calor con el exterior (3). El líquido refrigerante que circula proviene del baño termostático (4) que cuenta con un control de temperatura (5). El refrigerante utilizado está compuesto por una mezcla 50:50 vol% etilenglicol y agua. En el reactor refrigerado se colocaron 1500 mL del suero líquido a una temperatura promedio de $(2 \pm 1) ^\circ\text{C}$, que fue medida empleando una sonda de temperatura. El diseño del tanque posibilita que el hielo se forme sólo en las paredes laterales, y la base de formato cónico cuenta con una válvula de descarga (6) para evacuar el líquido concentrado. El fluido se agita con un agitador mecánico con varilla de 3 astas, y el control de velocidad del mismo fue calibrado con un tacómetro a 500,

1000 y 1500 rpm. El tiempo del experimento fue cronometrado dependiendo de las condiciones de trabajo, en 20, 40 y 60 min. Una vez finalizado el ensayo, el fluido concentrado fue removido del tanque a través de la válvula (6). Para extraer el hielo de las paredes se procedió a descongelar el mismo aumentando la temperatura del baño a 10 °C, y la fracción de hielo derretida fue extraída empleando la válvula de descarga. La fracción de hielo y de fluido concentrado fueron pesadas, se midió su volumen con probeta y se determinó su concentración en °Brix empleando un refractómetro.

3.2.5. Diseño experimental y Análisis Estadístico

Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente empleando el software Minitab 18 para Windows (Minitab Inc., State Collage, PA, USA). Los experimentos se plantearon según la metodología de Diseño de Experimentos (DOE, Design of Experiments), que se basa en los cambios que se realizan en las variables de entrada de un proceso para observar e identificar las razones de los cambios en la variable respuesta (Guo et. al, 2011).

Los experimentos de criocentración se llevaron a cabo en dos etapas. Inicialmente se planificaron teniendo en cuenta un diseño de primer orden, empleando un Análisis Factorial completo 2³, de tres factores (temperatura, agitación y tiempo) con dos niveles, uno bajo y otro alto (ver Tabla 3.1), resultando un total de ocho experimentos realizados por triplicado. Posteriormente, se llevó a cabo la optimización de las condiciones con un modelo de segundo orden. Se aplicó la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM, Response Surface Methodology) a través de un Diseño Central Compuesto (CCD, Central Composite Design), donde al Análisis Factorial se le adicionan puntos centrales y axiales (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Niveles de los factores estudiados en el Diseño Central Compuesto

Factores	-1 (bajo)	0 (centro)	+1 (alto)
Temperatura (°C)	-15	-10	-5
Agitación (rpm)	500	1000	1500
Tiempo (min)	20	40	60

RSM es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas adecuadas para problemas en los que una respuesta de interés está influenciada por varios factores. Esta técnica utiliza datos cuantitativos para modelar y optimizar la combinación de variables que producen una respuesta deseada cercana a la óptima (Moussaoui et. al., 2018).

En total, el Diseño Central Compuesto resultó en 17 experimentos (Tabla 3.2), con tres repeticiones cada uno: 8 experimentos del Diseño Factorial, 6 puntos axiales y 3 puntos centrales (51 tests realizados en el equipo de criocentración).

Tabla 3.2. Diseño Central Compuesto en unidades codificadas

		T (°C)	ω (rpm)	t (min)
2 ³ Diseño Factorial	1	+1	-1	-1
	2		-1	+1
	3		+1	-1
	4		+1	+1
	5	-1	-1	-1
	6		-1	+1
	7		+1	-1
	8		+1	+1
Puntos axiales	9	+1	0	0
	10	-1	0	0
	11	0	0	-1
	12		0	+1
	13		-1	0
	14		+1	0
Puntos centrales	15	0	0	0
	16		0	0
	17		0	0

En todos los tests estadísticos se trabajó con un nivel de significación $\alpha = 0,05$. Como ya se mencionó, el análisis de Superficie de Respuesta se llevó a cabo en dos etapas, que en el modelo se reflejaron como dos bloques, y estuvieron vinculados a dos tandas de producción de la materia prima (se adquirió el suero en dos momentos diferentes al mismo productor). Una vez obtenido el modelo de segundo orden y con el objetivo de simplificar la ecuación de regresión para las variables respuesta se aplicó la metodología de selección de variables *Stepwise*. Es un análisis apropiado cuando se tienen muchas variables y se quiere identificar un subconjunto útil de las mismas. Se utilizó la técnica *Stepwise estándar* que agrega y remueve las variables respuesta de a una por vez, comparando los valores p con un alfa a elección para ingreso y para remoción de predictores (Stone et. al., 2012). En el presente trabajo se aplicó *Stepwise estándar* con un α ingresado 0,15 y α removido 0,15. La optimización de las condiciones se realizó con la herramienta de Minitab Optimizador de respuesta.

La elección de los niveles de los factores evaluados se basó en los antecedentes de crioconcentración desarrollados en el grupo de trabajo con un reactor de similares características (Moussaoui et. al., 2018; Muñoz et. al., 2018a y 2018b). A partir de experimentos iniciales se establecieron los valores máximos y mínimos de los factores a evaluar considerando las dimensiones del equipo de crioconcentración empleado. Para esto se ensayaron las condiciones de máximo tiempo, mínima temperatura y máxima velocidad teniendo presente el grosor de la capa de hielo que se iba formando en el reactor en función del tiempo y la distancia con las astas de la varilla de agitación

para garantizar en todo momento la velocidad de giro. Cada 5 minutos se observó la distancia entre el hielo y la varilla de agitación, hasta considerar 60 min como el tiempo máximo a evaluar donde aún se garantiza la agitación del sistema. La temperatura se eligió en función del tiempo que tarda el baño termostático en alcanzar la temperatura deseada (aproximadamente 1 h par $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 45 minutos para derretir el hielo formado a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ una vez finalizado el experimento.

3.2.6. Determinación de la entalpía (ΔH) de congelamiento por DSC

La determinación de ΔH de congelamiento por DSC fue realizada por el Dr. Josep Lluís Tamarit, del Departamento de Física del Grupo de Caracterización de Materiales (UPC), a quien se le suministraron las muestras de suero a diferentes concentraciones.

Las muestras fueron pesadas usando una microbalanza sensitiva de 0,01 mg y se colocaron en charolas de aluminio herméticamente cerradas. Como estándar de calibración para la temperatura y la entalpía se utilizó Indio ($T_{\text{fusión}} = 429,75\text{ K}$, $\Delta H_{\text{fusión}} = 28,45\text{ J g}^{-1}$). El programa de temperatura empleado para las mediciones a $0,5\text{ K/min}$ se detalla a continuación:

- Flujo de masa: 25 cc/min (Flujo de He)
- Equilibrio a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Isotérmico 1 min
- Rampa de $0,50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ hasta $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Isotérmico por 2 min
- Rampa de $0,50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ hasta $27\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3. Definición de los parámetros estudiados: Variables Respuesta

Las variables respuesta analizadas fueron: Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y%), Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K}), Velocidad Media de Crecimiento de Hielo (v_{hielo}) y Consumo Eléctrico Específico (CEE). A continuación se define cada una.

3.3.1. Índice de concentración

IC se define como la relación existente entre la concentración final de sólidos (C_f) en la fracción líquida respecto de la concentración inicial de sólidos (C_i) en el material de partida tal como indica la ecuación 3.1 (Ojeda et. al., 2017).

$$IC = \frac{C_f}{C_i} \quad (\text{ec. 3.1})$$

3.3.2. Porcentaje de recuperación de sólidos (Y %)

Y se define como la relación entre la masa de soluto presente en la fracción concentrada (m_f) y la masa de soluto inicial (m_i), con C_f y C_i como las concentraciones finales e iniciales (ecuación 3.2) (Muñoz et. al., 2018a; Moreno, et. al., 2014b).

$$Y \% = \frac{C_f m_f}{C_i m_i} \times 100 \quad (\text{ec. 3.2})$$

3.3.3. Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K})

\bar{K} es una medida de la cantidad de soluto ocluido en la fracción de hielo. Se define como la relación entre la concentración de solutos en el hielo (C_h) y la de solutos en la fracción concentrada (concentración final, C_f), como se indica en la ecuación 3.3 (Gu et. al, 2005; Ojeda et. al., 2017).

$$\bar{K} = \frac{C_h}{C_f} \quad (\text{ec. 3.3})$$

3.3.4. Velocidad Media de Crecimiento de Hielo (v_{hielo})

La velocidad media de crecimiento de hielo se calcula al final del experimento y tiene en cuenta la masa, la concentración y la densidad del hielo, además del área de transferencia de calor y tiempo del experimento, como se muestra en la ecuación 3.4 (Osorio et. al., 2018).

$$v_{\text{hielo}} = \frac{r - \sqrt{\frac{r^2 - m_h(1-X_h)}{\rho h \pi}}}{t} \quad (\text{ec. 3.4})$$

En la ecuación 4, r es el radio del recipiente y h es la altura de la capa de hielo, ambos en metros, m_h y ρ son la masa (kg) y la densidad del hielo y X_h es la fracción másica de solutos en dicha fase.

3.3.5. Consumo Eléctrico Específico (CEE)

El consumo de energía eléctrica se determinó a través de un contador de energía activa, monofásico, 230 V/50 Hz según la ecuación 3.5:

$$CEE = \frac{L_f - L_i}{m_h} \quad (\text{ec. 3.5})$$

Donde CEE es el consumo eléctrico por masa de hielo obtenida (kWh/kg de hielo), L_f y L_i son las lecturas de energía del dispositivo al comienzo y al final de cada experimento (kWh) y m_h la masa de hielo obtenida en cada test (kg).

4. Resultados y Discusión

4.1. Determinación del punto de congelación

Con el objetivo de caracterizar la materia prima empleada y de poder determinar la máxima temperatura que permita llevar a cabo la congelación del suero y realizar el proceso de crioconcentración se determinó el punto de congelación a distintas concentraciones. La determinación se llevó a cabo a partir del análisis de las curvas de enfriamiento correspondiente, realizando la determinación por triplicado. En la Figura 4.1 se muestran las curvas obtenidas.

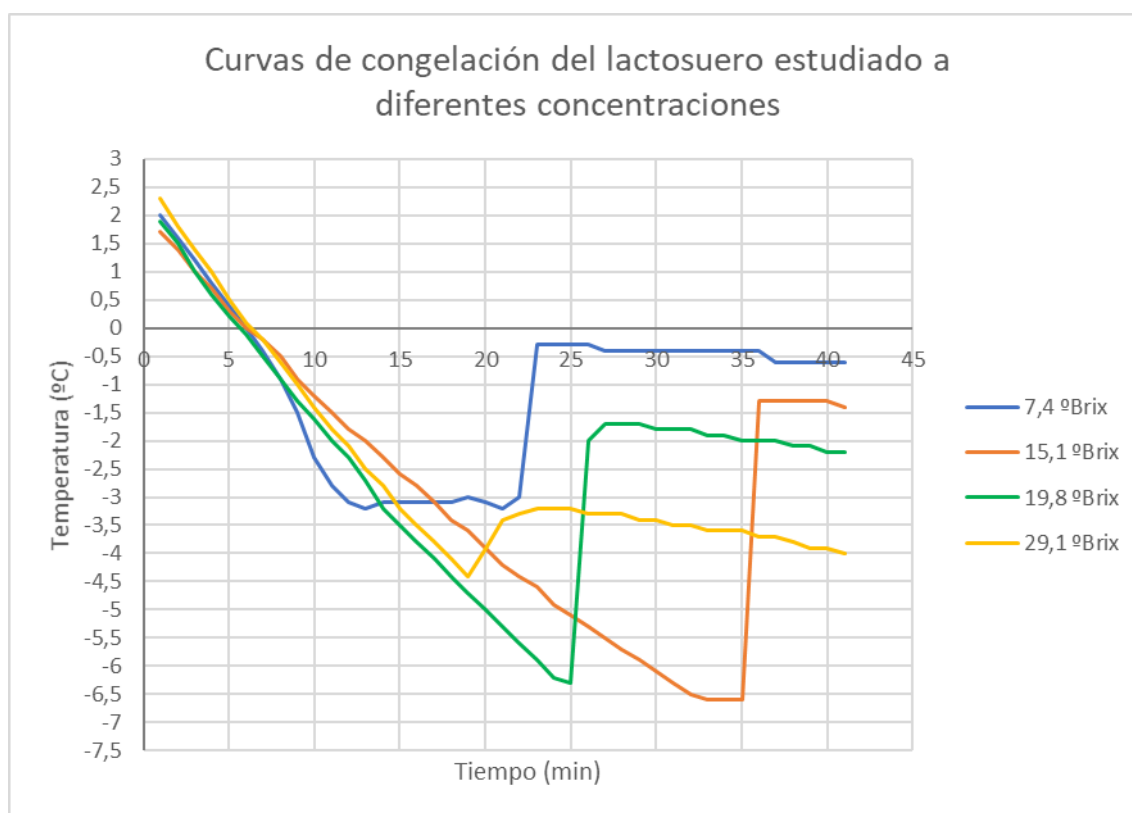


Figura 4.1. Curvas de congelación del lactosuero estudiado

El valor más bajo de la curva de congelamiento indica el comienzo de la formación de los cristales de hielo (nucleación), seguido por un incremento de la temperatura debido al calor latente por el cambio de fase. La mayor temperatura alcanzada luego de este subenfriamiento es la temperatura de congelamiento de la muestra, asociado con el crecimiento de los cristales de hielo (cristalización). Los puntos de congelación del lactosuero estudiado a las diferentes concentraciones con su respectiva desviación estándar se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Puntos de congelación a distintas concentraciones de lactosuero

Concentración (°Brix)	Temperatura (°C)
7,4	-0,40 ± 0,10
15,1	-1,20 ± 0,10
19,8	-1,73 ± 0,06
29,1	-3,20 ± 0,10

Esta determinación se llevó a cabo de a través de la técnica reportada por Muñoz et. al. (2018a) en un congelador comercial a -20 °C, empleando una sonda de temperatura. La velocidad de congelamiento se mantuvo en el rango de 0,3 a 0,5 °C/min.

En la Figura 4.2 se muestra un gráfico de temperatura de congelación en función de la concentración, y se comparan los resultados obtenidos con datos de bibliografía (Bakshi y Johnson, 1983). A través de la determinación del punto de congelación se pueden establecer las mejores condiciones de trabajo para el proceso de crioconcentración y así optimizar la capacidad de enfriamiento del sistema (Muñoz et. al., 2018a). Se determinaron los puntos de congelación del lactosuero estudiado considerando un rango comprendido entre la concentración de solución de partida y una posible concentración final máxima, basados en resultados previos para la crioconcentración de suero (Sánchez et. al., 2011a; Muñoz et. al., 2018b) y para leche desnatada (Muñoz et. al., 2018a). Con el suero de trabajo, la mínima temperatura de congelación alcanzada fue de -3,20 °C, indicando la máxima temperatura posible para el reactor para realizar la crioconcentración del sistema y eliminar agua a través de la formación de hielo. Es así como se eligió como máxima temperatura de trabajo -5 °C.

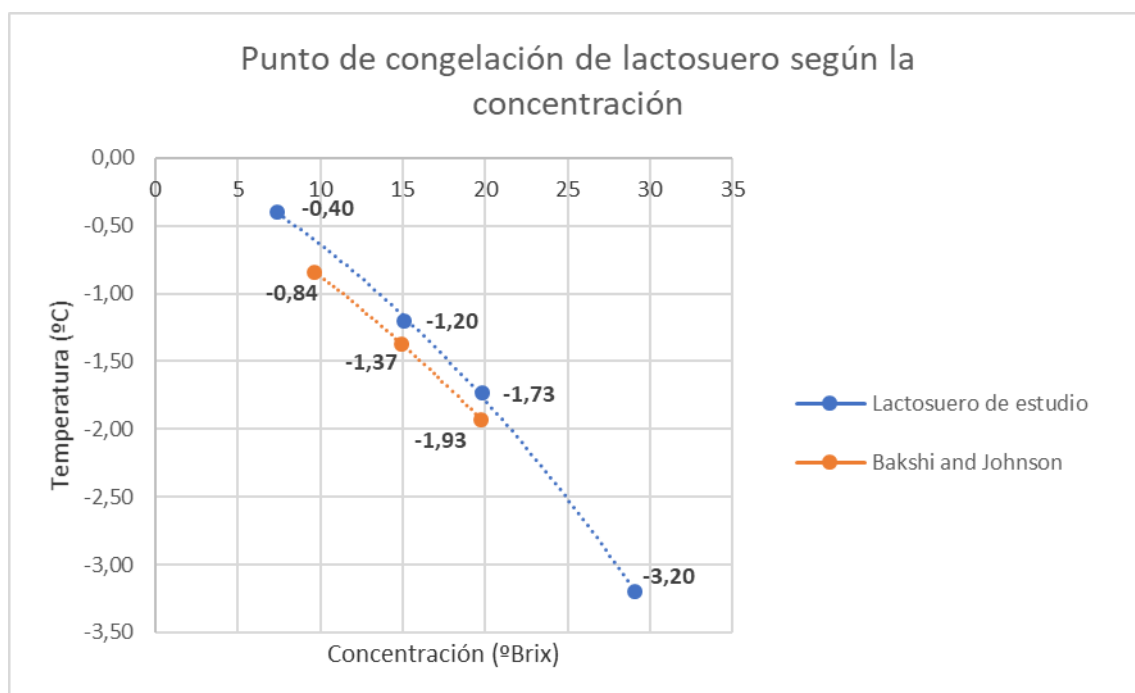


Figura 4.2. Punto de congelación del lactosuero en función de la concentración

Como es de esperar, se puede observar en la Figura 4.2 que la temperatura de congelamiento disminuye a medida que aumenta la concentración del fluido (Hernández et. al., 2009; Auleda et. al., 2011). Esta misma tendencia fue observada para suero

lácteo por Sánchez et. al. (2011a), Gil (2019) y Belén et. al. (2018), y para leche por Muñoz et. al. (2018a).

Los resultados, a su vez, guardaron una buena correlación con los obtenidos por Bakshi y Johnson (1983) empleando osmometría para la determinación del punto de congelación. Como puede observarse en la Figura 4.2, la curva obtenida está por encima de la curva reportada por Bakshi, y este mismo comportamiento fue señalado en el trabajo de Sánchez et. al. (2011a). La disminución en los puntos de congelación del fluido ensayado puede deberse a una mayor concentración de sales en el suero, tanto en la fase concentrada como en el hielo, no obstante esto debería corroborarse con medidas de conductividad eléctrica. (Sánchez et. al., 2011a).

4.2. Estudio de las condiciones de crioconcentración

Se realizó el análisis estadístico de los datos obtenidos en los experimentos de crioconcentración de suero para estudiar el efecto de los factores temperatura del refrigerante (T), agitación (ω) y tiempo (t) sobre las variables respuesta: Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y %), Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K}), Velocidad Media de Crecimiento del hielo (v_{hielo}) y Consumo Eléctrico Específico (CEE).

A través de un Análisis Factorial 2^3 se realizó una evaluación inicial de las condiciones del proceso y posteriormente se buscó la optimización del sistema aplicando la Metodología de Superficie de Respuesta a través de un Diseño Central Compuesto. De esta forma, al Análisis Factorial previo se le añadieron puntos centrales y axiales. En total, el Diseño Central Compuesto constó en 17 experimentos llevados a cabo por triplicado: 8 experimentos del Diseño Factorial, 6 puntos axiales y 3 puntos centrales. Se recogieron los resultados de 51 tests que fueron realizados en el equipo de crioconcentración, los cuales se muestran en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.7, con el promedio de los triplicados de cada condición evaluada.

Las tablas 4.3-4.6 y 4.8 muestran los resultados del test ANOVA de la regresión del modelo inicial (obtenido por Metodología de Superficie de Respuesta) y del modelo reducido. Este último resulta de aplicar la metodología de selección de variables *Stepwise* (α ingresado 0,15; α removido 0,15) de Minitab, con el objetivo de eliminar información redundante del modelo, tal como se indicó en el Capítulo 3. Los valores $p < 0,05$ indican los términos con efecto significativo. El Análisis de Superficie de Respuesta se realizó en dos bloques, correspondientes a las dos etapas en que fue suministrada la materia prima y se llevaron a cabo los ensayos. La optimización de los parámetros analizados se realizó con la función Optimizador de Respuesta del software Minitab. En la sección de Anexo se incluyen los detalles del RSM aplicado a las variables respuesta luego de aplicar *Stepwise*: la tabla completa de Análisis de Varianza, la Tabla de Coeficientes Codificados, la ecuación de regresión y el detalle de Optimización de Respuesta.

A continuación, en la Tabla 4.2, se presentan los resultados obtenidos para las variables respuesta IC, $Y\%$, \bar{K} y v_{hielo} . Los resultados correspondientes a CEE se indican más adelante, en el apartado 4.2.2.1, Tabla 4.7. A su vez, en la Figura 4.3 se muestra un gráfico de la masa de hielo obtenida en el proceso de crioconcentración en función de la velocidad de agitación, a distintos tiempos y temperaturas.

Como tendencias generales de la Tabla 4.2 puede observarse que el mayor IC de fluido se alcanza principalmente a bajas temperaturas. La tendencia opuesta se observa con el Porcentaje de Recuperación de Sólidos, que es mínima a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cuanto al Coeficiente Medio de Distribución, los valores más bajos están vinculados con altas velocidades de agitación y tiempos largos. Respecto de la Velocidad Media de Crecimiento de Hielo, aumenta cuando el tiempo del experimento es más corto y cuando la temperatura disminuye.

Al tratarse de un proceso de concentración que se logra por la eliminación de agua en forma de hielo, una alta cantidad de hielo obtenida indica una concentración final elevada. La mayor cantidad de hielo se obtiene a 60 min, con máxima agitación y mínima temperatura siendo visible esta tendencia general en el gráfico de la Figura 4.3.

Tabla 4.2. Diseño Central Compuesto y valores experimentales obtenidos para las variables respuesta de acuerdo a los niveles de los factores estudiados

		T ($^{\circ}\text{C}$)	ω (rpm)	t (min)	IC ^a	Y% ^b	\bar{K} ^c	V _{hielo} ^d ($\mu\text{m/s}$)
2 ³ Diseño Factorial	1	-5	500	20	1,07 \pm 0,01	82,76 \pm 4,74	0,69 \pm 0,05	5,18 \pm 0,93
	2		500	60	1,14 \pm 0,03	74,02 \pm 2,79	0,60 \pm 0,03	2,94 \pm 0,25
	3		1500	20	1,08 \pm 0,02	81,94 \pm 1,22	0,63 \pm 0,07	4,19 \pm 0,09
	4		1500	60	1,32 \pm 0,01	79,52 \pm 0,88	0,37 \pm 0,05	2,61 \pm 0,12
	5	-15	500	20	1,16 \pm 0,01	70,43 \pm 3,19	0,61 \pm 0,03	10,22 \pm 0,68
	6		500	60	1,61 \pm 0,06	52,87 \pm 3,19	0,40 \pm 0,03	6,73 \pm 0,37
	7		1500	20	1,27 \pm 0,02	71,36 \pm 0,99	0,49 \pm 0,01	8,97 \pm 0,34
	8		1500	60	2,06 \pm 0,23	47,08 \pm 2,69	0,32 \pm 0,02	6,31 \pm 0,62
Diseño axial	9	-5	1000	40	1,20 \pm 0,01	79,78 \pm 4,87	0,44 \pm 0,08	3,58 \pm 0,37
	10	-15	1000	40	1,49 \pm 0,03	61,90 \pm 0,99	0,40 \pm 0,01	7,44 \pm 0,19
	11	-10	1000	20	1,16 \pm 0,02	78,51 \pm 1,00	0,51 \pm 0,01	7,08 \pm 0,26
	12		1000	60	1,55 \pm 0,02	67,10 \pm 0,66	0,34 \pm 0,01	4,90 \pm 0,10
	13		500	40	1,29 \pm 0,03	72,93 \pm 0,48	0,45 \pm 0,03	5,71 \pm 0,11
	14		1500	40	1,44 \pm 0,02	70,10 \pm 2,04	0,37 \pm 0,03	5,36 \pm 0,10
Diseño central	15	-10	1000	40	1,32 \pm 0,03	68,76 \pm 1,95	0,42 \pm 0,02	5,86 \pm 0,11
	16		1000	40	1,35 \pm 0,00	73,62 \pm 2,16	0,38 \pm 0,02	5,52 \pm 0,26
	17		1000	40	1,34 \pm 0,01	70,63 \pm 2,29	0,36 \pm 0,02	5,64 \pm 0,22

Valores promedio obtenidos sobre tres experimentos para cada nivel, con la desviación estándar correspondiente. a- Índice de Concentración. b- Porcentaje de Recuperación de Sólidos. c- Coeficiente Medio de Distribución. d- Velocidad Media de Crecimiento del hielo

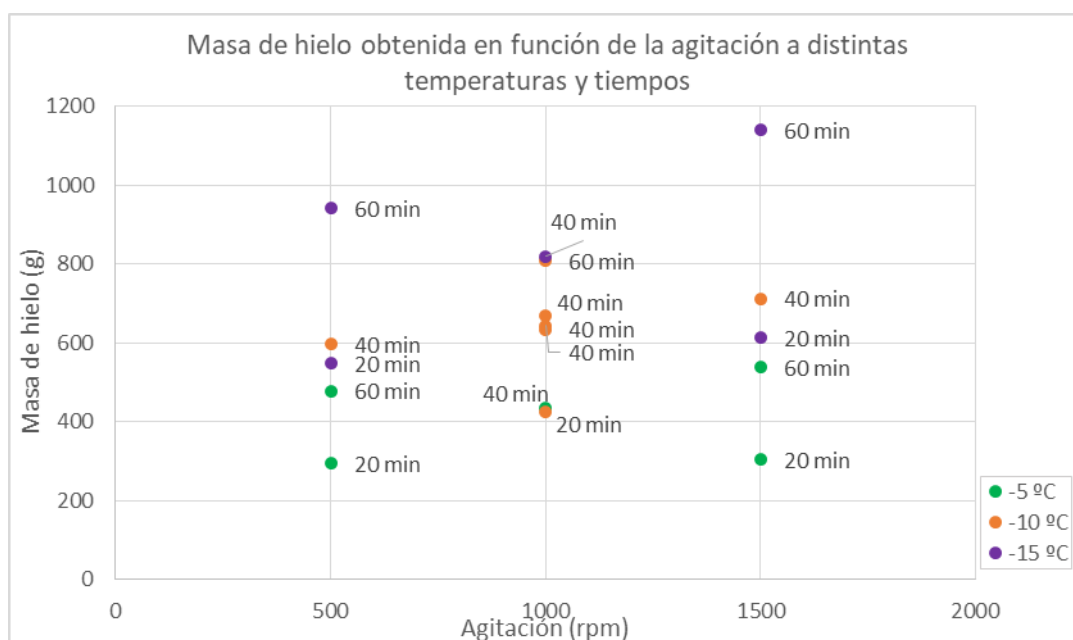


Figura 4.3. Masa de hielo obtenida en los experimentos de crioconcentración

4.2.1. Análisis de los parámetros IC, Y %, \bar{K} y v_{hielo}

4.2.1.1 Índice de Concentración

Como puede apreciarse en la Tabla 4.2, el mayor Índice de Concentración alcanzado fue de 2,06, aproximadamente el doble de la concentración inicial del suero de partida, que se logró en las condiciones de mínima temperatura (-15 °C), máxima agitación (1500 rpm) y máximo tiempo (entrada 8, Tabla 4.2). Al aplicarse el Análisis Factorial, los tres factores estudiados fueron significativos, al igual que las interacciones entre ellos, como se observa en el gráfico de Pareto (Figura 4.4).

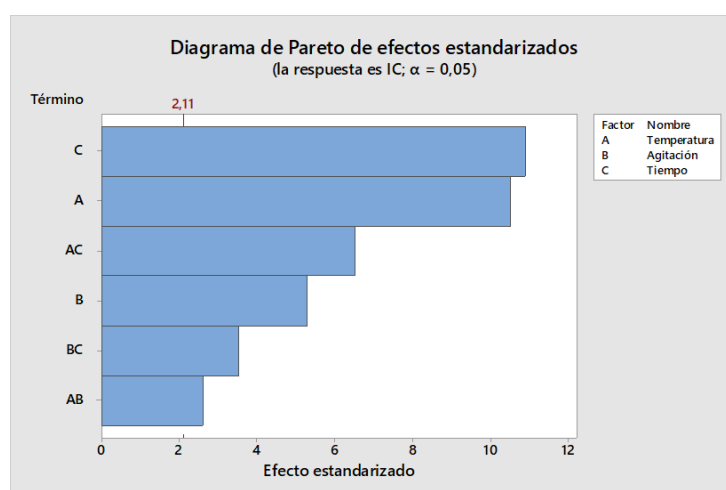


Figura 4.4. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de IC

Teniendo en cuenta la interacciones entre los factores que muestra la Figura 4.5, para la interacción temperatura-tiempo se deduce que a -5 °C el tiempo del experimento no

tiene una influencia tan marcada sobre IC como cuando el experimento se realiza a -15 °C, como puede apreciarse en la pendiente del gráfico. Un ejemplo de este efecto se refleja en los resultados entre las filas 1 y 2 vs 5 y 6 (Tabla 4.2): en el primer caso, a -5 °C, el incremento es de 0,07 unidades mientras que en el segundo, a -15 °C, es de 0,45.

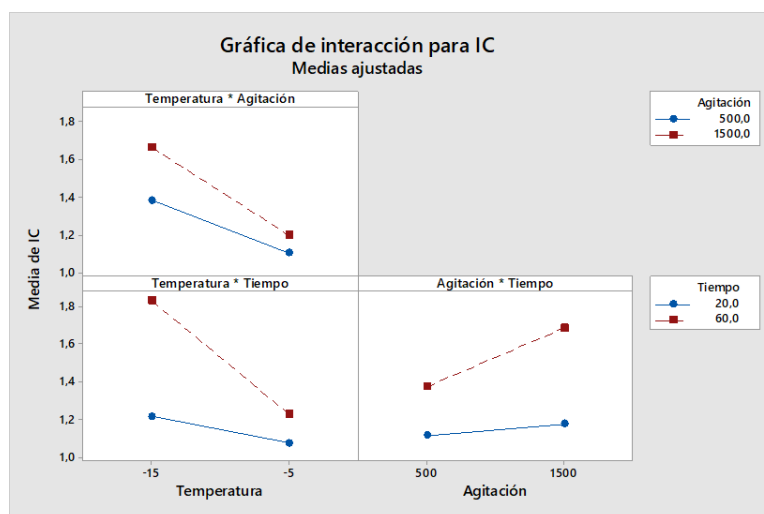


Figura 4.5. Gráfica de interacciones para el Análisis Factorial de IC

Respecto de la interacción agitación-tiempo, la influencia del tiempo es mayor cuando la agitación es máxima, observándose el incremento de IC a tiempos más largos y 1500 rpm. El aumento en el Índice de Concentración debido a la agitación es mayor a 60 min, como se puede ver en las filas 5 y 7 vs 6 y 8 (Tabla 4.2). Si bien de acuerdo al Gráfico de Pareto (Figura 4.4) la interacción temperatura-agitación es menos significativa que las dos analizadas anteriormente, se observa mayor influencia de ω en el IC cuando la temperatura es más baja (Figura 4.5). Esta tendencia se aprecia en la Tabla 4.2 en las entradas 2 vs 4 (0,18 diferencia) y 6 vs 8 (0,45 de diferencia).

Al realizar el Análisis de Superficie de Respuesta incorporando puntos axiales y centrales al Análisis Factorial, se observa que el modelo es significativo ($p < 0,05$). Los bloques en que fueron realizados los experimentos (correspondientes a las dos etapas en que se suministró la materia prima) no tienen un efecto significativo, al igual las interacciones cuadráticas de los factores, y esos términos fueron eliminados por el proceso de *Stepwise* en el modelo reducido. Como también se observó en el Análisis Factorial, las interacciones entre variables mostraron un efecto significativo (Tabla 4.3). La ecuación de regresión para IC del modelo reducido (ecuación 4.1) se muestra a continuación. El alto valor del coeficiente de correlación R^2 junto con el elevado valor p para el error por Falta de Ajuste (Tabla 4.3) indican un buen ajuste del modelo en relación a los datos experimentales.

$$IC = 1,3183 + 0,02887 T - 0,000257 \omega - 0,00815 t - 0,000019 T \omega - 0,001154 T t + 0,000006 \omega t \quad (\text{ec. 4.1})$$

Tabla 4.3. Valores p correspondientes al Análisis de Varianza de la Superficie de Respuesta de IC.

Término	Valor p	
	IC modelo completo	IC modelo reducido
Modelo	< 0,001	< 0,001
Bloques	0,363	-
Lineal	< 0,001	< 0,001
Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación	< 0,001	< 0,001
Tiempo	< 0,001	< 0,001
Cuadrado	0,837	-
Temperatura*Temperatura	0,808	-
Agitación*Agitación	0,416	-
Tiempo*Tiempo	0,510	-
Interacción de 2 factores	< 0,001	< 0,001
Temperatura*Agitación	0,001	< 0,001
Temperatura*Tiempo	< 0,001	< 0,001
Agitación*Tiempo	< 0,001	< 0,001
Error Falta de ajuste	0,297	0,593
R ²	95,07%	94,89
R ² (ajustado)	93,83%	94,20
R ² (pronosticado)	91,02%	91,50

:- Este término no se aplica en el modelo. Los valores $p < 0,05$ indican los términos con efecto significativo.

La criocentración es un proceso donde la concentración del fluido se produce a través de la eliminación de agua en forma de hielo. El Índice de Concentración es una medida de la concentración final del líquido, que a su vez es dependiente de la masa de hielo que se forma, la cual se ve maximizada a bajas temperaturas y tiempo de experimento más largos, como se comprobó tras realizar el Análisis Factorial de los factores que influyen en la masa de hielo. Este comportamiento es acorde a lo observado en los gráficos de contorno para la optimización del modelo de Superficie de Respuesta (Figura 4.6), donde se desprende que la máxima concentración de suero se alcanza en la franja de temperatura baja, agitación alta y a mayor tiempo. Con la función Optimizador de Respuesta para RSM de Minitab es posible obtener las condiciones que maximizan la respuesta estudiada, obteniéndose el máximo valor de IC= 2,03 a -15 °C de temperatura, 1500 rpm de agitación y durante 60 min.

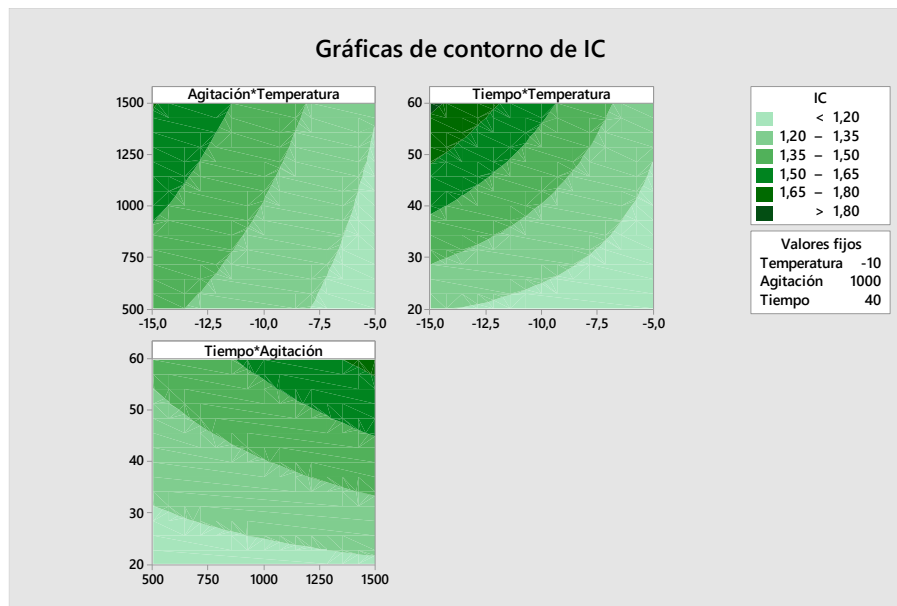


Figura 4.6. Gráficas de contorno para IC

Los resultados del presente estudio con lactosuero guardan similitudes con los obtenidos en trabajos previos de usando el mismo sistema de crioconcentración con soluciones de sacarosa (Ojeda et. al., 2017; Moussaoui et. al., 2018) y con leche desnatada (Muñoz et. al., 2018a). En ambos casos se obtiene la máxima concentración con la mínima temperatura y la máxima agitación ensayadas, aunque en dichos trabajos no se evalúa la variación del tiempo del experimento. Particularmente en el estudio con leche desnatada, donde el tiempo fue fijado en 60 min, el máximo Índice de Concentración alcanzado fue de 1,72, utilizando una agitación de 1000 rpm y -15°C de temperatura (Muñoz et. al., 2018a). Teniendo en cuenta que no se consideran otros tiempos de experimento, bajo esas condiciones los autores concluyen que la velocidad de agitación tiene mayor efecto sobre la concentración final que la temperatura del refrigerante. Si bien en ambos casos se trata de fluidos lácteos diferentes, la diferencia principal en las condiciones experimentales viene dada por la velocidad de agitación, por lo que se podría inferir con los resultados del presente trabajo que una mayor agitación genera en este caso mayor concentración de la fase líquida.

4.2.1.2 Porcentaje de Recuperación de Sólidos

En la Tabla 4.2 se puede apreciar que los valores más altos de Y % se obtienen principalmente con tiempos cortos a -5°C (entradas 1 y 3, Tabla 4.2). Tras realizar el Análisis Factorial, se obtuvo que los factores que influyen en el Porcentaje de Recuperación de Sólidos son la temperatura y el tiempo, y la interacción entre ambos (Figura 4.7).

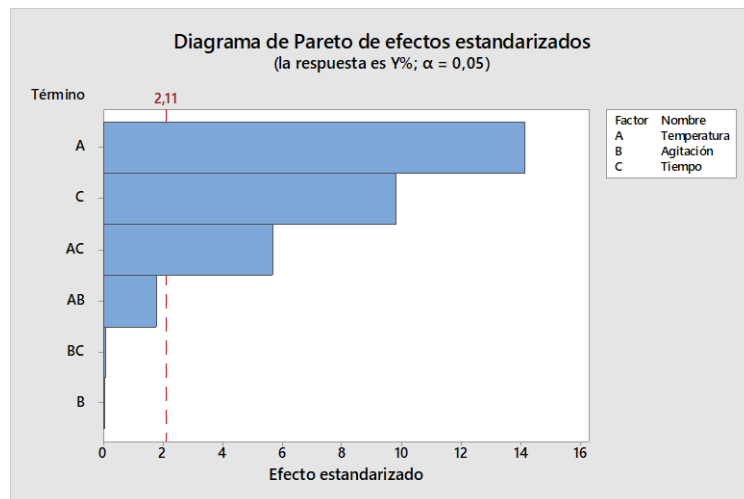


Figura 4.7. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de Y %

Considerando que la interacción entre temperatura-tiempo es significativa, se puede apreciar en el gráfico de la Figura 4.8 que la temperatura tiene un efecto muy pronunciado sobre el tiempo del experimento, como se observa en la pendiente del gráfico a 60 min. A $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ la diferencia en la Recuperación de Sólidos a distintos tiempos es mayor que a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniéndose valores máximos a altas temperaturas y menores tiempos de experimento. Este comportamiento se ve claramente en las entradas 1 vs 3 y 5 vs 7 (Tabla 4.2), donde también se observa la poca influencia de la agitación en el valor de Y %.

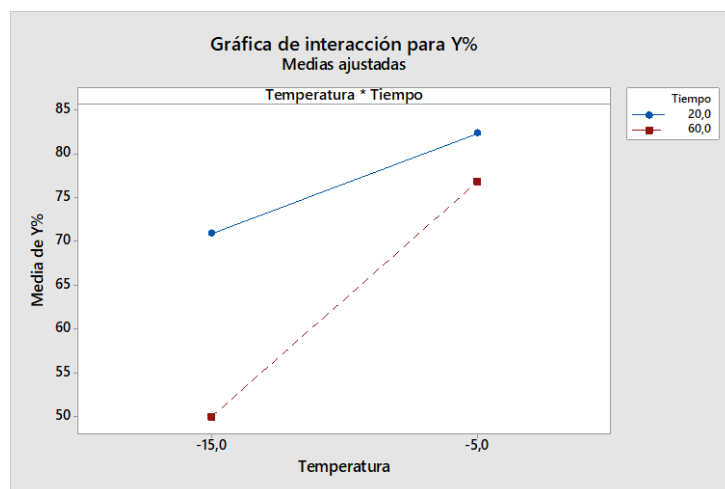


Figura 4.8. Gráfica de interacción para el Análisis Factorial de Y %

Con el objetivo de optimizar el Porcentaje de Recuperación de Sólidos, se realizó el Análisis de Superficie de Respuesta. En la Tabla 4.4 se puede ver que los términos factor de agitación y las interacciones cuadráticas entre los factores resultaron no significativas. A diferencia de lo obtenido con el Análisis Factorial, además de la interacción temperatura-tiempo, tras la incorporación de los puntos axiales y centrales para la Superficie de Respuesta, la interacción temperatura-agitación pasa a ser significativa.

Tabla 4.4. Valores p correspondientes al Análisis de Varianza de la Superficie de Respuesta de Y %.

Término	Valor p	
	Y % modelo completo	Y % modelo reducido
Modelo	< 0,001	< 0,001
Bloques	0,267	0,063
Lineal	< 0,001	< 0,001
Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación	0,560	0,550
Tiempo	< 0,001	< 0,001
Cuadrado	0,610	-
Temperatura*Temperatura	0,917	-
Agitación*Agitación	0,721	-
Tiempo*Tiempo	0,238	-
Interacción de 2 factores	< 0,001	< 0,001
Temperatura*Agitación	0,048	0,042
Temperatura*Tiempo	< 0,001	< 0,001
Agitación*Tiempo	0,930	-
Error		
Falta de ajuste	0,035	0,126
R^2	93,03	92,7
R^2 (ajustado)	91,28	91,71
R^2 (pronosticado)	88,30	89,61

-: Este término no se aplica en el modelo. Los valores $p < 0,05$ indican los términos con efecto significativo.

La ecuación de regresión para el modelo reducido de Y % conteniendo todos los términos significativos se muestra a continuación (ecuación 4.2). El alto valor del coeficiente de correlación R^2 junto con el elevado valor p para el Error por Falta de Ajuste (Tabla 4.3) indican una buena aproximación del modelo en relación a los datos experimentales.

$$Y \% = 83,01 - 0,123 T + 0,00415 \omega + 0,0615 t + 0,000477 T \omega + 0,03836 T t$$

(ec. 4.2)

Se analizaron las gráficas factoriales y los gráficos de contorno para las interacciones significativas de la Superficie de Respuesta de Y % (Figura 4.10). Como se puede apreciar a partir de la diferencia en las pendientes de los gráficos de la Figura 4.9, el efecto de la agitación sobre la temperatura es más leve que el efecto del tiempo. La Recuperación de Sólidos es menor a -15 °C que a -5 °C sin variar en gran medida con la agitación (entrada 1 vs 3 y 5 vs 7, Tabla 4.2). Con respecto al tiempo, la diferencia del valor de Y % es mayor con la variación de tiempo a la mínima temperatura (entradas 1 y 2 vs 5 y 6, Tabla 4.2).

En los gráficos de contorno (Figura 4.10) se puede ver claramente que altos valores de Y % se obtienen en franjas de temperaturas bajas, tiempos cortos y altas velocidades de agitación. Al aplicar la función Optimizador de Respuesta, el máximo de Y % resulta en 83,67 % y se logra a -5 °C, 20 min y 1500 rpm (correspondiente a las condiciones de la entrada 3 de la Tabla 4.2).

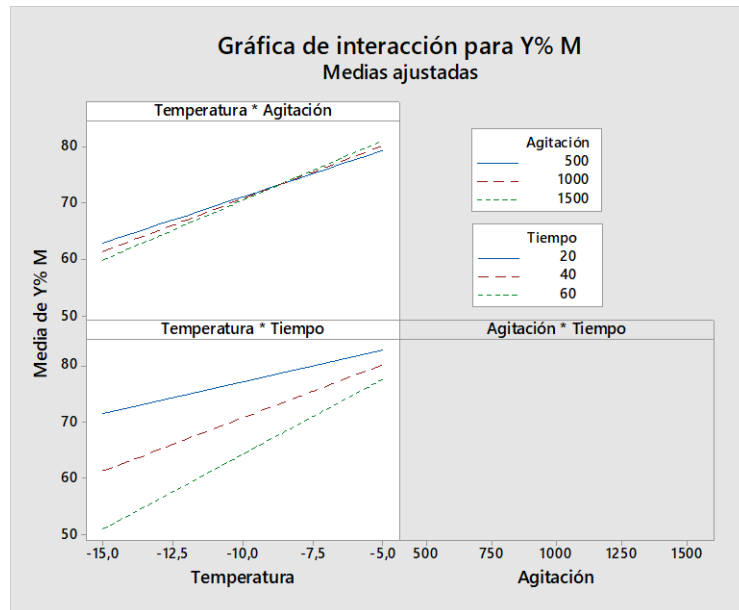


Figura 4.9. Gráfica de interacción para el Análisis de Superficie de Respuesta de Y %

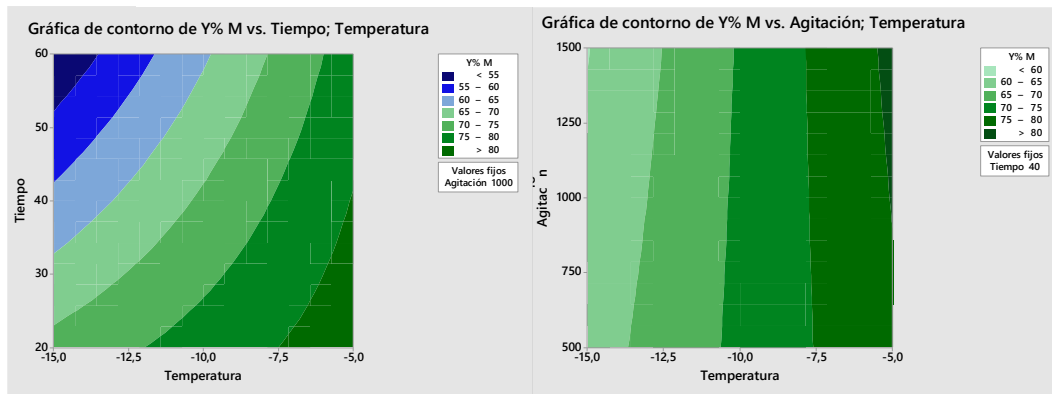


Figura 4.10. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de Y %

El Porcentaje de Recuperación de Sólidos indica la cantidad de solutos que permanecen en la solución (Nakagawa et. al., 2010). Un elevado valor puede provenir de una baja concentración final del fluido, como es el caso de las entradas 1 y 3 (Tabla 4.2), donde el bajo valor de IC se debe a la poca producción de hielo a altas temperaturas y cortos tiempos (Figura 4.3). El valor optimizado de Y % en la Superficie de Respuesta está señalando condiciones de baja concentración de fluido y no se corresponden con un proceso eficiente de criocentración. Por el contrario, a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1500 rpm y 60 min (entrada 8, Tabla 4.2), Y % es mínimo e IC es máxima. La concentración final es la más elevada de la Tabla 4.2, pero el bajo valor del Porcentaje de Recuperación señalaría que los solutos presentes en la solución han disminuido y quedaron ocluidos en la red cristalina (Osorio et. al., 2018). Por otra parte, en las condiciones de la entrada 4 (Tabla 4.2) se obtiene un alto valor de Y % con un IC moderado, lo que indica que la mayoría de los solutos permanecen con el fluido que queda sin concentrar y no han migrado hacia el hielo.

Como se desprende del análisis estadístico realizado, si bien el factor agitación no muestra efecto significativo en el valor de Y %, la interacción temperatura-agitación

apareció como significativa al obtener la Superficie de Respuesta. La dependencia con ω probablemente se deba a que mientras mayor es la velocidad de giro, el sólido permanece alejado de la interfaz hielo-solución y menor es la tendencia a que sea retenido durante el proceso de cristalización. Muñoz et. al. (2018a) para la crioconcentración de leche desnatada obtuvo resultados similares en relación a la temperatura, pero sus observaciones arrojan una clara dependencia con la agitación, siendo máxima la Recuperación de Sólidos que obtiene a 500 rpm (agitación media en su sistema). En el caso de Osorio et. al. (2018) no se observó influencia de ω en la Recuperación de Solutos para la crioconcentración de una mezcla Etanol/Agua en las condiciones que evaluaron (0 a 2100 rpm).

Un análisis más exhaustivo para estudiar el efecto de la agitación en la crioconcentración de suero podría contemplar la ampliación del rango de velocidades de giro estudiadas, y mayor cantidad de puntos axiales, como ser $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 20 min y 60 min a distintas velocidades de agitación.

4.2.1.3 Coeficiente Medio de Distribución

De los resultados expuestos en la Tabla 4.2 se observa que el mínimo valor de \bar{K} se obtiene en condiciones de baja temperatura y agitación y tiempo máximo (entrada 8, Tabla 4.2), coincidiendo con el valor más alto del Índice de Concentración.

El Análisis Factorial de \bar{K} (Diagrama de Pareto, Figura 4.11) indicó que el factor más influyente fue el tiempo de duración del experimento (como se distingue, por ejemplo, en las entradas 3 vs 4 y 11 vs 12, Tabla 4.2) y, seguido en menor medida por la agitación (filas 2 vs 4 y 6 vs 8, Tabla 4.2) y la temperatura del refrigerante (entradas 2 y 6, Tabla 4.2).

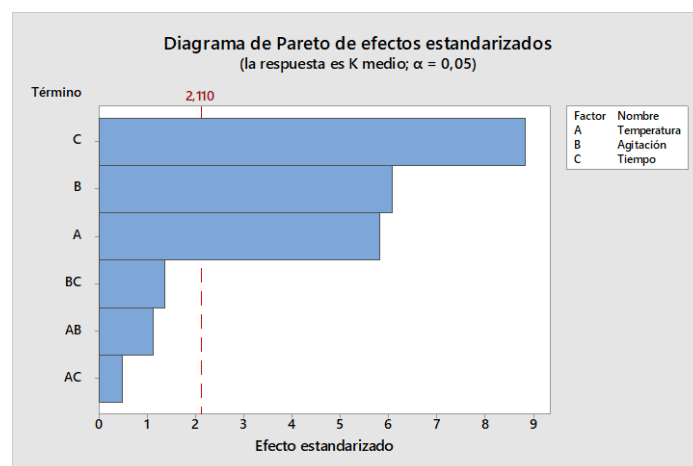


Figura 4.11. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de \bar{K}

Ninguna interacción entre factores mostró ser significativa, incluso luego de llevar a cabo el Análisis de Superficie de Respuesta con la incorporación de puntos axiales y centrales en el modelo, como se puede ver en los valores p de la Tabla ANOVA para el modelo completo y el reducido (Tabla 4.5). La ecuación de regresión (ecuación 4.3) presenta un elevado valor para R^2 , no obstante el valor del Error por Falta de Ajuste es $p < 0,05$, lo que indica que el ajuste del modelo no es el más apropiado (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Valores p correspondientes al Análisis de Varianza de la Superficie de Respuesta de \bar{K} .

Término	Valor p	
	\bar{K} modelo completo	\bar{K} modelo reducido
Modelo	< 0,001	< 0,001
Bloques	0,548	< 0,001
Lineal	< 0,001	< 0,001
Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación	< 0,001	< 0,001
Tiempo	< 0,001	< 0,001
Cuadrado	0,291	-
Temperatura*Temperatura	0,133	-
Agitación*Agitación	0,340	-
Tiempo*Tiempo	0,089	-
Interacción de 2 factores	0,244	0,131
Temperatura*Agitación	0,209	-
Temperatura*Tiempo	0,587	-
Agitación*Tiempo	0,129	0,131
Error		
Falta de ajuste	0,005	0,012
R ²	87,78	86,01
R ² (ajustado)	84,73	84,46
R ² (pronosticado)	79,21	81,38

-: Este término no se aplica en el modelo. Los valores p < 0,05 indican los términos con efecto significativo.

$$\bar{K} = 0,8008 + 0,01033 T - 0,000059 \omega - 0,00305 t - 0,000001 \omega t \quad (\text{ec. 4.3})$$

Es importante remarcar el efecto de la agitación en la concentración de sólidos en el hielo, que afecta directamente al valor de \bar{K} . El hielo crece desde la pared del refrigerante hacia el seno de la solución. Para formar la red cristalina del agua, el hielo necesita expulsar los sólidos que estén cerca (Vuist et. al., 2020). Dentro del reactor se produce un gradiente de concentración (ΔC_s , Figura 4.12) desde la pared del hielo hacia el seno del fluido, encontrándose la mayor concentración de solutos en la interfase hielo-solución (puntos anaranjados, Figura 4.12).

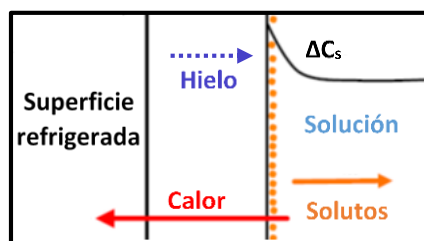


Figura 4.12. Esquema de crecimiento de hielo sobre una superficie refrigerada (adaptado de Sánchez 2011b)

Este fenómeno se conoce como Polarización de la Concentración (Moussaoui et. al., 2018). Por difusión, los solutos se moverán lentamente desde la zona de mayor concentración a la de menor, que será en el seno del líquido. En este sentido la agitación

mecánica del fluido promoverá el movimiento de los solutos facilitando la ruptura de este gradiente. El aumento en la velocidad de agitación alejará los sólidos de la pared de hielo, reflejándose en un menor valor de \bar{K} . Numerosos autores han llegado a esta conclusión con diferentes fluidos (Osorio et. al., 2018; Vuist et. al., 2020; Muñoz et. al., 2018a).

La eficiencia de los sistemas de crioconcentración se relaciona con el Coeficiente Medio de Distribución según la siguiente expresión (ecuación 4.4):

$$Eficiencia = 1 - \bar{K} \quad (\text{ec. 4.4})$$

De esta manera, un sistema es más eficiente cuanto menor sea el valor de \bar{K} . En este sentido, el estudio de Muñoz et. al. (2018a), donde se analiza el proceso de crioconcentración de leche desnatada evaluando la agitación y la temperatura, se establece que ω es el único factor que ejerce un efecto significativo sobre la eficiencia del sistema. La mayor eficiencia del proceso (mínimo valor de \bar{K}) la consiguen con máxima temperatura (-5 °C) y agitación (1000 rpm).

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que en la crioconcentración de suero lácteo el tiempo del proceso, junto la agitación y la temperatura afectan significativamente al Coeficiente Medio de Distribución. El mínimo valor de \bar{K} luego de aplicar el Optimizador de Respuesta es 0,247, que se da a -15 °C, 1500 rpm y 60 min. Estas condiciones coinciden con la entrada 8 de la Tabla 4.2). Como ocurre con la leche desnatada (Muñoz et. al., 2018a), se obtiene mejor resultado de Coeficiente Medio de Distribución con máxima agitación a 60 min, pero en el caso del suero a -15 °C.

\bar{K} depende de forma directamente proporcional de la pureza del hielo formado durante la crioconcentración, y de manera inversa con la concentración final de la solución. En general, cuanto menor es la cantidad de soluto retenido en el hielo, mayor debería ser la concentración de sólidos en la fase líquida, que se traduce en un menor valor del parámetro \bar{K} (Osorio et. al, 2018; Moussaoui et. al., 2018; Muñoz et. al., 2018a). El elevado valor de IC obtenido por la alta concentración final alcanzada hace que el valor de \bar{K} sea el mínimo dentro de las condiciones ensayadas (entrada 8, Tabla 4.2), pero su disminución no es indicativa de un hielo más puro. En este caso, al ser bajo el valor de Y % se deduce que los solutos remanentes en la fracción líquida fueron ocluidos por el hielo, y el valor de \bar{K} se ve disminuido por la concentración final en el seno de la solución.

Como se mencionó para el análisis de Y %, en las condiciones de la entrada 4 (Tabla 4.2), se logra un bajo valor de \bar{K} que representaría un proceso más eficiente. La mayoría de los sólidos permanecen en solución, como lo indica el alto valor de Y %. En este caso \bar{K} no se vería influenciado sólo por la concentración final del suero dado que el IC no es muy elevado, por lo que el valor del Coeficiente de Distribución reflejaría la obtención de un hielo más puro que en la entrada 8 (Tabla 4.2).

4.2.1.4 Velocidad Media de Crecimiento del Hielo

Como es posible deducir de la ecuación de la Velocidad Media de Crecimiento de hielo (Capítulo 3, sección 3.3.4), existe una relación inversamente proporcional con el tiempo (un ejemplo se ve en las entradas 1 y 2, Tabla 4.2). Para una misma temperatura y agitación, la v_{hielo} disminuye con el aumento del tiempo debido a la resistencia que se

produce frente a la transferencia de calor desde el seno de la solución al refrigerante por incremento de la cantidad de hielo (Chen et. al., 1998). De los resultados recopilados en la Tabla 4.2 se desprende también una marcada dependencia con la temperatura del refrigerante (a agitación y tiempo constantes), siendo mayor la v_{hielo} cuanto menor es la temperatura (entradas 1 y 5; 9, 10 y 15 a 17, Tabla 4.2), al igual que en la cantidad de hielo obtenida durante la criocentración (Figura 4.3).

Algunos autores han establecido que una Velocidad Media de Crecimiento de Hielo superior a $8 \mu\text{m/s}$ es muy rápida para conseguir una separación efectiva de la fase concentrada (Nakagawa et. al., 2010 y Moreno et. al., 2014b). Un ejemplo puede observarse al comparar la entrada 5 con la 1 (Tabla 4.2), donde la velocidad aumenta el doble al pasar de -5 a -15 °C, alcanzando el valor más alto de la tabla. En este caso no se observa un incremento tan marcado en el Índice de Concentración, pero el Porcentaje de Recuperación de Sólidos disminuye, indicando mayor migración de los solutos a la fase cristalina.

Estas observaciones se refuerzan con el Análisis Factorial llevado a cabo, como se muestra en el Diagrama de Pareto de la Figura 4.13.

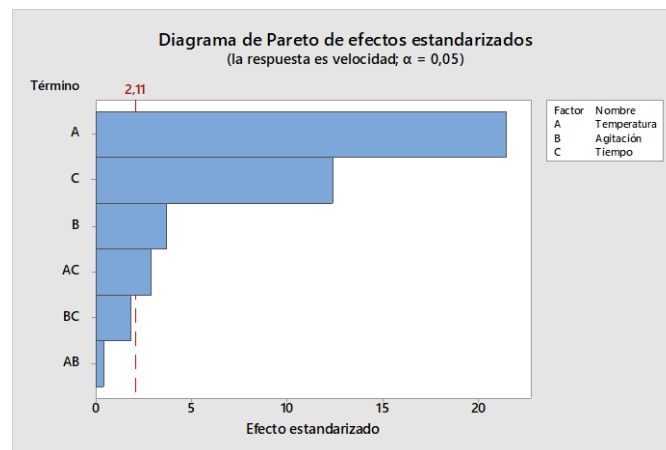


Figura 4.13. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de v_{hielo}

En la Figura 4.13 la temperatura es el factor que ejerce la mayor influencia sobre la velocidad, seguido del tiempo y en menor medida, por la agitación y la interacción temperatura-tiempo. La fuerte influencia de la temperatura en la Velocidad Media de Crecimiento de hielo ha sido señalada en trabajos previos de sistemas de criocentración (Moreno et. al., 2014b; Osorio et. al., 2018; Ojeda et. al., 2017 y Vuist et. al., 2020). En la Figura 4.14 se muestra el gráfico de interacción temperatura-tiempo para v_{hielo} tras realizar el Análisis Factorial.

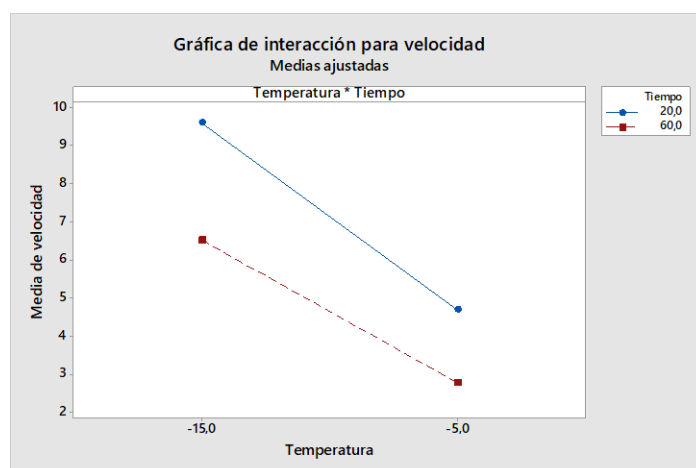


Figura 4.14. Gráfica de interacción para el Análisis Factorial de V_{hielo}

Si bien el efecto de la interacción temperatura-tiempo es bajo (Figura 4.13), a partir del gráfico de interacciones (Figura 4.14) se puede apreciar un efecto mayor del tiempo del experimento cuando la temperatura es mínima siendo mayor la velocidad a 20 min. Bajo estas condiciones el grosor de la capa de hielo generada es menor y por ende la transferencia térmica es más eficiente (Chen et. al., 1998).

Al incorporar los puntos axiales y centrales para el análisis de Superficie de Respuesta se observó que la interacción cruzada agitación-tiempo resultó ser significativa, además de las observadas en el Análisis Factorial como lo indican los valores p de la Tabla 4.6. Con el modelo reducido los términos cuadráticos pasaron a ser significativos, en particular la interacción tiempo-tiempo (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Valores p correspondientes al Análisis de Varianza de la Superficie de Respuesta de V_{hielo}

Término	Valor p	
	V_{hielo} modelo completo	V_{hielo} modelo reducido
Modelo	< 0,001	< 0,001
Bloques	0,600	-
Lineal	< 0,001	< 0,001
Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación	< 0,001	< 0,001
Tiempo	< 0,001	< 0,001
Cuadrado	0,120	0,003
Temperatura*Temperatura	0,422	-
Agitación*Agitación	0,504	-
Tiempo*Tiempo	0,114	0,003
Interacción de 2 factores	0,001	< 0,001
Temperatura*Agitación	0,567	-
Temperatura*Tiempo	< 0,001	< 0,001
Agitación*Tiempo	0,020	0,016
Error		
Falta de ajuste	0,420	0,704
R^2	97,05	96,94
R^2 (ajustado)	96,31	96,52
R^2 (pronosticado)	94,80	95,40

-. Este término no se aplica en el modelo. Los valores $p < 0,05$ indican los términos con efecto significativo.

Los términos significativos del modelo reducido fueron incorporados en la ecuación de regresión (ecuación 4.5), y los altos valores alcanzados por el coeficiente de determinación R^2 y del valor p para el Error por Falta de Ajuste (Tabla 4.6) indican un buen ajuste del modelo en relación a los datos experimentales.

$$V_{\text{hielo}} = 5,340 - 0,5401 T - 0,001413 \omega - 0,1157 t + 0,000818 t^2 + 0,002921 T t + 0,000019 \omega t \quad (\text{ec. 4.5})$$

Analizando los gráficos de contorno para la Superficie de Respuesta (Figura 4.15), los valores de máxima Velocidad Media de Crecimiento del Hielo se observan en las regiones de mínima temperatura, mínima agitación y mínimo tiempo. Tras calcular la optimización de la respuesta con Minitab, el máximo valor para la expresión matemática del modelo de v_{hielo} es $9,87 \mu\text{m/s}$ y se obtiene a $-15 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 min y 500 rpm (entrada 5, Tabla 4.2).

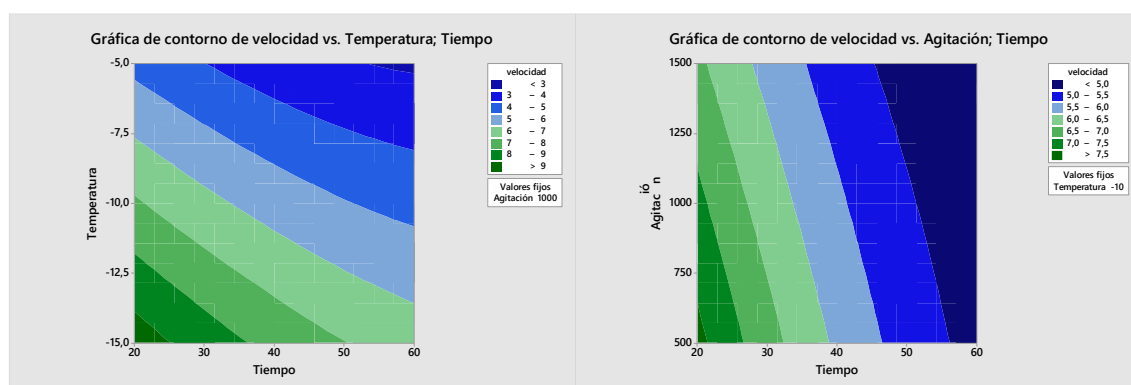


Figura 4.15. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de v_{hielo}

Si bien en las condiciones estudiadas en este trabajo la agitación ejerce un efecto menos significativo que la temperatura y el tiempo en la Velocidad Media de Crecimiento del Hielo, es importante analizar su influencia a una misma temperatura y tiempos cortos. Si se tienen en cuenta los resultados a 20 min presentados en las filas 1 vs 3 y 5 vs 7 (Tabla 4.2), indican que al aumentar la agitación, disminuye la Velocidad Media de Crecimiento del Hielo. Este mismo efecto es observado por Vuist et. al. (2020), que lo atribuye a la transferencia de calor que ocasionaría la agitación. El trabajo de Gu et. al. (2008) también señala que la v_{hielo} se ve afectada por el balance térmico del sistema, que a su vez puede estar influenciado por la velocidad de circulación del fluido. La disminución de la v_{hielo} con la agitación fue descrita por Osorio et. al. (2018). Además de llevar a cabo experimentos de crioconcentración progresiva para un sistema Etanol/Agua, desarrollan un modelo matemático adimensional para la predicción del Coeficiente Medio de Distribución, en donde se indicaría la disminución de \bar{K} junto con la de v_{hielo} al aumentar la agitación. No obstante, en los experimentos que realizaron los autores no observaron variación en la v_{hielo} en el intervalo de velocidades de giro ensayadas (a una misma T^0 y concentración inicial).

4.2.2. Análisis del Consumo Energético

Se analizó el Consumo Eléctrico Específico (CEE) del proceso de crioconcentración en las distintas condiciones evaluadas, llevando a cabo un análisis estadístico de los datos, y por otra parte se estimó la Eficiencia Térmica del proceso. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

4.2.2.1. Consumo Eléctrico Específico (CEE)

Se determinó el CEE del proceso de crioconcentración de suero bajo las distintas condiciones estudiadas (temperatura, agitación y tiempo). Se consideraron las lecturas del contador eléctrico que mide el consumo del baño termostático y del agitador mecánico, y luego se relacionó el consumo eléctrico en función de la masa de hielo obtenida durante la crioconcentración. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.7. Al igual que con las variables respuesta analizadas en la sección anterior, se llevó a cabo el Análisis Factorial 2^3 y posteriormente se incluyeron puntos axiales y centrales para la obtención de la Superficie de Respuesta.

Tabla 4.7. Diseño Central Compuesto y valores experimentales obtenidos para la variable respuesta CEE.

		T (°C)	ω (rpm)	t (min)	L_f-L_i (kWh)	CEE ^e (kWh/kg)
2 ³ Diseño Factorial	1	-5	500	20	0,15±0,02	0,51±0,12
	2		500	60	0,41±0,04	0,87±0,12
	3		1500	20	0,13±0,01	0,44±0,02
	4		1500	60	0,44±0,03	0,82±0,08
	5	-15	500	20	0,12±0,01	0,21±0,02
	6		500	60	0,36±0,01	0,38±0,01
	7		1500	20	0,13±0,01	0,21±0,01
	8		1500	60	0,38±0,02	0,34±0,04
Diseño axial	9	-5	1000	40	0,29±0,02	0,67±0,06
	10	-15	1000	40	0,24±0,01	0,29±0,02
	11	-10	1000	20	0,11±0,01	0,26±0,01
	12		1000	60	0,36±0,03	0,45±0,04
	13		500	40	0,23±0,02	0,39±0,03
	14		1500	40	0,24±0,01	0,34±0,02
Diseño central	15	-10	1000	40	0,23±0,01	0,35±0,02
	16		1000	40	0,25±0,02	0,40±0,04
	17		1000	40	0,24±0,01	0,37±0,02

Teniendo en cuenta los resultados de la Tabla 4.7, el rango de valores de CEE es de 0,21 a 0,87 kWh/kg de hielo. Como tendencia general, se observa la influencia del tiempo sobre el consumo eléctrico, siendo mayor cuando aumenta la duración del ensayo, como se aprecia por ejemplo en las entradas 1 y 2 y 11, 12 y 15 (Tabla 4.7). En

lo que respecta a la temperatura, el incremento de la misma genera un aumento en CEE debido probablemente a la disminución en la cantidad de hielo producida, observándose, por ejemplo, en las entradas 9, 10 y 15 (Tabla 4.7). El aumento en la velocidad de agitación no provoca grandes cambios en el consumo, como se distingue en las filas 2 y 4, 5 y 7 y 13 y 14 (Tabla 4.7).

Estas observaciones se reflejan en el Análisis Factorial realizado considerando los factores agitación, tiempo y temperatura. El diagrama de Pareto de la Figura 4.16 indica que el factor más significativo es la temperatura, seguida del tiempo del experimento, y la interacción entre ambos.

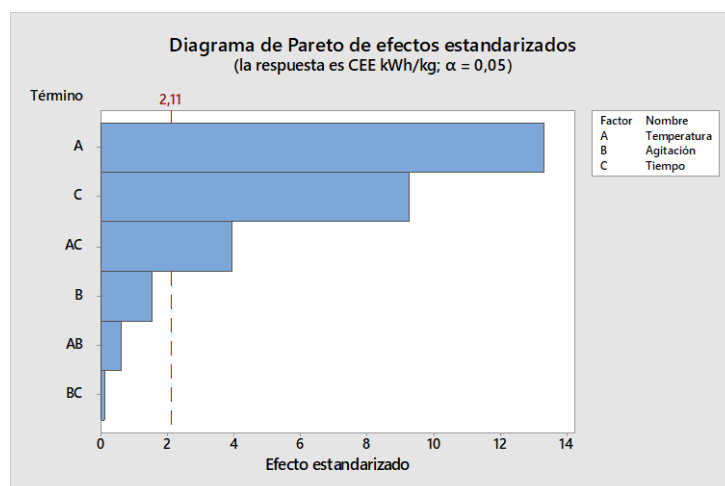


Figura 4.16. Diagrama de Pareto para el Análisis Factorial de CEE

Analizando la gráfica de interacciones (Figura 4.17) se observa que a mayor temperatura el efecto del tiempo es mayor sobre el CEE. Este comportamiento se aprecia a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ donde la diferencia de CEE entre las filas 1 y 2 y 3 y 4 (comparando igual tiempo y agitación) es mayor que 30 kWh/kg , mientras que a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta diferencia es menor a 20 kWh/kg (Filas 5 y 6, y 7 y 8, Tabla 4.7). Teniendo en cuenta la cantidad de hielo formado en función de la temperatura (Figura 4.3) y su relación inversamente proporcional con CEE, temperaturas altas estarían favoreciendo el aumento del Consumo Eléctrico Específico por disminución de la masa de hielo formada. Si bien a tiempos largos CEE es mayor y la producción de hielo se incrementa en ambas temperaturas, el CEE aumenta notablemente a temperaturas más elevadas, dando lugar a una pendiente pronunciada en la gráfica de interacción de la Figura 4.17.

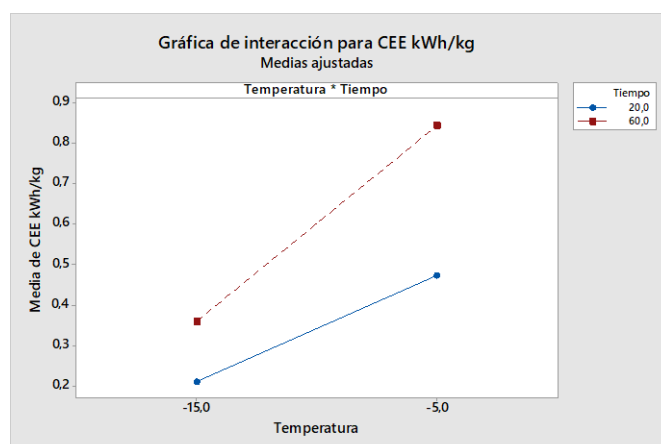


Figura 4.17. Gráfica de interacciones para el Análisis Factorial de CEE.

Al realizar el análisis de Superficie de Respuesta (Tabla 4.8), se obtiene que el modelo es significativo y que cobran importancia las interacciones cuadráticas con respecto a la temperatura. La incorporación de los puntos axiales y centrales permitió a su vez determinar que sumado a la temperatura y el tiempo, la agitación es significativa, pero en menor medida respecto al resto de los factores.

Tabla 4.8. Valores p correspondientes al Análisis de Varianza de la Superficie de Respuesta de CEE.

Término	Valor p	
	CEE modelo completo	CEE modelo reducido
Modelo	< 0,001	< 0,001
Bloques	0,753	-
Lineal	< 0,001	< 0,001
Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación	0,028	0,021
Tiempo	< 0,001	< 0,001
Cuadrado	< 0,001	< 0,001
Temperatura*Temperatura	< 0,001	< 0,001
Agitación*Agitación	0,737	-
Tiempo*Tiempo	0,572	-
Interacción de 2 factores	< 0,001	< 0,001
Temperatura*Agitación	0,415	-
Temperatura*Tiempo	< 0,001	< 0,001
Agitación*Tiempo	0,881	-
Error		
Falta de ajuste	0,589	0,902
R^2	94,12	93,95
R^2 (ajustado)	92,65	93,28
R^2 (pronosticado)	89,66	91,61

-: Este término no se aplica en el modelo. Los valores $p < 0,05$ indican los términos con efecto significativo.

La ecuación de regresión para CEE del modelo reducido (ecuación 4.6) se muestra a continuación. El alto valor del coeficiente de correlación R^2 junto con el elevado valor p para el error por Falta de Ajuste (Tabla 4.3) indican una buena aproximación del modelo en relación a los datos experimentales.

$$CEE = 0,7511 + 0,1021 T - 0,000043 \omega + 0,01164 t + 0,004337 T^2 + 0,000551 T t \quad (\text{ec. 4.6})$$

Considerando las gráficas de contorno de la Figura 4.18, las condiciones de menor Consumo Eléctrico Específico se observan principalmente en franjas correspondientes a tiempos cortos y de bajas temperaturas, a las distintas velocidades de agitación ensayadas. Utilizando la función de optimización de respuesta de Minitab, los valores que dan lugar al mínimo de CEE= 0,181 kWh/kg son -13 °C, 1500 rpm y 20 min.

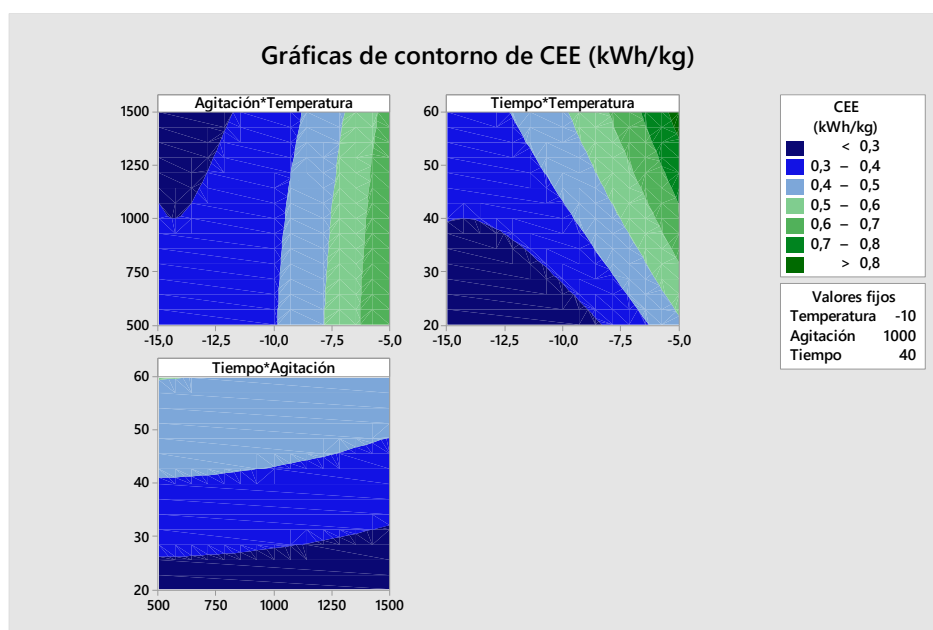


Figura 4.18. Gráficas de contorno para el Análisis de Superficie de Respuesta de CEE.

En un trabajo reciente para la crioconcentración de soluciones de sacarosa (Moussaoui et. al., 2018) los autores indican que obtienen el mínimo valor de CEE (0,6 kWh/kg) a bajas temperaturas y altas velocidades de agitación (-20 °C, 1500 rpm) con una duración de experimento de 75 minutos. En lo que respecta a la crioconcentración de suero láctico, Muñoz et. al. (2018b) indica un consumo de aproximado de 0,6 kWh/kg a -7 °C, 25 min y 900 rpm con un equipo de similares características al empleado en el presente trabajo. En nuestro caso, para condiciones semejantes (-5 °C, 20 min y 500-1500 rpm) CEE es levemente menor, oscilando entre 0,44-0,51 kWh/kg.

4.2.2.2. Estimación de la Eficiencia Térmica del proceso

Con el objetivo de determinar la energía térmica requerida para la congelación del suero lácteo, se obtuvo por DSC el ΔH de congelamiento a diferentes concentraciones, a una velocidad de 0,5 K/min (Figura 4.19).

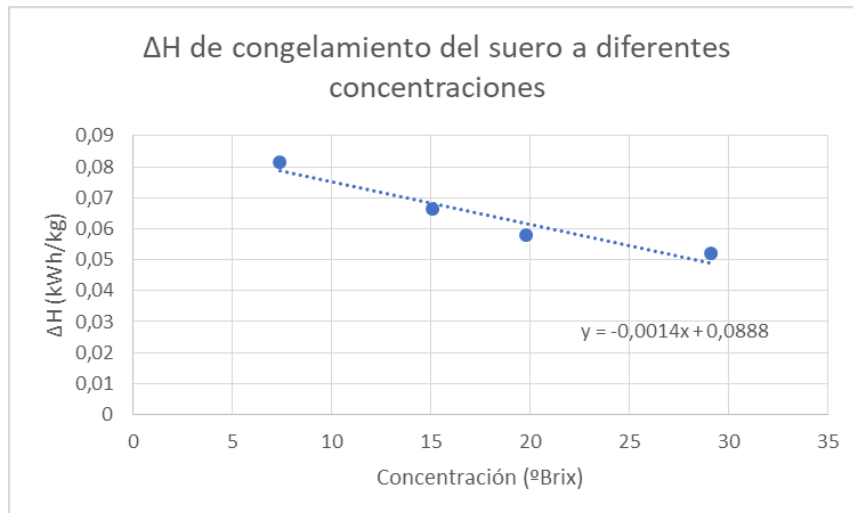


Figura 4.19. ΔH de congelamiento de suero

Los datos obtenidos pueden ajustarse a la siguiente ecuación lineal (ecuación 4.7), donde ΔH es el cambio de entalpía en kWh/kg y C la concentración de la solución en °Brix:

$$\Delta H = -0,0014 C + 0,0888 \quad (\text{ec. 4.7})$$

El ΔH de congelamiento hace referencia a la cantidad de calor necesaria a sustraer del fluido para su concentración por medio de la formación de hielo. La pendiente negativa del gráfico (Figura 4.19) indicaría que a mayor concentración, menor es la energía requerida para generar el cambio de estado.

A su vez, con los datos proporcionados por el fabricante del baño termostático se puede aproximar la potencia térmica del mismo a distintas temperaturas por medio de la ecuación de regresión (ecuación 4.8) (PolyScience Manual de operador) obtenida a partir de la gráfica de Potencia (P , en kW) vs. Temperatura (T , en °C) (Figura 4.20).

$$P = 0,0188 T + 0,5283 \quad (\text{ec. 4.8})$$

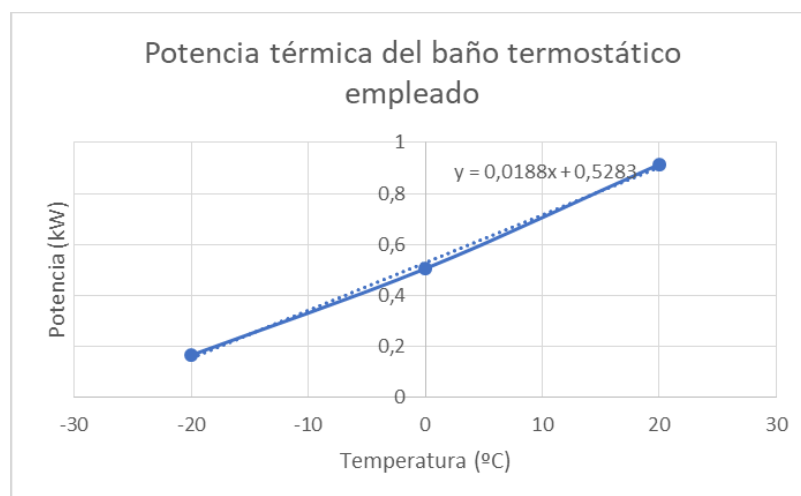


Figura 4.20. Potencia térmica del baño de refrigeración

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales evaluadas y la concentración del hielo formado, se aplicó la ecuación 4.7 para determinar el ΔH a las concentraciones de hielo obtenidas en los distintos ensayos. Considerando la cantidad de hielo formada y la duración del experimento, con la ecuación 4.9 se puede obtener la energía térmica del proceso (ET), con la masa de hielo obtenida (m_h , kg), el ΔH en kWh/kg a una concentración específica del hielo y el tiempo (t , en horas) del experimento:

$$ET = m_h \Delta H t \quad (\text{ec. 4.9})$$

Con los datos de Energía Térmica y los datos de Potencia Térmica del baño a cada temperatura se estimó una Eficiencia Térmica o de refrigeración, según la ecuación 4.10, que indicaría la cantidad de potencia térmica del baño refrigerante que se destina a la formación del hielo.

$$EfT = \frac{ET}{P t} = \frac{m_h \Delta H t}{P t} = \frac{m_h \Delta H}{P} \quad (\text{ec. 4.10})$$

Los valores obtenidos para cada condición ensayada se indican en la Tabla 4.8. Los resultados obtenidos (Tabla 4.8) indican que la máxima eficiencia térmica se obtendría a menor temperatura, como se puede ver en las entradas 2 y 4 en relación a 6 y 8, y en las entradas 9, 10 y 15. Este comportamiento se podría explicar teniendo en cuenta que la transmisión de calor (Q) es directamente proporcional a la superficie de intercambio (S), al salto térmico (ΔT) entre la solución y el refrigerante, y al coeficiente global de transmisión de calor (U), como se ve en la ecuación 4.11. Cuanto mayor es la diferencia de temperatura entre el suero y el refrigerante, mayor es el salto térmico y mayor la eficiencia.

$$Q = U S \Delta T \quad (\text{ec. 4.11})$$

Continuando con el análisis de los factores que intervienen en la ecuación 4.10, menores temperaturas favorecen la formación de hielo, lo que da lugar también a un aumento de la energía térmica que se relaciona de manera directamente proporcional con la eficiencia de refrigeración. La potencia del baño termostático es menor a menor temperatura, lo que provoca también el aumento en la Eficiencia Térmica. La agitación parece no tener gran influencia en el proceso, siendo que no varían ni la energía térmica ni la potencia del equipo a las distintas velocidades de giro (entradas 1 y 3, y 13, 14 y 15, Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Datos de Eficiencia Térmica para las distintas condiciones de crioconcentración ensayadas

	T (°C)	ω (rpm)	t (min)	Energía térmica (kWh)	Potencia térmica del baño (kW)	Eficiencia de refrigeración
1	-5	500	20	0,01	0,43	0,05
2		500	60	0,04		0,09
3		1500	20	0,01		0,06
4		1500	60	0,04		0,10
5	-15	500	20	0,01	0,25	0,18
6		500	60	0,08		0,31
7		1500	20	0,02		0,20
8		1500	60	0,09		0,38
9	-5	1000	40	0,02	0,43	0,08
10	-15	1000	40	0,05	0,25	0,27
11	-10	1000	20	0,01	0,34	0,10
12		1000	60	0,07		0,20
13		500	40	0,03		0,14
14		1500	40	0,04		0,17
15	-10	1000	40	0,04	0,34	0,16
16		1000	40			
17		1000	40			

En general, de los valores de eficiencia calculados están comprendidos en el rango entre 0,05 y 0,38, siendo los más elevados cercanos al 40 %. Como ha sido señalado en trabajos previos empleando equipos similares (Moussaoui et. al., 2018), la baja eficiencia térmica de este equipo podría estar relacionada con que en los test realizados se aprovecha alrededor de un 60 % de la superficie de intercambio térmico, es decir que queda una proporción importante de la pared refrigerada del reactor que no entra en contacto con el fluido a concentrar. Por otra parte, si bien las paredes del reactor tienen un aislamiento térmico y están recubiertas con espuma de poliuretano, este recubrimiento no es perfecto y puede dar lugar a la disipación del frío generado, al igual que en la base del reactor que no contiene aislante. Sumado a estos factores, el calor generado en la agitación también podría disminuir la Eficiencia de Refrigeración, como se mencionó para la Velocidad Media de Crecimiento de Hielo.

Conclusiones

Retomando los objetivos planteados al inicio de este trabajo es posible concluir que la criocentración progresiva es una herramienta útil para la concentración de suero lácteo y que el diseño experimental planteado permitió el estudio de los factores que afectan al proceso.

Inicialmente, como parte de la caracterización de la materia prima, se pudo determinar correctamente el punto de congelación y la entalpía de congelación del suero a distintas concentraciones.

A través del Diseño de Experimentos llevado a cabo con el software estadístico Minitab fue posible estudiar la influencia de los factores temperatura, agitación y tiempo en la criocentración progresiva de lactosuero. Inicialmente, la metodología de Análisis Factorial 2^3 resultó útil para establecer la influencia de los factores sobre las variables respuesta seleccionadas y la interacción entre factores. La Metodología de Superficie de Respuesta empleando un Diseño Central Compuesto permitió llevar a cabo la optimización del proceso. Los parámetros evaluados fueron: Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y %), Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K}) y Velocidad Media de Crecimiento del Hielo (v_{hielo}). En cuanto a la energía consumida, se analizó el Consumo Eléctrico Específico (CEE) y se estimó la Eficiencia Térmica del proceso.

Los tres factores analizados (temperatura, agitación y tiempo) tuvieron un efecto significativo en el análisis de las variables respuesta. El tiempo se incorporó como un nuevo factor para ser estudiado respecto de otros trabajos previos, y resultó ser determinante en la optimización de las variables. La ω fue el factor con menor influencia en el rango de velocidades ensayadas, a excepción de \bar{K} , donde la agitación resultó ser uno de los factores más influyentes. En el análisis de \bar{K} , ninguna interacción entre factores tuvo efecto significativo, mientras que en el resto de las variables respuesta la interacción temperatura-tiempo fue la que prevaleció. Las interacciones cuadráticas sólo mostraron efecto significativo al determinar CEE.

A través del Análisis de Superficie de Respuesta se estableció que IC es máximo a -15 °C, 1500 rpm y 60 min, obteniéndose el doble de la concentración de partida. En estas mismas condiciones se obtuvieron los valores más bajos de \bar{K} y un mínimo valor de Y %, indicando que gran parte de los solutos presentes en el fluido quedaron retenidos en el hielo. Esto va en consonancia con una v_{hielo} elevada, que favorece la retención de solutos en la red cristalina. Por otra parte, si se analiza la condición para obtener una elevada Recuperación de Sólidos en solución (alto valor de Y %), esta es a -5 °C, 20 min y 1500 rpm, lo que va en detrimento de la optimización de IC y \bar{K} . De esta manera, según los resultados obtenidos por el RSM, las condiciones que permiten obtener la mayor concentración final (máximo IC) dan lugar a una gran proporción de sólido ocluido en el hielo resultando poco eficiente para el proceso.

En este sentido, la metodología RSM permitió un estudio de los factores que afectan la criocentración progresiva de lactosuero y optimizar cada uno de manera individual, pero no arrojó resultados concluyentes en cuanto a la optimización global del proceso. Este modelo podría mejorarse incluyendo nuevos niveles de los factores que permitan encontrar la curvatura de las funciones de regresión que describen a las variables

respuesta, como así también incorporando más puntos centrales al modelo de segundo orden.

En lo que se refiere al consumo energético, el mínimo CEE se optimizó a bajas temperaturas y cortos tiempos, con agitación elevada (-13 °C, 1500 rpm y 20 min). Considerando la eficiencia térmica, esta resultó ser menor al 50 %, encontrándose los valores más altos a temperaturas bajas.

Finalmente, la concentración de suero lácteo utilizando crioconcentración progresiva agitada es una oportunidad atractiva para la industria láctea desde una perspectiva económica, tecnológica y nutricional, por lo que el presente estudio podría verse enriquecido con el análisis de la distribución de lactosa y proteína entre las fases concentrada y la fracción de hielo. A su vez, es una metodología que podría combinarse con otras técnicas de concentración, manteniendo las propiedades organolépticas y nutricionales del lactosuero.

Bibliografía

AIDER, M.; DE HALLEUX, D.; AKBACHE, A. *Whey Cryoconcentration and Impact on its Composition*. Journal of Food Engineering, 82, **2007a**, p. 92-102. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.01.025.

AIDER, M.; DE HALLEUX, D.; MELNIKOVA, I. *Skim Milk Whey Cryoconcentration and Impact on the Composition of the Concentrated and Ice Fractions*. Food and Bioprocess Technology, 2, **2007b**, p. 80-88. doi:10.1007/s11947-007-0023-0.

AIDER, M.; DE HALLEUX, D.; MELNIKOVA, I. *Gravitational and Microwave-assisted Thawing During Milk Whey Cryoconcentration*. Journal of Food Engineering, 88, **2008**, p. 373-380. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.02.024.

AIDER, M.; DE HALLEUX, D.; MELNIKOVA, I. *Skim Acidic Milk Whey Cryoconcentration and Assessment of its Functional Properties: Impact of Processing Conditions*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10, **2009**, p. 334-341. doi:10.1016/j.ifset.2009.01.005.

AMRAN, N.; SAMSURI, S.; SAFIEI, N.; ZAKARIA, Z.; JUSOH, M. *Review: Parametric Study on the Performance of Progressive Cryoconcentration System*. Chemical Engineering Communications, 203, **2016**, p. 957-975. doi:10.1080/00986445.2015.1075982.

AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E. *Estimation of the Freezing Point of Concentrated Fruit Juices for Application in Freeze Concentration*. Journal of Food Engineering, 105, **2011**, p. 289-294. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.02.035.

BAKSHI, A. and JOHNSON, R. *Calorimetric Studies on Whey Freeze Concentration*. Journal of Food Science, 48, **1983**, p. 1279-1283. doi:10.1111/j.1365-2621.1983.tb09211.x.

BELÉN, F.; BENEDETTI, S.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; PRUDÊNCIO, E.S.; PETRUS, J.C.C.; RAVENTÓS, M. *Behavior of Functional Compounds During Freeze Concentration of Tofu Whey*. Journal of Food Engineering, 116, **2013**, p. 681-688. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.01.019.

BELÉN, F.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E. *Management of Cheese Whey by Film Freeze Concentration*. Environmental Engineering and Management Journal, 17, **2018**, p. 1373-1383. doi: 10.30638/eemj.2018.136.

BELÉN, F.; SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M. *One Option for the Management of Wastewater from Tofu Production: Freeze Concentration*

in a Falling-Film System. Journal of Food Engineering, 110, **2012**, p. 364-373. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.12.036.

BEST, D.E.; VASAVADA, K.C. *Freeze Concentration of Dairy Products Phase 2*. Final report. Dairy Research Foundation, Elk Grove Village, IL, **1993**. doi:10.2172/197141.

CHAROENREIN, S.; HARNKARNSUJARIT, N. *Chapter 2: Food Freezing and Non-Equilibrium States*. En *Non-Equilibrium States and Glass Transitions in Foods*. Ed: Bhandari, B; Roos, Y. Elsevier, **2017**, p. 39-62. doi:10.1016/C2014-0-03249-2.

CHEN, P.; DONG CHEN, X.; FREE, KW. *Solute Inclusion in Ice Formed from Sucrose Solutions on a Sub-cooled Surface-an Experimental Study*. Journal of Food Engineering, 38, **1998**, p. 1-13. doi: 10.1016/S0260-8774(98)00112-5.

GIL, N. *Potencial de la Crioconcentración Asistida al Vacío Aplicada al Lactosuero*. Trabajo Final de Grado, UPC, ESAB, **2019**.

GU, X.; SUZUKI, T.; MIYAWAKI, O. *Limiting Partition Coefficient in Progressive Freeze-concentration*. Journal of Food Science, 70, **2005**, p. 546-551. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb08317.x.

GU, X.; WATANABE, M.; SUZUKI, T.; MIYAWAKI, O. *Limiting Partition Coefficient in a Tubular Ice System for Progressive Freeze-concentration*. Food Sci. Technol. Res., 14, **2008**, p. 249 – 252. doi: 10.3136/fstr.14.249.

GUO, H.; METTAS, A. *Design of Experiments and Data Analysis*. 2011 Annual Reliability and Maintainability Symposium, **2011**, p. 1-11.

HARTEL, R. W.; CHUNG, M. S. *Contact Nucleation of Ice in Fluid Dairy Products*. Journal of Food Engineering, 18, **1993**, p. 281-296. doi:10.1016/0260-8774(93)90091-W.

HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J.M.; IBARZ, A. *Concentration of Apple and Pear Juices in a Multi-Plate Freeze Concentrator*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10, **2009**, p. 348-355. doi:10.1016/j.ifset.2009.02.001.

HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J.M.; IBARZ, A. *Freeze Concentration of Must in a Pilot Plant Falling Film Cryoconcentrator*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11, **2010**, p. 130-136. doi:10.1016/j.ifset.2009.08.014.

KAWASAKI, K.; MATSUDA, A.; KADOTA, H. *Freeze Concentration of Equal Molarity Solutions with Ultrasonic Irradiation Under Constant Freezing Rate: Effect of Solute*. Chemical Engineering Researcher Design, 84, **2006**, p. 107–112. doi:10.1205/cherd.05046.

LIU, L.; MIYAWAKI, O.; HAYAKAWA, K. *Progressive Freeze Concentration of Tomato Juice*. Food Sciences Technological Researcher, 5, **1999**, p. 108–112. doi:10.3136/fstr.5.108.



MIYAWAKI, O. *Water and Freezing in Food*. Food Science and Technology Research, 24, **2018**, p. 1-21. doi:10.3136/fstr.24.1.

MIYAWAKI, O.; LIU, L.; SHIRAI, Y.; SAKASHITA, S.; KAGITANI, K. *Tubular Ice System for Scale-Up of Progressive Freeze-Concentration*. Journal of Food Engineering, 69, **2005**, p. 107-113. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.07.016.

MIYAWAKI, O.; OMOTE, C.; GUNATHILAKE, M.; ISHISAKI, K.; MIWA, S.; TAGAMI, A.; KITANO, S. *Integrated System of Progressive Freeze-Concentration Combined with Partial Ice-Melting for Yield Improvement*. Journal of Food Engineering, 184, **2016**, p. 38-43. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.03.019.

MORENO, F.L.; HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; ROBLES, C.; RUIZ, Y. *A Process to Concentrate Coffee Extract by the Integration of Falling Film and Block Freeze-Concentration*. Journal of Food Engineering, 128, **2014a**, p. 88-95. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.12.022.

MORENO F.L., QUINTANILLA-CARVAJAL M.X., SOTELO L.I., OSORIO C., RAVENTÓS M., HERNÁNDEZ E., RUIZ Y. *Volatile Compounds, Sensory Quality and Ice Morphology in Falling-Film and Block Freeze Concentration of Coffee Extract*. Journal of Food Engineering, 166, **2015**, p. 64-71. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.05.018.

MORENO, F.L.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; RUIZ, Y. *Block freeze-concentration of coffee extract: Effect of Freezing and Thawing Stages on Solute Recovery and Bioactive Compounds*. Journal of Food Engineering, 120, **2014b**, p. 158-166. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.07.034.

MOUSSAOUI, C.; BLANCO, M.; MUÑOZ, I.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E. *An Approach to the Optimization of the Progressive Freeze Concentration of Sucrose Solutions in an Agitated Vessel*. Separation Science and Technology, **2018**, p. 1-11. doi: 10.1080/01496395.2018.1508231.

MUÑOZ, I.; CANELLA, M.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; PRUDÊNCIO, E. *Progressive Freeze Concentration of Whey in a Pilot Plant: Process Performance*. IX Congreso Ibérico-VII Congreso Iberoamericano de las Ciencias y Técnicas del Frío. Valencia, España. CYTEF **2018b**:1197, p. 1-7.

MUÑOZ, I.; RUBIO, A.; BLANCO, M.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; SCHWINDEN, E. *Progressive Freeze Concentration of Skimmed Milk in an Agitated Vessel: Effect of the Coolant Temperature and Stirring Rate on Process Performance*. Food Science and Technology International, 0, **2018a**, p. 1-10. doi: 10.1177/108201321880326.

MUSET, G.; CASTELLS, M. L. *Valorización del Lactosuero*. Ed: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), San Martín, Argentina, **2017**, p. 15-59. Libro digital, PDF. ISBN: 978-950-532.

NAKAGAWA, K.; MAEBASHI, S.; MAEDA, K. *Freeze-thawing as a Path to Concentrate Aqueous Solution*. Separation and Purification Technology, 73, **2010**, p. 403-408. doi: 10.1016/j.seppur.2010.04.031.

OJEDA, A.; MORENO, F.; RUIZ, R.; BLANCO, M.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E. *Effect of Process Parameters on the Progressive Freeze Concentration of Sucrose Solutions*. Chemical Engineering Communications, 0, **2017**, p. 1-6. doi: 10.1080/00986445.2017.1328413.

OSORIO, M.; MORENO, F.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; RUIZ, Y. *Progressive Stirred Freeze-Concentration of Ethanol-Water Solutions*. Journal of Food Engineering, 224, **2018**, p. 71-79. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.12.026.

PAZMIÑO, N.; RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; GULFO, R.; ROBLES, C.; Y. RUIZ, M. FL. *Continuous System of Freeze Concentration of Sucrose Solutions: Process Parameters and Energy Consumption*. Journal of Food Technology and Preservation, 1, **2016**, p. 1–5.
341-8

POLYSCIENCE. *Manual del Operador Baño de Circulación con Control Estándar de Temperatura*, **2014**. <https://www.polyscience.com/circulating-baths/15-liter-refrigerated-circulator-30%C2%B0c-4>.

RAVENTÓS, M.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J.; IBARZ, A. *Concentration of Aqueous Sugar Solutions in a Multi-Plate Cryoconcentrator*. Journal of Food Engineering, 79, **2007**, p. 577-585. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.017.

SÁNCHEZ, J. *Concentración de Líquidos Alimentarios por Congelación: Sistemas y Perspectivas*. Tesis Doctoral, UPC, ESAB, **2011b**.

SÁNCHEZ, J.; HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M. *Freeze Concentration of Whey in a Falling-Film Based Pilot Plant: Process and Characterization*. Journal of Food Engineering, 103, **2011a**, p. 147–155. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.10.009.

SÁNCHEZ, J., HERNÁNDEZ, E.; AULEDA, J. M.; RAVENTÓS, M. *Review: Freeze Concentration Technology Applied to Dairy Products*. Food Sci. Tech. Int., 17, **2011c**, p. 5-13. doi:10.1177/1082013210382479.

SÁNCHEZ, J.; RUIZ, Y.; RAVENTÓS, M.; AULEDA, J.M.; HERNÁNDEZ, E. *Progressive Freeze Concentration of Orange Juice in a Pilot Plant Falling Film*. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11, **2010**, p. 644-651. doi:10.1016/j.ifset.2010.06.006.

STONE, B.; SCIBILIA, B.; PAMMER, C.; STEELE, C.; KELLER, D. *Using Stepwise Regression to Explain Plant Energy Usage*. Minitab Blog Editor, **2012**. <https://blog.minitab.com/blog/real-world-quality-improvement/using-minitab-stepwise-regression-to-explain-plant-energy-usage>.



VUIST, J.-E.; BOOM, R.; SCHUTYSER, M. *Solute Inclusion and Freezing Rate During Progressive Freeze Concentration of Sucrose and Maltodextrin Solutions*. *Drying Technology*, **2020**, p. 1-9. doi: 10.1080/07373937.2020.1742151.

ZAMBRANO, A.; RUIZ, Y.; HERNÁNDEZ, E.; RAVENTÓS, M.; MORENO, F. L. *Freeze Desalination by the Integration of Falling Film and Block Freeze-Concentration Techniques*. *Desalination*, 436, **2018**, p. 56-62. doi: 10.1016/j.desal.2018.02.015.

Anexos

Tablas de Análisis de Varianza, Resumen del Modelo y de Coeficientes Codificados, y Ecuación de Regresión, Ajustes y Diagnósticos para observaciones poco comunes y Optimización de Respuesta correspondientes al análisis de Superficie de Respuesta luego de aplicar *Stepwise*. Las variables respuesta analizadas fueron Índice de Concentración (IC), Porcentaje de Recuperación de Sólidos (Y %), Coeficiente Medio de Distribución (\bar{K}), Velocidad Media de Crecimiento del hielo (v_{hielo}) y Consumo Eléctrico Específico (CEE).

- Índice de Concentración

Regresión de superficie de respuesta: IC vs. Bloques; ... tación; Tiempo

Selección de términos escalonada

α a entrar = 0,15; α a retirar = 0,15

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	2,79548	0,46591	136,31	0,000
Lineal	3	2,32943	0,77648	227,17	0,000
Temperatura	1	0,96123	0,96123	281,23	0,000
Agitación	1	0,24300	0,24300	71,09	0,000
Tiempo	1	1,12520	1,12520	329,20	0,000
Interacción de 2 factores	3	0,46605	0,15535	45,45	0,000
Temperatura*Agitación	1	0,05134	0,05134	15,02	0,000
Temperatura*Tiempo	1	0,31970	0,31970	93,54	0,000
Agitación*Tiempo	1	0,09500	0,09500	27,80	0,000
Error	44	0,15039	0,00342		
Falta de ajuste	8	0,02310	0,00289	0,82	0,593
Error puro	36	0,12729	0,00354		
Total	50	2,94587			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,0584636	94,89%	94,20%	91,50%

Coeficientes codificados

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	1,34529	0,00819	164,33	0,000	
Temperatura	-0,1790	0,0107	-16,77	0,000	1,00
Agitación	0,0900	0,0107	8,43	0,000	1,00
Tiempo	0,1937	0,0107	18,14	0,000	1,00
Temperatura*Agitación	-0,0462	0,0119	-3,88	0,000	1,00
Temperatura*Tiempo	-0,1154	0,0119	-9,67	0,000	1,00
Agitación*Tiempo	0,0629	0,0119	5,27	0,000	1,00

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{IC} = 1,3183 + 0,02887 \text{ Temperatura} - 0,000257 \text{ Agitación} - 0,00815 \text{ Tiempo} - 0,000019 \text{ Temperatura*Agitación} - 0,001154 \text{ Temperatura*Tiempo} + 0,000006 \text{ Agitación*Tiempo}$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	IC	Ajuste	Resid	Resid est.	
7	2,3100	2,0325	0,2775	5,46	R
27	1,8600	2,0325	-0,1725	-3,40	R

Residuo grande R



Optimización de respuesta: IC

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
IC	Máximo	1,06	2,31		1	1

Solución

Solución	Temperatura	Agitación	Tiempo	IC Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	-15	1500	60	2,03254	0,778035

Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Temperatura	-15
Agitación	1500
Tiempo	60

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
IC	2,0325	0,0289	(1,9743; 2,0908)	(1,9011; 2,1640)

- Porcentaje de Recuperación de Sólidos

Regresión de superficie de respuesta: Y% M vs. Bloques; ... ó; Tiempo

Selección de términos escalonada

α a entrar = 0,15; α a retirar = 0,15

El procedimiento escalonado agregó términos durante el procedimiento con el fin de mantener un modelo jerárquico en cada paso.

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	4335,60	722,60	93,17	0,000
Bloques	1	28,26	28,26	3,64	0,063
Lineal	3	3920,13	1306,71	168,49	0,000
Temperatura	1	2672,46	2672,46	344,59	0,000
Agitación	1	2,82	2,82	0,36	0,550
Tiempo	1	1244,85	1244,85	160,51	0,000
Interacción de 2 factores	2	387,21	193,60	24,96	0,000
Temperatura*Agitación	1	34,08	34,08	4,39	0,042
Temperatura*Tiempo	1	353,13	353,13	45,53	0,000
Error	44	341,24	7,76		
Falta de ajuste	8	94,49	11,81	1,72	0,126
Error puro	36	246,75	6,85		
Total	50	4676,84			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
2,78488	92,70%	91,71%	89,61%

Coefficientes codificados

Término	Coef	EE del		Valor T	Valor p	FIV
		coef.	coef.			
Constante	70,743	0,391		181,10	0,000	
Bloques						
1	-0,746	0,391		-1,91	0,063	1,00
Temperatura	9,438	0,508		18,56	0,000	1,00
Agitación	-0,306	0,508		-0,60	0,550	1,00
Tiempo	-6,442	0,508		-12,67	0,000	1,00
Temperatura*Agitación	1,192	0,568		2,10	0,042	1,00
Temperatura*Tiempo	3,836	0,568		6,75	0,000	1,00

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$Y\% M = 83,01 - 0,123 \text{ Temperatura} + 0,00415 \text{ Agitación} + 0,0615 \text{ Tiempo} + 0,000477 \text{ Temperatura*Agitación} + 0,03836 \text{ Temperatura*Tiempo}$$

Ecuación promediada sobre los bloques.

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	Y% M	Ajuste	Resid	Resid est.	R
1	66,900	72,335	-5,435	-2,22	R
39	86,160	81,156	5,004	2,04	R
47	74,350	80,927	-6,577	-2,45	R

Residuo grande R

Optimización de respuesta: Y% M

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
Y% M	Máximo	44,67	86,16		1	1



Solución

Solución	Temperatura	Agitación	Tiempo	Y% M Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	-5	1500	20	83,6727	0,940050

Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Temperatura	-5
Agitación	1500
Tiempo	20

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
Y% M	83,67	1,25	(81,14; 86,20)	(77,52; 89,83)

- Coeficiente Medio de Distribución

Regresión de superficie de respuesta: K medio vs. ... gitación; Tiempo

Selección de términos escalonada

α a entrar = 0,15; α a retirar = 0,15

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	0,563419	0,112684	55,33	0,000
Bloques	1	0,139342	0,139342	68,42	0,000
Lineal	3	0,419260	0,139753	68,63	0,000
Temperatura	1	0,080083	0,080083	39,33	0,000
Agitación	1	0,099763	0,099763	48,99	0,000
Tiempo	1	0,239413	0,239413	117,56	0,000
Interacción de 2 factores	1	0,004817	0,004817	2,37	0,131
Agitación*Tiempo	1	0,004817	0,004817	2,37	0,131
Error	45	0,091640	0,002036		
Falta de ajuste	9	0,038018	0,004224	2,84	0,012
Error puro	36	0,053622	0,001490		
Total	50	0,655059			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,0451270	86,01%	84,46%	81,38%

Coeficientes codificados

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	0,46014	0,00633	72,69	0,000	
Bloques					
1	0,05236	0,00633	8,27	0,000	1,00
Temperatura	0,05167	0,00824	6,27	0,000	1,00
Agitación	-0,05767	0,00824	-7,00	0,000	1,00
Tiempo	-0,08933	0,00824	-10,84	0,000	1,00
Agitación*Tiempo	-0,01417	0,00921	-1,54	0,131	1,00

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

K medio = 0,8008 + 0,01033 Temperatura - 0,000059 Agitación - 0,00305 Tiempo - 0,000001 Agitación*Tiempo

Ecuación promediada sobre los bloques.

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	K medio	Ajuste	Resid	Resid est.	
6	0,6300	0,5467	0,0833	2,04	R
8	0,3200	0,4030	-0,0830	-2,04	R
42	0,3600	0,4433	-0,0833	-2,04	R

Residuo grande R

Optimización de respuesta: K medio

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
K medio	Mínimo		0,3	0,73	1	1

Solución

Solución	Temperatura	Agitación	Tiempo	K medio Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	-15	1500	60	0,247306	1

Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Temperatura	-15
Agitación	1500
Tiempo	60

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
K medio	0,2473	0,0181	(0,2108; 0,2838)	(0,1494; 0,3453)

- Velocidad Media de Crecimiento del Hielo

Regresión de superficie de respuesta: velocidad vs. ... gitación; Tiempo

Selección de términos escalonada

α a entrar = 0,15; α a retirar = 0,15

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	186,283	31,047	232,30	0,000
Lineal	3	182,075	60,692	454,10	0,000
Temperatura	1	134,362	134,362	1005,31	0,000
Agitación	1	3,327	3,327	24,89	0,000
Tiempo	1	44,386	44,386	332,10	0,000
Cuadrado	1	1,323	1,323	9,90	0,003
Tiempo*Tiempo	1	1,323	1,323	9,90	0,003
Interacción de 2 factores	2	2,885	1,443	10,79	0,000
Temperatura*Tiempo	1	2,048	2,048	15,32	0,000
Agitación*Tiempo	1	0,837	0,837	6,27	0,016
Error	44	5,881	0,134		
Falta de ajuste	8	0,774	0,097	0,68	0,704
Error puro	36	5,107	0,142		
Total	50	192,164			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad.	R-cuad.
		(ajustado)	(pred)
0,365585	96,94%	96,52%	95,40%

Coefficientes codificados

Término	Coef	EE del			
		coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	5,5868	0,0798	70,03	0,000	
Temperatura	-2,1163	0,0667	-31,71	0,000	1,00
Agitación	-0,3330	0,0667	-4,99	0,000	1,00
Tiempo	-1,2164	0,0667	-18,22	0,000	1,00
Tiempo*Tiempo	0,327	0,104	3,15	0,003	1,00
Temperatura*Tiempo	0,2921	0,0746	3,91	0,000	1,00
Agitación*Tiempo	0,1868	0,0746	2,50	0,016	1,00

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{velocidad} = 5,340 - 0,5401 \text{ Temperatura} - 0,001413 \text{ Agitación} - 0,1157 \text{ Tiempo} + 0,000818 \text{ Tiempo}^2 + 0,002921 \text{ Temperatura} \cdot \text{Tiempo} + 0,000019 \text{ Agitación} \cdot \text{Tiempo}$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	velocidad	Ajuste	Resid	Resid est.	
1	10,775	10,059	0,716	2,21	R
7	7,030	6,376	0,654	2,02	R
22	6,163	5,242	0,921	2,85	R
39	4,305	5,242	-0,937	-2,89	R

Residuo grande R

Optimización de respuesta: velocidad

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
velocidad	Máximo	2,531	10,775		1	1

Solución

Solución	Temperatura	Agitación	Tiempo	velocidad Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	-15	500	20	9,87176	0,890436

Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración	
Temperatura	-15	
Agitación	500	
Tiempo	20	

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
velocidad	9,872	0,162	(9,546; 10,197)	(9,028; 10,715)

- Consumo Eléctrico Específico

Regresión de superficie de respuesta: CEE (kWh/kg) vs. ... ión; Tiempo

Selección de términos escalonada

α a entrar = 0,15; α a retirar = 0,15

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	1,73371	0,34674	139,80	0,000
Lineal	3	1,51565	0,50522	203,69	0,000
Temperatura	1	1,04984	1,04984	423,28	0,000
Agitación	1	0,01413	0,01413	5,70	0,021
Tiempo	1	0,45167	0,45167	182,11	0,000
Cuadrado	1	0,14524	0,14524	58,56	0,000
Temperatura*Temperatura	1	0,14524	0,14524	58,56	0,000
Interacción de 2 factores	1	0,07282	0,07282	29,36	0,000
Temperatura*Tiempo	1	0,07282	0,07282	29,36	0,000
Error	45	0,11161	0,00248		
Falta de ajuste	9	0,01113	0,00124	0,44	0,902
Error puro	36	0,10049	0,00279		
Total	50	1,84532			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,0498024	93,95%	93,28%	91,61%

Coefficientes codificados

Término	Coef	EE del		Valor T	Valor p	FIV
		Coef.	coef.			
Constante	0,3656	0,0109	33,64	0,000		
Temperatura	0,18707	0,00909	20,57	0,000	1,00	
Agitación	-0,02170	0,00909	-2,39	0,021	1,00	
Tiempo	0,12270	0,00909	13,49	0,000	1,00	
Temperatura*Temperatura	0,1084	0,0142	7,65	0,000	1,00	
Temperatura*Tiempo	0,0551	0,0102	5,42	0,000	1,00	

Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\text{CEE (kWh/kg)} = 0,7511 + 0,1021 \text{ Temperatura} - 0,000043 \text{ Agitación} + 0,01164 \text{ Tiempo} + 0,004337 \text{ Temperatura*Temperatura} + 0,000551 \text{ Temperatura*Tiempo}$$

Ajustes y diagnósticos para observaciones poco comunes

Obs	CEE (kWh/kg)	Ajuste	Resid	Resid est.	R
22	0,3735	0,5050	-0,1315	-2,91	R
26	0,9813	0,8606	0,1207	2,67	R
39	0,6075	0,5050	0,1025	2,27	R
43	0,7353	0,8606	-0,1253	-2,77	R

Residuo grande R

Optimización de respuesta: CEE (kWh/kg)

Parámetros

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo	Superior	Ponderación	Importancia
CEE (kWh/kg)	Mínimo		0,191671	0,981287	1	1

Solución

Solución	Temperatura	Agitación	Tiempo	CEE (kWh/kg) Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	-13,0808	1500	20	0,181012	1

Predicción de respuesta múltiple

Variable	Valor de configuración
Temperatura	-13,0808
Agitación	1500
Tiempo	20

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
CEE (kWh/kg)	0,1810	0,0171	(0,1465; 0,2155)	(0,0749; 0,2871)

